

フッ化ビニリデン(54)/三フッ化エチレン(46)共重合体薄膜における 強誘電特性の熱処理温度依存性

Annealing temperature dependence of ferroelectric properties of Vinylidene fluoride(54)/Trifluoroethylene(46) copolymer thin films

○長畑 範之、中川 佑太、橋爪 洋一郎、中嶋 宇史、岡村 総一郎 (東理大理)

Tokyo Univ. of Sci. ○Noriyuki Nagahata, Yuuta Nakagawa, Yoichiro Hashizume,

Takashi Nakajima and Soichiro Okamura

E-mail: 1513071@ed.tus.ac.jp

【はじめに】フッ化ビニリデン(VDF)/三フッ化エチレン(TrFE)共重合体はキュリー点 T_C 以上融点 T_m 以下の温度領域で熱処理することで結晶性が向上することが知られている。代表的な VDF(75)/TrFE(25)は比較的高い結晶性と優れた強誘電性を示すため、基礎・応用の研究が数多く成されてきた。しかし、結晶化熱処理温度領域が $T_C(=120^\circ\text{C})$ 以上、 $T_m(=155^\circ\text{C})$ 以下と比較的狭く、結晶性や結晶粒サイズなどの膜構造の制御は比較的困難である。一方で、VDF/TrFE では TrFE の分率が増加することで T_C が低くなることが知られており、結晶化熱処理温度の範囲を広くすることで、その膜構造をより精密に制御できる可能性がある。そこで、本研究では $T_C=65^\circ\text{C}$ 、 $T_m=155^\circ\text{C}$ である VDF(54)/TrFE(46)共重合体を用いて薄膜試料を作製し、様々な温度で熱処理をした際の膜構造と強誘電性について評価したので報告する。

【実験・結果】クレハ社製 VDF(54)/TrFE(46)共重合体粉末($T_C=65^\circ\text{C}$ 、 $T_m=155^\circ\text{C}$)を炭酸ジエチルに溶解させ、溶液を調製した。Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上にスピコートにより、膜厚 1.5 μm の薄膜を堆積し、その表面に上部電極として直径 200 μm の Au 電極を通電加熱蒸着により形成した。その後、薄膜試料に対し 50°C から 110°C の温度領域で 1 時間結晶化熱処理を行った。作製した薄膜試料の X 線回折 θ - 2θ 測定の結果を Fig. 1 に示す。 $2\theta=19^\circ$ 付近に現れるピークは、 $\beta(110/200)$ 面からの回折ピークである。 T_C 以上となる温度領域での熱処理では未熱処理膜に比べてピークの位置が低角側へシフトしており、格子定数が増加していることが明らかになった。Fig. 2(a)に、各熱処理温度にて作製した薄膜試料の D - E ヒステリシス曲線を示す。未熱処理膜においてもヒステリシス曲線を描き、強誘電性があることが明らかになった。また、Fig. 2(a)から得られた残留分極量 P_r の熱処理温度依存性を Fig. 2(b)に示す。熱処理温度の上昇に伴い残留分極量 P_r が T_C を境にして増加していることが確認できた。以上より、残留分極量 P_r は VDF(75)/TrFE(25)の約半分程度となるが、低温にて結晶化させた膜において明瞭な強誘電性が発現可能であると結論づけた。

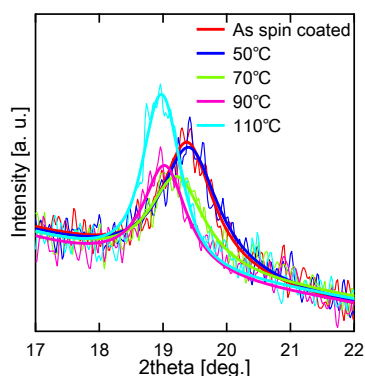


Fig. 1 X-ray θ - 2θ profiles of VDF(54)/TrFE(46) copolymer thin films.

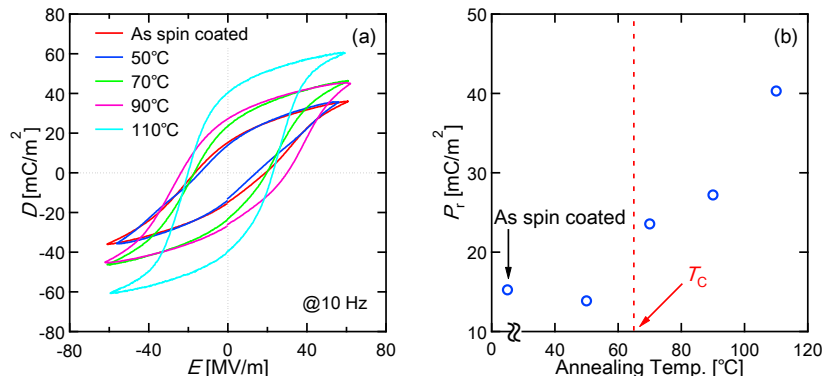


Fig. 2 (a) D - E hysteresis curves of VDF(54)/TrFE(46) copolymer thin films and (b) plots of remnant polarization versus annealing temperature.