

解 説

## 微小結晶・薄膜の相転移とモルフォロジー

岩佐 真行<sup>a</sup>, 吉田 博久<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 株式会社日立ハイテクサイエンス アプリケーション開発センター

<sup>b</sup> (元) 東京都立大学

(受取日: 2021年4月29日, 受理日: 2021年6月13日)

### Phase Transition and Morphology of Micro-Crystal and Thin Film

Masayuki Iwasa<sup>a</sup> and Hirohisa Yoshida<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Application Development Center, Hitachi High-Tech Science Corporation

<sup>b</sup> Tokyo Metropolitan University

(Received Apr. 29, 2021; Accepted June 13, 2021)

The effects of sample mass, interface and surface on the phase transitions and morphology were investigated by DSC and SPM for n-alkyl alcohols and poly(ethylene oxide), PEO. The solid phase transition and the melting temperatures of n-alkyl alcohol shifted to lower temperature with decreasing the mass. Both even and odd carbon number of alcohols classified into 3 groups by the mass dependence of melting and solid phase transition temperatures, which was induced by the crystal morphologies, such as the flat plate, the block on plate and the block. The sample surface influenced the solid phase transition and disturbed to transfer to  $\beta$  or  $\gamma$  phase from  $\alpha$  phase with the mass below 30  $\mu\text{g}$  corresponding to 60 layers of bimolecular alcohols. The interface influenced the crystallization mechanism and disturbed the crystallization within 10 layers of bimolecular alcohols. The melting temperature depression was observed with the decrease of sample mass, which was described very well by Thomson-Gibbs equation. The lamellar thickness estimated by T-G equation of PEO with sample mass less than 30  $\mu\text{g}$  was confirmed by SPM observation.

Keywords: Phase transitions, Morphology, Highly sensitive DSC, SPM, n-alkyl alcohol, Poly(ethylene oxide)

#### 1. はじめに

物質の工業材料への応用において高性能化や多機能化の追求に伴い、高度な材料設計が必要となりマイクロ・ナノメートルオーダーの微細な構造制御が求められている。薄膜・微粒子・繊維などが多成分混合系で利用される。従来の物質全体の平均的な解析だけでなく、物質が微小になった時の諸特性を深く理解することは重要である。特に、界面や表面の特性解析は関心が持たれる。これまでも、基板上の高分子薄膜のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、膜厚が 100 nm 以下になると低下し膜厚に依存することが報告されている。<sup>1,2)</sup> また、高分子表面の  $T_g$  測定が走査型弾性顕微鏡を用いて行われ、表面の  $T_g$  がバルクの  $T_g$  よりも低く、同じ膜厚では分子量が大きいほど  $T_g$  の低下が大きい。<sup>3)</sup> 両面が表面になるポリスチレン自立膜では、基板上の薄膜よりも顕著な  $T_g$  の低下が観察され、高分子表面では分子運動が活発になると考えられている。一方、基板上の高分子薄膜の界面では、高分子と基板との相互作用によって膜厚が 10 nm 以下になると  $T_g$  が高くなり、基板素材の影響を示す。<sup>4)</sup> このような研究から、高分子薄膜では表面層、中間層、基板界面層の不均一構造を持ち、各層の分子運動性が分布を持つと考えられている。

熱分析は物質の相転移や熱的挙動を観測する代表的な手法であり、特に示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry; DSC) は試料の熱容量と転移エンタルピーを定量できる手法である。DSC は試料全体の平均的情報を与えるがその中には分子の挙動が関係する情報を含む。表面や界面を議論する上でも重要な分析手段であるが、表面や界面の情報を DSC で観測するには、微量試料での測定が必要になる。物質の表面分析手法は様々な手法が開発されている。実空間観察 (顕微鏡)、逆空間測定 (回折、散乱)、分光法の三つに分類され、実空間観察法の中でも走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope; SPM) は空間分解能が高く、大気下や環境制御下 (加熱・冷却、液中、真空、調湿) でのその場観察ができ、<sup>5,6)</sup> さらに形状だけでなく種々の物性 (機械的、電氣的、磁氣的、熱的) 情報を検知することから、特に有機・高分子を解析する上では強力な手法である。筆者らは高感度 DSC と SPM を用いて長鎖アルコール<sup>7,8)</sup> ならびにポリエチレンオキッド (PEO)<sup>9)</sup> の相転移に及ぼす結晶厚みの効果を調査した。

本報では、有機・高分子薄膜ならびにナノ・マイクロ結晶に及ぼす表面や固体基板との界面の影響について解説する。高感度 DSC による相転移観測と SPM による構造解析からマイクロ・ナノメートル厚の薄膜や微小結晶の相転移と結晶構造に及ぼす表面ならびに界面の影響を検討した。

試料は低分子化合物として炭素数の異なる長鎖1級アルコールを、高分子としてPEOを用いた。長鎖1級アルコール ( $C_nH_{2n+1}OH$ ) は、両親媒性分子であり分子内に親水性部位 (水酸基) と疎水性部位 (アルキル鎖) を持ち、基板の極性に関わらず引力的相互作用が働く。結晶は二分子構造が基本単位となる。結晶構造や相転移にアルキル鎖炭素の偶奇性を示す。<sup>7)</sup> PEO,  $(CH_2CH_2O)_n$  はヘリックスを形成し外側が親水性、内側が疎水性という両親媒性を示す。

