

芳香族ポリ尿素膜の圧電性

日本真空技術(株) 王賢珊、高橋善和、飯島正行、深田栄一

要旨

モノマー-4,4'-diamino diphenyl-methane (MDA)とモノマー-4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)を用い、蒸着重合法で成膜したMDA/MDI系の芳香族ポリ尿素膜では圧電率 e_{31} と焦電率 p_3 の関係が構成モノマー組成比に強く依存していることがわかった。モノマー組成比を最適化した薄膜は最大の圧電率 e_{31} を持つとともに最大焦電率 p_3 も有することが観測され、 p_3 は約 $18\text{mC}/\text{m}^2\text{K}$ に達した。

1. 緒言

蒸着重合芳香族ポリ尿素の圧電と焦電性は高橋らによって初めて報告された。^{1, 2)}その後、著者らは物性に最も大きい影響を持つ尿素薄膜の作製条件、構成モノマー組成を最適化し、最大 $20\text{mC}/\text{m}^2$ 以上の圧電率定数 e_{31} を得た。³⁾この膜をbalanced filmと呼ぶ。それに対して、構成モノマー組成比でMDA>MDI (MDA-rich)とMDA<MDI (MDI-rich)の膜を選べ、その赤外吸収スペクトル(IR)、示差走査熱量分析(DSC)および元素分析などを行い、MDA/MDI系の芳香族ポリ尿素膜の圧電活性が有する機構を検討する。

2. 実験

Fig. 1に示すように真空槽の中でモノマーMDAとMDIを加熱蒸発し、ポリイミドおよびガラス基板上でMDAの NH_2 基とMDIの NCO 基を重付加反応させ、尿素結合($-\text{NHC(O)NH}-$)を持つ高分子膜、すなわちMDA/MDI系の芳香族ポリ尿素薄膜が作製した。基板温度、真空槽壁温度および真空槽内圧力はそれぞれ 25°C (室温)、 30°C および $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ である。

圧電率 e_{31} および焦電率 p_3 とモノマー組成比の関係を調べるため、モノマーMDAの蒸発温度を 100°C にして、MDIの蒸発温度を $65\text{--}80^\circ\text{C}$ の間で変化させた。ただし、構成モノマー組成比でMDA-rich、balancedとMDI-rich膜の作製にはモノマーMDAの蒸発温度は同じ 100°C にし、MDIの蒸発温度をそれぞれ 65 、 71 および 80°C に固定した。

薄膜の電気特性を測定するための電極はポリイミド基板上(下部電極)、及びポリ尿素薄膜上にアルミを真空蒸着した。ポーリング処理は最大の圧電率 e_{31} の得られる条件(電界、温度および時間)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 結果

Fig. 2に示したのはポーリングした試料の歪みあたり圧電定数 e_{31} とMDI蒸発温度の関係であり、MDIの蒸発温度 70.5°C の付近でMDA/MDI系ポリ尿素膜の最大の圧電定数 e_{31} が約 $20\text{mC}/\text{m}^2$ に到達した。これはモノマー組成比の最適状態と言える。この最適状態ではMDIの蒸発温度の範囲は $71 \pm 2^\circ\text{C}$ である。モノマーMDIの蒸発温度 75°C 以上

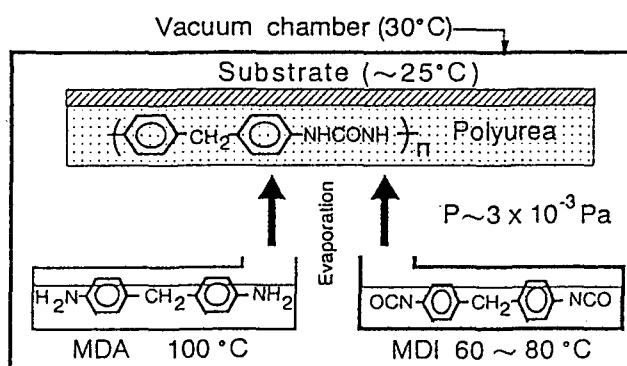


図 1. MDA/MDI系ポリ尿素薄膜の真空蒸着重合の作製装置とプロセス

の場合ではMDA/MDI系ポリ尿素膜の圧電率は安定になるが、その値は急に下がった。69℃以下の場合では e_{31} が小さくなり、試料をポーリングするときに絶縁破壊が起こりやすくなる。

