

電気双極子を有する有機分子蒸着膜に於ける構造及び分子配向制御に関する研究

吉田, 郵司
九州大学工学応用理学

<https://doi.org/10.11501/3075447>

出版情報：九州大学, 1993, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

電気双極子を有する有機分子蒸着膜に於ける
構造及び分子配向制御に関する研究

吉 田 郵 司

①

電気双極子を有する有機分子蒸着膜に於ける
構造及び分子配向制御に関する研究

平成6年1月

吉田 郵司

目次

第1章 序論	1
1. 1 研究の背景	2
1. 1. 1 有機超薄膜研究の意義	2
1. 1. 2 有機超薄膜構造評価法の現状	4
1. 2 本研究の目的	8
1. 3 本論文の構成	9
第2章 有機蒸着膜の作製法とその評価法	10
2. 1 緒言	11
2. 2 真空蒸着膜の作製方法	12
2. 2. 1 真空蒸着法	12
2. 2. 2 蒸着時電界印加法	19
2. 3 エネルギー分散型全反射X線回折法	23
2. 3. 1 全反射X線回折法	24
2. 3. 2 装置の構成	28
2. 3. 3 構造及び分子配向評価	39
2. 4 フーリエ変換赤外分光法	42
2. 4. 1 透過及び反射吸収法の測定原理	42
2. 4. 2 装置の構成	44
2. 4. 3 構造及び分子配向評価	46
2. 5 強誘電性評価法	49

第3章 極性高分子ポリフッ化ビニリデン蒸着膜の構造及び分子配向制御	51
3.1 緒言	52
3.2 実験方法	56
3.2.1 試料	56
3.2.2 構造及び分子配向評価	56
3.3 結果及び考察	57
3.3.1 蒸着膜の構造及び分子配向	57
3.3.2 分子配向への温度効果	62
3.4 結論	67
第4章 強誘電性高分子フッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体蒸着膜の分子配向制御と電気物性	68
4.1 緒言	69
4.2 実験方法	73
4.2.1 試料	73
4.2.2 構造及び分子配向評価	73
4.2.3 電気物性評価	74
4.3 結果及び考察	75
4.3.1 蒸着膜の構造及び分子配向	75
4.3.2 蒸着時電界印加による分子配向制御	78
4.3.3 強誘電・常誘電相転移挙動	85
4.3.4 高分子蒸着に関する考察	92
4.4 結論	94

第5章 極性低分子フッ化ビニリデン・テロマー蒸着膜の分子配向制御と相転移挙動	95
5.1 緒言	96
5.2 実験方法	98
5.2.1 試料	98
5.2.2 構造評価	98
5.3 結果及び考察	101
5.3.1 バルク試料の結晶構造	101
5.3.2 蒸着膜の構造及び分子配向	106
5.3.3 蒸着膜の膜厚依存性	114
5.3.4 構造及び分子配向への基板温度の効果	118
5.3.5 蒸着膜の相転移挙動	131
5.4 結論	148
第6章 総括	149
参考文献	152
発表論文	158
講演論文 (口頭発表)	161
本論文各章と発表論文との関係	164
謝辞	166

2. 研究の背景

2.1.1 有機材料科学の発展

最近のエネルギー材料科学の発展は、特に有機材料科学の分野において顕著である。その原動力として有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。

第一章

序論

本書は、有機材料科学の発展をテーマとして、その発展の背景、現状、今後の展望について述べていく。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。

本書は、有機材料科学の発展をテーマとして、その発展の背景、現状、今後の展望について述べていく。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。

本書は、有機材料科学の発展をテーマとして、その発展の背景、現状、今後の展望について述べていく。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。有機材料科学の発展は、有機材料科学の発展が挙げられる。

1. 1 研究の背景

1. 1. 1 有機超薄膜研究の意義

最近のエレクトロニクスデバイスの高度集積化は、超LSIに代表されるように微細化の一途をたどっている。その原動力としての役割を担ってきたのが半導体素子の微細化加工の技術であり、その開発が盛んに行われてきた。これは素子の極小化（スケール・ダウン）の思想に基づくものであり、この分野の研究は産業のみならず社会生活をも支えていると言える。しかしながら、超微細化が進むにつれて、その技術的限界はもちろん量子化現象に基づく理論的限界が多く、研究者達によって指摘されてきている。

そこで、この様な現状を打破する為の新たなブレークスルーとして提案されてきたのが”分子素子”の概念である¹⁾。その基本的な考え方は、個々の分子がユニークな特性を有する有機分子を用いて、分子レベルから積木細工のようにデバイスを構築する事にある。即ち、個々の分子の特性を利用して機能が発現するよう配列制御させたものを、新たなデバイスとして用いようというものである。既に半導体の分野ではこれに類似したものとして、原子レベルからの素子構築が試みられており、GaAsに代表されるように分子線エピタキシー（MBE）による超格子構造、量子細線等の研究が現在盛んに行われている。

現在この分子電子素子の研究は、有機エレクトロニクス・バイオエレクトロニクスという新たな分野のもとで、学際的な研究が広く行われている^{2,3)}。特に、素子構築の基盤技術となる有機超薄膜作製法、例えばMBEやLangmuir-Blodgett法（LB法）等の技術の進歩に伴い単分子膜の作製が可能となり、機能性有機超薄膜創製への期待が高まってきた。

有機超薄膜の作製法は、今日数多くの薄膜作製分野で開発が進められている。表1-1に主な薄膜作製法を示すが、一般に薄膜の作製法は大きく作製環境による分類と作製手段による分類の二つに分けられる。まず、作製環境による分類として、真空または気相に於いて薄膜を作製する様な”ドライプロセス（乾式）”、液相または液相・気相界面に於いて作製する様な”

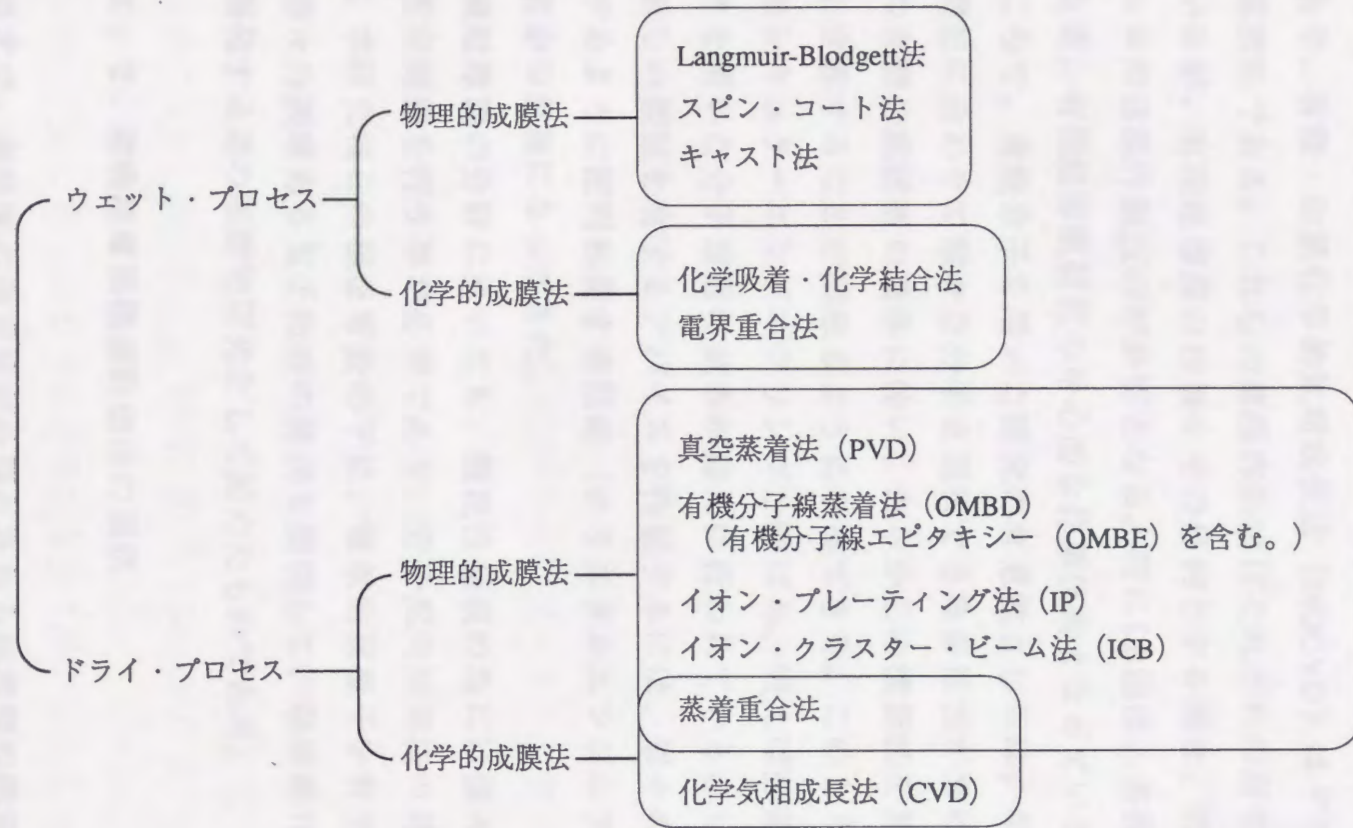


表1-1 有機超薄膜作製法。

ウェットプロセス（湿式）”に分けられる。更に、作製手段による分類では、薄膜形成に分子間力等の物理的相互作用を用いる”物理的成膜法”、反応性分子種等の化学反応を用いる”化学的成膜法”に分けられる。例えば、代表的な作製法として知られるLB法はウェットプロセスの物理的成膜法であり、有機・金属化学的気相成長法（MOCVD）はドライプロセスの化学的成膜法である。これらの薄膜作製法はそれぞれの用途に応じて用いられているが、有機超薄膜の作製をその目的とする場合、究極的には単分子レベルの薄膜作製技術が必要となる。特にLB法は、各種の単分子膜が得られる為、有機超薄膜研究の中心的な作製技術となっている。

ところで、有機分子を用いた研究の有意性としては、半導体と異なり目的の機能に合わせて様々な分子を選択できる多様性が挙げられる。特に、近年の有機合成技術の進歩に伴い、あらかじめ機能性を持つような分子を設計し合成することが出来るようになってきた。このような分子設計の技術はモレキュラーエンジニアリングと呼ばれ、例えば医薬の分野でコンピュータを用いた分子設計の試みが盛んに行われている。しかしながら、実際に新しい機能を有するデバイスを作製するには、個々の分子を機能性が発現するように配列制御する技術（クリスタルエンジニアリング）の開発が必要かつ急務になってきた。

有機超薄膜の分野に於いても、機能性発現の為には個々の分子の配列または配向制御を行う事が必要であり、分子配向制御法の確立が求められている。本研究はこの様な背景の下に、電気的雙極子を有する有機分子を対象に種々の興味ある電子物性の発現を期待して、超薄膜作製時の配向制御法を開発する為の基礎的研究として始めたものである。

1. 1. 2 有機超薄膜構造評価法の現状

これまで、高感度の測定法が必要とされる超薄膜の構造的な研究は、その試料体積の極小さの為に従来の評価法では困難であった。近年、超薄膜および表面状態の構造的な研究が盛んになるに従って、その為の新規構造評価装置の開発が進められてきた。これまでに開発され、実際に広く用いられ

