

令和元年6月1日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04036

研究課題名(和文)高分子積層薄膜のガラス転移と界面ダイナミクス -機構解明とその制御-

研究課題名(英文)Glass transition and interfacial dynamics in stacked thin polymer films

研究代表者

深尾 浩次 (Fukao, Koji)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50189908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子積層薄膜に対して、T_g以上でのアニール過程において、誘電緩和・中性子反射率測定を行い、ダイナミクスと界面構造の変化の関係を調べた。PMMAの積層薄膜において、アニール時間とともに、過程の緩和強度は減少し、誘電損失ピーク温度は上昇することがわかった。重水素化および水素化PMMAの交互積層膜の中性子反射率測定により、アニール時間の経過とともに、界面でのラフネスが増加することが観測された。さらに、この界面構造の変化と全く同じタイムスケールで、積層膜での過程のダイナミクスの変化が生じていることが確認された。以上より、界面構造の変化がガラス転移ダイナミクス変化の直接的な原因であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面・界面相互作用によって、高分子薄膜のガラス転移温度が如何に変化するのかを明らかにし、その制御を可能とすることができれば、高分子材料の産業界での応用にとって大変重要な進展である。本研究では、中性子反射率・誘電緩和測定を用いて、その目的を達成する一つの可能性が示されており、十分な学術的かつ社会的意義を有すると言える。

研究成果の概要(英文)：The relation between the change in the dynamics and that in the interfacial structure has been investigated for stacked thin polymer films by using dielectric relaxation spectroscopy and neutron reflectivity measurements. For stacked PMMA thin films, the dielectric relaxation strength of the alpha-process is decreased and the peak temperature of the dielectric loss spectra is increased with increasing annealing time. The increase in roughness at the interface between d-PMMA layer and h-PMMA layer has been observed from the neutron reflectivity measurements on alternately stacked thin films of d-PMMA and h-PMMA. Furthermore, this time evolution of the interfacial structure at the interface occurs on a time scale similar to that of the time evolution of some parameters of the alpha-process obtained by dielectric relaxation spectroscopy. Therefore, the change in the interfacial structure could be a physical origin for the change in the dynamics of the alpha-process in thin polymer films.

研究分野：高分子物理学

キーワード：ガラス転移 高分子薄膜 界面相互作用 過程 誘電緩和測定 中性子反射率測定

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

私たちの身の回りに存在する多く物質は、液体でも固体でもない中途半端な状態を取っている。たとえば、ガラス状態はその例であり、高分子、コロイド分散系、液晶、粉体など、ソフトマターと呼ばれる物質群で普遍的に観測される。通常の液体状態から、ガラス状態への‘相転移’はガラス転移であり、その物理的な機構解明は物性物理学の重要な未解決問題とされている。これまでの多くの研究により、分子の運動性の違いが空間的に不均一に存在する「動的不均一性」が重要なキーワードであり、その計測と制御がガラス物理を理解する上で重要であるとの認識がなされている。このようなガラス転移機構、および、動的不均一性の理解のために、高分子薄膜系をはじめとする拘束系でのガラス転移ダイナミクスの研究が盛んに行われ、ガラス転移の特性長の実験的な検出が試みられている。ガラス転移の特性長ささらには、その温度依存性が実験的に明確になり、過冷却液体状態で顕著な増大が観測されれば、 α 緩和時間の異常な増大がAdam-Gibbs理論により説明されることとなり、今後の十分な展開が期待できる状況となるであろう。

一方で、高分子薄膜では、様々なダイナミクス計測により、バルクと比較して、特異な表面・界面でのダイナミクス、モビリティの極度に高い層の存在が明らかとなっている。このような運動性の高い層の存在が薄膜全体のダイナミクスを支配するとともに、薄膜の機能性にとって重要であることが指摘されている。しかしながら、高分子のバルクでのガラス転移挙動と局所的な界面ダイナミクスとの関係は明らかではなく、バルクおよび局所的な分子運動性を制御したマテリアル創成に必要な基礎的な理解が大いに期待されている状況にある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまでの高分子薄膜での誘電緩和法を用いたダイナミクス測定と中性子反射率による薄膜内の局所構造評価測定を高分子多層膜に応用することにより、高分子薄膜内でのガラス転移ダイナミクスの位置分解測定を可能とし、界面ダイナミクスと界面構造の関係を明らかにすることである。さらには、界面ダイナミクスとガラス転移を支配する α 過程が示す動的不均一性を定量的に分離し、これらを薄膜内の深さの関数として評価する。これにより、ガラス転移機構解明に不可欠なガラス転移の特性長の定量的評価が可能となる。また、界面相互作用を選択的に変化させることにより、ガラスダイナミクスの空間的不均一性を変化させ、ガラス転移温度の定量的な操作への道を開くことができる。

