< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 5 月 12 日)

高分子表面における分子運動性とナノ接着への展開

Surface Molecular Motion in Polymer Films and Its Application to Nano-adhesion

田中 敬二*・長村 利彦*・梶山 千里**
Keiji TANAKA, Toshihiko NAGAMURA
and Tisato KAJIYAMA

1. はじめに

高分子の接着現象は古くから研究が行われ、多くの知見が集積されている。しかしながら、未だに未解明な部分が多く存在しており、古くて新しい研究分野として位置づけられる。また、近年のナノテクノロジーの発展に伴い、有機高分子ナノ組織体の構築を目的とした接着基盤技術の確立が急務となっている。著者らはこれまでに、高分子固体膜の表面ガラス転移温度 (T_g^s) はバルク試料のガラス転移温度 (T_g^b) と比較して著しく低下していることを明らかにしてきた。また、分子鎖熱運動性の活性化した表面層の厚みがナノメートルオーダーであることも見だしている。従って、高分子の接着現象を表面分子鎖熱運動性という観点から検討することにより、その発現機構を分子レベルで解明できるだけでなく、新規な接着制御法の提案が可能になる。本総説では、代表的な非晶性高分子である単分散のアタクチックポリスチレン (PS) の膜表面における分子鎖熱運動性とその深さ範囲について解説し、次に T_g^s 以上かつ T_g^b 以下の温度で熱処理した (PS/PS) 二層膜界面の接着強さを評価することで、ナノ接着技術への展望について述べる。

2. 表面弾性率

試料としてリビングアニオン重合法により合成した単

*九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門
福岡市東区箱崎 6-10-1 〒812-8581
Department of Applied Chemistry, Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

**九州大学
福岡市東区箱崎 6-10-1 〒812-8581
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

田 中 敬 二

略歴: 1997年 九州大学大学院工学
研究科博士後期課程修了
1997年 米国ウイスコンシン
大学博士研究員
1999年 日本学術振興会特別
研究員
2000年 九州大学大学院工学
研究院助手
趣味: スポーツ

長 村 利 彦

略歴: 1974年 九州大学大学院工学
研究科博士課程修了
1975-77年 米国の大学・研
究所で博士研究員
1978年 九州大学工学部助手・
講師
1980年 九州大学工学部助教授
1983年 九州大学大学院総合
理工学研究科助教授
1990年 静岡大学電子工学研
究所教授
2003年 九州大学大学院工学
研究院教授
趣味: 種や枝から植物を育てること、
山歩き、スポーツ

梶 山 千 里

略歴: 1964年 九州大学工学部応用
化学科卒業
1969年 米国マサチューセッ
ツ大学大学院高分子工学科博
士課程修了
1970年 九州大学工学部助手
1975年 九州大学工学部助教授
1984年 九州大学工学部教授
1999年 九州大学大学院工学
研究科教授
2000年 九州大学大学院工学
研究院教授
2000年 九州大学大学院・工
学研究院長, 工学府長, 工学部長
2001年 九州大学総長

図1 293 Kで測定した単分散 PS 膜表面における (a) 貯蔵弾性率および (b) 損失正接の分子量依存性。比較のため、下図には T_g^b もプロットしている。

分散の PS を用いた。PS は種々の数平均分子量 (M_n) を有する単分散試料が得られること、また、バルクでの分子鎖熱運動性がよく理解されていることから選択した。ここでの PS 鎖末端の化学構造は、*sec*-ブチル基及びプロトンで終端されたスチレンユニットである。PS はスピコーティング法により自然酸化層を有するシリコン (Si) 基板上に製膜した。その後、真空中で十分に熱処理を行った。また、偏光解析測定に基づき評価した PS 膜の厚みは約 200 nm であり、基板および薄膜化の影響を受けない程度の膜厚である。

