

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287108

研究課題名(和文)高分子多層膜法による動的不均一性の計測と制御

研究課題名(英文) Dynamical heterogeneity measured for multi-layered 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) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：1. PMMA積層薄膜のガラス転移温度と、過程のアニール過程における変化を誘電緩和測定と示差熱量測定により調べた。as-stackedな状態で、ガラス転移温度は薄膜で観測されるようにバルクより低下していたが、ガラス転移温度以上でのアニールにより、バルクでの値へと近づいた。この変化に対応して過程のダイナミクスも変化した。

2. ポリアミドランダム共重合体薄膜のダイナミクスを誘電緩和測定により調べた。EP過程の緩和時間と緩和強度の膜厚依存性を測定データから評価し、モデル計算により、電荷担体の拡散係数と密度を膜厚の関数として評価した。その結果、薄膜において電荷担体の拡散係数の本質的な増大が観測された。

研究成果の概要(英文)：1. The glass transition temperature (T_g) was investigated during annealing above T_g for stacked thin films of poly(methyl methacrylate) (PMMA). The T_g of as-stacked PMMA thin films exhibits thin-film-like behavior, insofar as T_g is depressed and the dynamics of the process are faster than those of the bulk system. Annealing at high temperature causes T_g to increase from the reduced value approaching those of the bulk.

2. We investigate the relaxation of thin films of a polyamide random copolymer. Two dielectric signals are observed at high temperatures, the process and the electrode polarization (EP) process. The relaxation time and the dielectric relaxation strength of the EP process are described by a linear function of the film thickness d for large values of d . Furthermore, there is distinct deviation from this linear law for thickness smaller than a critical value, which suggests that there is an increase in the diffusion constant of the charge carriers for the EP process.

研究分野：ソフトマター物理学、高分子物理学

キーワード：ガラス転移 積層薄膜 誘電緩和 電極分極過程 ポリメチルメタクリレート ポリアミドランダム共重合体

1. 研究開始当初の背景

非晶性の物質では結晶性の物質で見られるような明確な融点は存在しないが、高温からの冷却とともに分子運動性の著しい遅化が生じ、ある温度で分子運動に特徴的な時間スケールがマクロな時間スケールとクロスオーバーし、事実上分子運動の凍結が起こり、固化が生じる。この現象は**ガラス転移**と呼ばれ、その物理的な機構の解明は物性物理学に残された難問の一つと考えられている。近年のコンピュータシミュレーションや様々な実験的な研究により、高温の液体状態から、過冷却液体状態を経て、ガラス転移温度に近づくに連れて、**動的不均一性**---分子運動の激しさが空間内でヘテロに分布すること---が顕著になり、分子運動性のスローダウンがガラス転移に密接に関わっていることが明らかになっている。

2. 研究の目的

これまでの高分子薄膜でのダイナミクス測定手法に高分子多層膜法を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、ガラス転移機構解明に不可欠なガラス転移の特性長への実験的なアプローチを試みる。本研究により、薄膜固有のダイナミクスの不均一性とバルクでのガラスダイナミクスの動的不均一性の評価がなされる。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

研究期間は3年間（後に延長し、4年間とした）とし、上記の研究目的を達成するために、以下の3点に関して研究を行う。様々は単層膜厚および積層数のポリメチルメタクリレート (PMMA) の積層薄膜を作製する。これらの積層薄膜に対して、示差走査熱量 (DSC) 測定およびガラス転移温度以上での等温アニール過程での誘電緩和測定を行い、積層薄膜のガラス転移温度の膜厚依存性、および、過程のダイナミクスのアニール時間依存性を明らかにする。ポリアミドランダム共重合体を用いて、種々の膜厚の高分子薄膜を作製し、誘電緩和測定を行う。これにより、過程のダイナミクスと電荷担体の拡散運動の同時測定を可能とし、両ダイナミクスの膜厚依存性を明らかにする。重水素化合物と水素化合物でラベルした高分子を用いた**高分子多層膜作成法**を確立し、とくに、積層界面での構造と過程のダイナミクスとの関係を明らかにする。