ている代表的な薄膜の構造評価法を、その測定法別に分類したものを表1-2に示す。

これらの手法は有機超薄膜の構造評価にも用いられており、赤外分光では反射吸収法 (RAS)^{4,6)} および全反射法 (ATR)、光電子分光では X 線、紫外光およびペニングイオンを励起光源とする XPS^{7,8)}、UPS⁹⁾ および PIES^{10,11)} 等、電子顕微鏡では極低温透過型電子顕微鏡^{12,13)} 等を中心として研究が進められている。更に、最近注目されている走査型トンネル顕微鏡 (STM)¹⁴⁻¹⁹⁾ および原子間力顕微鏡 (AFM)²⁰⁾ は有機超薄膜表面の直接観察が可能であり、本研究分野に於いても多くの期待が寄せられている。

ところで、有機超薄膜内部の高次構造 (または凝集構造) を直接解析するには、X 線および電子線の回折現象を利用した評価法が非常に有効である。例えば、反射型高エネルギー電子線回折 (RHEED) および低エネルギー電子線回折 (LEED) は、電子を回折線源に用いている為 X 線に比べ原子との相互作用が 2 桁以上も強い²¹⁾。従って、有機超薄膜のように主成分が炭素であるような (原子量の小さい) 試料に対しても十分な感度が得られる為、有機超薄膜の研究にも現在広く用いられている²²⁻²⁷⁾。

しかしながら、電子線は物質との相互作用が非常に強い為に試料、特に有機物質そのものに対する損傷が大きな問題となる上に、測定環境が真空中に限られる。更に、電磁場との相互作用があり、電磁場による配向制御中の動的観測が不可能である等の欠点を持っている。

そこで、これらの問題があまり無い X 線回折を用いた超薄膜構造解析法の開発が注目されてきた。この分野での最初の先端的な研究は、Marra および Eisenberger によってなされた。彼らは X 線の基板上での全反射効果を利用する事により、MBE によって作製された GaAs-Al 界面²⁸⁾ および Ge 表面の再配列構造²⁹⁾ の評価を行っている。

その後、これに類した手法は有機超薄膜の分野に広く適用されてきた。例えば、Als-Nielsen らによる気相液相界面での脂質単分子膜および LB 膜の研究³⁰⁻³⁵⁾ に始まり、Dutta らによる LB 膜の面内凝集構造 (In-plane structure) の研究³⁶⁻³⁹⁾、Tidswell らによる高分子単分子膜の研究⁴⁰⁻⁴¹⁾、Samant らによる金属単結晶表面への自己配列単分子膜の研究⁴²⁻⁴⁵⁾ などが挙げられる。これら

分類	観察法	分類	観察法
光学顕微鏡法	反射型顕微鏡 偏光顕微鏡 位相差顕微鏡 干渉顕微鏡 微分干渉顕微鏡	X線法	ディフラクトメーター法（回折計法） 写真法（Debye-Sherrer, etc.） 蛍光X線分析 広域X線吸収微細構造（EXAFS） 荷電粒子励起X線分析（PIXE） X線微小部分析（EPMA） X線回折顕微
電子顕微鏡	透過型電子顕微鏡（TEM） 反射型電子顕微鏡（REM） 走査型電子顕微鏡（SEM） 分析電子顕微鏡（AEM）	電子分光法	オージェ電子分光（AES） 走査型オージェ電子顕微鏡（SAEM） X線光電子分光（XPS） 真空紫外光電子分光（UPS）
その他の顕微鏡	電界イオン顕微鏡（FIM） 電界放射顕微鏡（FEM） 走査型トンネル顕微鏡（STM） 原子間力顕微鏡（AFM）	イオン分光法	ラザフォード後方散乱（RB） 2次イオン質量分析（SIMS, IMA） 低エネルギーイオン散乱分光（ISS）
電子線回折法	低速電子線回折（LEED） 反射型高速電子線回折（RHEED） 透過型高速電子線回折（HEED）	赤外吸収・ラマン分光法	赤外吸収（RAS, ATR, etc.） ラマン分光
		各種スペクトル法（赤外吸収、紫外、可視光）	

表1-2 薄膜の組織・形態・構造評価法。

は全てウェットプロセスによる有機超薄膜に関して行われた研究であり、分子の2次元凝集構造が明らかにされたばかりか、その作製に関する多くの有用な情報が得られた。また、放射光（SR）をX線源とした実験により短時間での測定が可能となり、膜形成過程等の動的な観測が行えるようになってから、この分野は格段の進歩を遂げてきた。

ところで、従来から著者らの研究室に於いても、光学研磨された基板平面上でのX線の全反射効果を利用した全反射蛍光X線分析装置の開発⁴⁶⁾に端緒を発する、超薄膜構造解析装置の開発を行ってきた。その結果、全反射X線回折装置（TRXD）を開発し⁴⁷⁾、主に有機真空蒸着膜の構造解析にその威力を発揮してきた⁴⁸⁻⁵²⁾。この様なドライプロセスでの薄膜の構造評価にTRXD装置を用いた研究は他に類例を見ない。

本研究は、その一環として極性有機分子蒸着膜の配向制御の研究に対して、構造評価の有力な手法としてTRXDを導入した。その結果、本論文中で触れるようにTRXD装置の薄膜構造解析への有効性が十分に発揮されたものとなった。

1. 2 本研究の目的

前節までに述べたように、機能性有機超薄膜の構築には有機分子の配向制御法の確立が不可欠である。これまで、著者の所属する研究室（応用物理学講座）ではその基礎研究として、構造が単純で物性が詳細に調べられている有機分子であるノルマル・アルカン（n-alkane）をモデル分子として、その真空蒸着膜の構造および分子配向に関する研究を行った結果、幾つかの新たな知見^{48, 49)}を得ると共に超薄膜に於ける分子配向制御の可能性がでてきた。

本研究は、その研究の流れを受け、次の段階である機能性を持つ有機蒸着膜の作製を目指して、電気的雙極子モーメントの大きな極性有機分子を対象にその分子配向制御法を確立すべく行ったものである。

まず、熱的、機械的および化学的安定性が期待される高分子蒸着膜を作製する事を目的として、分子鎖に対して垂直方向に大きな雙極子モーメントを有するフッ化ビニリデンを構成単位に持つ長鎖状の有機分子、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン・トリフロロエチレン共重合体（VDF/TrFE共重合体）およびフッ化ビニリデン・テロマー（VDFテロマー）を試料として真空蒸着膜を作製し、その構造および分子配向特性を明らかにした。

また、電界および基板温度等をパラメーターとして、これらの蒸着膜での強誘電性発現を目的とした分子配向制御を試みた。特に電界については、蒸着膜形成時に電界を印加する”蒸着時電界印加法”を新たに導入する事で、雙極子配向による分子配向制御の可能性を構造論的立場から検討した。

1. 3 本論文の構成

本論文は次の6章より構成される。

第1章では序論として、本研究を始めるにあたっての研究背景として、有機超薄膜研究の意義とその構造評価法の現状について述べ、本研究の目的および本論文の構成について言及した。

第2章では、本研究に於ける実験方法について述べた。まず、真空蒸着膜の作製方法と、蒸着時の電界印加および基板温度制御による分子配向制御法についてその詳細を述べた。また、本研究に於いて蒸着膜の構造及び分子配向評価について、十分にその威力を発揮したエネルギー分散型全反射X線回折法 (TRXD) の原理、装置構成および測定方法について説明した。また、評価法として透過及び反射吸収法の各フーリエ変換赤外分光測定 (FT-IR)、電気物性測定等についてその説明を加えた。

第3章では、極性高分子PVDFを試料としてその蒸着膜を作製し、その構造および分子配向をTRXDを用いて評価する事により、高分子蒸着膜作製の可能性を検討した。特に、基板に対する配向性を中心に、温度変化に伴う分子配向の挙動についても考察した。

第4章では、強誘電性高分子VDF/TrFE共重合体を試料としてその蒸着膜を作製し配向制御を試みた。配向制御法として導入した蒸着時電界印加法により作製した蒸着膜について、構造評価をTRXDにより、また電気物性評価をD-Eヒステリシス測定により行い、蒸着時電界印加法の有効性を議論した。また、作製した高分子蒸着膜の強誘電・常誘電相転移挙動の観測結果について述べ、その構造特性および物性について考察した。

第5章では、より高品質の極性有機蒸着膜の作製および配向制御を目的として、PVDFの低分子量体であるVDFテロマーを試料として、その蒸着膜を作製しTRXDおよびFT-IRにより構造評価した結果について述べた。また、配向制御の一環として、蒸着時の基板温度による構造および分子配向への効果について考察を行った。更に、蒸着膜に於いて非常に興味深い相転移が観測されたので、その挙動について議論した。

第6章では、第3章から第5章までの各章の結論をまとめて総括とした。

一歩前進で、蒸着作製に有機気相法を用いたが、この方法はポリイオンモノの代用可能な蒸着用気相法 (Vapor-Phase Polymerization) である。蒸着用気相法としてVPOを用いる場合の利点は、1) 蒸着用モノがモノマーとして蒸気相中の気相に均等に分散して蒸着作製を行うことができる。2) 蒸着用モノの純度が高いため、蒸着膜の品質が向上する。また、装置が比較的安価なため、コストが低い。この利点を活かして、工業的に適用可能な蒸着膜の作製が期待されている。

第二章

有機蒸着膜の作製法とその評価法

蒸着膜の作製法は、蒸着装置の種類によって異なる。本論文では、有機蒸着膜の作製法として、蒸着用モノの純度を向上させるための蒸着用モノの精製法について述べる。

また、作製された蒸着膜の特性評価には、エネルギー分散型X線分析 (EDS) や原子力分析 (AES) を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の厚さを測定するための厚さ測定装置を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の電気特性を測定するための電気特性測定装置を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の熱特性を測定するための熱特性測定装置を用いた。

また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の機械特性を測定するための機械特性測定装置を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の光学特性を測定するための光学特性測定装置を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の化学特性を測定するための化学特性測定装置を用いた。

また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の物理特性を測定するための物理特性測定装置を用いた。また、蒸着膜の特性評価として、蒸着膜の生物特性を測定するための生物特性測定装置を用いた。

2.1 緒言

本研究では、薄膜作製に真空蒸着法を用いたが、この手法はドライプロセスの代表的な物理的気相成長法 (Physical Vapour Deposition Method; PVD)³³⁾である。薄膜作製法としてPVDを用いる最大の利点は、LB法等ウェットプロセスとは異なり真空中の非常に清浄な環境で薄膜作製を行う為、水分および不純物の無い高品質な薄膜が得られる事にある。また、装置が比較的簡便な上に、どのような試料に対しても適用が可能である。工業的には薄膜の大面积化およびマスプロ化も可能である事から、各方面で用いられている。特に、真空蒸着法による単分子膜作製の可能性が指摘されて以来、³⁴⁾ 有機超薄膜作製への適用が期待されている。更に、装置の構造が簡便であり様々な配向制御法の付加が容易である事から、本研究の目的である有機薄膜の分子配向制御に最適な薄膜作製法である。本章では、その真空蒸着膜の作製法および分子配向制御法について述べる。

また、作製された有機薄膜の構造評価には、エネルギー分散型全反射X線回折装置 (TRXD) およびフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いた。主として用いたTRXDは第1章でも触れたように、本研究室に於いて開発されたものであり、極めて薄い有機蒸着膜の配向評価にその威力を発揮した。その原理から評価方法までその詳細を述べる。

また、FT-IRを用いる事により、蒸着膜中の分子構造およびその配向の評価を行った。特に、反射吸収法 (RAS) でのFT-IR測定は、分子配向の評価に対して非常に有効な手法であり、X線回折と相補的に用いる事により蒸着膜の構造および分子配向に関するより詳細な情報が得られる。本章ではその簡単な原理から実際の配向評価法について説明する。