図1は走査粘弾性顕微鏡 (SVM)¹⁾ 測定に基づき評価した単分散 PS 固体膜表面における動的貯蔵弾性率 (E') および損失正接 ($\tan \delta$) の M_n 依存性である²⁾。測定は室温、周波数 4 kHz の条件で行った。また、図中には示差走査熱量 (DSC) 測定に基づき評価した T_g^b も示している。実験を行った全ての試料の T_g^b は室温以上であった。 M_n が高い試料では表面 E' および表面 $\tan \delta$ はほぼ一定で、それぞれ、ガラス状態に特有な値の約 4.5 GPa および 0.01 であった。一方、 $M_n \leq 40k$ の PS 膜では、分子量の低下とともに、表面 E' は低下、 $\tan \delta$ は増加した。この結果は、分子量が低い PS では、内部はガラス状態であってもその表面はガラス-ゴム転移状態あるいはゴム状態にあることを示唆している。

3. 表面ガラス転移

前節では、単分散 PS 膜表面の分子鎖熱運動性はその内部と比較して活性化していることを概観した。ここでは、表面粘弾性関数あるいは水平力を温度の関数として測定し、 T_g^s を直接評価した結果について紹介する。

SVM 測定において弾性率の絶対値を評価するためには、探針と試料の接触に関する因子を正確に評価することが必要である。これは、定温測定の場合、標準試料を用いることで容易に達成できる。しかしながら、探針と試料表面の接触状態は温度に依存して変化する。このため、弾性率を温度の関数として評価するには、形状因子と温度の関係を把握する必要があるが、これは実験的に極めて困難である。ここでは、PS 膜表面における変位と応答力の位相差 (δ) を温度の関数として評価した。また、SVM 測定による δ は装置の電気的な位相差やカンチレバー自体が有する位相差も含んでいるため、単純に $\tan \delta$ に変換することは危険である。しかしながら、完全弾性体であるシリコンウエハーを用いて装置の電気的な位相差やカンチレバー自体の位相差が温度に依存しないことは確認しており、 δ の変化は試料表面の粘弾特性に起因する位相の変化と考えることができる。このため、はバルク試料の $\tan \delta$ と直接比較して良い。また、水平力顕微鏡 (LFM) では、探針を試料に接触させた状態で表面を走査する際のカンチレバーのねじれを検出することにより、水平力を検出する。水平力は探針が試料表面を走査する際のエネルギーの散逸と関連しているため、動的損失弾性率 (E'') に対応すると考えてよい³⁾。このため、水平力を速度あるいは温度の関数として測定し、水平力の変化が顕著であれば、表面はガラス-ゴム転移状態にあると結論できる。

図2は SVM 測定に基づき評価した $M_n = 4.9k$ および 140k の PS 膜表面における δ と温度の関係である³⁾。測定は 4 kHz で行った。比較のため、バルク試料を用いて周波数 3.5 Hz の動的粘弾性測定を行った結果もあわせてプロットしている。表面 δ および $\tan \delta$ ともある温度で極大を示した。この表面 δ および $\tan \delta$ の吸収極大はセグメント運動に起因する α_s 緩和過程に対応している。すなわち、PS 膜表面およびバルク試料が温度上昇にともないガラス状態からガラス-ゴム転移状態を経由して、ゴム状態へ変化したことを示している。SVM 測定は装置的な制約から 4 kHz で行ったが、バルク試料の動的粘弾性測定と同じ周波数の 3.5 Hz で行った場合、そのピーク位置は現在よりも低温側にシフトする。表面 δ の吸収極大位置はバルク試料における $\tan \delta$ のそれより低温側に観測されたことから、膜表面の分子

図2 数平均分子量 (a) 4.9k および (b) 140k の単分散 PS における膜表面での δ とバルク $\tan \delta$ の温度依存性。

図3 数平均分子量 4.9k および 140k の単分散 PS 膜表面における水平力の温度依存性。

運動特性はバルクと比較して活性化していると結論できる。図3は $M_n = 4.9k$ および $140k$ の PS 膜における水平力の温度依存性である⁴⁾。走査速度は $1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ に固定した。ガラス-ゴム転移域の水平力は測定温度に強く依存し、ある温度で極大を示す。一方、ガラスあるいはゴム領域では水平力の温度依存性は明確でない。図3は、PS 膜表面が温度上昇に伴いガラス域からガラス-ゴム転移域、さらにはゴム域へ転移する様子を示している。温度上昇に伴い水平力が増加し始める温度を T_g^s と経験的に定義すると、 $M_n = 4.9k$ および $140k$ の PS 膜の T_g^s

