

蒸着重合法によって合成したポリ尿素9とポリ尿素79の圧電性

日本真空技術(株) 服部武, 飯島正行, 高橋善和, 深田栄一
 東工大 柿本雅明, 今井淑夫
 昭和シェル石油(株) 鈴木義一

1) 緒言

蒸着重合法によって合成した芳香族ポリ尿素膜は電界下で熱処理することによって焦電性^{1), 3)} ($P_3=18 \mu C/m^2K$) や圧電性^{2), 3)} ($e_{31}=22mC/m^2$) を発現する。我々は、新たに、脂肪族ポリ尿素膜を合成した。脂肪族ポリ尿素膜の成膜速度, 構造および圧電物性は蒸着重合時の基板温度に強く依存する。

2) 実験

1,9-ジアミノノナンと1,9-ジイソシアナートノナンをモノマーとして用いポリ尿素9 (PU9) を, また, 1,7-ジアミノヘプタンと1,9-ジイソシアナートノナンをモノマーとして用いポリ尿素79 (PU79) を蒸着重合法によって合成した。PU9とPU79の反応式をFig. 1に示す。種々の基板温度でスライドガラス基板上に形成した厚さ約 $7 \mu m$ のPU9およびPU79膜のX線回折測定を行った。また, Al上に形成した厚さ約 $1 \mu m$ の膜のIR吸収測定を行った。スライドガラス基板上に支持膜用PU(9または79)膜($7 \mu m$), Al電極($0.2 \mu m$), 圧電特性評価用PU(9または79)膜($0.3 \mu m$), Al電極($0.2 \mu m$)の順に形成した。所定の電界, 温度でのポーリング処理後, 誘電率(ϵ_3)および圧電率(e_{31})を測定した。弾性率(c_1)測定にはスライドガラス基板上に形成後, 剝離した厚さ約 $10 \mu m$ の単離膜を用いた。 ϵ_3 , e_{31} および c_1 の測定はレオログラフソリッド(東洋精機(株)製)を用い, 10Hzで行った。

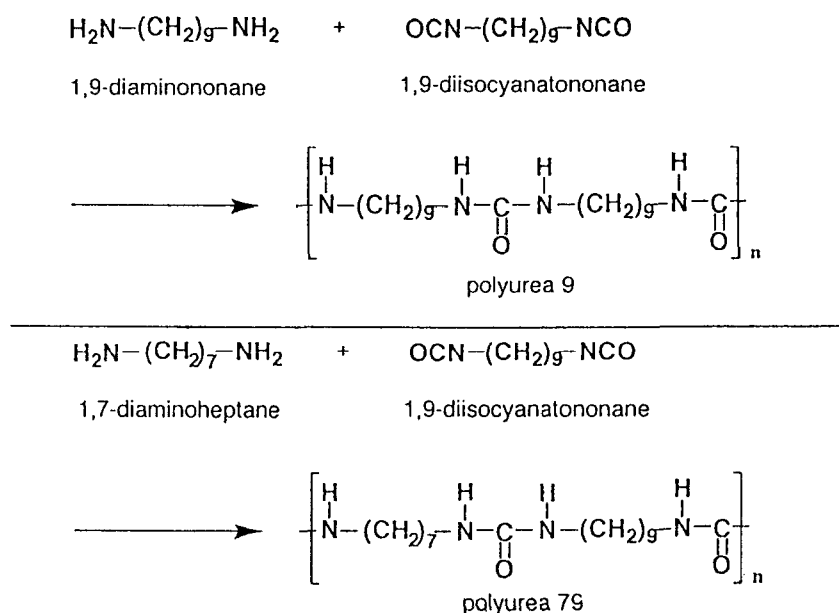


Fig. 1 Reaction scheme of PU 79.

3) 結果および考察

Fig. 2に1,7-ジアミノヘプタンを10-20°C, 1,9-ジイソシアナートノナンを50°Cで蒸発させたときのPU79と, 1,9-ジアミノノナンを25°C, 1,9-ジイソシアナートノナンを50°Cで蒸発させたときのPU9の成膜速度の基板温度依存性を示す. 蒸発中圧力は $0.1-0.2 \times 10^{-3}$ Paである. PU79とPU9の両方において基板温度(T_s)が0°C以上では, モノマーの基板上での滞留時間が短すぎて膜が形成されない.

Fig. 3に種々の基板温度(T_s)で合成したPU9の反射法で測定したX線回折パターンを示す. ナイロン11で報告されている面間隔との比較から, T_s が-60°C以上で形成される膜(以後タイプIと呼ぶ)においては水素結合シートが膜面に平行に積層していると類推される. $T_s \leq -70^\circ\text{C}$ においては擬六方晶と類推されるタイプIIが形成された. Fig. 4にPU9のCO伸縮振動の赤外線吸収ピークの波数の基板温度(T_s)依存性を示す. 基板温度(T_s)が高くなるに伴って吸収ピークが低波数側にシフトすることから, 水素結合が発達することが分かる.

