「高分子合成がらみの新素材」特集

圧電・焦電性機能材料 (蒸着重合ポリ尿素薄膜)

高橋 善和

1. はじめに

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) フィルムに圧電性 (物質に歪や応力を加えたときに電気分極を生じる性質, または逆に物質に電界を印加したときに歪や応力を生じる性質) の発現することが1969年小林理研の河合平司博士によってはじめて発見されて以来¹⁾, 合成高分子の圧電性・焦電性 (温度の変化により分極が変化する性質) に関する研究が内外で盛んに行われている。表1に

表1 合成高分子の圧電性・焦電性研究の主要な進展

1969年	ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の圧電性 ¹⁾
1971年	PVDFの焦電性 ²⁻⁴⁾
1979年	フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体の強誘電性 ⁵⁾
1980年	ビニリデンシアナイド・ビニルアセテート共重合体の圧電性 ⁶⁾
1989年	芳香族ポリ尿素膜の焦電性 ⁷⁾
1990年	芳香族ポリ尿素膜の圧電性 ^{8,9)}

圧電性・焦電性高分子研究の主要な進展を示した。

この小文では, 筆者らが開発した蒸着重合法¹⁰⁾によって合成される芳香族ポリ尿素膜の圧電性・焦電性について紹介する。

2. 圧電・焦電性ポリ尿素膜の作製方法

芳香族ポリ尿素は尿素結合同士で分子間水素結合を形成する。このため高結晶性で有機溶媒に不溶であることから薄膜形成が困難であった¹¹⁾。また, 融点近傍 (約300℃) で解重合 (重合の逆反応) することから熱安定

性に劣り高分子材料の研究者からはあまり注目されず, 過去において研究例の少ない材料の一つであった。一方蒸着重合法は, 基板上でのモノマー官能基同士の重合反応を利用するため, 芳香族ポリ尿素のような溶媒に不溶な高分子材料を薄膜化できる。

芳香族ポリ尿素の合成原料モノマーとして芳香族ジアミンと芳香族ジイソシアナートとを真空中でそれぞれ加熱して蒸発させると基板上で重付加反応により重合膜が生成する。図1に蒸着重合装置の模式図を, 表2に反応式およびモノマーの種類を示した。

こうして得られる薄膜は溶液内での重合と異なり, 未反応末端基を多く含んだオリゴマーの薄膜となっている。この膜を加熱すると未反応末端基同士が反応してポリマー膜となる。加熱の過程で膜面に垂直な方向に直流の高電界を印加すると新しく生成する尿素結合の双極子

図1 蒸着重合装置模式図。

Piezoelectricity and Pyroelectricity of Thin Films of Polyurea Prepared by Vapor Deposition Polymerization

筆者紹介 YOSHIKAZU TAKAHASHI

Institute for Super Materials, ULVAC JAPAN, Ltd.

日本真空技術株式会社筑波超材料研究所, 第3研究室 室長

筆者は, 有機薄膜が専門で, 真空中でポリイミドなどの高分子膜を合成する蒸着重合法を開発され, 更に圧電・焦電性ポリ尿素薄膜を開発された。趣味は囲碁。

本稿では, 新しい有機薄膜作製法によって創製される機能材料の現状と今後の展開について, 蒸着重合ポリ尿素膜の圧電・焦電性を中心に紹介していただいた。

表2 ジアミン [$H_2N-A_1-NH_2$] とジイソシアナート [$OCN-A_2-NCO$] の重付加反応式

ODA: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

MeMDA: 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン

MDA: 4,4'-ジアミノジフェニルメタン

MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート

MeDI: 3,3'-ジアミノジフェニル-4,4'-ジイソシアナート

図2 ポーリング温度と(A)結晶化度, (B)圧電率 e_{31} , (C) 焦電率の関係。ポーリング電界強度: 100 MV/m.

が電界方向に配向し、生成したポリ尿素膜に圧電性や焦電性の機能が発現する¹²⁾。

3. 各種ポリ尿素膜の圧電性・焦電性

ポリ尿素を構成する各種ジアミンとジイソシアナートの組合わせは数10万種に及ぶ。ここでは筆者らが研究中の数種類のポリ尿素膜について述べる。

表2のモノマーの組合せの中でMDAとMDIから合成されたポリ尿素膜は、1989年にはじめて焦電性が確認された材料である。この材料についての詳細な研究は現在も精力的に続けられている¹³⁾。図2は、ポリ尿素(MDA+MDI)膜の結晶化度、圧電率、焦電率のポーリング温度依存性を示している。測定は、蒸着重合直後の膜に各測定点の温度で100MV/mの電界強度でポーリング(電界をかけて双極子を配向させる操作)した後、X線回折装置、動的粘弾性測定装置、電流計を使用して行った。圧電率・焦電率の測定法に関しては、参考文献14)、15)、に詳細に述べられているので説明は省略する。図2より、130°C付近から結晶化が起り、結晶化度が高くなるにつれて圧電率・焦電率も大きくなるのがわかる。160~170°C付近からは、圧電率・焦電率ともに一定値となっている。これは、この温度域で膜内部の未反応末端基の反応が終了したことによると考えられている¹⁶⁾。

図3~6は各種ポリ尿素膜の焦電率と温度の関係を示している。各種モノマーの組み合わせにより室温付近での焦電率は $1 \sim 2.5 \times 10^{-5} C/m^2K$ の値を示している。また、温度の上昇とともに焦電率が大きくなるのがわか

図3 ジアミノジフェニルエーテル (ODA) とジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) から合成したポリ尿素膜の焦電率の温度依存性。膜厚: 600nm, ポーリング温度: 180°C, ポーリング電界強度: 167MV/m.