焦電率 p_3 のMDI蒸発温度に対する依存性をFig. 3に示した。 e_{31} と似て、ピークを持つ関係が得られる。モノマーMDIの蒸発温度71℃で作製した膜の焦電率 p_3 は最大値になり、約 $18\text{mC}/\text{m}^2\text{K}$ に達した。

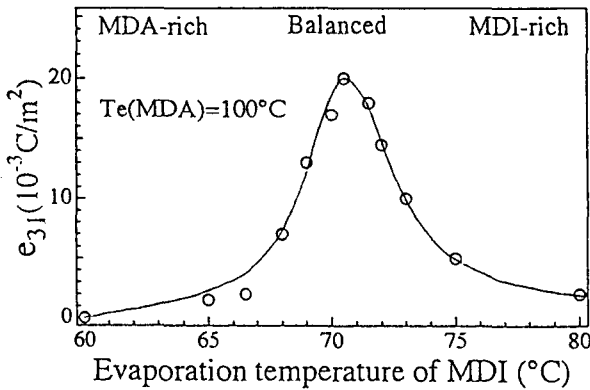


図 2. MDA蒸発温度100℃で歪みあたりの圧電率 e_{31} のMDI蒸発温度依存性

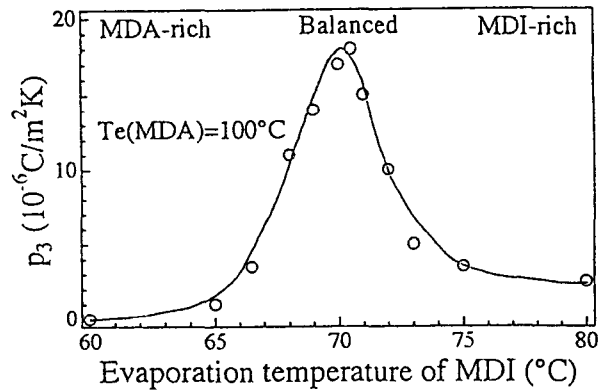


図 3. MDA蒸発温度100℃で焦電率 p_3 のMDI蒸発温度依存性

以上の結果からMDA/MDI系各モノマー組成比のポリ尿素膜の代表として、モノマーMDAを100℃に、MDIを65、71および80℃に固定した蒸発温度でMDA-rich、balancedとMDI-rich膜を作製した。

3.2 赤外吸収とDSC熱分析

Fig. 4に示すのは蒸着直後のMDA-rich、balancedおよびMDI-rich filmのIRスペクトルであり、尿素結合のNH、COおよび芳香族ポリ尿素のベンゼン環による吸収はそれぞれ3340、1650および1500 cm^{-1} に見られる。イソシアネート(NCO)末端基の吸収は2270 cm^{-1} に現れ、その強度がモノマーMDIの蒸発温度の増加に伴い大きくなる。Balanced filmではNCOの吸収もあり、蒸着直後にbalanced filmがオリゴマー状態となり、かなり多い未反応末端基NCO、 NH_2 を持っていると考えられる。MDA-richとMDI-rich filmもオリゴマー状態である。

オリゴマー(as-deposited)状態のポリ尿素膜は熱的に不安定と考えられるのでDSC熱分析を行った。Fig. 5に示すようにbalanced filmは一回目昇温過程で約110℃に発熱ピークが現われている。ただし、2回目の昇温過程では見えない。これに対して、MDA-richと