更に、作製された有機薄膜の機能性、主に強誘電性については、薄膜測定用のセルを作製し評価した。これにより配向制御による構造変化の効果について確認した。その測定装置系について本章の最後で述べる。

2. 2 真空蒸着膜の作製方法

2. 2. 1 真空蒸着法

本研究で用いた真空蒸着法は、固体試料を加熱して蒸発（気相化）させる事により真空中で基板に付着・堆積させる方法である。その素過程として、蒸発過程、付着過程および再配列過程があり、それぞれの過程を支配する因子（パラメーター）が考えられる。

まず、蒸発過程では蒸発速度が重要な因子となる。

固体または液体等の凝縮相から蒸発する系を考える。その時の蒸発速度は単位時間および単位面積当たりの表面から蒸発する蒸気分子の数(dN/dt)と考えられ、次式で表される⁵⁾。

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \sqrt{\frac{1}{2\pi m k T}} (P_e - P) \quad (\text{Hertz-Knudsenの式})$$

ここで、 α は蒸発係数、 m は蒸発分子の分子量、 T は系の温度、 P_e は凝縮相の平衡蒸気圧、 P は発生している蒸気の方圧をそれぞれ表す。

真空中での蒸発を $P=0$ とすると、蒸発速度を決める主なパラメーターは、系の温度 T （蒸着源温度）と蒸発分子に固有の蒸発係数 α 、分子量 m および蒸気圧 P_e である事が分かる。

特に、蒸発分子に固有のパラメーターは、分子の構造、分子量、凝集エネルギー等その本質的な性質に依存しており、その真空蒸着の過程を決定するのに重要な役割を果たす。例えば、長鎖分子については、分子鎖長により分子量や分子間の凝集エネルギーが変わる為、これらの固有のパラメーターが蒸発速度の挙動を決定する。また、分子が昇華性か非昇華性かも決定する事になる。

付着過程では、付着分子が基板に到達しその表面上に滞在する過程であり、これを支配する主なパラメーターは、付着速度（付着係数）、基板温

度、基板との相互作用である。付着速度は基板に飛来する分子の速度（蒸発速度に比例）と反射または再脱離の速度により決定され、基板温度および基板との相互作用と相関がある。基板温度については付着分子の融点前後でその挙動が異なり、温度が低い程付着量が多くなる⁵⁶⁾。基板との相互作用は、特に、基板との間に化学的吸着が生じる場合、著しく影響を及ぼすパラメーターとなる。

最後に再配列過程であるが、付着分子が基板上で分子運動を生じ凝集していく事で、規則的な配列による結晶性薄膜および非晶性薄膜を形成する過程である。その素過程として、基板上での表面拡散によるクラスター形成、結晶の臨界核形成、結晶成長が考えられている。

特に長鎖分子の再配列過程に関して、奥居らは分子運動に基づき垂直および平行配列過程の説明を試みている^{57,58)}。基板に付着した長鎖分子は、基板上で並進、回転運動を起こしながら凝集していく際、基板温度および蒸着速度により配向が決定するというもので、この時パラメーターとして基板温度に対しては過冷却度 $\Delta T = T_m - T_s$ 、蒸着速度に対しては過飽和度 $\Delta P = P - P_0$ を導入して、 ΔT および ΔP による解釈が行われている。ここで、 T_s は基板温度、 T_m は融点、 P は真空系内の分子の蒸気圧、 P_0 は基板温度での分子の平衡蒸気圧である。従って、基板温度および蒸着速度による配向制御が可能である事を指摘しており、これに基づいて第5章では基板温度の分子配向への効果について議論した。

これまで述べてきたように、真空蒸着膜の構造および配向を支配する主なパラメーターには、蒸着源温度、蒸着速度、真空度、基板温度および基板状態（基板の種類）が蒸着条件として挙げられ、再現性良く蒸着膜を得るまたは積極的な配向制御を行うにはその制御が重要な課題となる。従って、試料作製時の蒸着条件の制御には細心の注意が必要である。

ところで、真空蒸着装置の構成は非常に簡便なものであり、真空装置、真空蒸着槽、蒸着炉および基板等の蒸着装置系がその基本となる。しかしながら、その蒸着条件を任意に制御する為には、真空蒸着装置系の設計お

よび構成を十分に考慮する必要がある。

以下、本節では真空蒸着装置とその実際について、高真空装置系、蒸着槽内の構成、基板の蒸着前処理および蒸着方法の実際の順で述べる。

(高真空装置系)

真空蒸着法で薄膜を作製する場合、真空度が重要な問題となる。例えば、真空中を基板に向かって飛んでいる蒸着分子を考えると、残留ガスと衝突する確率は次式に比例する⁵⁵⁾。

$$1 - \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right)$$

r は蒸着源と基板との距離であり、 λ は蒸着分子の平均自由行程 (mean free path; m.f.p.) である。この λ は分子の大きさ L 、系内の真空度 P と次のような関係がある。

$$\lambda \propto L^{-1}, P^{-1}$$

従って、今回試料として用いる有機分子の場合、その分子の大きさを考慮すると単原子分子である金属の場合よりも高真空にしなくては残留ガスとの衝突が増えてしまう。その結果、薄膜形成中に不純物が取り込まれ良質の薄膜が得られない。また、残留ガスの基板への吸着を押さえる為にも高真空の実現は必要である。

特に、本研究で行われた高分子蒸着では、高真空下でなければ試料が分解・炭化する為、蒸着が困難である。高分子の真空蒸着については、高分子がそのまま気相状態になる事なく、熱分解による高分子鎖の切断により蒸着可能な分子量へと低分子量化を起こしているが、これについては第4章に於いて多少の考察を行った。

今回使用した真空蒸着装置は高真空 ($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa) での蒸着を目的として設計されており、その構成は図2-1に示すように真空蒸着槽、ターボ分子

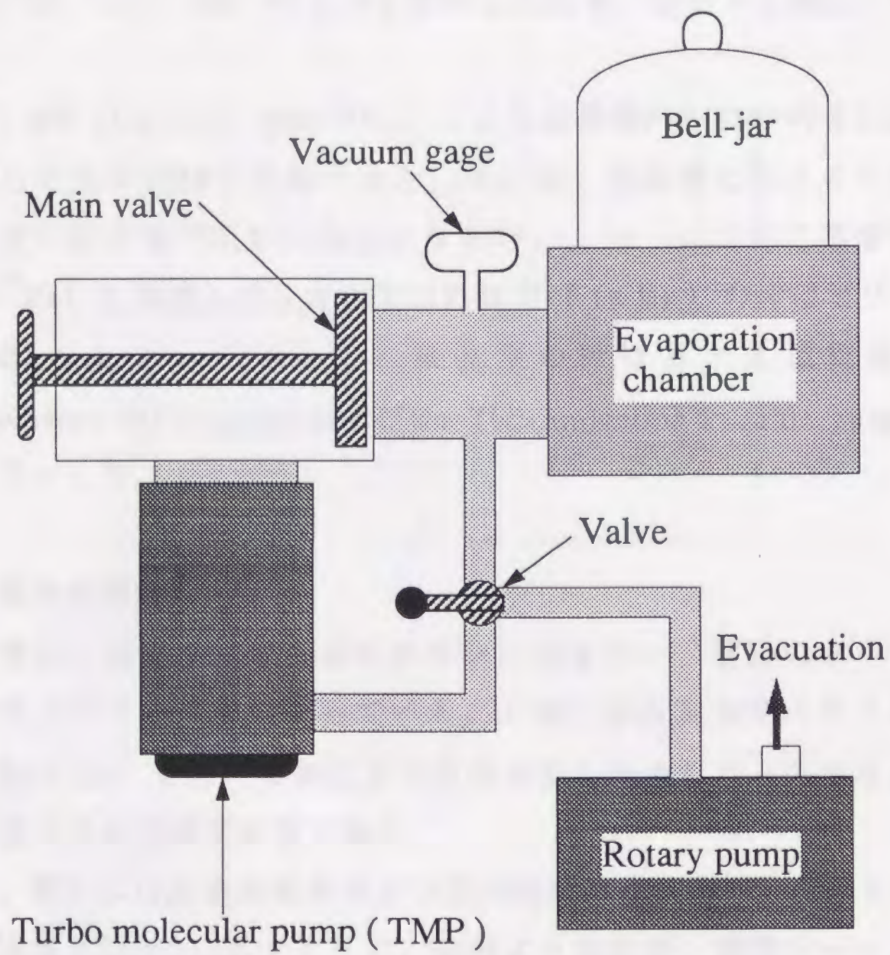


図2-1 高真空装置系の構成。

ポンプ (turbo-molecular pump; TMP)、ロータリーポンプ (rotary pump; RP) となっている。

本装置の特徴として、TMP (理学計測, RTP-300) を用いる事により短時間で高真空が得られる点が挙げられ、有機分子の蒸着も容易に可能となった。また、蒸着槽とTMPの間のパスは、系のコンデンサーを大きくするために大口径 (135 mm) のものを採用した結果、効率よく真空に引く事ができる。

まず、RP (ULVAC, type-TFO) により蒸着槽内とTMP内を10Paまで真空引きをした後にTMPを作動させた。その後、蒸着槽とのメインバルブを開け高真空になるまで十分に真空引きを行い、20~40分程で蒸着可能の真空度 (10^{-4} Pa) に到達した。真空度は低真空 (10 Pa) の時はピラニ真空度計 (ANELVA, TG-550) で、高真空の時はB-A型電離真空度計 (ULVAC, type-W1B(guage)およびG1-TL2(ionization vacuum guage control)) でモニターした。

(蒸着槽内の構成)

蒸着槽は、高真空にする為にステンレスを用い、複数のポートを設けて多機能化ができるようになっている。上部に耐高真空性のガラス製ベルジャー (Bell-jar) を用いる事により着脱可能な構造になっており、透明である為目視による観察が可能である。

更に、槽内には蒸着装置系および配向制御装置系が取り付けられている。

その構成は図2-2に示すように、底部より蒸着炉、開閉シャッター、基板ホルダーおよび膜厚測定用水晶振動子の順に設置してある。また、別に金属蒸着用として交流電極 (130V, 60A) が2組設置されている。

有機物試料を飛ばす蒸着炉は、円筒形をした銅製の抵抗体加熱型のセルを用いた。セルには、抵抗体としてセラミックヒーター2本が取り付けられており、銅セル中にクォーツ・セル (SiO_2) を入れた二重構造をしている。これにより反応性の高い有機物試料と炉材 (銅) との化学反応を防ぎ、また異なる蒸着試料との交換が容易にできる。また、この蒸着炉により、最高500℃までの加熱が可能である。