## 2. 長鎖アルコール微小結晶の相転移とモルフォロジー

### 2.1 相転移

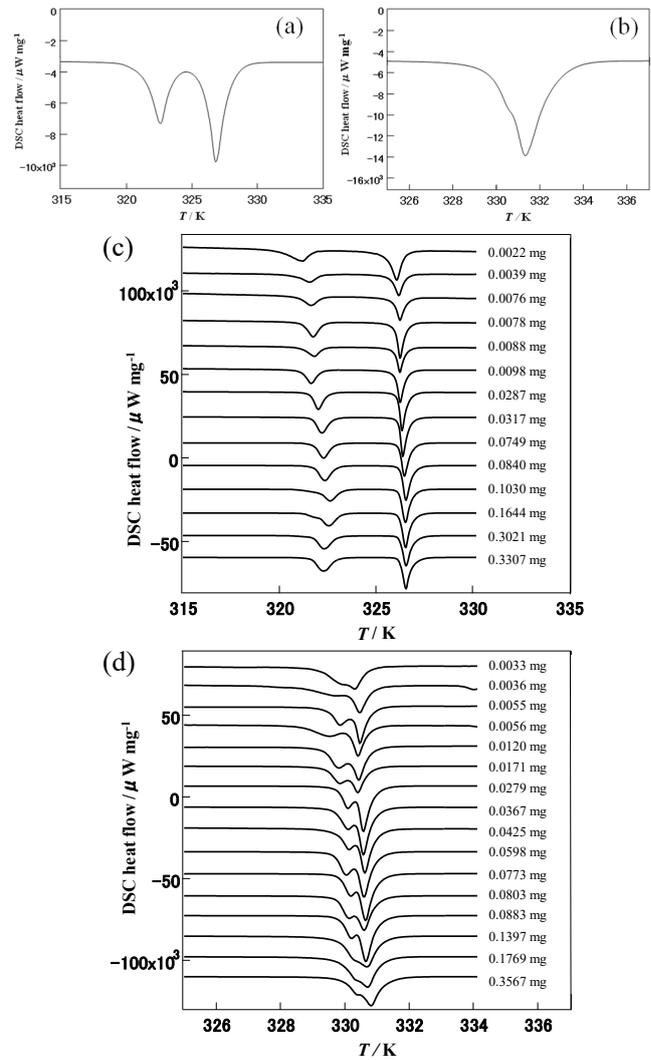
#### 2.1.1 試料質量の影響

微小試料の相転移に及ぼす試料質量 (膜厚) の影響を調べるため、質量の異なる微小試料を作成し高感度 DSC (DSC7000X, 日立ハイテクサイエンス製) によって相転移を観測した。長鎖アルコールはアルキル鎖の炭素数の偶奇によって異なる結晶構造をもつ。炭素数が奇数の場合、分子鎖が結晶 ab 面に垂直に配列した単斜晶の  $\beta$  晶を形成し、偶数では ab 面から  $50^\circ$  傾いた単斜晶の  $\gamma$  晶を形成する。<sup>10)</sup>  $\beta$  晶と  $\gamma$  晶は低温安定結晶で昇温によって高温安定相の斜方晶の  $\alpha$  晶へ固相転移する。<sup>11)</sup> 市販品 (東京化成工業株式会社, 純度 98 %) の 1-hexadecanol ( $C_{16}H_{33}OH$ ), 1-heptadecanol ( $C_{17}H_{35}OH$ ), 1-octadecanol ( $C_{18}H_{37}OH$ ), 1-nonadecanol ( $C_{19}H_{39}OH$ ) をヘキサン溶液から 3 回再結晶し、純度 99.6 % 以上の試料を用いた。クロメート処理された親水性表面のアルミニウム製 DSC 容器に、0.1~2 wt% のヘキサン溶液から 1~10  $\mu L$  を滴下し溶媒をキャストし、試料質量の異なる  $C_{17}H_{35}OH$  と  $C_{18}H_{37}OH$  微小試料を作成した。溶媒キャスト後に室温で 24 時間真空乾燥した試料を、DSC 中で各試料の融解温度以上に加熱し、熔融状態から  $5 K min^{-1}$  で室温まで冷却した試料を冷却結晶化試料とした。乾燥窒素雰囲気下で、試料質量 0.002~0.3 mg, 走査速度  $5 K min^{-1}$  で測定した。

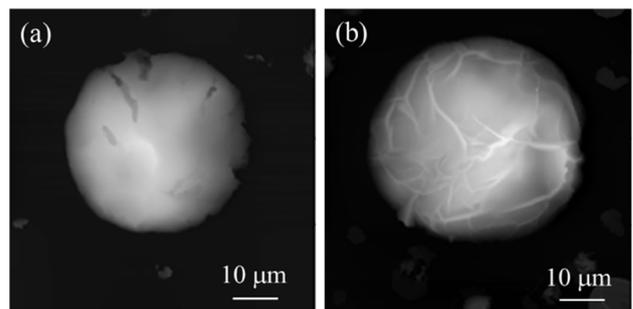
**Fig.1** は  $C_{17}H_{35}OH$  と  $C_{18}H_{37}OH$  のバルクと薄膜の冷却結晶化試料の昇温 DSC 曲線である。高温側のピークが融解、低温側のピークは固相転移である。長鎖1級アルコールは水素結合した二分子が基本単位となって、炭素数が偶数の場合は室温でアルキル鎖が結晶底面に対して傾斜した  $\gamma$  晶 (単斜晶) を形成し、奇数の場合はアルキル鎖が結晶底面に直交した  $\beta$  晶 (単斜晶) を形成する。<sup>10)</sup> これらの結晶は昇温に伴って分子内回転の自由度を持つ回転相とも呼ばれる (晶 (斜方晶) に固相転移する。<sup>11)</sup>  $C_{17}H_{35}OH$  薄膜試料 (**Fig.1(c)**) ではバルク試料 (**Fig.1(a)**) と同様に  $\beta$  晶から  $\alpha$  晶への固相転移と  $\alpha$  晶の融解ピークが観測された。 $C_{18}H_{37}OH$  のバルク試料 (**Fig.1(b)**) では  $\gamma$  晶から  $\alpha$  晶への固相転移と融解が連続して起こるため分離が困難であったが、薄膜試料 (**Fig.1(d)**) では固相転移が低温へシフトし、2 つのピークとして分離して観測された。測定したすべての試料で融点の試料質量依存性は低かったが、固相転移温度は試料質量が減少するに従って低温へシフトした。 $C_{16}H_{33}OH$  や  $C_{18}H_{37}OH$  の偶数アルコールよりも  $C_{17}H_{35}OH$  や  $C_{19}H_{39}OH$  の奇数アルコールの方が、固相転移温度のシフト量は大きかった。<sup>7)</sup>