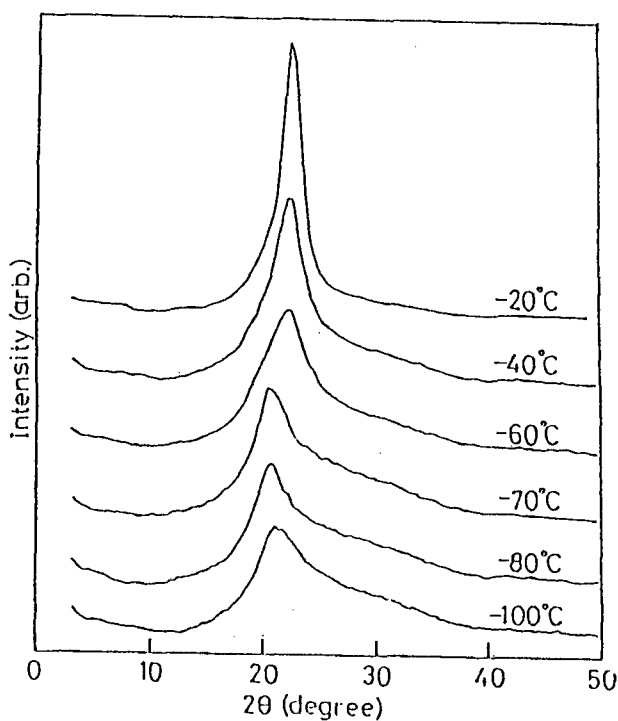


Fig. 3 X ray diffraction patterns of the PU 9 films prepared at the T_s of -20, -40, -60, -70, -80 and -100°C.

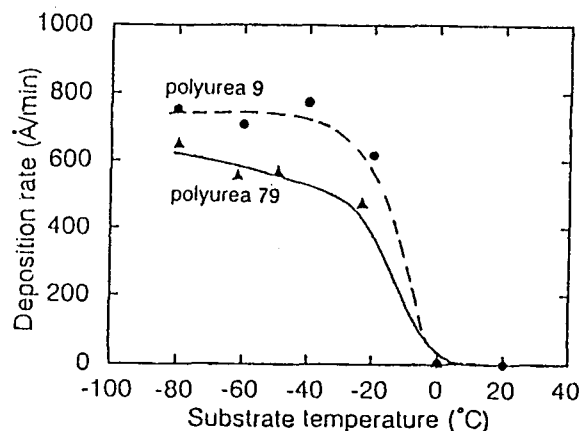


Fig. 2 Substrate temperature dependence of the deposition rate of PU 9 and PU 79.

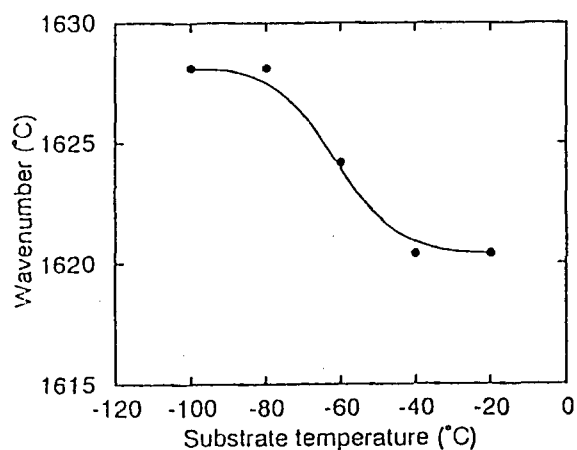


Fig. 4 Substrate temperature (T_s) dependence of the wavenumber of the infrared absorption peak for carbonyl group (CO).

Fig. 5に種々の基板温度 (T_s) で合成したポリ尿素9の圧電 e_{31} 定数のポーリング電界(E_p)依存性を示す. $T_s=-80^\circ\text{C}$ で合成したタイプIIの膜が分極しやすいのは結晶性が低く, 隣合う分子間の水素結合が弱いからである. 基板温度 -60°C 以上で合成したタイプIの膜の圧電 e_{31} 定数はポーリング電界が大きくなるに伴って増加する. $E_p \geq 400\text{MV/m}$ で絶縁破壊してしまうので, $T_s=-60^\circ\text{C}$, $E_p=350\text{MV/m}$ で e_{31} は最大 (5mC/m^2) である.