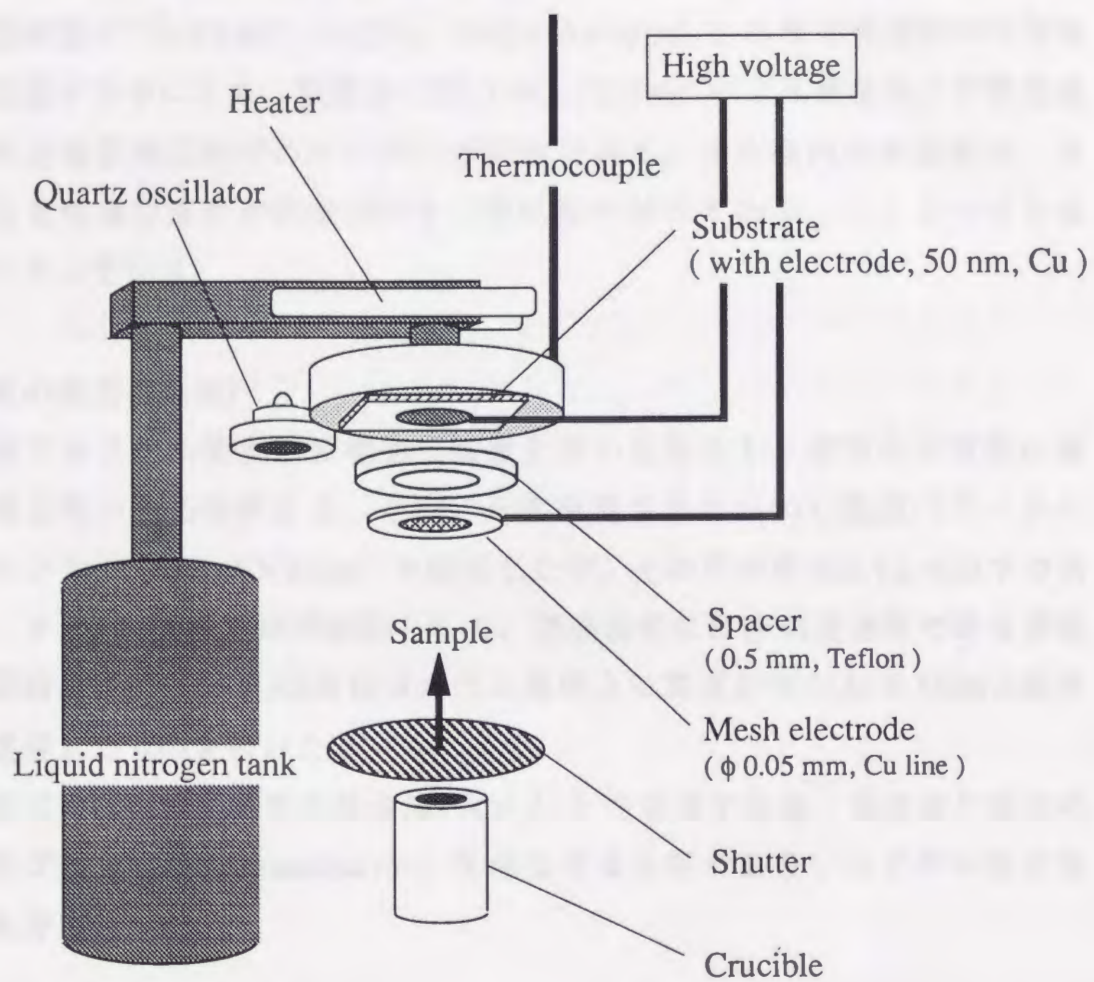


図2-2 蒸着槽内の装置構成。

蒸着時電界印加装置の装置構成を含む。

基板ホルダーは基板温度の精密制御を行う必要がある為に、銅製のホルダーにセラミックヒーターおよび冷却槽を取り付け、任意の基板温度に制御する事が可能である。また、冷媒として液体窒素を用いる事により、低温では -100°C からの温度制御を行った。蒸着炉および基板ホルダーに取り付けられた熱電対によって温度がモニターされ、温度コントローラー(CHINO, KP-Series)により 0.1°C の精度で温度制御を行った。

水晶振動子(ULVAC, PKG-5, 5MHz-Au-type)と基板を蒸着炉から等距離に設置する事により、膜厚計(ULVAC, CRTM)による膜厚および蒸着速度等の蒸着膜形成時でのモニターが可能である。また槽内の真空度は、B-A型電離真空度計が蒸着槽のすぐ横に取り付けてあり、モニターできるようになっている。

(基板の蒸着前処理)

後述するように全反射X線回折装置を用いる都合上、表面の平滑度の高い基板を用いる必要がある。今回、光学研磨された SiO_2 石英板(ジーエルサイエンス, $30 \times 40 \times 2\text{mm}$)を使用した。その平滑度は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であった。またFT-IR測定用の基板として、透過法用には赤外透過材である劈開した単結晶 NaCl を、RAS用にはガラス基板上に高反射率の Au を 100nm 程度真空蒸着したものをを用いた。

基板には有機物試料または金属(Cu, Au)を蒸着する為、蒸着前に表面の汚染及び付着物(Contamination)を除去する必要がある、以下の手順で洗浄を充分に行った。

- 1) 表面の汚れ(主に脂質分)を除く為、中性洗剤で洗浄後、アセトン溶液中につけ超音波洗浄を10分以上行った。
- 2) 真空乾燥器内で、乾燥及び表面の水分・吸着ガス除去の為 200°C で2時間以上ベーキング(加熱処理)を行った。
- 3) 長期保管には真空デシケーターを使用した。

微量の有機薄膜を測定対象とする実験である為、基板はできるだけ未使

用のものを用いる事が望ましいが、再利用する時は以下の再生処理を行った。

- 1) 電極用金属は、硝酸溶液または王水中で十分に溶かす。
- 2) 蒸着した有機物は、その良溶媒中で湯煎および超音波洗浄を行い完全に溶解させてしまう。例えば n-alkane の場合キシレン、PVDF および VDF/TrFE 共重合体には N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、VDF テロマーについてはアセトンまたはクロロホルムを溶媒として用いた。
- 3) 以下基板洗浄と同様の手順を繰り返す。

(蒸着方法の実際)

まず、蒸着炉内の SiO_2 セルに試料 (PVDF および VDF/TrFE 共重合体は白色ペレット状、VDF テロマーは白色粉末状のもの) を試料匙で適量入れた後、真空引きを開始した。試料の低真空での酸化および分解を防ぐ為、高真空状態になったところで蒸着温度まで加熱した。また、蒸着温度はあらかじめ予備実験を行い最適値を決定しておく。蒸着速度が一定になったところでシャッターを開け蒸着を開始した。蒸着速度は、真空度、蒸着炉内の試料の量により変化するので、膜厚計および真空度計には常に注意しておく必要がある。

特に高分子蒸着の際、高分子試料は熱分解を起こして蒸着されるが、高温での分解は試料の炭化の可能性がありできるかぎり低温で蒸着することが好ましい。

2. 2. 2 蒸着時電界印加法

本研究では、蒸着膜の分子配向制御法として基板温度等の蒸着条件の他に、新たに電界を制御パラメーターとして導入した。電界による配向制御は、従来の強誘電性高分子材料、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ビニリデンシアナイド・酢酸ビニル共重合体およびナイロン 11 等で、双極子配向の為に用いられたポーリング処理の概念を応用したも

のである。このポーリング処理は、図2-3 (a) に示すように物質のキュリー点以上に温度を上げて電界により双極子を一軸配向させた後、電界を印加したまま温度を下げて強誘電性を得るものである。しかしながら、ポーリング処理は極薄い蒸着膜に対しては適用が困難であり、更に処理後の高分子の配向緩和の問題があった。

そこでポーリングとは異なり、蒸着時すなわち薄膜形成過程に於いて電界印加を行う事により、蒸着膜での分子配向制御を可能にする手法、“蒸着時電界印加法”を採用し、構造および分子配向制御を目的とした研究を行った。また、この様な蒸着時電界配向を目的とした研究は現在までも余りその類例を見ず、有機芳香環分子⁵⁹⁾および金属⁶⁰⁾での試みが数件報告されているに過ぎない。

この蒸着時電界印加法の要点は図2-3 (b) に示すように、基板上で分子が蒸着膜を形成している最中に高電界を印加して、双極子および分子配向が制御された蒸着膜を作製する事であり、その電界印加方法として二通りのものが考えられる。

一方は、電極が基板に平行に並んだもので、電界方向は基板に平行なものとなる。効率を上げる為に、電極を交互に平行に並べ櫛型形状にした構造が考えられ、蒸着時電界印加法の研究例として報告されている⁶¹⁾。しかしながら、この手法は広い面積での電界印加が不可能である上に、基板上での沿面放電があり高電界の印加が困難である。

もう一つは本研究で用いた手法で、電界を基板に垂直方向に印加するものであり、その為の特殊なメッシュ状の電極を作製した。配向制御装置の構成は図2-2に示すように、まず基板上に電極 (Cu, 50nm) を蒸着し、テフロン製の絶縁スペーサー (0.5mm) をはさんで、メッシュ電極を取り付けた。このメッシュ電極は燐青銅線 (ϕ 0.05mm) を細かい網状(メッシュ状)にしたもので、下方から飛んでくる蒸着分子を通しながら、更に基板との間に高電界が印加できるようになっている。今回メッシュ電極は負極、基板電極は正極になるように電圧を印加している。

電源として直流高電圧電源装置 (YEC, HV-15502)を用いて、最高20kVまでの電圧印加が可能である。従ってその最大電界強度は40MV/mであるが、

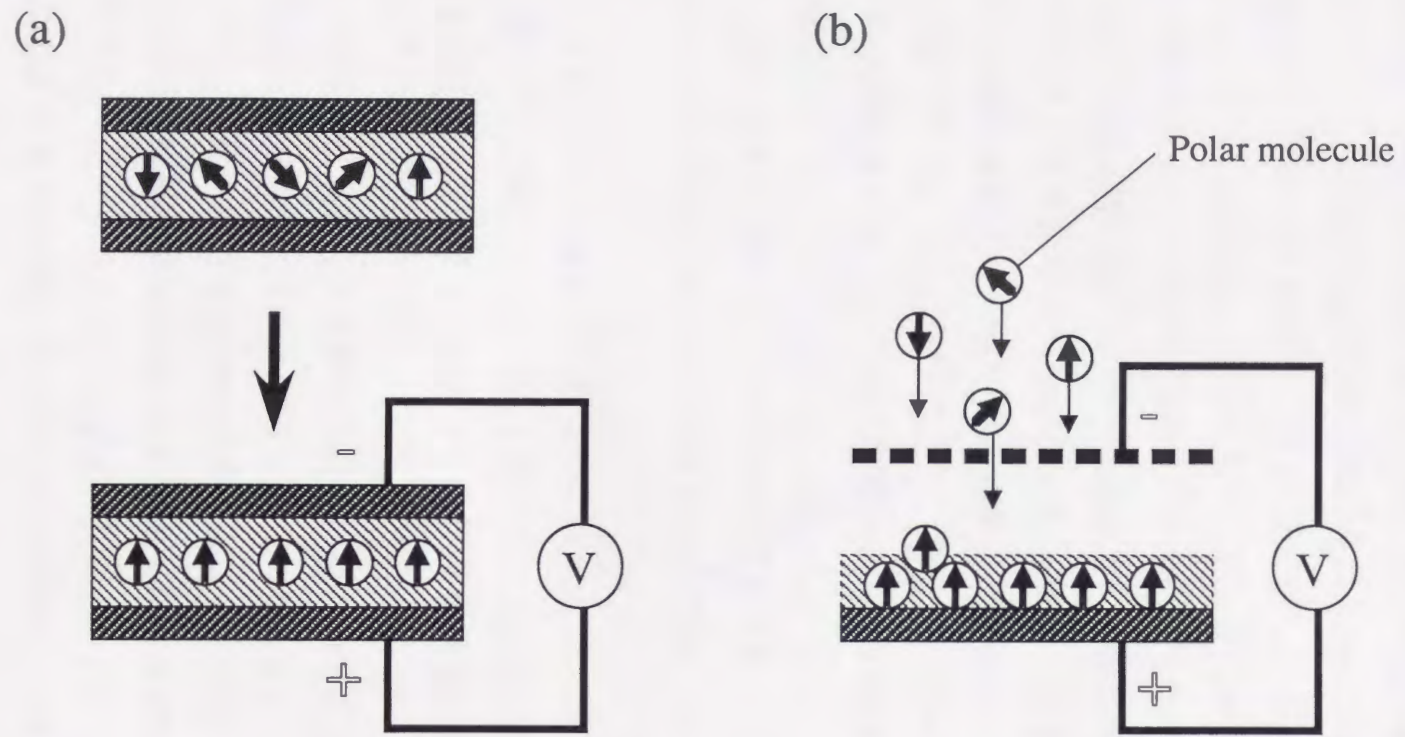


図2-3 ポーリング処理 (a) および蒸着時電界印加法 (b) の説明図。

印加電界の限界は蒸着条件（主に真空度）により異なる。今回の実験ではその限界は20MV/mであり、それ以上印加すると放電が生じ、基板電極金属または有機蒸着膜自体が破壊された。