薄膜試料の相転移は以下の 3 グループに分類された。<sup>8)</sup>

- ・グループ 1 (0.1 mg 以上) ; 固相転移温度ならびに融点はバルクと同様でほとんど質量に依存しない。
- ・グループ 2 (0.03~0.1 mg) ; 固相転移温度が質量減少に伴い低温へシフトするが、融点はバルクと同様でほとんど質量に依存しない。



**Fig.1** DSC curves of bulk samples (a, b) and thin film with various sample mass (c, d) for  $C_{17}H_{35}OH$  (a, c) and  $C_{18}H_{37}OH$  (b, d) at  $5 K min^{-1}$ .<sup>7)</sup>

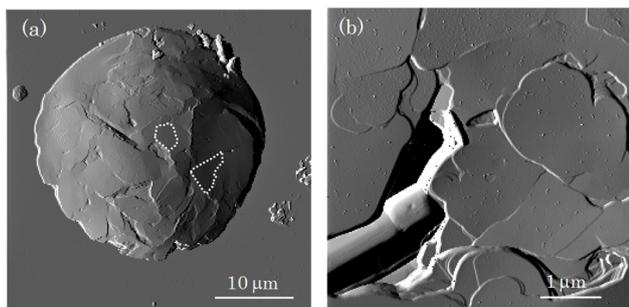


**Fig.2** SPM topography of slow cooling micro-crystals with 0.1 mg mass for  $C_{17}H_{35}OH$  (a) and  $C_{18}H_{37}OH$  (b).<sup>8)</sup>

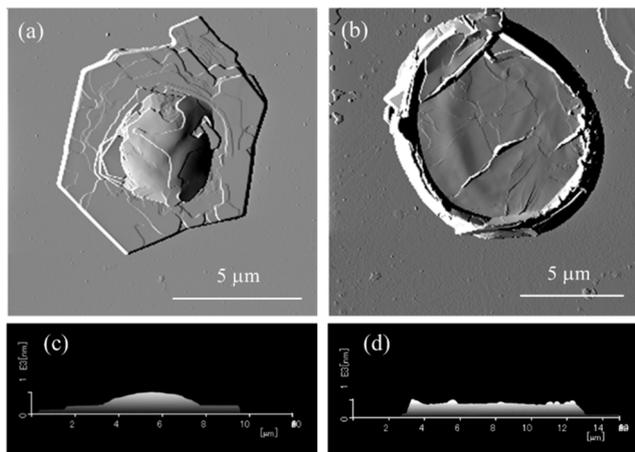
- ・グループ 3 (0.03 mg 以下) ; 固相転移温度と融点はどちらも質量減少に伴い低温へシフトする。これらのグループでは結晶形態に特徴があった。

### 2.2 モルフォロジー

結晶形態に及ぼす試料質量の効果と界面の影響を調査するため、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を使い、ばね定数  $40 N m^{-1}$ , 共振周波数 312 kHz のカンチレバーによって大気中室温で観察した。試料調整はシリコン基板上に DSC の場合と同様の方法で冷却結晶化試料を作成した。



**Fig.3** SPM differential image of topography for C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH. Whole crystal (a) and enlarged view of surface (b).<sup>8)</sup>

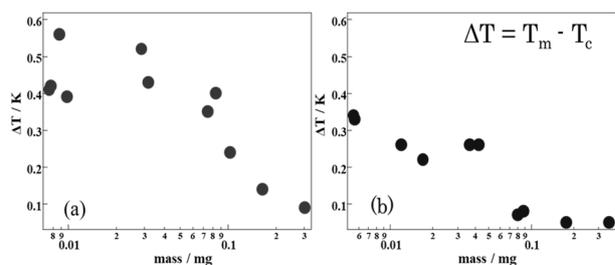


**Fig.4** Odd-even effect on crystal morphology in group 2. Differential image (a) and side view (c) of C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH, and differential image (b) side view (d) of C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH.<sup>8)</sup>

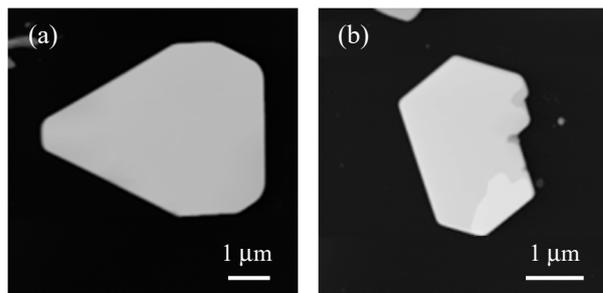
固相転移温度ならびに融点がバルクと同様であったグループ1 (質量 0.1 mg) の薄膜試料の SPM 形状像を Fig.2 に示す。炭素数の偶奇に関わらず、幅が数十μm の塊状結晶が多くを占めた。Fig.3 は C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH の SPM 形状微分像である。形状微分像は、形状像を微分することで得られ、凹凸のエッジを強調する効果がある。塊状結晶の表面には μm サイズの板状の結晶が様々な方向に積層している様子が観察され、多結晶体で冷却結晶化試料に特徴的な構造である。

グループ2 の C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH と C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH の形状微分像と側面像を Fig.4 に示す。幅が 10 μm 程度の微小結晶を形成し、アルキル鎖炭素の偶奇で形状が異なった。奇数の C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH は基板影響を顕著に受けたと考えられる板状多角形結晶の上に塊状結晶が積層していた。一方、偶数の C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH は平坦で輪郭が円状の板状結晶であった。これらの結晶形態の偶奇性は冷却過程の核形成と結晶成長の相違に因ると考えられる。