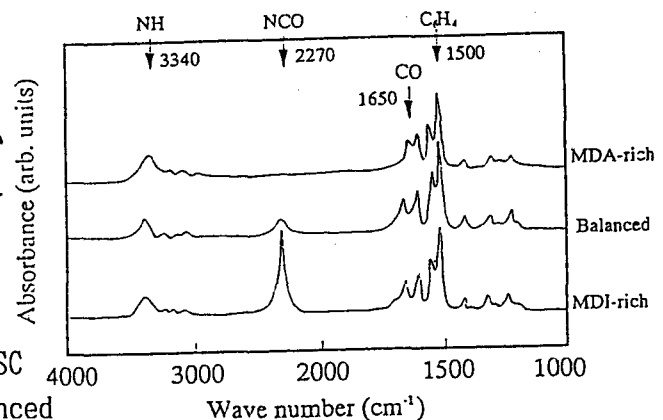


図 4. As-depositedポリ尿素薄膜のIRスペクトル

MDI-rich膜では一回、二回とも発熱ピークが現れない。

Balanced filmの110°C付近の発熱ピークはオリゴマー分子が110°C付近で更に重合し、新たな尿素結合を生じると考えることができる。このことから、温度の上昇と同時にポーリグ電界を膜にかけると、オリゴマー分子内の尿素結合と新たに生じた尿素結合双極子が配向すると考えられる。一方、オリゴマー分子の両末端基がMDA-rich filmではFig. 11に示すようにNCOのIR吸収がないためNH₂で、MDI-rich filmは強いNCO吸収があったためNCOであると考えられる。Fig. 5で発熱ピークが認められないことは同じ末端基同士の間には尿素結合を生じる重合反応が起こらないためと考えられる。

以上のことから、as-deposited MDA/MDI系の芳香族ポリ尿素の分子構造はFig. 6に示したものと推定できる。

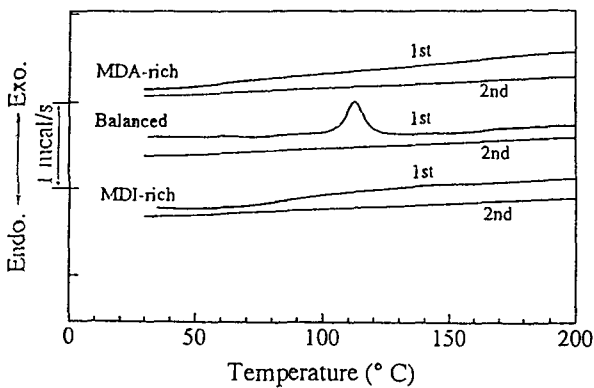


図 5. ポリ尿素薄膜のDSC熱分析結果

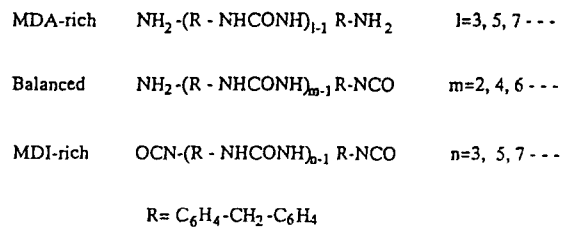


図 6. As-depositedポリ尿素薄膜の分子モデル

3.3 元素分析

Table 1に示したのはMDA-rich、balancedおよびMDI-rich filmのモノマー組成比を元素分析で定量分析した結果である。膜の中に含まれる酸素の重量比(%)がわかれば、モノマー組成比(MDI:MDAのモル比)は次の計算式で得られる。

$$\begin{aligned} \text{MDI:MDA} &= [\text{weight}(\text{MDI})/250] / [\text{weight}(\text{MDA})/198] \\ &= 198 / [32 / (\%) - 250] \quad (1) \end{aligned}$$

ここではモノマーMDA、MDIおよび酸素の分子量をそれぞれ198、250、32とした。計算結果はMDA-rich filmのMDI:MDAが0.67、MDI-rich filmのMDI:MDAが1.68となり、balanced filmのMDI:MDAが0.87となった。