図4 単分散 PS における T_g^s と T_g^b の分子量依存性。

はそれぞれ、267 K、333 K となり、示差走査熱量分析 (DSC) 測定に基づき評価した T_g^b の 348 K、376 K と比較して著しく低い。

図4は、単分散 PS の T_g^s 及び T_g^b の分子量依存性をまとめた図である⁴⁾。全ての分子量範囲において T_g^s は T_g^b よりも低く、また、顕著な分子量依存性を示した。用いた PS の両末端は、主鎖の繰返し単位と比較して、表面エネルギーの低い *sec*-ブチル基及びプロトン終端スチレンであるため、膜表面に濃縮する⁵⁾。分子鎖末端は主鎖部分と比較して自由度が大きいため、表面では過剰な自由体積を誘起する。それゆえに、 T_g^s は T_g^b よりも低く、また、顕著な分子量依存性を示したと結論できる。図4の結果は、 $M_n < 40k$ 以下の PS 膜表面は室温においてさえもガラス-ゴム転移状態、あるいはゴム状態にあることを明確に示しており、図1の結果と良く対応している。また、両末端の表面エネルギーが主鎖部と比べて高い PS を合成し、その T_g^s を評価した⁶⁾。この場合、上述の PS とは対照的に、末端基は膜内部に潜り込む。両末端の表面エネルギーが高い PS 膜においても T_g^s 値は T_g^b よりも低く、また、化学構造に強く依存して変化した。これらの結果は、膜表面で観測される特異な分子運動特性は末端基の表面濃度と密接に関連しているが、それだけでは説明できず他にも支配因子が存在することを示唆している。表面に存在するセグメントはその運動性を束縛する隣接セグメントが存在しない。このため、表面では内部と比較して α_s 緩和に対応するセグメント運動の協同性が低下することが予想される。実際に、表面 α_s 緩和の活性化エネルギーはバルク値と比較して半分程度であり⁷⁾、上述の予想を支持している。

4. 表面拡散

これまで表面分子鎖熱運動性の特異性について解説し

てきた。走査プローブ顕微鏡 (SPM) 測定における試料表面への探針の侵入深さは 0.5 nm 程度であり、極表面の情報を検出している。しかしながら、SPM を用いてこれより深い領域の分子鎖熱運動性を検討することは実験上の制約から困難である。ここでは二枚の PS 膜を貼り合わせて二層膜を調製し、その界面における分子鎖の拡散挙動を T_g^s 以上かつ T_g^b 以下の温度範囲で評価することで、分子運動性の活性化した深さ範囲について検討した例を紹介する。

初めに、 T_g^s および T_g^b がそれぞれ 294 K および 373 K である $M_n = 29k$ の PS を用いて、二層膜界面の時間発展を温度の関数として検討した。図 5 は (PS-29k/dPS-29k) 二層膜における界面厚の時間依存性である⁸⁾。界面厚は動的二次イオン質量分析 (DSIMS) に基づき評価した。二層膜を形成する膜の一つは重水素標識されている。 T_g^b 以上の温度で熱処理を施した場合には、界面厚は熱処理時間の 1/2 乗に比例して増加した。一方、 T_g^s 以上かつ T_g^b 以下の温度である 370 K で熱処理した場合には、界面厚は時間とともに増加した後、 20 ± 5.6 nm の一定値に到達した。この結果は、二層膜界面に存在する分子鎖が T_g^s の低下した表面層を拡散した後、分子運