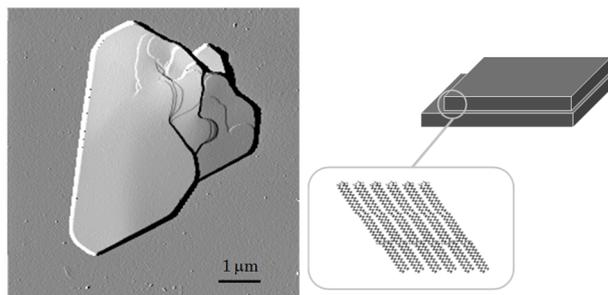
C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>OH と C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH の薄膜試料について結晶化の過冷却度 ( $\Delta T$ ) を試料質量に対して Fig.5 に示した。 $\Delta T$  は DSC で観測した融点と結晶化温度から算出した。すべての質量範囲で、奇数の方が偶数よりも  $\Delta T$  が大きく、偶数の方が核形成し易い。奇数アルコールは界面で発生した少ない結晶核が界面に平行に成長し、斜方晶の特徴を示す平板結晶を形成した。偶数アルコールは界面周辺で形成した複数の結晶核が重なって成長したため、多角形ではなく円状の平板結晶が形成された。奇数アルコールは核形成が遅いため基板界面だけでなく、融液の内部や表面でも核形成すると考えられ、基板の影響を受けた板状結晶に加えて内部や表



**Fig.5** Odd-even effect on crystallization process, the degree of supercooling of crystallization ( $\Delta T$ ), (a) odd number (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>OH) (b) even number (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH).



**Fig.6** SPM topography of slow cooling micro crystal for C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH (a) and C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH (b) in group 3



**Fig.7** SPM differential image of layer structure of slow cooling micro crystal for C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH in group 3 and structure model.<sup>8)</sup>

面に生じた結晶が塊状に成長し、Fig.4(a)のような複合的な形態を形成したと考えられる。

グループ3 の SPM 形状像を Fig.6 に示す。幅が数μm で微小な平板多角形結晶が観察された。Fig.7 の微分形状像では結晶の表面に積層構造が観察され、二分子の積層結晶であることが分かった。以上の結晶の特徴から質量が少ないほど微小な結晶を形成し、基板上での冷却結晶化の過程で基板の影響を顕著に受けたと考えられる。

平板状結晶は基板界面で核生成し基板に平行に成長した結果生じていると考えられる。結晶成長に対して基板の影響が及ぶ厚さを調べるため、SPM 形状像から算出した結晶と基板の接触面積と結晶の厚さを Fig.8 に示す。どちらのアルコールも接触面積が 100 μm<sup>2</sup> 以下になると平板状結晶を形成する。平板状結晶の最大厚さは、C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH (Fig.8a) では 370 nm, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH (Fig.8b) では 258 nm であった。これらの結晶の c 軸の長さ  $d(001)$  は、C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH の β 晶が 5.6 nm, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH の γ 晶は 4.1 nm であることを考慮すると、基板から影響を受ける結晶の厚さはいずれも二分子がおよそ 60 層であることが分かった。一方平板結晶の最小厚さは C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>OH では 80 nm, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH では 75 nm で、15~18 層程度の二分子が構造形成に必要であると考えられる。

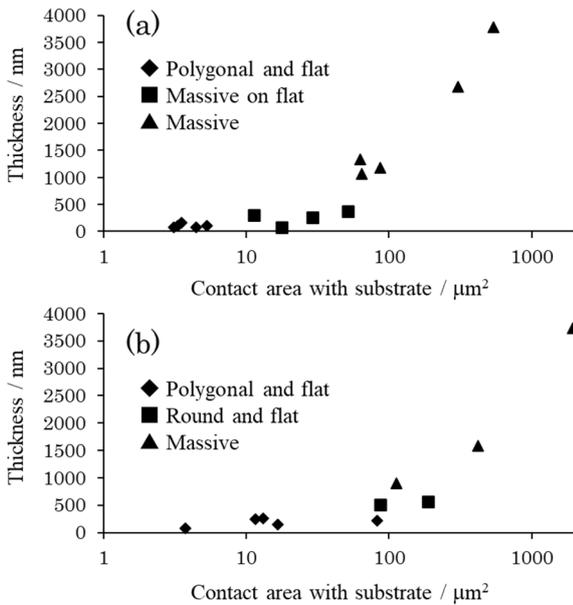


Fig.8 Relationship between contact area and thickness of crystal for  $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{OH}$  (a) and  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  (b).

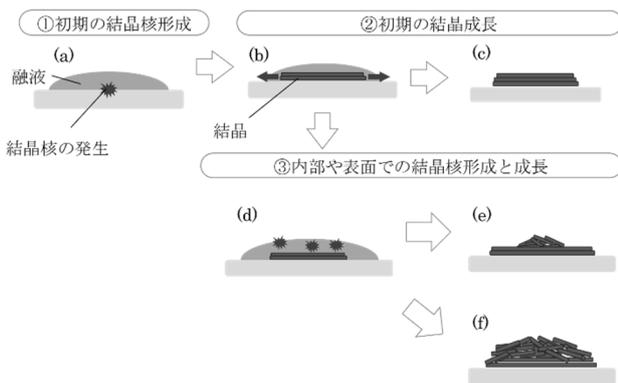


Fig.9 Schematic draw of crystallizing mechanism on cooling of even number alcohol.

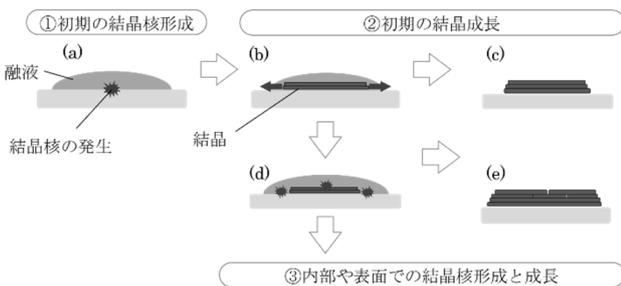


Fig.10 Schematic draw of crystallizing mechanism on cooling of odd number alcohol.