Table 1 モノマー組成比の元素定量分析結果

As-deposited samples	Weight percent				Molar ratio MDI/MDA
	O	N	H	C	
MDA-rich (l=5)	5.8 (5.8)	13.0 (12.8)	6.1 (5.7)	75.6 (75.7)	0.67 (0.66)
Balanced (m=4 or 6)	6.7 (7.1)	12.9 (12.5)	5.7 (5.4)	75.6 (75.0)	0.87 (1.0)
MDI-rich (n=5)	8.7 (8.3)	12.3 (12.2)	5.5 (5.1)	73.8 (74.3)	1.68 (1.5)

一方、Fig. 6に示した分子モデルのようにMDA-rich filmでは l を3とすると、0%は4.9、MDI:MDAは0.5、 l を5とすれば、0%は5.8、MDI:MDAは0.67となり、 l を7とすると、0%は6.2、MDI:MDAは0.75となる。

MDI-rich filmでは n を3とすると、0%は9.2、MDI:MDAは2、 n を5とすれば、0%は8.3、MDI:MDAは1.5となり、 n を7とすると、0%は8.0、MDI:MDAは1.33となる。

Balanced filmでは m に関係がなく、常に0%は7.1、MDI:MDAは1となる。

分子モデルで計算した0%理論値を実測値と比較すると、各分子の大きさは $l=5$ 、 $m=4$ または6および $n=5$ と推定できる(m の大きさは直接に決まらないが l 、 n 程度に仮定した)。ただし、0%の実測値はMDA-rich filmでは balanced成分が含まれると理論値より大きくなり、逆にMDI-rich方では理論値より小さくなる。この影響を入れれば l 、 n は3、 m は2とすることも可能である。

3.4 ポーリングにより生じる圧電率 e_{31}

As-deposited状態の分子は上の結果から重合度が低く、分子鎖が短い。従って、熱ポーリング中には温度の上昇によって、分子の運動が活発になり、末端基の NH_2 と NCO 間の重合反応が起こる(balanced filmのモノマー組成比MDI:MDAが約1:1であるため分子の末端基比、 NH_2 : NCO はほぼ1:1になっている)。この時、DSC熱分析の結果で示されたように約110°Cでbalanced filmの一回目の昇温過程で発熱ピークが観測された。同時にポーリング電場も膜に印加されているためオリゴマー分子内の尿素結合と重合反応により生じる尿素結合の双極子が配向する。つまり、オリゴマー膜は、ポーリングによって、尿素結合の配向から大きな残留分極が生じるため20mC/m²の圧電率 e_{31} と18mC/m²Kの焦電率 p_3 を有するポリ尿素配向膜になったと考えられる。

3.5 Unbalanced filmの小さな圧電率 e_{31}

MDA-richとMDI-rich filmでは圧電率 e_{31} がそれぞれ3.5と2.5mC/m²であり、balanced filmと比べて小さい。その理由はまだはっきりわかっていない。オリゴマー分子の両末端基は同じ NH_2 あるいは NCO であり、末端基同士の重合反応による新たな尿素結合双極子は生成しないと考えられる。しかし、双極子の数が分子モデルの l 、 m と n の値から、balanced filmの二分の一を越える程度と推定できる。これらの双極子が配向できるおよび、圧電率 e_{31} が配向した尿素結合双極子の数で決まるとすれば、少なくとも balanced filmの半分(10mC/m²)以上あるはずである。これは実験結果と矛盾する。

我々はMDA-richとMDI-rich filmではポーリングによって、膜中に含まれている少量のbalanced成分から生じる尿素結合双極子だけが配向するため、結果として、圧電、焦電性が小さいのではないかと考えている。

References

- 1) Y. Takahashi, M. Iijima, and E. Fukada: J. J. Appl. Phys. 28, L 2245 (1989).
- 2) Y. Takahashi, S. Ukishima, M. Iijima, and E. Fukada: J. Appl. Phys. 70, 6983 (1991).
- 3) X. S. Wang, M. Iijima, Y. Takahashi and E. Fukada: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2768 (1993).