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

（以下は非常に薄い文字で印刷された文章）

2. 3 エネルギー分散型全反射X線回折法

本測定装置は、従来の測定法ではその評価が困難であった”薄膜試料”に対して、新たにその構造および分子配向に関する研究を可能にする事を目的として、最近本研究室に於て開発されたものである^{47,62)}。

従来のX線回折装置の最大の問題点は、下層の基板からの散乱X線(Noise)が非常に強く、それに比べて試料体積が極めて小さい薄膜からの回折X線(Signal)が非常に弱いという点であった。即ち、測定回折線のS/N比が大きな問題であり、その改善が求められてきた。

これまで、その改善を目的として開発され、現在広く用いられている薄膜用X線回折装置は、入射X線を低角で薄膜面に入射するものであったが、基板の散乱を抑えるには限界があり、またゴニオメーターによる 2θ 走査が必要な装置構造であった為に、測定にも非常に時間がかかる等の欠点を持っていた。

そこで、本測定装置はこの様な問題点を考慮して、新たな概念の下に開発されたものであり、以下の特徴が挙げられる。

- 1) ”X線の全反射効果”を利用する事により、基板からの散乱X線を極力減少させて薄膜からの回折X線を感度良く検出できる。即ち、S/N比が格段に向上した事で、超薄膜および表面構造の観測をも原理的には可能にした。
- 2) 入射X線として白色X線を使用し、試料からの回折X線を固体半導体検出器(SSD)により検出する方法(エネルギー分散型測定法)を採用している為に、角度固定のまま測定が可能である。従って、 2θ 走査の必要がなく極低角(臨界角)入射という特殊な設定条件での迅速な測定が行える。また、角度固定の為温度変化および圧力変化等の動的測定、薄膜形成過程のその場(In-situ)観測等特殊な測定が可能となった。

このようなX線の全反射効果を利用した最初の物性研究は、Parrattの表面研究⁶³⁾にその端緒を發し、第1章で触れたようにX線回折測定へと応用され

てきた。本節では、その基本的な全反射 X 線回折法の原理から測定系全般について述べる。

また、エネルギー分散型の測定方法については、近年物質の相転移観測の分野で盛んに用いられており、その詳細な解説⁶⁴⁻⁶⁶⁾が既になされている為本節ではその説明を省略する。

2. 3. 1 全反射 X 線回折法

本装置は、X 線の全反射効果を利用したもので、実際の使用にあたって測定原理を理解する事が必要である。従って、ここでは X 線の全反射理論、全反射 X 線回折法の原理、全反射 X 線回折法測定の設定の順に述べる。

(X 線の全反射理論)

電磁気学の理論より、一般に屈折率 μ は物質の誘電率 ϵ との間に次のような関係がある。

$$\mu = \sqrt{\epsilon} \quad (1)$$

X 線のような短波長の電磁波に対しては、屈折率について次のような近似式が成り立つ⁶⁷⁾。

$$\mu = 1 - \delta \quad (2)$$

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \quad (3)$$

ここで δ は屈折率 1 からの減り (unit decrement) を表す。また、物質の n は電子密度、 e は電荷素量、 m は電子の質量、 λ は入射 X 線の波長である。

また物体表面に X 線が入射する時、入射と屈折の視射角 (glancing angle) をそれぞれ ϕ_1 、 ϕ_2 とすると、光学的な屈折率の関係式から、

$$\mu = \frac{\cos \phi_1}{\cos \phi_2} \quad (4)$$

となる。従って、 μ が 1 より小さい時、入射 X 線が物体表面で全反射するのは、

$$\cos \phi_1 \geq \mu \quad (5)$$

の時であり、等号は臨界角 $\phi_1 = \phi_c$ の時である。 ϕ_c は微小角であるので近似により次の関係が導かれる。

$$\cos \phi_c \doteq 1 - \frac{\phi_c^2}{2} = 1 - \delta \quad (6)$$

従って

$$\begin{aligned} \phi_c &= \sqrt{2\delta} = \frac{e\lambda}{c} \sqrt{\frac{\pi}{\pi m}} \\ &= \frac{hc}{E} \sqrt{\frac{\pi e^2}{\pi m c^2}} \end{aligned} \quad (7)$$

よって全反射の臨界エネルギー E_c と入射角 ϕ_c とは、全反射条件下で次のような関係にある。

$$E_c = \frac{k}{\phi_c} \sqrt{\pi} \quad (8)$$

$$k = hc \sqrt{\frac{e^2}{\pi m c^2}}$$

(全反射 X 線回折法の原理)

全反射 X 線回折法の原理は、次の二つの条件を満たす事が必要となる。まず、入射 X 線が表面で全反射を起こす事なく薄膜内に入射する事であり、これは薄膜表面で全反射を起こすと薄膜内の回折線がほとんど生じないか

らである。次に、基板からの散乱 X 線を低減する為に薄膜と基板界面で全反射させる事である。この時の臨界角近傍での異なる入射角による反射・屈折の様子を図2-4に示す。

ここで、薄膜表面で全反射を起こす入射 X 線の臨界エネルギー $E_{c,f}$ 、薄膜と基板の界面で全反射を起こす臨界エネルギー $E_{c,sf}$ とすると、各々次式の関係にある。

$$E_{c,f} = \frac{k}{\phi} \sqrt{n_f} \quad (9)$$

$$E_{c,sf} = \frac{k}{\phi} \sqrt{n_s - n_f} \quad (10)$$

ここで、 n_s は基板物質の電子密度、 n_f は薄膜物質の電子密度を示す。全反射 X 線回折法では測定条件を次のように設定する。

$$E_{c,f} < E_{eff} < E_{c,sf} \quad (11)$$

従って、入射角 ϕ をパラメーターとして、この条件を満たすエネルギー領域 (E_{eff}) で測定が可能となる。

(全反射 X 線回折法測定の設定)

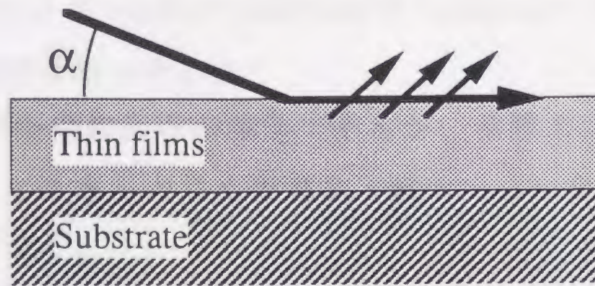
入射角 ϕ の設定を設定する前に、使用する検出器のエネルギー検出効率を考慮したうえで、測定される面間隔 (Spacing) がその検出器の検出効率の高いエネルギー領域で観測されるように回折角を設定しておく。この様に、任意のエネルギー領域で回折ピークが測定できる事が、エネルギー分散型の測定の特徴である。

面間隔とそれによる回折線のエネルギーの関係はブラッグの式 $2d \sin \theta = \lambda$ より

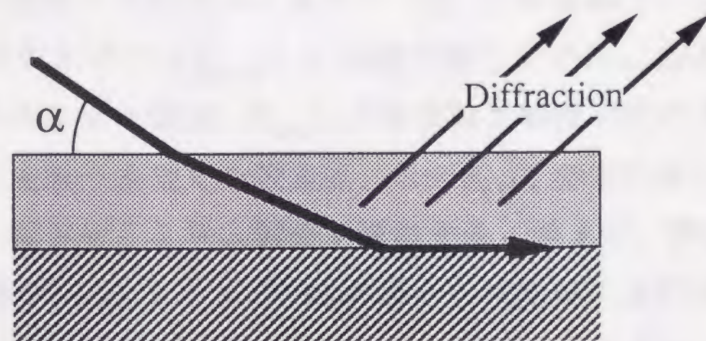
$$E = \frac{C}{d \sin \theta} \quad (12)$$

ここで、

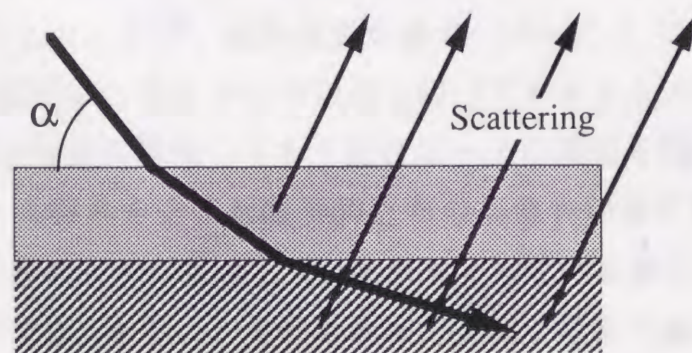
$$C = \frac{hc}{2} = 6.19985$$



$\alpha < \phi_c$; Total reflection at film surface



$\alpha = \phi_c$; Total reflection at interface
between film and substrate



$\alpha > \phi_c$

図2-4 全反射X線回折の原理。

全反射臨界角 ϕ_c 近傍におけるX線の挙動を示す。
 α は入射角を表す。

と求められ、この式がエネルギー分散型測定法の基本式となる。

今回、Si(Li)タイプのSSDでは検出効率の高い10~30keVでその面間隔、即ち回折線の測定を行った。

次に、全反射条件の実際の設定であるが、薄膜および基板物質の電子密度 (n_f , n_s) によりあらかじめ最適な入射角 (ϕ) を (9~11) 式に基いて計算する事ができる。

そこで、各基板 (SiO_2 , Cu, Au) および薄膜物質 ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$, PVDF) について、各臨界エネルギーについて入射角依存性を計算した結果を図2-5に示す。各薄膜の表面での臨界エネルギー ($E_{c,f}$) を実線で、各薄膜と基板の界面での臨界エネルギー ($E_{c,sf}$) を点線で表している。ある入射角について、その間のエネルギー領域 (E_{eff}) で全反射X線回折法の測定条件が満たされる。そこで実際の測定での設定は、この E_{eff} を測定対象の回折線のエネルギー領域と一致させるよう入射角を調整する。例えば、薄膜がPVDF、基板がCu、検出器がSi(Li)タイプのSSDの場合、検出器の良好な感度領域 (10~20keV) で回折線の測定を行う時は 0.08° が最適な入射角となる。

図2-6には基板 SiO_2 、薄膜 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ (膜厚100nm) の試料について、回折角 $2\theta = 14^\circ$ に角度を固定して、異なる入射角で実際に測定したX線回折プロファイルを示した。まず、対称反射の条件 ($\theta = 7^\circ$) では、プロファイル中の (110) 回折は、基板からの散乱X線 (アモルファス性散乱ピーク) によってS/N比が極度に悪化しており回折ピークの同定を困難にしている。しかしながら、入射角を全反射臨界角近傍の極低角領域に設定する事により、基板からの散乱X線が低減しS/N比が向上している事が分かる。特に、プロファイル中で $E_{c,f}$ を境にして低エネルギー側で散乱X線の減少が観測されている事から、全反射法の有効性が明らかに示されている。

2. 3. 2 装置の構成

本研究室では、現在2タイプの回折ジオメトリーにより異なった全反射X線回折測定を行っている。図2-7に、そのVertical typeおよびIn-plane type