動の凍結されたバルク領域に到達し、膜厚方向の拡散が抑制されたことを示している。(PS-29k/dPS-29k) 界面は二枚の膜を貼り合わせて調製しているため、増加した界面厚の半分の 10 ± 2.8 nm が高分子鎖の拡散した表面層に対応する。この表面層の厚みは、PS-29k における非摂動鎖の慣性半径の 2 倍 ($2R_g$) に相当する 9.3 nm と同程度である。したがって、370 K では、(PS-29k/dPS-29k) 界面において分子鎖の拡散が起こっていると結論できる。また、365 K および 355 K においても、界面厚は熱処理時間とともに増加した後、一定値に到達した。365 K および 355 K において到達した平衡界面厚はそれぞれ 9.6 ± 2.5 nm および 11.4 ± 0.9 nm であった。それゆえに、365 K および 355 K における分子運動の活性化した表面層の厚みは 4.8 ± 1.3 nm および 5.7 ± 0.5 nm であり、PS-29k の $2R_g$ と比較して小さい。したがって、(PS-29k/dPS-29k) 二層膜界面における厚化は分子鎖全体による拡散よりも、セグメントスケールの拡散によるものと考えられる。

図 6 は図 5 で得られた PS-29k の表面層の厚みと熱処理温度の関係であり⁸⁾、ある温度において分子鎖全体、または、比較的大きなスケールでの分子運動が達成され

図 5 (PS/dPS) 二層膜における界面厚と熱処理時間の関係の両対数プロット。用いた試料の数平均分子量は 29k である。(a) は T_g^b 以上の温度である 400, 393 および 380 K の結果, (b)–(d) は T_g^s 以上 T_g^b 以下の 370 K, 365 K ならびに 355 K の結果を示している。図中、破線および点線の傾きはそれぞれ 1/2 および 1/4 である。

図6 $M_n = 29k$ の PS 膜における分子運動の活性化した表面層厚と熱処理温度の関係。縦軸と横軸を入れ替え、 T_g^s と T_g^b を追加したのが挿入図であり、表面領域での分子鎖熱運動性の分布を示している。

図7 PS 膜における分子運動の活性化した表面層厚と分子量の関係。

た表面の深さを示している。この図における縦軸と横軸を入れ替えることによって、図6の挿入図が得られる。ここで、縦軸は大きな分子運動が起こり始める特性温度と見なすことができる。すなわち、挿入図は特性温度の深さ依存性を示している。比較のため、走査フォース顕微鏡測定により得られた T_g^s を探針の侵入深さである 0.5 nm に、また、DSC 測定に基づき決定した T_g^b を深さ無限大の位置にプロットした。挿入図より、PS 表面領域で分子運動性に分布があることが明らかである。

熱処理温度を T_g^b 以下の温度に固定して、拡散挙動の分子量依存性について検討した。図7は 365 K における表面層厚の分子量依存性である⁹⁾。この温度は、いずれの試料においても T_g^b 以下の温度である。表面層厚は M_n が 110k までほぼ一定であったが、それ以上になると減少した。分子鎖の拡がりは分子量の 1/2 乗に比例して増加するにも関わらず、表面層厚は M_n の 1/2 乗でスケール出来ない。したがって、分子運動の活性化した表面層の厚みは分子鎖の拡がりとは無関係であるといえ

図8 T_g と表面からの深さの関係。

る。また、表面層の厚みは T_g^b と T_g^s の差にも無関係であった。図8は、表面近傍における分子運動性の分布に関するモデルである。ここで、縦軸には分子運動の活性度を表すパラメータとしてガラス転移温度を記した。分子鎖末端は表面から 2~3 nm の深さ範囲に濃縮する⁹⁾。分子鎖末端の濃度は M_n に依存することから、この深さ範囲における T_g は M_n の減少とともに著しく低下する。しかしながら、さらに深い範囲では、分子運動の活性化と M_n の関係は希薄になる。図7の結果は、図8中の二点鎖線で示した熱処理温度 (T_{ann}) で表面層厚を評価しているため、低分子量域における表面層厚の分子量依存性は明瞭でなかったと考えられる。

5. ナノ接着への展開

前節において、熱処理温度を T_g^s 以上かつ T_g^b 以下とすることで高分子表面領域における比較的大きなスケールの分子運動が達成できることを紹介した。ここでは、高分子二層膜界面における分子鎖あるいはセグメントの相互拡散をナノメートルレベルで制御することで接着強度を発現させた例について解説する。