4. 研究成果

(1) PMMA 積層薄膜のガラス転移とダイナミク

ス: 単層膜厚が 15nm, 48nm, 80nm の PMMA 薄膜をそれぞれ 300 層, 100 層, 60 層積層した PMMA 積層薄膜を作製する。スピコート法により、ガラス基板上に作製した単層の超薄膜を水面上にリリースし、それを基板上、あるいは、基板に積層した PMMA 積層膜上にさらに積層する操作を繰り返すことにより、必要な積層数の PMMA 積層薄膜を作製した。通常 DSC 測定では数 mg の試料が必要であるため、超薄膜の場合、大変多くの積層数が必要となる。図 1 はこの積層膜を as-stacked な状態から昇温した場合の全熱流束の温度変化を表している。380K から 390K の間の温度域で熱流束に異常が見られる。これまでの測定データより、この熱異常がガラス転移に伴うものであることがわかる。これより、ガラス転移温度を評価すると、明らかに、単層膜厚が小さい PMMA 積層薄膜ではバルクな膜と比較して、ガラス転移温度が低下していること、さらには、その低下の度合いが単層膜厚の低下とともに大きくなることがわかる。この PMMA 積層薄膜のガラス転移温度の単層膜厚依存性の存在は、積層薄膜の全膜厚が十分マクロな値であっても、単層膜厚が小さい場合は、全体として、薄膜の過程のダイナミクスを示すことを意味する。さらに、as-stacked な積層薄膜をガラス転移温度以上で保持すると、単層膜厚に関わらず、バルクなガラス転移温度が得られる。この実験結果は、as-stacked な状態では、積層薄膜間に明確な界面が存在し、この界面効果により、薄膜のダイナミクスが出現している。高温でのアニールにより、界面が消失し、バルクなダイナミクスが回復したと推測される。もしこの推論が正しいならば、積層薄膜の高温でのアニーリングにより、マクロなガラス転移温度の制御が可能であると言える。

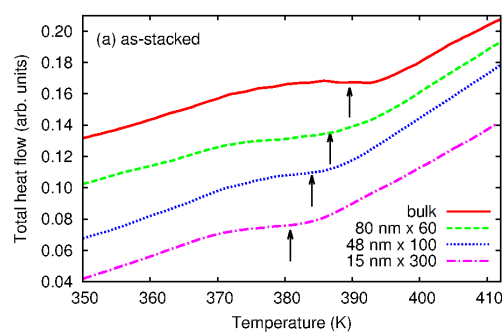


図 1: temperature dependence of total heat flow observed during the ramping process at 10K/min for as-stacked PMMA thin films.

次に、同様の PMMA 積層薄膜に対して、ガラス転移温度以上での等温アニール過程で誘電緩和測定を行い、過程と過程のダイナミクスのアニール時間・温度依存性を測定した。409K での等温アニール過程において、アニール時間、1 時間毎に 1K/min の室温と 409K 間の降温・昇温過程を挟み、その過程において誘電緩和測定を行う。等温アニール過程での温度よりも、低温側への温度変化であ

るので、ramping 過程での温度変化が等温アニール過程での誘電緩和測定に与える影響は無視できることが確認された。このramping 過程での誘電緩和測定により、過程の緩和率の温度依存性が図2に示すように得られた。as-stacked な状態では 過程の緩和率は単層膜厚の減少とともに増加し、過程のダイナミクスが単層超薄膜で観測されるような速いダイナミクスとなっているの

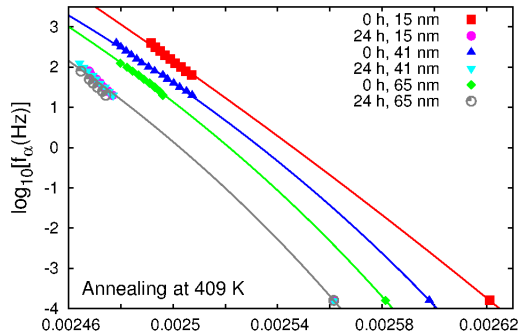


図2: dependence of the relaxation rate of the alpha-process on the inverse of absolute temperature for 3 different PMMA stacked thin films.