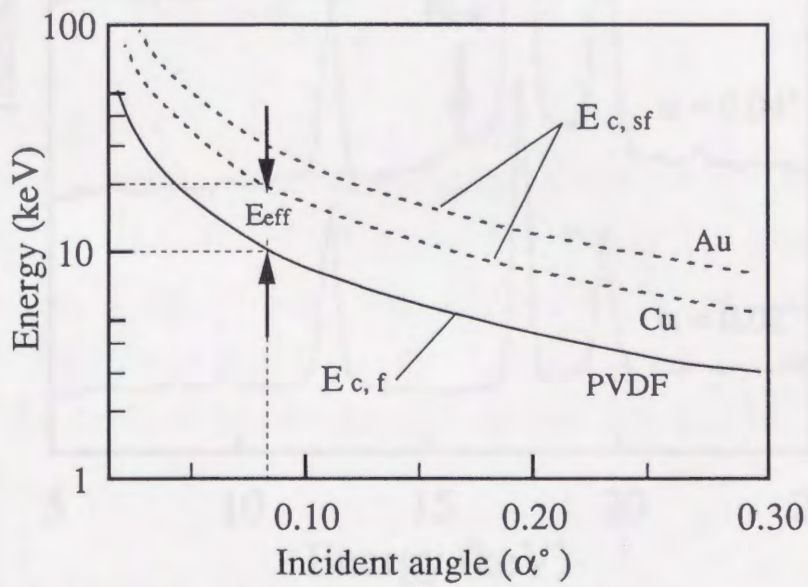
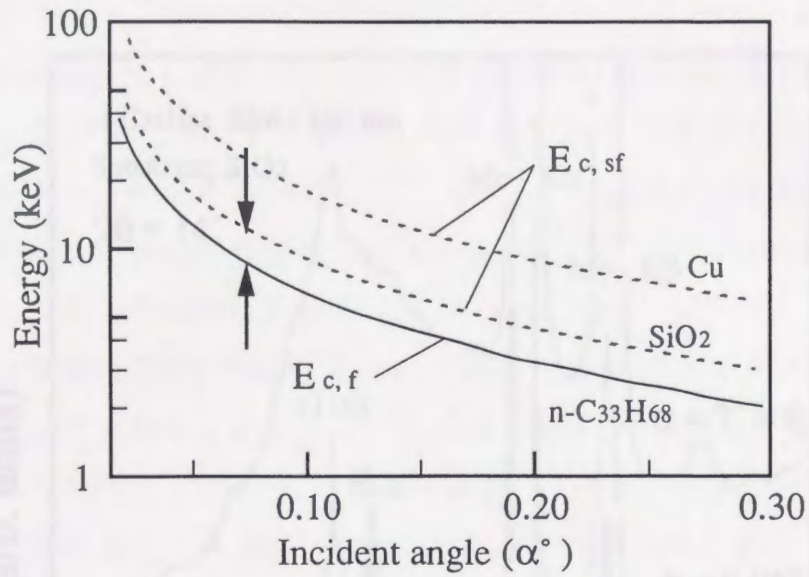


図2-5 各薄膜・基板の臨界エネルギー曲線。

異なる薄膜及び基板での臨界エネルギーの入射角依存性を示す。

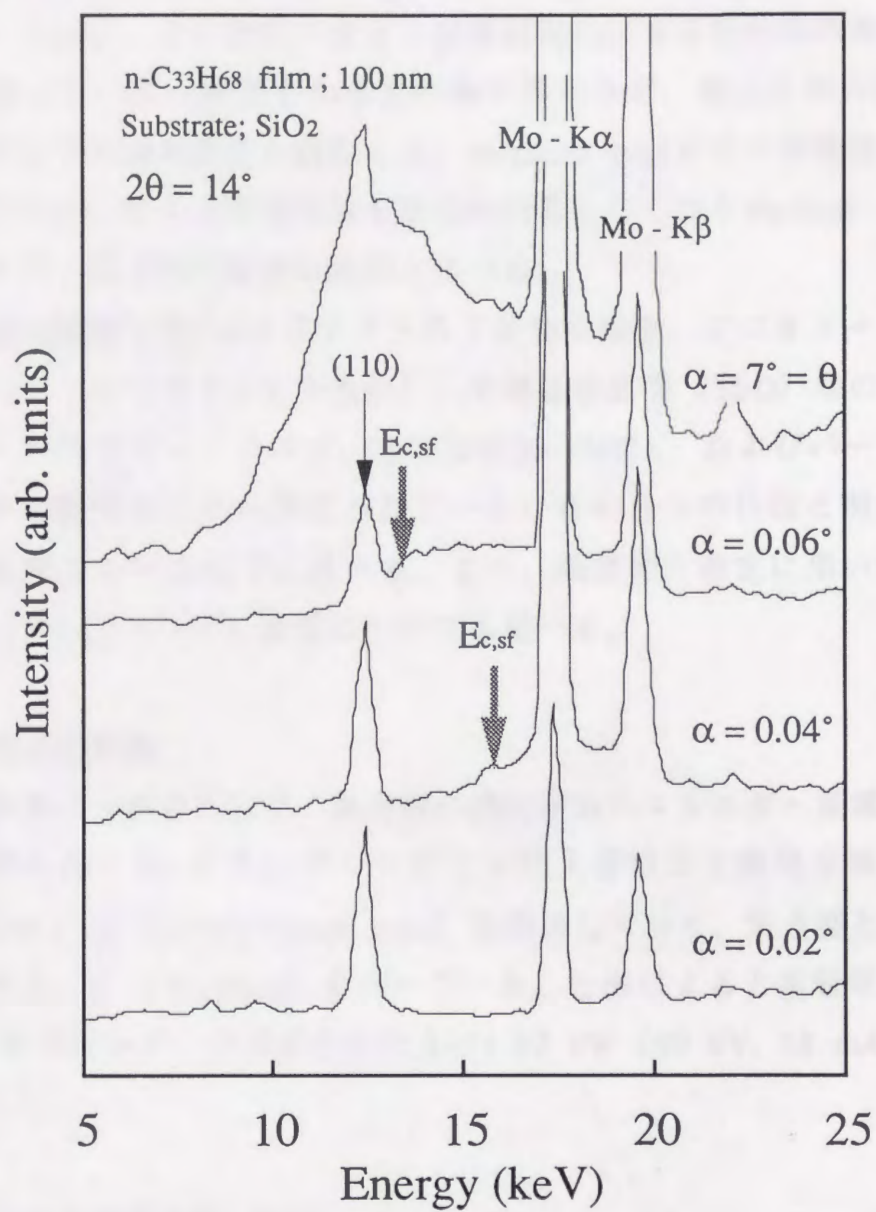


図2-6 n - C₃₃H₆₈蒸着膜でのエネルギー分散型X線回折プロファイルの入射角 (α) 依存性。

のジオメトリーを示す。図2-7 (a) のVertical typeは、その散乱ベクトル ρ が入射ベクトル K_{in} と回折ベクトル K_{out} で構成される面内、即ち薄膜面に対して垂直な面内にある回折面の測定に用いられる。一方、図2-7 (b) のIn-plane typeは、その散乱ベクトルが薄膜面内にある回折面の測定に用いられる。従って、各々適用する測定対象が異なるが、特に2次元性の高い薄膜面内の分子の凝集構造の測定には、In-plane typeがその有効性を発揮する。本研究では、分子の積層構造を研究の対象としておりVertical typeのみを用いたので、以下その装置の詳細を述べる。

本測定装置は図2-8に示すようにX線発生装置、ゴニオメーター、スリット系（ソーラースリットを含む）、半導体検出器（SSD）等の測定部と、スペクトロスコープ・アンプ、波高分析器（MCA）およびパーソナルコンピュータの解析部とから構成されている。その各々の仕様と測定および解析上の注意について以下に述べる。また、温度変化測定に用いた自作の試料加熱（アニーリング）装置についても述べる。

（X線発生装置）

本装置はX線源として、検出器の感度が高いエネルギー領域に強い白色X線分布を持つMoをターゲットとする封入管球型X線発生装置（Philips, PW2245 / 20, Normal Focus type）を採用しており、焦点型としてラインフォーカス（ $0.10 \times 10\text{mm}$ ）を用いている。仕様によると本管球の最大負荷は2.4 kWであるが、今回はその出力は1.52 kW（40 kV, 38 mA）に固定して測定した。

（固体半導体検出器; SSD）

今回の測定装置では白色X線と固体半導体検出器（SSD）を組み合わせる事により、あらゆるX線スペクトル（回折、蛍光）を同時測定できるエネルギー分散型方式を採用している。

測定には、検出器部が取り外せるポップアップ型の2種類のSSDを用途に応じ用いた。一方の検出器（EG&G ORTEC, SLP, CFG-GG）は、検出素子にSi(Li)を使用したもので、エネルギー分解能はエネルギー値5.9keVに於い