フレキシブルかつ熱的に安定なポリイミド (PI) フィルム (厚さ 75 μm) 上に厚さ約 200 nm の PS 膜を調製した。PS の M_n は 29k に固定した。2 枚の PS を 25 mm^2 の面積で重ね 900 g の荷重を印加した状態で熱処理することにより二層膜を調製した。熱処理温度は T_g^s 以上かつ T_g^b 以下の温度である 365 K とした。二層膜界面の接着強さは、引張りせん断接着強さ試験 (JIS K 6850) をスケールダウンして評価した。試験で観測された荷重の最大値を二層膜の接触面積で除することにより重ね合わせせん断強さを算出した。

図9は T_g^s 以上かつ T_g^b 以下の温度である 365 K で熱処理した (PS/PS) 二層膜界面における重ね合わせ

図9 PS二層膜における重ねあわせせん断強さの熱処理時間依存性。

図10 PS二層膜における重ねあわせせん断強さと界面厚さの関係。

せん断強さの熱処理時間依存性である。 T_g^b 以下の温度で熱処理したにも関わらず、重ね合わせせん断強さは有限の値を示し、熱処理時間とともに増加した。この結果は、図5の結果とよく対応している。熱処理時間が 10^5 sよりも短い場合には、せん断強さと熱処理時間の間に直線関係が認められ、その傾きは約1/4であった。(高分子/高分子)界面での初期接着強さが界面の厚みに支配されるならば、重ね合わせせん断強さは熱処理時間の1/4乗に比例する。本実験においても、せん断強さは熱処理時間の1/4乗に比例したことから、熱処理初期過程における接着強さは界面厚に比例すると予測できる。図5の結果より、二層膜界面の厚さは時間とともに増加することは明らかであるが、接着試験に用いた試料は熱処理時に荷重を印加しているため、図5と図9を直接比較して議論することはできない。このため、接着試験に用いた二層膜の界面厚をDSIMS測定に基づき直接評価した。

図10は重ね合わせせん断強さを界面厚の関数としてプロットした図である。両者の間には原点を通る比例関

係が成立した。それゆえに、熱処理初期過程における接着強さは、セグメントの拡散によって発展した界面厚みに支配されると結論できる。以上の結果は、被着体表面に存在する分子鎖の熱運動性のみを活性化させることで、ナノレベルの界面を作成でき、ひいては、接着力の発現が可能であることを示している。

6. おわりに

高分子固体表面の熱運動解析について紹介し、表面と内部の分子運動特性の違いについて概観した。また、表面での分子運動性を積極的に利用することで、接着・粘着剤フリーなナノレベルの接着が可能であることを解説した。有機デバイスの高度集積化が進行するにつれ、素材料のサイズも短小軽薄化することは必至である。ナノサイズの材料を精密に組織化することを考えた場合、液体である接着・粘着剤を使用することは技術的に極めて困難になることが予想される。このような場合、本稿で解説したような「接着・粘着剤フリーな接着技術」が極めて有効となる。今後、接着・粘着剤フリーな接着技術に基づいた高度集積化デバイスが世の中に普及することを大いに期待する。

謝辞

有意義なディスカッションをして頂きました九州大学先端物質化学研究所 高原 淳教授、実験の一部を行って頂きました里見倫明氏(現 三菱化学)、川口大輔氏(現 名古屋大学大学院工学研究科)、高口和博氏(現 九州大学大学院修士課程2年)に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S.-R. Ge, J.-S. Yoon, A. Takahara, *Macromolecules*, **27**, 7932 (1994).
- 2) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, **30**, 280 (1997).
- 3) N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **32**, 4474 (1999).
- 4) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **33**, 7588 (2000).
- 5) K. Tanaka, A. Taura, S.-R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **29**, 3040 (1996).
- 6) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Ishizone, S. Nakahama, *Macromolecules*, **34**, 8761 (2001).
- 7) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, *Macromolecules*, **31**, 5150 (1998).
- 8) D. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Macromolecules*, **36**, 1235 (2003).
- 9) K. Tanaka, D. Kawaguchi, Y. Yokoe, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Polymer*, **44**, 4171 (2003).