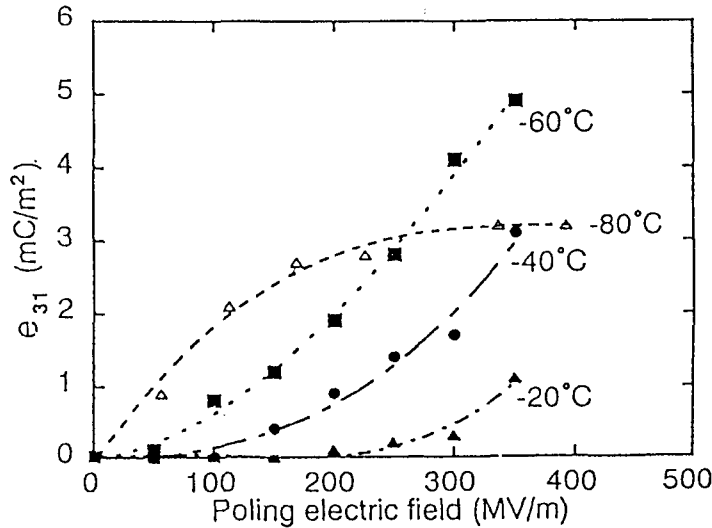


Fig. 5 Poling electric field (E_p) dependence of the piezoelectric constant e_{31} of the PU 9 films prepared at the T_s of $-20, -40, -60$ and -80°C .

Fig. 6に $T_s=-20^\circ\text{C}$ で合成したPU79とPU9の弾性率 ($c_1=c'_1+ic''_1$) の温度分散を示す. 三つの温度域 (γ, β, α) で緩和現象が観測される. α 緩和はPU79においてPU9よりも約 30°C 低い 110°C で起こる. Fig. 7に $T_s=-20^\circ\text{C}$ で合成し, $E_p=150\text{MV/m}$, $T_p=120^\circ\text{C}$, $t_p=10\text{min}$ でポーリング処理したPU9とPU79の誘電率 ($\epsilon_3=\epsilon'_3-i\epsilon''_3$) の温度分散を示す. 50°C 付近で損失誘電率 (ϵ''_3) が急増することからイオン電導が増加することが分かる.

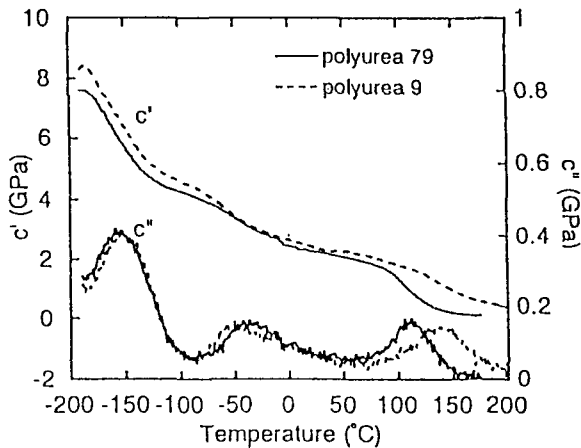


Fig. 6 Temperature dependence of elastic constant c_1 of the PU 79 and PU 9 films prepared at the T_s of -20°C .

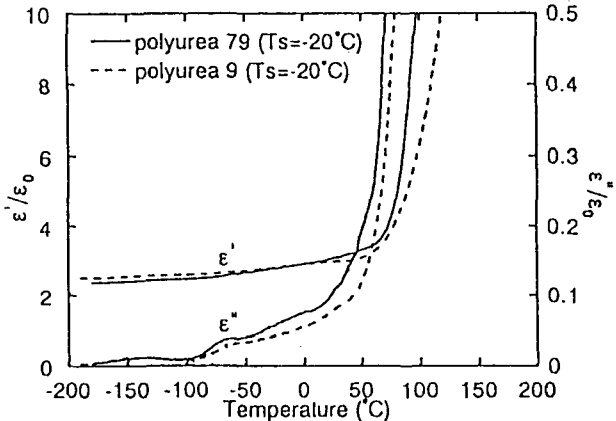


Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant ϵ_3 of the PU 9 and the PU 79 films prepared at the T_s of -20 and poled at $E_p=150\text{MV/m}$, $T_p=120^\circ\text{C}$ and $t_p=10\text{min}$.