3. 研究の方法

本研究では界面構造解析の手法として、高分子積層膜に対する中性子反射率測定を主として用いた。高分子積層膜では積層界面に垂直な方向に密度変化が存在することが期待されるが、そのような密度変化を実験的に観測することは難しい。実際、高分子積層薄膜に対してX線反射率測定を行い、界面構造の観測を試みたが、単層薄膜と区別がつかない反射率のプロファイルが得られるのみで、界面の構造の観測には成功しなかった。そこで、中性子反射率測定を用いることとし、中性子に対する散乱長密度の異なる重水素化ポリメチルメタクリレート(d-PMMA)と水素化ポリメチルメタクリレート(h-PMMA)の交互積層膜に対して、J-Parc MLF BL16において、中性子反射率測定を行った。d-PMMAとh-PMMAの散乱長密度の違いにより、積層界面での高分子鎖の相互拡散が起こる前は、散乱長密度の階段関数的な変化が観測される。アニールにより高分子鎖の相互拡散が生じると、界面に垂直な方向に、h-PMMA(d-PMMA)の散乱長密度からd-PMMA(h-PMMA)の散乱長密度へのある幅を持った移り変わりが観測される。この移り変わりの幅をラフネスとして定義し、各層の膜厚とともに、定量的な評価を行うことにより界面の構造を定量化できる。

4. 研究成果

図1には、ガラス基板上にd-PMMA, h-PMMA の順でそれぞれの約26nm の膜厚の超薄膜を積層した2層膜からの中性子反射率の散乱ベクトル依存性を示す。ここで、409K での等温アニール過程における、アニール時間0.33h から14.83h までのデータが示されている。図1より明らかなように、いくつかのKiessig フリンジが現われており、それがアニール時間の経過とともに少しずつ変化していることがわかる。この反射率の波数ベクトル依存性を再現するために、d-PMMA層の膜厚とh-PMMA層の膜厚、および、h-PMMA層と空気との界面（表面）のラフネス、d-PMMA層とh-PMMA層の界面でのラフネスをパラメータとして、d-PMMAとh-PMMAの2層モデルによりデータフィッティングを行った。その結果が図1に示されている曲線であり、十分な実験データの再現がなされている。

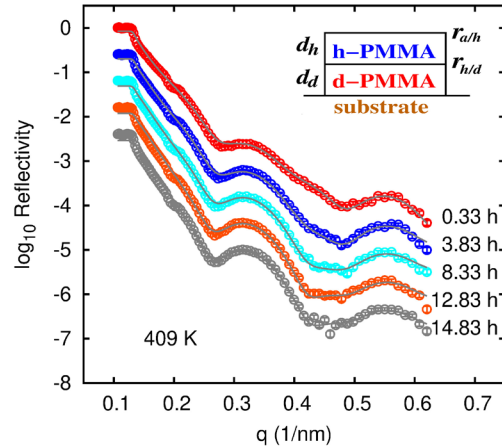


図1: d-PMMA/h-PMMA 2層膜の等温アニール過程における中性子反射率の q 依存性

図2には、d-PMMAとh-PMMAの2層積層膜でのアニール過程における、d-PMMA層とh-PMMA層の膜厚のアニール時間依存性を示している。アニール時間の経過とともに、d-PMMA層の膜厚は増加し、h-PMMA層の膜厚は減少することがわかる。また、d-PMMA層とh-PMMA層の膜厚の平均値、すなわち、全膜厚はアニール時間に依らず、ほぼ一定に保持されている。アニール過程において全膜厚がほぼ一定に保たれていることは超薄膜を水面展開によって積層する過程において、たとえば、水分子の層間への混入がないことを示している。一方、d-PMMA層の膜厚が増加し、h-PMMA層の膜厚が減少しているため、このことは界面での相互拡散の進行とともに、d-PMMA層とh-PMMA層間の平均界面位置がd-PMMA層サイドからh-PMMA層サイドへ移動していることを意味する。通常の相互拡散では各サイドからの物質がもう一方のサイドへ流入し、平均界面は移動せず、拡散領域が両サイドへ均等に広がると予想される。