相転移挙動の質量依存性から分類された3つのグループの結晶形態の観察により、熔融状態からの冷却過程で生じる結晶化機構を Fig.9 (奇数) と Fig.10 (偶数) に示す。

① グループ3：膜厚が薄い場合

アルキル鎖の炭素数の偶奇に関わらず、基板と融液との

界面で不均一核形成する (Fig.9(a), Fig.10(a))。基板に垂直に分子鎖が配向した結晶が基板と平行に成長し (Fig.9(b), Fig.10(b)), 平板多角形結晶を形成する (Fig.9(c), Fig.10(c))。平板多角結晶は水素結合した二分子が 20~60 層程度で構成されている。

② グループ2：形状に偶奇性がある場合

アルキル鎖の炭素数が奇数の試料は結晶核形成速度が遅く、基板界面で発生した核が基板と平行に成長している間に融液の内部や表面で形成された核を成長する (Fig.9(d)), それぞれが異なる方向に成長する。基板影響を受けた平板多角形と表面や内部で生じた結晶が混在した結晶が形成される (Fig.9(e))。

偶数の試料では、結晶核を形成しやすく、基板界面で発生した結晶核の成長が支配的である。複数の結晶核が基板界面や平板状結晶上に発生し (Fig.10(d)), 基板と平行に成長し板状で輪郭が円状の結晶を形成する (Fig.10(e))。

③ グループ1：融液が厚い場合

融液が厚い場合、界面での核成長・成長に加え液滴内部や表面で核生成・成長も早く進行するため全体を覆い、塊状形態を形成する (Fig.9(g), Fig.10(f))。

2.3 相転移に対する界面と表面の効果

2.3.1 表面の影響

空気界面(表面)が相転移に及ぼす影響を DSC 測定により検討した。基板として DSC 測定にはクロメート処理された親水性表面のアルミニウム製容器とマイカを使用した。アルミニウム製試料容器に溶液をキャスト後にアルミニウム製フタを密着させない場合 (AI-1) と、溶液をキャスト後に熔融状態で加圧密着した場合 (AI-2) を作成した。マイカも同様に試料の片面のみの場合 (M-1) と両面に加圧密着した場合 (M-2) を作成した。AI-1 と M-1 は表面が存在するが、AI-2 と M-2 は表面が存在しない状態である。昇温測定よりも冷却測定の方が表面の効果がはっきり観察された。冷却過程では結晶化と固相転移が分離して観察されるので、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  の冷却測定で得た  $\alpha$  晶の結晶化エンタルピー ( $\Delta H_1$ ) と  $\alpha$  晶から  $\gamma$  晶への固相転移エンタルピー ( $\Delta H_2$ ) を求め、両者の比 ( $\Delta H_2/\Delta H_1$ ) を試料質量に対して Fig.11 に示した。表面が存在しない状態 (Fig.11(a)) ではどちらの場合も、エンタルピー比は試料質量減少に伴い 0.03 mg 以下で減少したが、両面が基板で表面が存在しない場合 (Fig.11(b)) ではエンタルピー比はほぼ一定でバルク試料と同様の値 (0.56) であった。表面が存在することによって  $\alpha$  晶の一部が  $\gamma$  晶に固相転移しないことが示唆された。表面では分子運動が活発になるので、分子内自由度のある  $\alpha$  晶の回転が止まり難くなり一部の分子が  $\gamma$  晶に転移できなくなると考えられる。 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  では試料質量が 0.01 mg の時約 20% の  $\alpha$  晶が  $\gamma$  晶に転移していない。この試料の室温での斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) 測定で  $\gamma$  晶と共に  $\alpha$  晶が共存していることが確認された。

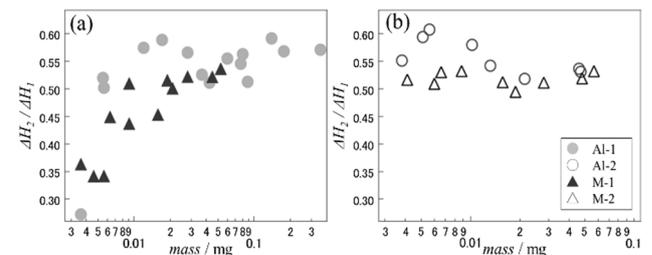
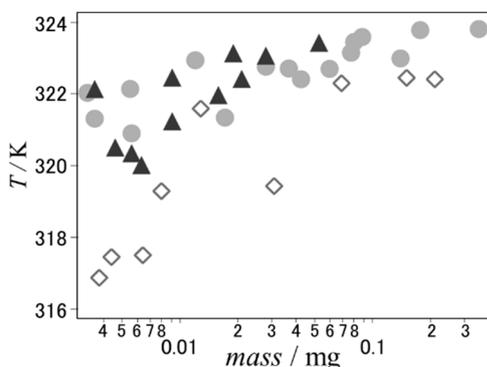


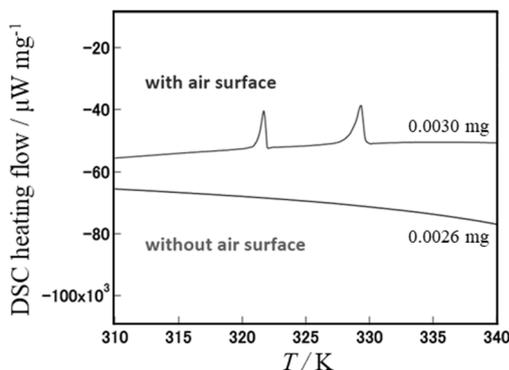
Fig.11 Relationship between  $\Delta H_2/\Delta H_1$  and sample mass of  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$  on cooling at  $5 \text{ K min}^{-1}$  with air surface (a) and without air surface (b).<sup>8)</sup>

