

基板温度による尿素オリゴマー蒸着膜の凝集構造変化と分子間水素結合

Substrate temperature dependence of aggregated structure and intermolecular hydrogen bonding
in deposited urea oligomer thin-films

神戸大院工¹ 富山大院理工² 坂倉 悠介¹, ○福島 達也¹, 森本 勝大^{1,2},
小柴 康子¹, 堀家 匠平¹, 石田 謙司¹

Kobe Univ.¹, Univ. of Toyama² Y. Sakakura¹, ○T. Fukushima¹, M. Morimoto^{1,2}, Y. Koshiba¹, S. Horike, and K. Ishida¹

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

【緒言】高い熱安定性・耐溶媒性に加え、分子間水素結合および尿素基由来の大きな電気双極子モーメント (4.9D) を持つポリ尿素は、その分子配向制御により優れた電気特性が期待される。しかし、高分子由来の構造制御の難しさから高結晶、高配向性な薄膜作製は難しい。本研究では尿素モノマー11量体のオリゴマー (OUA11, Fig.1) を用いて、真空蒸着時の基板温度 (T_s) による OUA11 薄膜内の分子配向性と分子間水素結合変化について、凝集構造および電気特性評価を通して議論する。

【実験】OUA11 蒸着膜を、真空度 3×10^{-3} Pa、基板温度 $T_s = -245 \sim 75^\circ\text{C}$ の条件下にて作製した。蒸着膜内の凝集構造は XRD、FT-IR、AFM 測定にて総合的に評価した。電気特性評価として、面内楕円電極およびサンドイッチ電極にてインピーダンス測定を行った。また、蒸着膜内の分子間水素結合に関して、FT-IR スペクトル、量子化学計算、電気特性評価により検討した。

【結果と考察】OUA11 真空蒸着膜の XRD 測定結果を Fig.2 に示す。その結果、 $T_s = 0 \sim 25^\circ\text{C}$ で作製した薄膜は $2\theta = 9.9, 20.0, 30.2^\circ$ の位置に長周期構造由来の回折ピークが確認され、高い結晶性と秩序性を有することがわかった。また、 $T_s = 50 \sim 75^\circ\text{C}$ ではこのピークが消失し、膜内構造が無秩序化していた。Fig.3 に OUA11 薄膜のインピーダンス測定の結果を示す。Fig.3(a)および(b)は、それぞれ面内楕円電極およびサンドイッチ電極にて $T_s = 25^\circ\text{C}$ で作製した垂直配向膜を測定した結果である。その中で、電極と C=O および N-H 基に起因する分極方向が一致する、Fig. 1(a)において誘電緩和ピークが検出された。また、サンドイッチ電極にて $T_s = -245^\circ\text{C}$ で作製した蒸着膜においても誘電緩和ピークが検出された。検出されたピークの変化に対する Eyring プロットにより各蒸着膜の活性化エネルギー、活性化エントロピーを算出した。 $T_s = 25^\circ\text{C}$ および -245°C で作製した蒸着膜においてそれら値を比較したところ、分子間水素結合に由来する変化が確認された。以上の結果より、 $T_s = 0 \sim 25^\circ\text{C}$ で作製した OUA11 薄膜は高い分子配向と構造秩序性を有することがわかった。

【謝辞】本研究で使用した尿素オリゴマーはユニチカ(株)から提供を受けた。また、研究の一部は日本学術振興会(JSPS)科研費による研究助成を受けたものである。

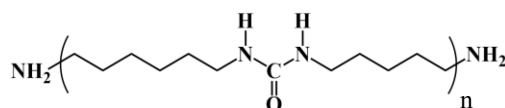


Fig.1. Chemical structure of OUA11 oligomer.

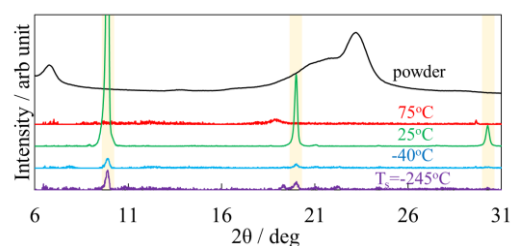


Fig.2 XRD profiles of OUA11 deposited films.

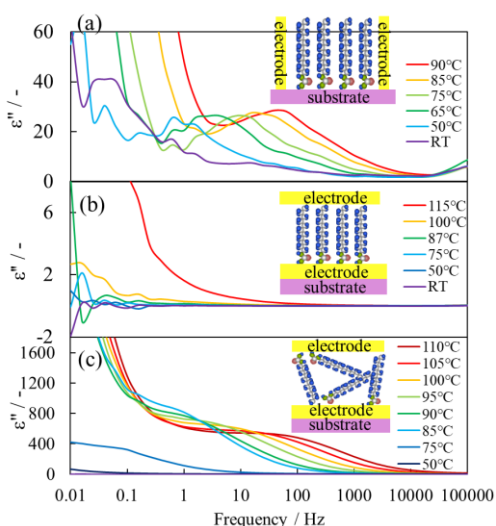


Fig.3 Relative dielectric loss factor of deposited OUA11 films at $T_s = 25^\circ\text{C}$ with (a) in-plane comb and (b) sandwich structured electrodes, and at (c) $T_s = -245^\circ\text{C}$ with sandwich structured electrodes.