弾性率と誘電率の温度分散において、 γ 緩和は脂肪族炭素鎖の熱運動、 β 緩和は隣合う分子鎖との水素結合が緩んでいる尿素結合部と炭素鎖の熱運動、 α 緩和は隣合う分子鎖との水素結合が切れている尿素結合部と炭素鎖を含む分子鎖全体の熱運動によると推定している。 $T_s \geq -60^\circ\text{C}$ でタイプ I が形成され $T_s \leq -70^\circ\text{C}$ でタイプ II が形成されるのは β 緩和の熱運動が起きているかいないかによる。蒸着重合した分子鎖の熱運動が自由な基板温度で水素結合シートは形成される。

Fig. 8に $T_s = -20^\circ\text{C}$ で合成し、 $E_p = 150\text{MV/m}$ 、 $T_p = 120, 150^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 10\text{min}$ でポーリングした PU 79 の圧電 e_{31} 定数の温度分散を示す。圧電 e_{31} 定数は T_p に依らず約 50°C から減少する。Fig. 9に $T_s = -20^\circ\text{C}$ で合成し、 $E_p = 150\text{MV/m}$ 、 $T_p = 90, 120, 150^\circ\text{C}$ 、 $t_p = 10\text{min}$ でポーリングした PU 9 の圧電 e_{31} 定数の温度分散を示す。圧電 e_{31} 定数はポーリング温度が高くなるに伴ってより高温まで安定となる。 $T_p = 150^\circ\text{C}$ で、圧電 e_{31} 定数が約 50°C から約 130°C にかけて増加するのは、 α 緩和によってポアソン比が増加するためである。PU 9 の圧電 e_{31} 定数が 130°C 以上で減少することは、 α 緩和によるイオン電導によって圧電分極が打ち消されること、弾性率が低下すること、脱分極すること等による。PU 9 において、より高温でポーリングした膜の圧電 e_{31} 定数がより高温まで安定となるのは、電界方向に配向した双極子間により安定な水素結合が形成されるためと考えられる。一方、PU 79 においてポーリング温度に依らず 50°C 付近から圧電 e_{31} 定数が減少するのは、電界方向に配向した双極子間に水素結合が形成されないために脱分極するためと考えられる。

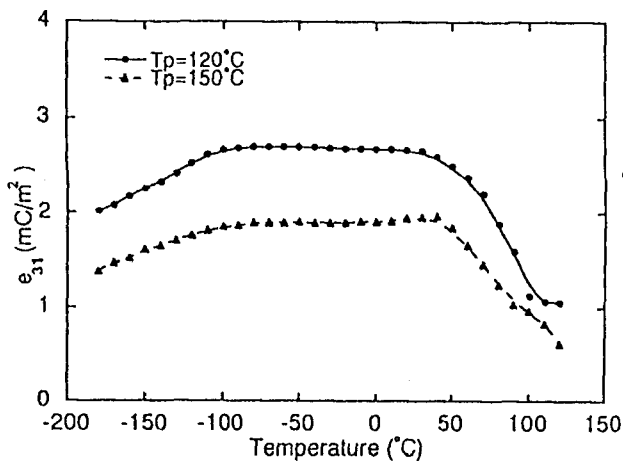


Fig. 8 Temperature dependence of the piezoelectric constant e_{31} of the PU 79 films prepared at the T_s of -20°C and poled at $E_p = 150\text{ MV/m}$, $T_p = 120$ and 150°C and $t_p = 10\text{ min}$.

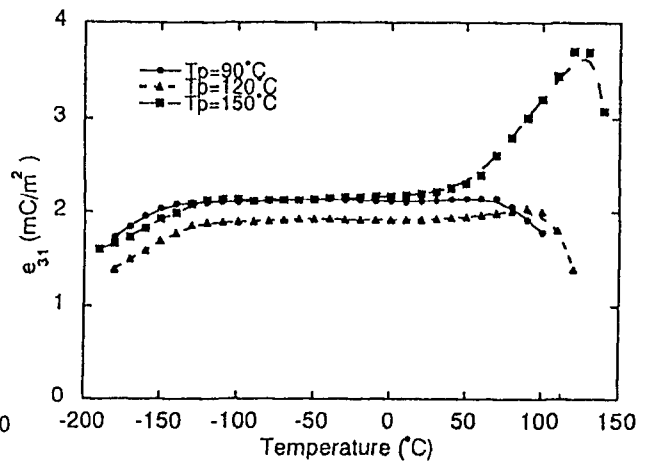


Fig. 9 Temperature dependence of the piezoelectric constant e_{31} of the PU 9 films prepared at the T_s of -20°C and poled at $E_p = 150\text{ MV/m}$, $T_p = 90, 120$ and 150°C and $t_p = 10\text{ min}$.

- 1) Y. Takahshi, M. Iijima and E. Fukada: Jpn. Appl. Phys. 28 (1989) L2245.
- 2) Y. Takahshi, S. Ukishima, M. Iijima and E. Fukada: J. Appl. Phys. 70 (1991) 69 83.
- 3) Wang, X. S., M. Iijima, Y. Takahashi and E. Fukada: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2768.