### 2.3.2 基板の影響

相転移に及ぼす基板の効果を検討するため、クロレート処理親水性のアルミニウム基板、疎水性表面のアルミニウム基板、親水性表面のマイカ基板を用いた。各基板上に作成した様々な試料質量の冷却結晶化試料について、DSCによって相転移温度を観測した結果、いずれの基板でも融解と結晶化は試料質量の影響を受けなかったが、固相転移温度は試料質量の影響を受けた。昇温 DSC で観測された  $C_{18}H_{37}OH$  の固相転移温度を試料質量に対してプロットしたのが Fig.12 である。固相転移温度は、0.03 mg 以下で低温へシフトした。また疎水性表面をもつアルミニウム基板では他の基板より 2~3 K 大きく低下し、固相転移が生じやすいことが示唆された。これは親水性界面と疎水性界面の各基板に対するアルコール分子の向きが関係すると考えられる。親水性界面にはアルコール分子の OH 基が向き、親水性同士のため相互作用が強く動きにくい。一方、疎水性界面にはアルキル鎖が向き、疎水性同士のため分子は動き易いことが原因と考えられる。



**Fig.12** Relationship between solid phase transition temperature and sample mass on heating with various substrate interface. Circle; Hydrophilic aluminum substrate, Rectangle; Hydrophobic aluminum substrate, Triangle; Hydrophilic mica substrate



**Fig.13** DSC cooling curves for sample with and without air surface of  $C_{18}H_{37}OH$  with sample mass of around 0.003 mg.

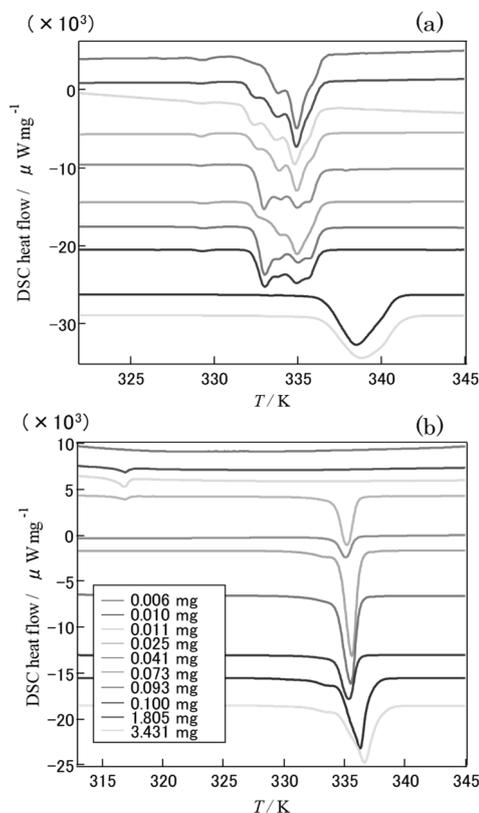
さらに試料質量が微量になると、空気界面の有無で挙動が異なった。試料質量がおおよそ等しい試料について、溶融状態からの降温 DSC 測定結果を Fig.13 に示す。表面がある Al-1 試料では明瞭に結晶化と固相転移による発熱ピークが観測されたが、表面のない Al-2 試料では観測されなかった。このことから基板界面が結晶化を阻害していることが示唆された。基板による結晶化の阻害を受ける膜厚を確認するため、表面がある場合とない場合で  $C_{17}H_{35}OH$  と  $C_{18}H_{37}OH$  の 4 ~ 1 μg の質量が異なる試料を作成し、冷却

過程の相転移挙動を検討した。 $C_{17}H_{35}OH$  では表面がある試料では 2 μg 以下で、表面がない試料では 2.2 μg 以下で結晶化が起こらなくなった。それに対して、 $C_{18}H_{37}OH$  では表面がある試料は 1.8 μg 以下で、表面がない試料は 2.4 μg 以下で結晶化が起こらなくなることがわかった。空気界面がある試料でも、膜厚が薄くなるほど基板からの相互作用を強く受け、結晶化が阻害されることが示唆された。平板結晶を形成するのに必要な二分子が 15~18 層であることから、基板界面から 10 層程度の厚みでは結晶化は進行しないと考えられる。

### 3. ポリエチレンオキシド (PEO) 薄膜の相転移と固体基板界面の影響

長鎖 1 級アルコールは相転移挙動や結晶構造にアルキル鎖の偶奇による影響を受ける。これは低分子であることの特徴でもある。高分子量になると構造や物性にたいする偶奇効果は発現しない。高分子薄膜の相転移挙動を検討するために、両親媒性分子としての特徴を持つポリエチレンオキシド (PEO) を用いて、長鎖 1 級アルコールと同様の検討を行った。<sup>9)</sup>

PEO<sub>272</sub> (日油株式会社製、重合度  $n = 272$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 1.02$ ) を用いた。PEO を 0.1~1 wt% のトルエン溶液を作成し、各溶液から 5~10 μL を直径 5 mmφ のアルミニウム製 DSC 容器にキャストし、室温で減圧乾燥して膜厚の異なる薄膜試料 (溶液結晶化試料) を作成した。溶液結晶化試料を PEO の融点以上である 360 K まで昇温し、再び室温まで降温した試料を冷却結晶化試料とした。昇降温の走査速度は 5 K min<sup>-1</sup> とした。また SPM 観察用の試料は、DSC 測定の場合と同じ条件でシリコン基板に溶媒キャスト法によって作成し、DSC を用いて同様の熱履歴を与えた。



**Fig.14** DSC heating curves of PEO<sub>272</sub> thin film with various sample mass for solution growth crystal (a) and slow cooling crystal (b) <sup>9)</sup>.