がわかる。しかし、ガラス転移温度以上でのアニールにより、ゆっくりとした緩和へと変化し、バルクのダイナミクスが得られることがわかる。また、緩和率の温度依存性は、単層膜厚が小さい場合は、アレニウスのものに対して、単層膜厚の増加とともに、バルクで観測される Vogel-Fulcher-Tammann 型へと変化することがわかる。このことは、単層膜厚が小さい場合は、この積層薄膜は strong なガラスとして振舞い、高温でのアニールにより、fragile なガラスへと変化するといえる。したがって、この積層薄膜を用いることにより、適度なアニリングにより、過程の分類に使用される fragility index の制御が可能であることがわかる。

(2) ポリアミド共重合体薄膜のガラス転移とダイナミクス

ポリアミド共重合体から作製した種々の膜厚の薄膜に対して、誘電緩和測定を広い温度・周波数範囲で行うと、誘電損失スペクトルに電極分極に起因したピーク (EP 過程) と高分子鎖のセグメント運動に起因したピーク (α 過程) が観測される。これらの二つの過程の緩和時間の温度依存性を種々の膜厚に対して測定すると図3に示すような分散地図が得られる。これより、EP 過程とα 過程の緩和時間はいずれも膜厚の低下とともに短くなり、より速い緩和へと移行すること、高温からガラス転移温度へ近づくと、α 過程のブランチは EP 過程へとマージするように振る舞うことが明らかとなった。EP 過程が電荷担体の拡散に起因するとした理論モデルによると、EP 過程の緩和時間は膜厚 (極板間隔) に比例することが示されるが、本測

定データの定量的な解析からこの予言が確認された。EP 過程の緩和強度についても同様の膜厚に対する線形性が予言されるが、その点に関して実験的に検証された。

様々な膜厚の試料に対する測定で得られた EP 過程の緩和時間と緩和強度の値を

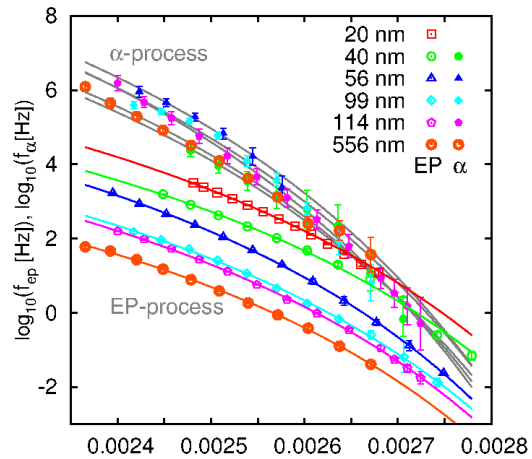


図3: dependence of the relaxation rate of the EP-process and the alpha-process on the inverse of absolute temperature observed for thin films of polyamide random copolymers with various film thicknesses.

Coelho らのモデルを用いて解析することにより、電荷担体の拡散係数と密度を温度・膜厚の関数として実験的に評価することができる。そのような解析結果が図4に示されている。図4は電荷担体の拡散係数の温度依存性を種々の膜厚に対して求めたものである。これより、拡散係数の温度依存性は VFT 型を示すことがわかる。このことは電荷担体の拡散運動が、高分子鎖のセグメント運動である α 過程とカップルしていること示している。さらに、膜厚が 100nm までは、拡散係数の温度依存性曲線は単一の曲線で記述され、膜厚依存性は見られない。100nm よりも膜厚が低下すると、温度一定の条件下で、より大

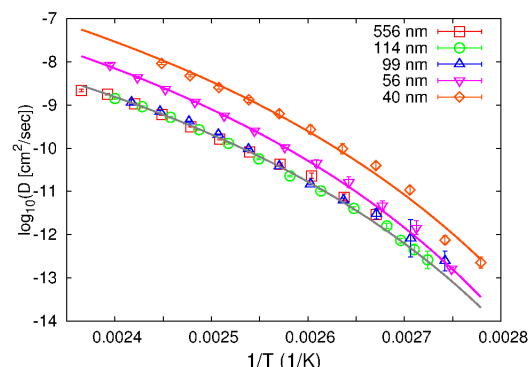


図4: dependence of the diffusion constant of charge carriers observed through the EP-process on the inverse of absolute temperature observed for thin films of polyamide random copolymers with various film thicknesses.

