18p-PB12-13

蒸着重合法による芳香族ポリ尿素架橋薄膜の作製

Cross-linked polyurea thin films prepared by vapor deposition polymerization

静大院工　浅井 康太，○蓬莱 健一，池部 雅俊，小林 拓磨，久保野 敦史

Dept. Electron & Mat. Sci. , Shizuoka Univ.　K. Asai, ○K. Horai, M. Ikebe, T. Kobayashi and A. Kubono

E-mail: takubon@ipc.shizuoka.ac.jp

[緒言] 蒸着重合法は真空蒸着法を応用した溶媒フリーの乾式成膜法であり、不純物を混入させずに成膜でき、不溶不融の高分子も薄膜化できるという特長を持つ[1]。その中でもポリ尿素はジイソシアナートとジアミンの重付加により合成される不溶不融性高分子であり、尿素結合の持つ双極子モーメントを分極処理により一様に配向させることにより、圧電性・焦電性を発現することが報告されている。従来の芳香族ポリ尿素は硬質であるが、脆く、クラックが生じやすい上に、紫外線により変色･劣化が生じるため、実用化は困難である。一方、脂肪族ポリ尿素では柔軟性に富み、変色･劣化がないものの、耐溶剤性、耐熱性、硬度に劣るという欠点を持つ。そこで、芳香族ポリ尿素に対し、三官能性脂肪族モノマーの導入により架橋構造を持たせることで、芳香族ポリ尿素の特徴である耐溶剤性、耐熱性をさらに高めるとともに、耐候性、柔軟性を付与できると期待される。本研究では、脂肪族三官能モノマーを第三成分として導入した芳香族-芳香族ポリ尿素薄膜の諸特性について検討した。

[実験] 芳香族ジイソシアナートモノマーとして 4,4’-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、芳香族ジアミンモノマーとして 4,4’- メチレンジアニリン(MDA)、脂肪族トリアミンモノマーとしてトリス(2-アミノエチル)アミン(TAEA)、基板としてシリコンウェハー、マグネシウムを用いて、Fig. 1 に示すポリ尿素薄膜を作製した。基板温度を 25℃、MDI を 47℃、MDA を 80℃、TAEA を 30℃、真空度を 2.0 ×10^{-3} Pa とした。膜厚は 300 nm となるように水晶振動子式マイクロバランス(QCM)によるリアルタイム測定を行い、得られた膜の IR スペクトルを測定した。また、対照サンプルとして MDI-MDA ポリ尿素薄膜を作製し、化学構造、防食性、耐酸性、耐溶剤性について比較評価を行った。

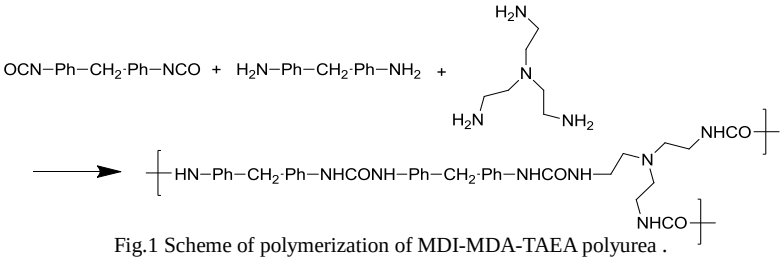

Fig.1 Scheme of polymerization of MDI-MDA-TAEA polyurea .

[結果・考察] 蒸着後の MDI-MDA-TAEA 薄膜および溶液重合試料の IR スペクトルから、尿素結合由来の NH 伸縮(3340 cm^{-1})、C=O 伸縮(1650 cm^{-1})、NH 変角(1550 cm^{-1})のピークが観測され、ポリ尿素薄膜の形成が認められた。次に、熱処理後の薄膜を DMF に 24 時間浸漬した時の IR スペクトルの変化において、MDI-MDA では浸漬後の IR スペクトルが減少しており、目視による観察でも Si 基板が露出していたことから DMF に溶解したことが考えられる。一方、MDI-MDA-TAEA では 24 時間浸漬後でも IR スペクトルに変化はなく、目視による観察でもポリ尿素薄膜の外観に変化がなかった。このことから TAEA を導入することで耐溶剤性が向上することが明らかになった。また、食塩浸漬による耐食性の実験結果から、脂肪鎖による架橋構造形成のため、クラックが抑制され薄膜の柔軟性が向上することが示唆された。

[1] Y. Takahashi, M. Iijima and K. Inagawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 2253 (1987).

© 2014 年　応用物理学会