Fig.14 に PEO<sub>272</sub> の試料質量 6 μg~0.1 mg の薄膜の DSC 昇温曲線を示す。Fig.14 には質量 1.8 ならびに 3.4 mg の粉体バルク試料の結果も含む。粉体バルク試料の融解は単一ピークであったが、溶液結晶化試料 (Fig.14(a)) では 330~335 K の温度範囲に連続した複数の融解ピークと 330 K 以下に微小な吸熱ピークが観測された。バルク試料の融点は溶液結晶化試料よりも約 3 K 高かった。

溶液状態の 360 K から冷却結晶化した薄膜試料の DSC 昇温曲線を Fig.14(b) に示す。融解は単一のピークで観測され、冷却結晶化過程で熱履歴がキャンセルされて融点の差は解消した。質量 3.4 mg~25 μg では単一の融解ピークで融点もほぼ同じであったが、質量が 10 μg では融点は 15 K 以上も低下し、融解エンタルピーも著しく減少した。さらに質量が 10 μg 以下になると溶液結晶化試料で融解が観測されたにも関わらず融解吸熱は観測されなかった。

高分子結晶の融点は、折りたたみ面の表面自由エネルギー (σ) を考慮した Thomson-Gibbs 式で示される。

$$T_m(L) = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma}{L\Delta H_m^0} \right) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H_m^0$  と  $L$  は平衡結晶の単位体積あたりの融解エンタルピーと高分子結晶の厚さである。すなわち高分子結晶では結晶ラメラが厚くなると  $T_m$  が高くなる。Fig.14 で観測された融点と Thomson-Gibbs 式から結晶ラメラの厚み ( $L$ ) を、広角 X 線回折で求めた結晶化度既知の PEO<sub>272</sub> の DSC 測定から得た  $\Delta H_m^0$  (11.7 kJ mol<sup>-1</sup>)、 $T_m^0$  (341.38 K)、結晶密度 (1.2 g cm<sup>-3</sup>)<sup>12</sup>、ラメラ結晶の表面自由エネルギー (8.7 × 10<sup>-2</sup> J m<sup>-2</sup>)<sup>13</sup> を用いて求めると、バルク試料では 30 nm、溶液結晶化試料では 20~12 nm、最も低い融点 (316 K) を示す試料で 7 nm 程度であった。

Fig.15 に溶液結晶化試料の形状像を示す。厚さの異なる結晶ラメラが積層した構造が観察された。積層方向には異方性があり、基板に対して垂直に積層した結晶 (Fig.15(a)) や平行に積層した結晶 (Fig.15(b)) が観察された。基板に対して平行に積層した結晶ラメラの端には、幅 50 nm 程度で針状に成長した結晶も複数観察された (Fig.15(c))。これは二次核の生成速度が成長速度よりも速いために起こる現象である。

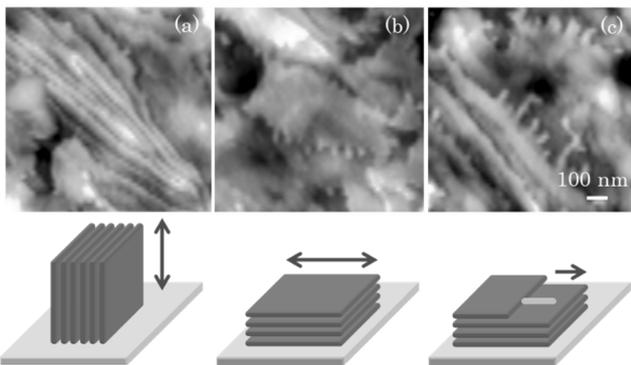


Fig.15 SPM topography of solution growth crystal of PEO<sub>272</sub>.<sup>9)</sup>

別途実施した溶液結晶化試料 (膜厚 250 nm) の斜入射広角 X 線散乱 (GIWAXS) 測定では、120 面反射が面内方向と面外方向に観察され、004 反射が基板表面から 20° と 70° に観察された。GIWAXS 測定から薄膜中での PEO 結晶 (単斜晶) の配向には、シリコン基板面に対して 120 面が垂直

方向と水平方向に配列した二通りあることが判り、SPM 形状像とよく一致した。<sup>9)</sup> SPM 高さ像のラインプロファイルから算出した最も薄い結晶ラメラの厚さはおよそ 8.2 nm であった。これは Thomson-Gibbs 式で算出した融点の最も低い結晶ラメラの厚さと良く一致した。すなわち薄膜であっても Thomson-Gibbs 式で記述できることがわかった。

PEO<sub>272</sub> の冷却結晶化試料の表面モルフォロジーを Fig.16 に示す。基板に平行に成長する樹枝状構造が観察された。結晶の幅は 400 nm~1 μm 程度、厚さは均一でおよそ 12 nm であった。溶液結晶化試料では、結晶ラメラの厚さの異なるすなわちギブスエネルギーの異なる結晶が混在し、それぞれ固有の融点をもつことで複数の融解ピークが観測された (Fig.14(a))。一方、冷却結晶化試料に含まれるラメラ結晶の厚さは均一でギブスエネルギーは等しく、融解は単一ピークとして観測された (Fig.14(b))。

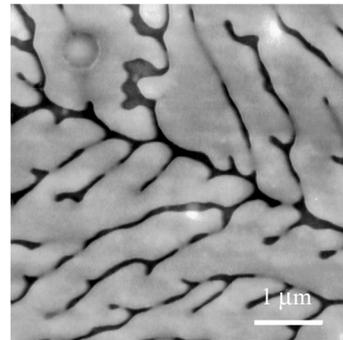


Fig.16 SPM topography of slow cooling crystal of PEO<sub>272</sub>.<sup>9)</sup>

結晶の生成は、核形成過程と成長過程で構成される。過冷却液体から微細な凝集が生成し結晶核が形成する。結晶核が臨界核サイズを超えると成長過程が開始する。ラメラ状の核の厚みを  $l_n$ 、分子鎖の数と断面積を  $\nu$  と  $a$ 、ラメラの側面と表面の自由エネルギーを  $\sigma_e$  と  $\sigma_s$  とすると、核の単位体積あたりのギブスエネルギー  $\Delta G_n$  は次式で表される。

$$\Delta G_n = 2\nu a \sigma_e + c\sqrt{\nu} l_n \sigma_s - \nu a l_n \Delta G_m \quad (2)$$