図4 ジアミノジフェニルメタン (MDA) とジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) から合成したポリ尿素膜の焦電率の温度依存性。膜厚：250nm，ポーリング温度：230℃，ポーリング電界強度：200MV/m。

図6 ジアミノジフェニルエーテル (ODA) とジメチルジフェニルジイソシアナート (MeDI) から合成したポリ尿素膜の焦電率の温度依存性。膜厚：400nm，ポーリング温度：180℃，ポーリング電界強度：250MV/m。

図5 ジアミノジメチルジフェニルメタン (MeMDA) とジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) から合成したポリ尿素膜の焦電率の温度依存性。膜厚：500nm，ポーリング温度：180℃，ポーリング電界強度：200MV/m。

図7 各種ポリ尿素膜の圧電率 e_{31} と温度の関係。

- ▲：(MDA + MDI)
- ：(ODA + MDI)
- ：(MeMDA + MDI)

る。各図中の実線部分は、加熱・冷却の繰り返しでも安定した焦電率の値を示す温度領域であり、点線部分は、解重合または分子構造の変化により脱分極を起こす領域である。

(MDA + MDI) および (ODA + MDI) の組み合わせのポリ尿素膜が比較的焦電率が高く、温度安定性にも優れているが、これは分子の主鎖が直線的であり双極子が一方へ並び易いことによると考えられている。

(ODA + MeDI) のように主鎖骨格にビフェニル構造が

あると主鎖の直線性が乱れ、120℃付近で脱分極を生じる。(MeMDA + MDI) の場合は主鎖が直線的であり焦電率も大きい耐熱性が低い。この原因は、まだ明確になっていない。

図7は、各種ポリ尿素膜の圧電率 e_{31} と温度の関係を示している。(ODA + MDI) と (MDA + MDI) のポリ尿素膜は、各温度域で安定した圧電率 (0.022～0.019C/m²) を示している。(MeMDA + MDI) の膜では120℃以上の温度では脱分極により圧電性を示さない。これは焦電率の測定結果と一致している。

4. 今後の展開

以上述べたように、蒸着重合法で作製されるポリ尿素膜はポーリング操作によって圧電性・焦電性を発現し、また主鎖骨格構造の違いにより圧電率、焦電率、耐熱性が異なることを示した。今後、分子設計の手法を取り入れた材料研究により、圧電率、焦電率ともに大きな値を示す高分子膜が合成されることが期待される。

また、蒸着重合法を用いると任意の面積に任意の厚さ(数100nm～数10 μ m)で膜の作製が可能であることから、半導体製造技術と組み合わせて種々のセンサーが作製可能となった。図8は、ポリ尿素膜の圧電性を利用した

図8 圧電マイクロフォンの構造と感度特性。

起小型マイクロフォンへの応用例である¹⁷⁾。さらにポリ尿素膜には第2高調波発生 (SHG) 機能も確認されており、精密な膜厚制御を要求される光導波路への応用も検討されている¹³⁾。このように蒸着重合技術の特徴と微細加工技術とを組み合わせた応用分野への新たな展開も今後期待できる。

文 献

- 1) H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8 (1969) 975.
- 2) E. Yamaka, T. Hayashi, M. Matsumoto, N. Murayama and H. Hashizume, *Preprints 32nd Meeting Jpn. Soc. Appl. Phys.*, (1971) 292.
- 3) K. Nakamura and Y. Wada, *J. Polym. Sci. A-2*, 9 (1971) 161.
- 4) J. G. Bergman, J. H. McFee and G. R. Crane, *Appl. Phys. Lett.*, 18 (1971) 203.
- 5) *Preprints 26th Spring Meeting Jpn. Soc. Appl. Phys.*, (1979) 325-326.
- 6) S. Miyata, M. Yoshioka, S. Tasaka and M. Ko, *Polym. J.*, 12 (1980) 857.
- 7) Y. Takahashi, M. Iijima and E. Fukada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) L2245.
- 8) 浮島禎之, 戸張隆雄, 飯島正行, 高橋善和, 深田栄一, 高分子学会予稿集, 39 (1990) 2959.
- 9) Y. Takahashi, S. Ukishima, M. Iijima and E. Fukada, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 6983.
- 10) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫, 真空, 28 (1985) 440.
- 11) Y. Oishi, M. Kakimoto and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A*, 25 (1987) 2185.
- 12) 高橋善和, 飯島正行, 深田栄一, 化学と工業, 43 (1990) 1495.
- 13) K. Kajikawa, H. Nagamori, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Ukishima, Y. Takahashi, M. Iijima and E. Fukada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) L1737.
- 14) 伊達宗宏, 静電気学会誌, 9 (1985) 124.
- 15) 伊達宗宏, 静電気学会誌, 9 (1985) 289.
- 16) S. Ukishima, K. Onoe, M. Iijima, Y. Takahashi and E. Fukada, *Proc. Int. Symp. Electrets, Berlin*, 1991, p275 (1991).
- 17) R. Schellin, G. Hess, W. Kuehnelt, G. M. Sessler and E. Fukada, *Proc. Int. Symp. Electrets, Berlin*, 1991, p929 (1991).