

液中 AFM を用いたポリ尿素薄膜のネットワーク構造化のその場観察

In situ AFM Observation of Network Construction of Polyurea Films in Ionic Liquid

○大澤 祐哉, 丸山 伸伍, 松本 祐司 (東北大院工)

○Yuya Osawa, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto (Tohoku Univ.)

E-mail: osawa@atomol.che.tohoku.ac.jp

【緒言】ポリ尿素はジイソシアネートとジアミンの付加重合によって合成され、分子鎖中のウレア結合に双極子モーメントが形成されるため圧電性高分子材料として知られている。ポリ尿素薄膜を作製する手法の一つである蒸着重合法は、重合反応と製膜を同時に進行させることができるという利点がある。蒸着重合法によって作製されたポリ尿素薄膜の表面は非常に平坦であることが報告されているが、我々は最近、イオン液体を介して蒸着重合させることで、表面にネットワーク構造を有するポリ尿素薄膜が得られることを見いだした[1]。しかし、その構造が発現される要因や詳細なメカニズムに関しては未だ解明できていない。そこで、本発表では、イオン液体中、昇温時のポリ尿素薄膜表面でネットワーク構造が形成される過程を、液中 AFM を用いてその場観察した結果について報告する。

【実験】赤外レーザー共蒸着法を用いて、2,7-ジアミノフルオレン (DAF) と 4,4'-メチレンビス(2-クロロフェニルイソシアネート) (MBCI) を Si 基板上に 1:1 の比率で堆積した (基板温度: 室温, 成膜速度: 20 nm/min, 設計膜厚: 360 nm)。蒸着重合によって形成するポリ尿素は、未処理の状態では重合度が 2~3 のオリゴマーであり[2]、通常は蒸着後にアニールすることで重合反応を完全に進行させる。今回は、未処理のポリ尿素薄膜上にイオン液体 ([Oimim][TFSA]) を滴下し、室温から 100 °C まで昇温すると同時に液中 AFM (NanoWizard3 ultra, JPK Instruments AG) を用いて表面構造をイオン液体中でその場観察した。

【結果と考察】Fig. 1 に各基板温度におけるポリ尿素薄膜表面の自乗平均面粗さ (RMS) を、Fig. 2 に代表的な基板温度における形状像を示す。通常は重合反応が進行しないとされる 50 °C 付近から RMS 値が増大し、すでにポリ尿素薄膜表面の再構築が始まっている。その後も温度が上昇するにつれてネットワーク構造の形成が進行していく様子が観察された。一方、蒸着後にアニールしたサンプルについても同様の処理を行った場合は、表面の再構築は起こらないことが分かっている。以上の結果から、ポリ尿素のネットワーク構造の形成は、オリゴマー状態のポリ尿素がイオン液体存在下で溶解析出を介して進行することが明らかとなった。

【謝辞】液中 AFM 観察は、JPK Instruments AG のご協力により実施された。

【参考文献】

- [1] 大澤 他, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A11-8 (2014).
- [2] X. S. Wang *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2768 (1993).

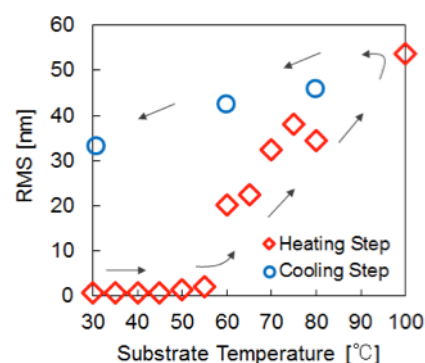


Fig. 1 Temperature dependence of the RMS value of the polyurea film surface in IL.

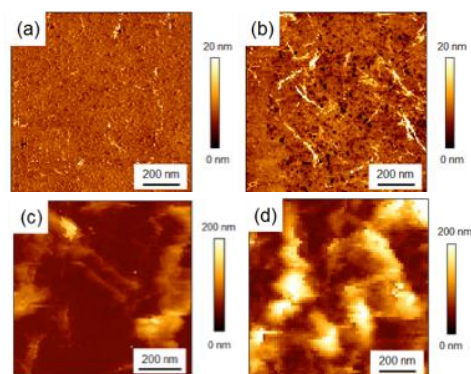


Fig. 2 Topographic change with temperature (a) 30 °C, (b) 55 °C, (c) 60 °C and (d) 80 °C.