臨界核の厚みは次式で示される。

$$l_n^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta G_m} \quad (3)$$

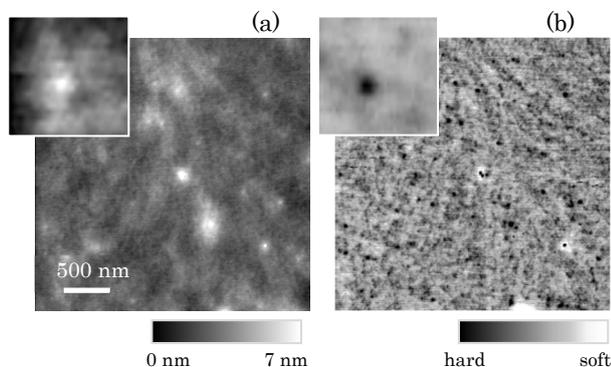
ここで  $\Delta G_m$  は単位体積あたりの融解のギブスエネルギー変化で、単位体積あたりの融解エンタルピーと結晶化の過冷却度を用いて次式で示される。

$$\Delta G_m = \frac{\Delta H_m (T_m - T_c)}{T_m} \quad (4)$$

Fig.14 に示した 11 μg の  $T_m$  と  $T_c$  ならびに Thomson-Gibbs 式の解析で用いた値から、臨界核サイズは約 3 nm であった。

試料質量が少なくなると (質量 6 μg) の冷却結晶化試料の DSC 曲線に融解ピークが観測されない (Fig.14(b))。この薄膜の SPM 形状像ならびに位相像を Fig.17 に示す。Fig.15 や Fig.16 で示したような結晶ラメラは形成されなかった。位相像 (Fig.17(b)) には 40 nm 程度の微粒子構造が観察された。位相測定は、カンチレバーを振動させるための入力信号とカンチレバーの変位信号との位相差を画像化する手法で、試料と探針間のエネルギー散逸に関係し、

試料の粘弾性や吸着性などの情報を含んでいる。<sup>5,6)</sup> ここで微粒子構造が暗く観察されたのは周囲よりも硬いあるいは吸着が小さいことを示唆しており、これは臨界核サイズよりも大きく冷却の過程で結晶核は形成するものの、基板の影響を受けて分子拡散が困難となり結晶化が妨げられた凝集体と考えられる。



**Fig.17** SPM image of crystal nucleus of PEO<sub>272</sub>. (a) Topography, (b) Phase image.

#### 4. まとめ

低分子有機化合物の微小結晶と高分子薄膜の相転移と形態に対する表面ならびに基板界面の効果を、高感度 DSC と SPM を利用して検討した。長鎖アルコールの相転移挙動は質量によって 3 グループに分けられ、結晶形態が異なった。表面は固相転移を起し難くし、一部の α 晶が固相転移しないまま低温安定相と共存する。基板界面は結晶化機構に影響し、質量が少ないと結晶化を阻害した。このような相転移挙動、基板による結晶化の阻害ならびに結晶形態は高分子の PEO でも同様に観察された。

本稿で述べた事象は、広範な分野に関連しており表面や界面が存在するあらゆるものが対象となる。離型、接着、粘着、防汚、濡れ、トライボロジーなどの諸特性とも密接に関連する。物質が小さくなるとどのように振舞うかを解明するためには、分析機器の高感度化、観察装置の高分解能化が必要不可欠である。我々、機器製造者として、これに応え基礎研究や材料開発の発展に貢献したい。

#### 謝 辞

本稿は、首都大学東京博士後期課程でまとめた博士論文をベースにしている。共同研究者の江本奏氏、柿木詩織氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, *Faraday Discuss.* **98**, 219-230 (1994).
- 2) J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, *Europhys. Lett.* **32**, 59-64 (1994).
- 3) N. Satomi, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules* **32**, 4474-4476 (1999).
- 4) K. Tanaka, Y. Tateishi, T. Nagamura, M. Doi, and H. Morita, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4571-4577 (2009).
- 5) Y. Inoue, M. Iwasa, and H. Yoshida, *Netsu Sokutei* **39**, 41-46 (2012).
- 6) J. Jang, Y. Inoue, M. Iwasa, and H. Yoshida: *J. Therm. Ana. Cal.*, **123**, 1841-1846 (2016).

- 7) 岩佐真行, 柿木詩織, 江本奏, 吉田博久, 熱測定 **41**, 93-98 (2014).
- 8) M. Iwasa, S. Kakinoki, K. Emoto, and H. Yoshida, *J. Therm. Ana. Cal.*, **23**, 1825-1831 (2016).
- 9) 岩佐真行, 江本奏, 若色龍太, 西村晋哉, 吉田博久, 熱物性 **26**, 203-208 (2012).
- 10) T. Seto, *Memoirs College of Sci., Univ. of Kyoto, Ser A* **30**, 89-107 (1962).
- 11) T. Yamamoto, K. Nozaki, and T. Hara, *J.Chem.Phys.* **92**, 631-641 (1990).
- 12) J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> edition* (Cp.5), Wiley Interscience, (2013).
- 13) 松田秀夫, 青池卓, 上原宏樹, 山延健, 甲本忠史, 高分子論文集, **58**, 326-331 (2001).



岩佐 真行  
Masayuki Iwasa  
E-mail: masayuki.iwasa.kc@hitachi-hightech.com



吉田 博久  
Hirohisa Yoshida  
E-mail: pt120459sj@jindai.jp