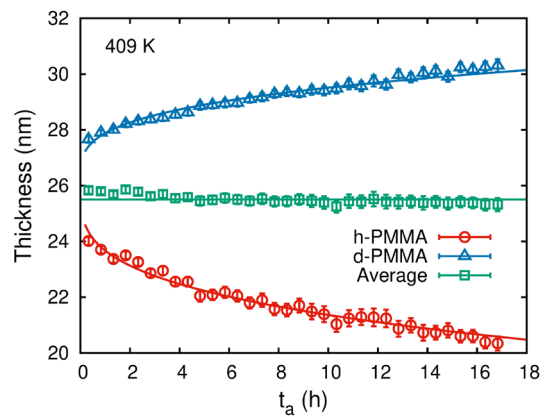


図2: d-PMMA/h-PMMA 2層膜の等温アニール過程における各層膜厚のアニール時間依存性

通常の前予想とは異なる本実験のd-PMMA層とh-PMMA層の膜厚のアニール時間依存性の、可能な解釈としては、d-PMMA層とh-PMMA層でのダイナミクスの非対称性をあげることができる。JabbariとPeppasによると、分子運動性が低い層と高い層がある界面で接触している場合、分子運動性が高い方の物質が分子運動性の低い層へ流入し、その結果、分子運動性が低い層が膨潤し、分子運動性の低い層の膜厚が増大することが起こりうる。図1での中性子反射率測定に用いたh-PMMAとd-PMMA のバルクでのガラス転移温度はd-PMMAの方がh-PMMAよりも約3K高いことが示差走査熱量測定によりわかっている。つまり、この場合、d-PMMA層が分子運動性の低い層、h-PMMA層が分子運動性の高い層である。分子運動性が低いd-PMMA層がh-PMMA

層からの高分子鎖の侵入に伴い膨潤し、その膜厚が増加する。一方、分子運動性の高いh-PMMA層の膜厚は減少するのである。このモデルが妥当であるならば、d-PMMA層とh-PMMA層のガラス転移温度を逆転させると、図2とは逆にアニール時間の経過とともに、d-PMMA層の膜厚が減少し、h-PMMA層の膜厚が増加することが期待される。

等温アニール過程における界面構造の変化とダイナミクスの変化の関係を明らかにするため、中性子反射率測定に使用したものと同様の形状のd-PMMAとh-PMMAの5層交互積層膜に対して誘電緩和測定を行った。その結果、409 Kでのアニール過程における20Hzでの誘電損失の温度依存性の時間発展より、アニール時間の経過とともに、 β 過程のピーク温度はほとんど変化しないが、 α 過程のピーク温度 T_a はアニール時間の経過とともに、高温側へシフトすることがわかった。また、 α 過程の誘電損失のピークに対応する緩和