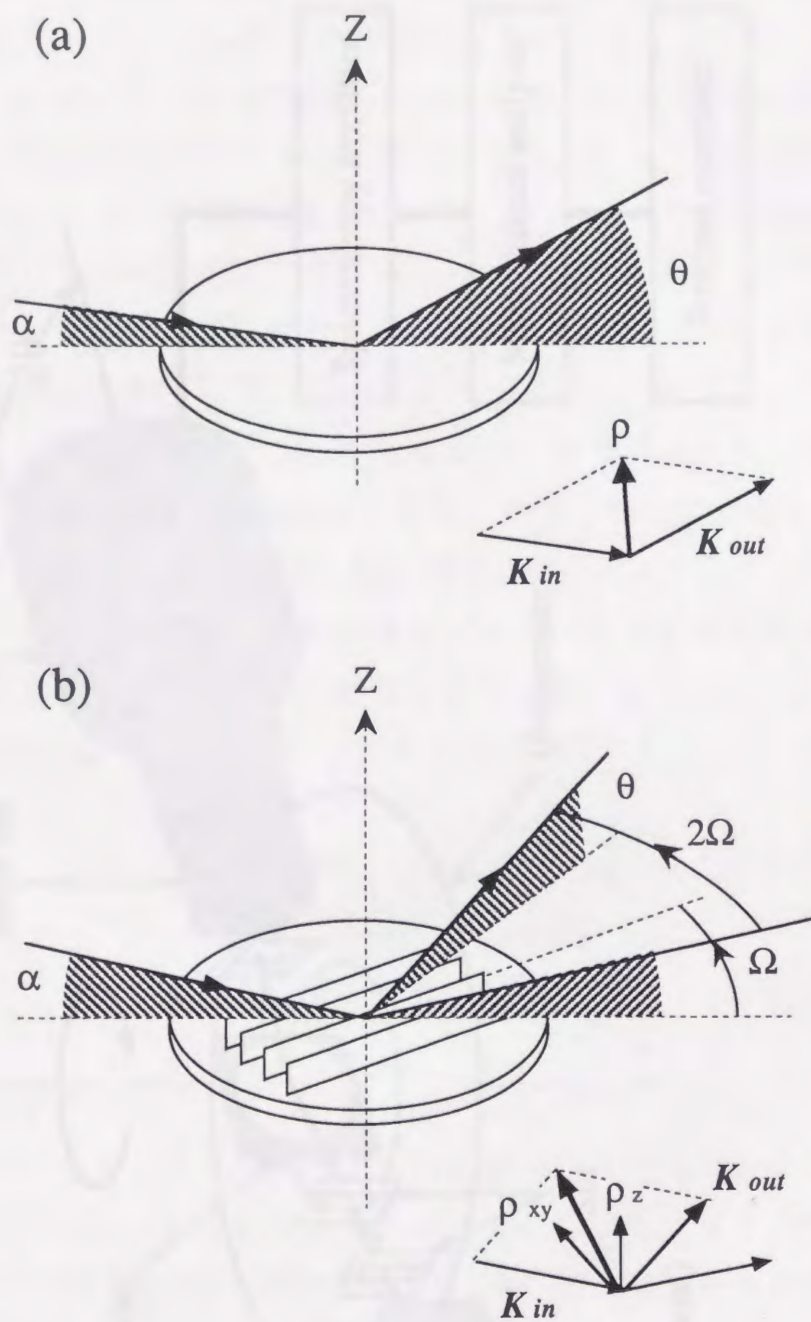


図2-7 全反射X線回折法の2タイプのジオメトリー。

Vertical type (a) 及び In-plane type (b)の
各ジオメトリーを示している。

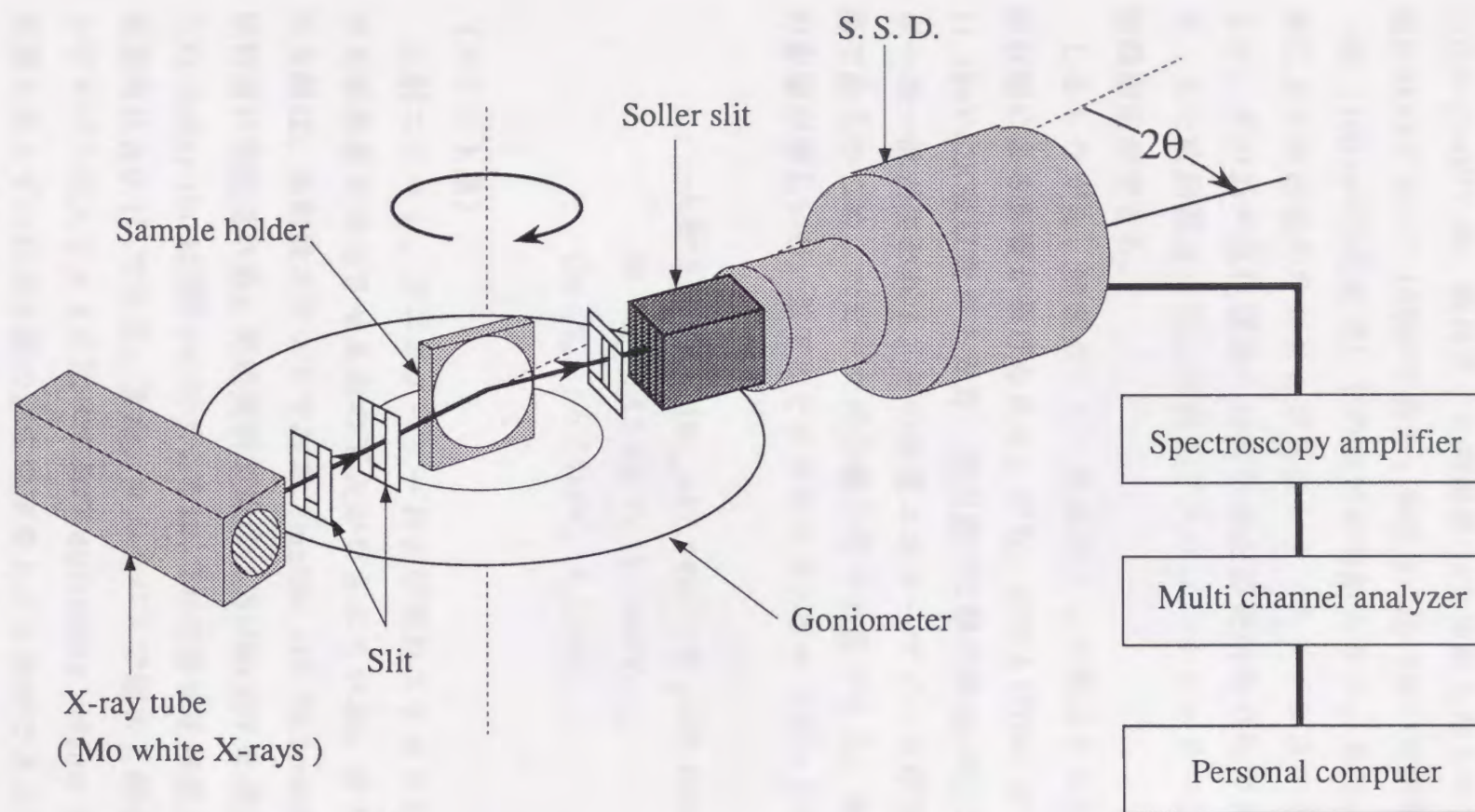


図2-8 エネルギー分散型全反射X線回折装置の構成。

て180eVであり、5~30 keVの範囲で検出効率が高く低エネルギー領域での測定が可能なところが特徴である。もう一方の検出器 (Intertechnique, EGSP-10-OP) は、検出素子に高純度Geを使用したもので、エネルギー分解能は6keVに於いて160eVであり、Si(Li)に比べ高い分解能でより高エネルギー側 (100keV付近まで) での測定が可能となる。また、測定時には液体窒素により検出器の冷却および真空引き (クライオスタット利用) が行われるが、その為の液体窒素の補給が検出器使用時のみで良いという利点があり、また検出器は小型に設計してありゴニオメーターに直接取り付けて回折線測定ができる。

しかしながら、問題点として検出器として使用されている半導体結晶の吸収端による影響が挙げられる。即ち、SiおよびGeには各々1.84keVおよび11.1keVにK吸収端がある為、検出器でK線の励起が起こり入射X線エネルギーの一部が失われる。その結果エスケープピークが生ずるが、解析の段階であらかじめこのピークの分離を行う必要がある。特に、Geに於いてその影響が著しいが、以下にそれぞれのエスケープピーク値 (E_s) を示した。

入射X線がMo ($K_\alpha=17.44\text{keV}$, $K_\beta=19.60\text{keV}$) の場合

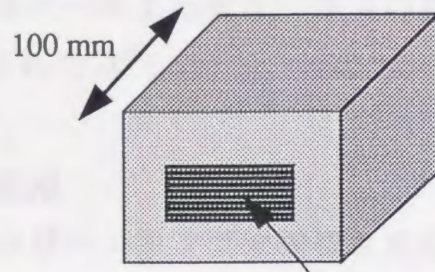
Si (E_s) : 15.6keV, 17.76keV

Ge (E_s) : 6.34keV, 8.5keV

(スリット系)

入射スリット、ゴニオメーターおよび回折スリットとから構成され、回折X線感度を向上させる為の工夫がなされている。まず、管球から出た入射X線は、入射側スリットである Double slit (0.1mm×100mm) を通して試料面に照射される。更に回折X線は、Soller slit を通して検出器に入る。この Soller slit は図2-9に示すように、Moの薄板を積層させたもので、その発散角は $\Delta 0.1^\circ$ である。また、マルチパスで回折X線が検出される為、シングルパスのスリットに比べてその diffracting volume が大きく、解像度に影響を与えずに回折X線の測定強度を上げる事ができる⁶⁶⁾。その結果、薄膜の様な体積の小さい試料に対して、高感度の測定が高い精度で行える。

(a)



Multi-strips (gaps; 0.1 mm)

(b)

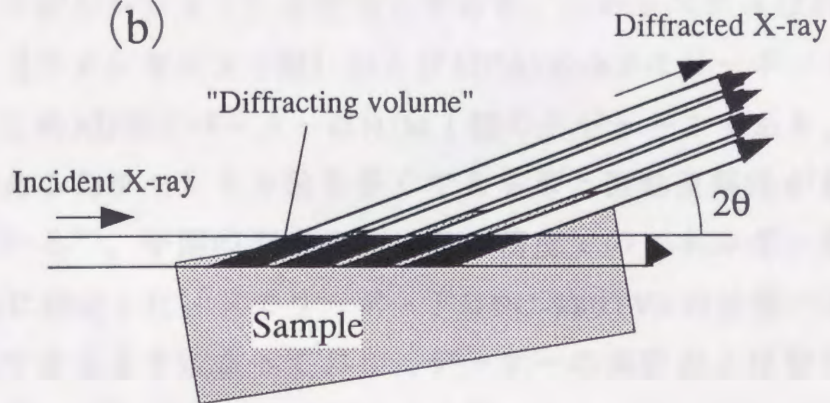


図2-9 Soller slitの外観 (a) 及びSoller slit使用時の
Diffracting volumeの説明図 (b)。

(スペクトロスコピー・アンプ)

SSDからの検出信号はごく微少な電荷の流れであり、SSD内の前置増幅器により $50\mu\text{s}$ 程度のパルスに変換される。その後エネルギー分析用の信号に変換する為スペクトロスコピー・アンプ (ORTEC, 472A) により比例増幅される。この比例増幅には高い直線性が要求され、高効率でAD変換されるように各種フィルターによる信号パルスの整形がなされるが、その詳細は他の成書を参考されたい⁶⁸⁾。

(波高分析器; MCA)

スペクトロスコピー・アンプで増幅されたアナログ信号は、波高分析器 (マルチチャンネル・アナライザー; MCA) によりAD変換され同時にエネルギー分析される (エネルギー分散方式)。波高分析器として、MCA/PC98Aマルチチャンネルアナライザー (ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション) を使用しており、このシステムは4801A型ADコンバータ (ウィルキンソン型) およびMCA4Kchメモリーボードとから構成される。このADコンバータはNIM1幅のモジュールであり、ウィルキンソン型である為チャンネル数を多くできる事と微動直線性が良い点で非常に優れている⁶⁸⁾。今回の測定では、高い精度でのエネルギー分析を行う為に4096chに設定した。メモリーボードはPC-9801VXの拡張バスのスロットに挿入できるようになっており、データの測定および取り込みはシステム付属のソフト (MCA.EXE) により行った。

(測定および解析上の注意)

(12) 式より正確な面間隔を得るには、エネルギー値と回折角の決定が重要となる。MCAにより測定されたデータはChannel数とCount数からなるが、解析するにあたってChannel数をエネルギー値に変換する必要がある、正確なエネルギー値を得る為にエネルギー校正を行った。また、回折角については、他の標準試料による補正が必要となる。そこで、以下にエネルギー校正および回折角補正の手順について述べる。

まず、測定されたデータであるChannel数 (Ch) をエネルギー値 (E)

に変換する為に、測定前にエネルギー校正曲線を求めた。この校正曲線は次のような線形式で表される。

$$E = A \times Ch + B \quad (13)$$

校正定数A、Bは実際に既知の蛍光X線を複数個測定して線形最小二乗法により決定する。今回はターゲットのMoの他、Fe、Cu、Au、Agの各蛍光X線を測定しその値を求めた。

次に回折角の補正であるが、本測定装置のみならず全てのX線回折装置において、その回折角の精密さは面間隔を決定する上で最も注意する点である。

そこで、本研究で対象とされる有機物試料に近い面間隔を持ち、その値が正確に求められているn-alkane ($C_{33}H_{68}$) のパウダーを標準試料として回折角の補正を行った。各薄膜測定後、標準試料の測定を同じ回折角で行い(12)式より正味の回折角 θ_B を求めた。主に用いた標準面間隔、(002)および(110)回折面の値は、 $d_{(002)} = 4.382\text{nm}$ および $d_{(110)} = 0.413\text{nm}$ であった。

(試料加熱装置)

薄膜中での分子配向の温度依存性を調べる事は、その構造および分子配向の形成機構を明らかにする上で重要となる。そのため薄膜の温度を変化させることによりその分子配向に如何なる変化が見られるかその動的測定を行う為に、試料加熱(アニーリング)セルがX線回折装置に装着されている。本測定はエネルギー分散型測定法を用いている為角度固定のまま測定が可能であり、そのセルの構造も比較的簡便なものとなる。

