

強誘電性フッ化ビニリデン/フッ化エチレン共重合体の 溶融結晶化過程のその場観察

In-situ Observation of Crystallization Process from Molten Phase of

Ferroelectric Vinylidene fluoride/Trifluoroethylene copolymer

東理大理応物¹, JST さきがけ² °宮本将成¹, 橋爪洋一郎¹, 中嶋宇史^{1,2}, 岡村総一郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, JST PRESTO², °Masanari Miyamoto¹, Yoichiro Hashizume¹,

Takashi Nakajima^{1,2} and Soichiro Okamura¹

E-mail: 1517638@ed.tus.ac.jp

【はじめに】高分子強誘電体であるフッ化ビニリデン(VDF)/フッ化エチレン(TrFE)共重合体は、常誘電相で結晶化アニール処理をすることで、分子鎖が滑り拡散し、高結晶化度の強誘電性β結晶が得られることが知られている。しかし、自発分極量の増加が見込まれる VDF 分率 80 at%以上の共重合体では、昇温過程において融点以下に常誘電相が存在しないため、アニール処理のみでの結晶性制御が困難となっている。本研究では、高 VDF 分率の共重合体での結晶性制御を目的とし、溶融状態からの結晶化を試み、その結晶化過程を AFM ならびに PFM を用いて観察したので、その結果について報告する。

【実験方法・結果】VDF/TrFE(85/15 mol%) 粉末試料の XRD 回折パターンの温度依存性（溶融状態からの降温過程にて測定）を Fig.1 に示す。110～140°C において、18°に常誘電相由来の回折ピークが見られ、100°C 以下において 20°付近に強誘電相を含む回折ピークが見いだされたことから、本試料の常誘電相は 110～140°C であると考えられる。次に、試料粉末を DMF 溶液に溶解させ、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上にスピコートにより薄膜試料を作製した。190°C で試料を溶融させた後 100-130°C で等温結晶化熱処理を行った。表面形状像の変化を AFM によってその場観察した結果を Fig.2 に示す。未熱処理膜(a)において球晶組織が見られるが、190°C で溶融し液状となった後(b)、110°C 以下において針状組織(c)が新たに生じ、室温に冷却後(d)も(c)と同様の構造を維持することが明らかになった。110°C にて溶融結晶化させた試料における圧電応答顕微鏡(PFM)観察より、針状結晶周辺に見られる板状部において圧電応答強度が大きくなっており、分子配向性の異なる少なくとも 2つの結晶部が溶融結晶化によって生じることが示唆された(Fig.3)。その他の温度域で熱処理をした試料についても同様の測定を行っており、結晶化温度の違いによる結晶性・配向性の変化についても議論を行う予定である。

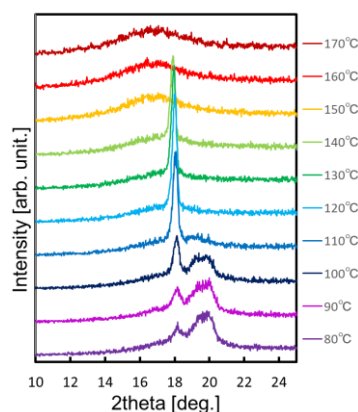


Fig. 1 XRD pattern of VDF/TrFE copolymer measured under cooling cycle.

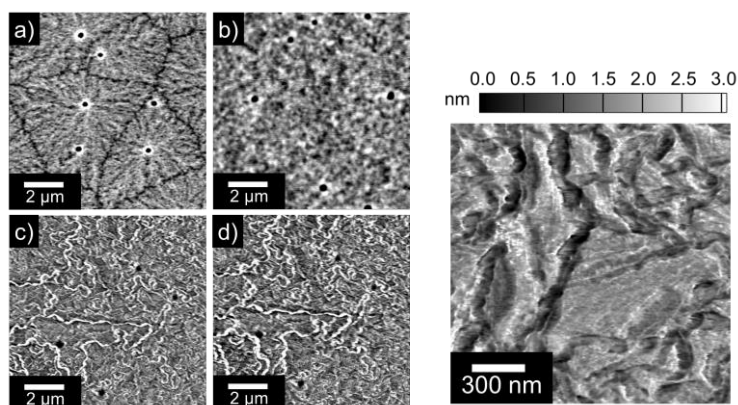


Fig. 2 In-situ observation of surface morphologies measured before annealing (a), under annealing at 190°C (b) and 110°C (c), after annealing (d).

Fig. 3 PFM image of the VDF/TrFE(85/15) thin films melt-crystallized at 110°C.