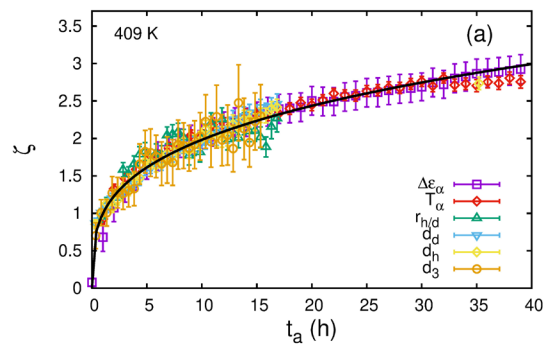


図3: d-PMMA/h-PMMA 2層膜の等温アニール過程における膜厚、ラフネス、 α 過程の緩和強度の時間発展

強度はアニール時間とともに増加するのに対して、 β 過程の緩和強度は減少することがわかった。

さらに、d-PMMAとh-PMMAの交互積層膜に対して、中性子反射率測定により得られた界面構造の時間発展と誘電緩和測定により得られた α 過程のダイナミクスの時間発展を直接比較する。その目的のために、中性子反射率測定の結果として、2層膜でのd-PMMAとh-PMMAの界面のラフネス、d-PMMA層の膜厚、h-PMMA層の膜厚、5層交互積層膜での真中のd-PMMA層の膜厚、誘電測定の結果として、5層交互積層膜での α 過程の誘電損失のピーク温度 T_a と緩和強度、これら6個の物理量 $X(t)$ のアニール時間依存性を調べる。時間変化のみを取り出すために、 $X(t_a) = X_0 + \Delta X \zeta(t_a)$ に従って、6個の物理量から共通の時間発展を表す $\zeta(t_a)$ を抜き出し比較を行う。ここで、 X_0 および ΔX はそれぞれ $X(t_a)$ の初期値、緩和あるいは拡散の強さを表す量である。図3では、それぞれに量に対して、 X_0 と ΔX を適切に決めて、 $\zeta(t_a)$ に変換し、それを t_a の関数としてプロットしている。図3より、中性子反射率測定、および、誘電緩和測定により求めた6つの物理量の時間発展は一つのマスター曲線 $\zeta(t_a) \sim t_a^a$ ($a=0.30$)で記述できることがわかる。このことは言い換えると、誘電緩和で観測される α 過程のダイナミクスの時間発展と中性子反射率測定で観測される界面構造の時間発展が完全に同じものであることを示している。

さらなる展開として、d-PMMAとh-PMMAの2層膜において、形状(膜厚など)は同じだが、d-PMMA層の T_g を2種類の異なる分子量試料のブレンドによりコントロールしたものを用いて、同様の中性子反射率測定を行った。d-PMMAの T_g の低下とともに、h-PMMA層の T_g とd-PMMA層の T_g との逆転が生じる2層膜に対して、h-PMMA層とd-PMMA層の膜厚のアニール時間依存性の逆転が観測された。つまり、界面ダイナミクスによる膜厚のアニール時間依存性と2層のガラス転移温度の差が相関することが観測されたことになる。この方向の考察をさらに進めるために、h-PMMA層の膜厚は一定に保持したままで、d-PMMA層の膜厚のみを変化させた様々な2層膜に対して、同様の中性子反射率測定を等温アニール条件下で行った。その結果、d-PMMA層の膜厚の減少とともに、ある膜厚を境に、各層の膜厚のアニール時間依存性が逆転するのが確認された。この結果は T_g を変化させた2層膜の実験結果と合わせて総合的に解釈すると、d-PMMA層の膜厚の低下とともに、d-PMMA薄膜のガラス転移温度の低下が生じていることを意味する。つまり、界面構造にアニール時間依存性の観測によって、高分子薄膜のガラス転移温度が観測できたと

える。中性子反射率測定は非常に高価な測定法であるので、必ずしも有用なガラス転移温度の測定法とは言えないかも知れないが、超薄膜でも十分な精度での測定が可能な手法であり、十分な威力を発揮するT_g測定法と成り得るだろう。今後の展開に期待したい。

5. 主な発表論文等（研究代表者、研究分担者は下線を引いている）

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- ① J.Yoshioka, K.Fukao, Horizontal transportation of a Maltese cross pattern in nematic liquid crystalline droplets under a temperature gradient, *Physical Review E* 99, 2019, 022702(査読有). 10.1103/PhysRevE.99.022702.
- ② N.Matsuoka, K.Kaneko, Y.Takikawa, K.Fukao, T.Hanasaki, Electrorheological Properties of Dual Frequency Liquid Crystal in Smectic A Phase, *Chemistry Letters*, 48(4), 386-389, (2019)(査読有). 10.1246/cl.181023.
- ③ 深尾浩次, 高分子物質の誘電・伝導特性の評価, 電気化学・インピーダンス測定の手解法と事例集, (株)技術情報協会, 第 4 章, 第 2 節, 340-350, 2018, http://www.gijutu.co.jp/doc/b_1973.htm.
- ④ T.Konishi, D.Okamoto, D.Tadokoro, Y.Kawahara, K.Fukao, Y.Miyamoto, Origin of SAXS intensity in the low-q region during the early stage of polymer crystallization from both the melt and glassy state, *Phys. Rev. Materials* 2, 105602, 2018/10(査読有). 10.1103/PhysRevMaterials.2.105602.
- ⑤ R.Inoue, T.Kanaya, T.Yamada, K.Shibata, K.Fukao, Experimental investigation of the glass transition of polystyrene thin films in a broad frequency range, *Physical Review E* 97, 012501(査読有). 2018/01.10.1103/PhysRevE.97.012501.
- ⑥ 深尾浩次, 高分子積層薄膜のダイナミクスと界面相互作用, 日本接着学会誌, 53/9, 303-309, 2017.
- ⑦ T. Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K.Fukao, N.L.Yamada, Interfacial interaction and glassy dynamics in stacked thin films of poly(methyl methacrylate), *J. Chem. Phys.* 146, 203305, 2017(査読有). 10.1063/1.4974835.
- ⑧ Y.Nozaki, K. Yamaguchi, K. Tomida, N. Taniguchi, H.Hara, Y.Takikawa, K. Sadakane, K. Nakamura, T. Konishi, K. Fukao, Phase Transition and Dynamics in Imidazolium- Based Ionic Liquid Crystals through a Metastable Highly Ordered Smectic Phase, *J. Phys. Chem. B*, 120, 5291-5300, (2016) (査読有). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03804.
- ⑨ T.Konishi, W.Sakatsuji, K.Fukao, Y.Miyamoto, Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly (butylene terephthalate), *Macromolecules*, 49, 2272-2280, (2016) (査読有). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00126.