きな拡散係数へと移行することが観測される。このことは、膜厚の低下に伴って電荷担体の拡散運動がより速い運動へと変化することを示している。

(3) 積層薄膜での界面相互作用と 過程ダイナミクス

高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスがガラス転移温度以上でのアニールにより、薄膜でのダイナミクスからバルクでのダイナミクスへ変化することが誘電緩和測定により、明らかになっている。このダイナミクスの変化と積層界面の構造変化との関係を実験的に明らかにする目的、中性反射率測定を J-Parc の BL-16 (Sofia) において行った。対象とした系は、水素化 PMMA(h-PMMA) と重水素化 PMMA(d-PMMA) の交互積層膜である。409K での等温アニール過程において中性子反射率の散乱ベクトル依存性のアニール時間による変化を追跡した。得られた結果をフィッティングすることにより、d-PMMA 層と h-PMMA 層のそれぞれの膜厚と、空気と h-PMMA 層の界面(表面)でのラフネスと h-PMMA 層と d-PMMA 層の界面でのラフネスがアニール時間の関数として得られた。これらの測定データから以下の結果が得られた。アニール時間の経過とともに、d-PMMA 層と h-PMMA 層の界面でのラフネスは増大し、相互拡散による層界面でのコントラストの低下が生じている。同時に、アニール時間とともに、d-PMMA 層の膜厚は増加し、h-PMMA 層の膜厚は減少することが観測された。この d-PMMA 層と h-PMMA 層の膜厚のアニール時間依存性が異なる原因は界面での d-PMMA 層と h-PMMA 層の動的な非対称性が原因であることが考えられる。この動的な非対称性と界面構造の関係の詳細は本プロジェクトの後継プロジェクトにおいて更なる解明が試みられている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

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, 203305-1-8 (2017) (査読有). DOI:10.1063/1.4974835.

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. 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.

N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. R. Long, Dielectric relaxation of thin films of polyamide random copolymers, *Physical Review E*, 91, 052605-1-13, (2015)(査読有). DOI:10.1103/PhysRevE.91.052605.

T.Kawamoto, Dan-Thuy Van-Pham, H. Nakanishi, T.Norisuye, Qui Tran-Cong-Miyata, K.Fukao, Effects of molecular weight on the local deformation of photo-cross-linked polymer blends studied by Mach-Zehnder interferometry, *Polymer J.*,46,819-822 (2014)(査読有).

DOI:10.1038/pj.2014.63.

T.Hayashi, K. Fukao, Segmental and local dynamics of stacked thin films of poly(methyl methacrylate), *Phys. Rev.E*, 89, 022602 (2014) (査読有).

DOI:10.1103/PhysRevE.89.022602.

[学会発表](計 64 件)

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, Nov 11, 2016 Bangkok, Thailand (招待講演). 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, 2016.9.14, Pisa, Italy (口頭発表).

N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. Long, Electrode Polarization Process and Glassy Dynamics in Thin Films of Polyamide Random Copolymers, The XVII-th International Congress on Rheology (ICR2016), 2016.8.12, Kyoto Terra, Kyoto, Japan (口頭発表).

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, 2016.5.12, San Sebastian, Spain (招待講演).

K. Fukao, N. Taniguchi, T. Hayashi, P. Sotta, D. Long, Molecular dynamics of single and stacked thin polymer films, the 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, September 15, 2014, Wisla, Poland (口頭発表).

K. Fukao, H. Takaki, T. Hayashi,

Glass transition and dynamics of multi-layered thin polymer films, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Jul. 24, 2013, Barcelona, Spain (招待講演).

〔図書〕(計4件)

K. Fukao, Glassy and aging dynamics in polymer films investigated by dielectric relaxation spectroscopy, *Polymer Glasses*, 243-266 (2016). ISBN:978-14987-1187-6, DOI:10.1201/9781315305158-10.

深尾 浩次, 高分子材料の交流インピーダンス法による誘電評価, 正しい電気特性の測定, 評価とデータ解釈, (株)技術情報協会, 第6章, 第1節, 255-259 (2015).

K. Fukao, H. Takaki, T. Hayashi, Heterogeneous dynamics of multi-layered thin polymer films, in "Dynamics in Geometrical Confinement", *Advances in Dielectrics*, 179-212 (2014). DOI:10.1007/978-3-319-06100-9_8.

深尾 浩次, 高分子の誘電インピーダンス測定の原理, 測定例と注意点, 電気化学/インピーダンス測定のノウハウと正しいデータ解釈, (株)技術情報協会, 5章5節, 508-511 (2013).

〔その他〕

研究代表者のホームページ

<http://www.softmat.se.ritsumei.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

貞包 浩一郎 (SADAKANE KOICHIRO)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号: 50585148

(3) 研究協力者

ディディエール・ロング (DIDIER LONG)
CNRS/Solvay・LPMA・ディレクター

ポール・ソタ (Paul Sotta)
CNRS/Solvay・LPMA・主任研究員