〔学会発表〕（計 12 件）

- ① K.Fukao, Phase transition and dynamics in imidazolium-based ionic liquid crystals through metastable states, APS March meeting, 2019.
- ② K.Fukao, Asymmetric interfacial dynamics and glass transition in stacked thin polymer films, 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, 2018 (招待講演).
- ③ K.Fukao, Heterogeneous dynamics in thin polymer films, Discussion meeting on Changing properties of polymers via processing, 2018.
- ④ 林達彦, 瀬川健太, 貞包浩一朗, 山田悟史, 深尾浩次, 「誘電緩和・中性子反射率測定による高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス」, 平成 29 年度ソフトマター中性子散乱研究会, 2017.
- ⑤ K.Fukao, N. Taniguchi, T.Hayashi, K.Sadakane, N.L. Yamada, P. Sotta, D. Long, Heterogeneous dynamics in single and stacked thin polymer films, Symposium on Structure and Behavior of Polymers from Equilibrium to Far-From-Equilibrium, 2017.
- ⑥ K.Fukao, T.Hayashi, K.Sadakane, N.L. Yamada, P.Sotta, D.Long, 'Heterogeneous dynamics in thin polymer films', "Workshop on Recent Advances in Polymer Dynamics and Crystallization", 2017.
- ⑦ T.Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K. Fukao, N.L.Yamada, Interfacial interaction and glassy dynamics in stacked thin films of poly(methyl methacrylate), The 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017.
- ⑧ 深尾浩次, 「高分子積層薄膜のダイナミクスと界構造」, 17-1 高分子基礎物性研究会「高分子の薄膜・界面解析の新展開」, 2017.
- ⑨ Y. Nozaki, K. Yamaguchi, K. Tomida, N. Taniguchi, H. Hara, Y. Takikawa, K. Sadakane, K.Nakamura, T.Konishi, K.Fukao, Phase Transition and Dynamics in Ionic

Liquid Crystals, EMN Meeting on Ionic Liquids Energy Materials Nanotechnology, 2016 (招待講演).

⑩ N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. Long, Electrode Polarization and Glassy Dynamics in Thin Films of Polyamide Random Copolymers, 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Application, 2016 (口頭発表).

⑪ N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. Long, Electrode Polarization Process and Glassy Dynamics in Thin Films of Polyamide Random Copolymers, XVII-th International Congress on Rheology (ICR2016), 2016. (口頭発表).

⑫ M.Hachiya, K.Sadakane, K.Fukao, Surface- inactive effect induced by adding nonionic surfactants on a mixture of water and organic solvent, EMN Meeting on droplets 2016, 2016 (招待講演).

〔図書〕 (計 1 件)

①鈴木祥仁, 深尾浩次 共訳, 界面の物理と化学, 丸善, 1-422 (2016), ISBN: 978-4-621-30079-4

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 瀧川 佳紀

ローマ字氏名 : (TAKIKAWA, Yoshinori)

所属研究機関名 : 名古屋工業大学

部局名 : 工学 (系) 研究科 (研究院)

職名 : 助教

研究者番号 (8 桁) : 20755483