薄膜試料の動的測定を行うにあたって、各測定時に於ける薄膜の温度を正確に求める必要がある。その為に薄膜全体で温度勾配ができないように一定にする事が大切である。その為本装置では図2-10に示すように空気加熱方式をとっており、抵抗線ヒーターで空気を加熱してモーター駆動のファンを用いてセル内の空気を循環させることで、セル内の温度を変動幅 0.5

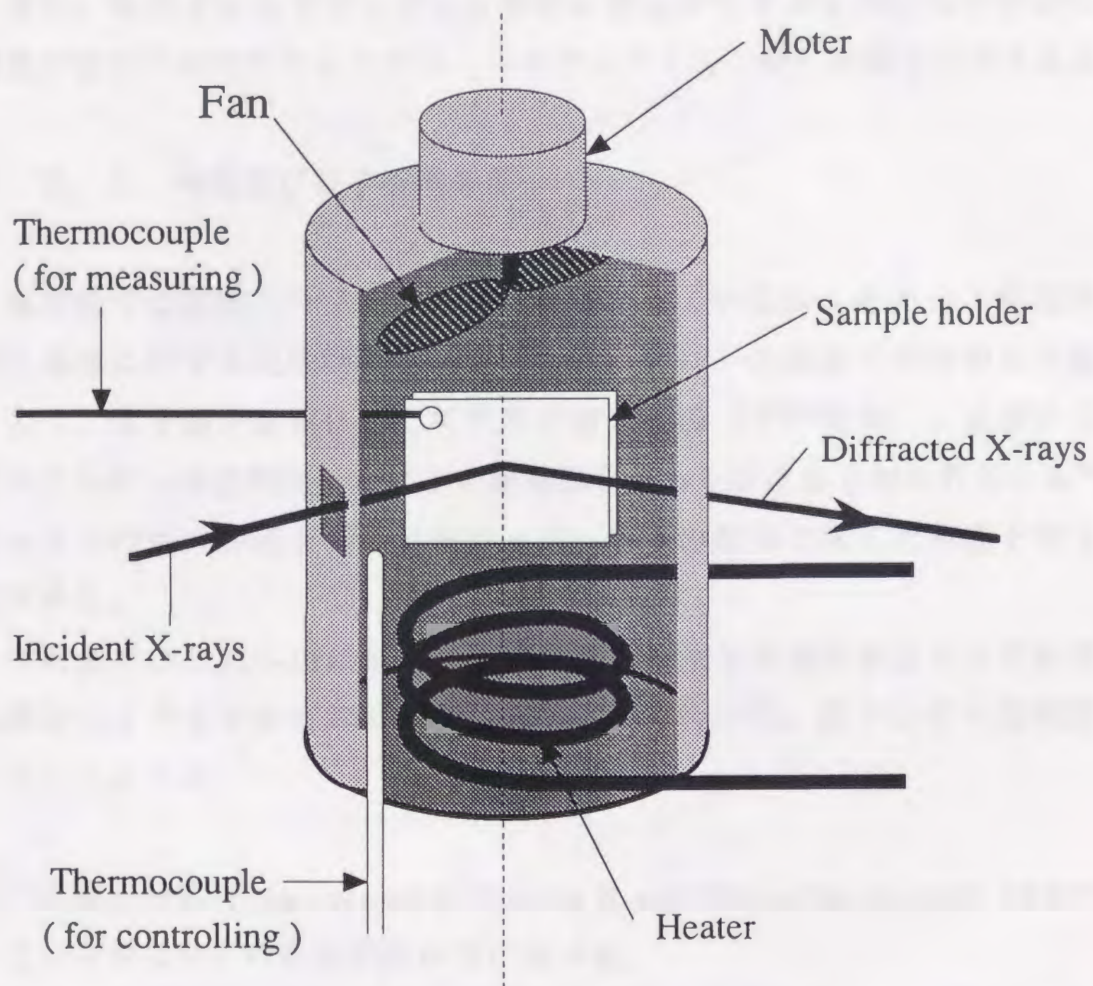


図2-10 X線回折測定用試料加熱セルの構成。

℃以内の一定値に制御する事が可能である。従って、温度制御はセル内の空気温度を指標にして、温度コントローラーを用いて行った。また薄膜の温度は、セル内の空気温度と基板に取り付けられた熱電対による基板温度の両方をモニターして決定した。

また、温度を変化させながらX線回折測定ができるようにセル側面に入射及び回折X線用のウィンドウ（マイラーフィルム製）が取り付けられている。

2. 3. 3 構造及び分子配向評価

本研究では薄膜の分子配向制御を目的としている為、その分子配向評価、特に基板に対する配向評価が必要となる。特に、長鎖分子の特徴的な配向として、分子鎖が基板に対して平行に寝たもの（平行配向）と垂直に立っているもの（垂直配向）とによる凝集構造がある事は良く知られている⁵⁸⁾。従ってその配向評価を行うに当たって、各々の配向に応じた測定を行う必要がある。

本研究では、図2-11に示すように対称反射法X線回折および全反射法X線回折により各々垂直および平行配向評価を行った。以下にその配向評価について述べる。

1) 対称反射法 (Symmetrical Reflection X-ray Diffraction Method; SRXD)

この方法は分子の垂直配向評価に用いる。

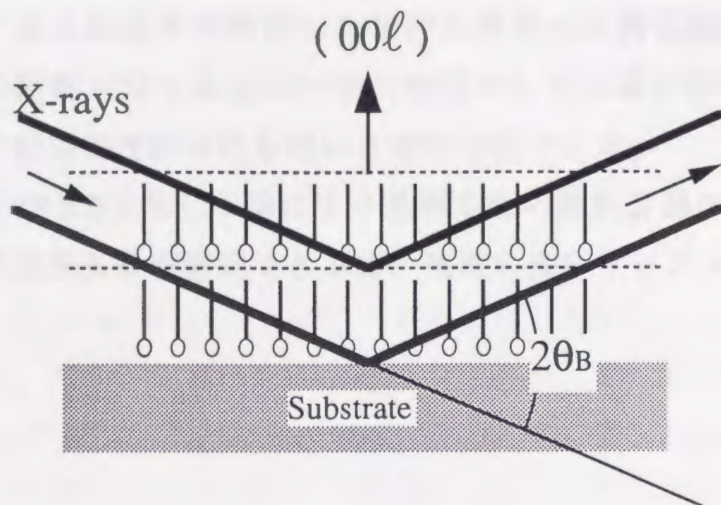
長鎖分子が基板に対して垂直配向して結晶を形成した場合、図2-11 (a)に示すように基板に対して垂直方向に長周期秩序を持つ層構造（またはラメラ構造）をなす。この長周期構造の(001)反射を測定する事により垂直配向を評価する。

本装置では、入射角 θ および回折角 2θ のジオメトリーに設定する事で角度固定の対称反射法測定を行うが、比較的低角($\theta=1\sim 3^\circ$)で入射する事により基板からの散乱X線を極力軽減し長周期を測定する必要がある。

2) 全反射法 (Total Reflection X-ray Diffraction Method; TRXD)

この方法は分子の平行配向評価に用いる。

(a) SRXD



(b) TRXD

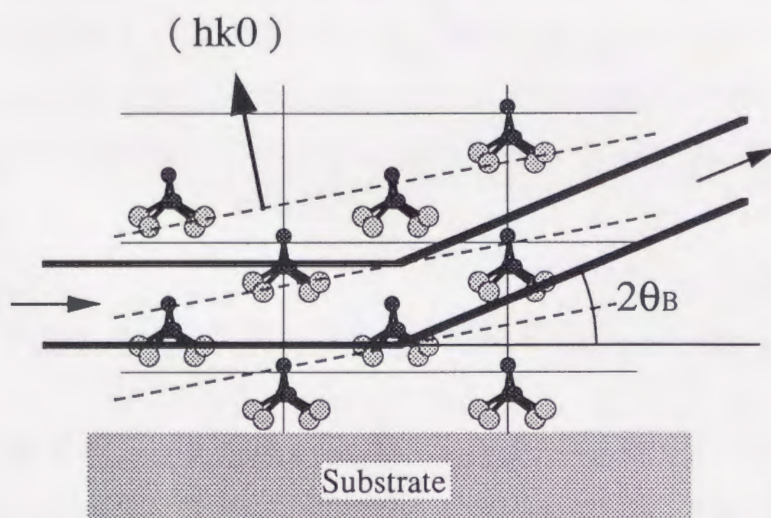


図2-11 X線による分子配向の評価法。

対称反射法 (SRXD) による分子の垂直配向評価
(a) および全反射法 (TRXD) による分子の平行
配向評価 (b) を示している。

長鎖分子が基板に対して平行配向して結晶を形成した場合、図2-11 (b)に示すように長鎖分子のラテラル・パッキングを表す (hk0) 反射を測定する事により平行配向を評価する事ができる。

また、ある測定角で測定した時のみ特定の回折 X 線が観測される場合、薄膜中の結晶が全て基板に一定の配向をしていると評価できる。この様に、基板への配向特性評価にも用いる事が可能である。

更に、TRXDを用いる事により基板からの散乱 X 線の影響をほとんど受ける事なく回折 X 線が測定できる為、感度の良いプロファイルが得られる。

2. 4 フーリエ変換赤外分光法

分子構造を調べる代表的な構造評価法として、赤外分光法 (Infrared spectroscopy; IR) は現在広く用いられている。赤外領域の波長の光 (普通赤外では $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$) のエネルギーは分子振動や結晶の格子振動に基づくエネルギー準位間の状態遷移エネルギーに相当する領域にある。その為赤外吸収は分子構造の状態を反映したものとなり、分子構造等を調べる有効な手法となり得る。特に、近年コンピューター等の進歩とともにフーリエ変換 (Fourier transform; FT) による赤外吸収データの解析技術が導入されてから、得られるスペクトルの波数精度が格段に向上した。

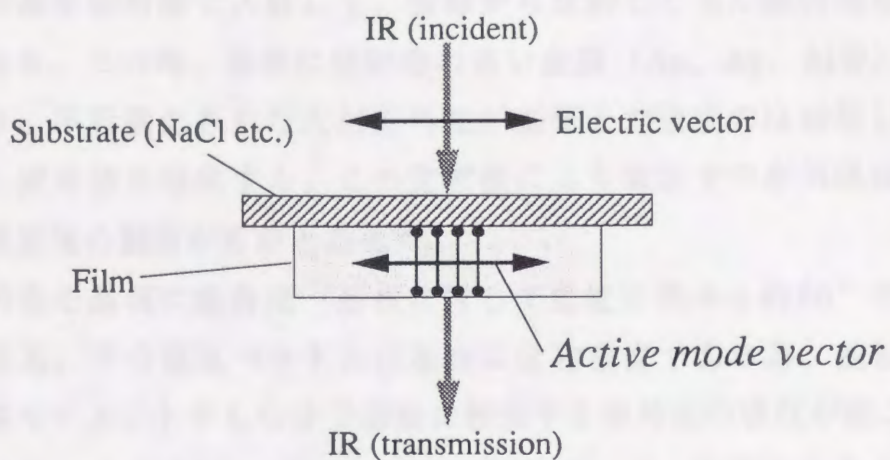
本研究では、このフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を作製された蒸着膜の構造および分子配向評価に用いた。特に分子配向については、赤外分光法の二つの代表的測定法である透過法および反射吸収法 (Reflection-absorption spectroscopy; RAS) を用いて評価した。特に、RASは薄膜からの高感度スペクトルが得られる事が明らかにされて以来^{69,70)}、分子配向の評価を中心とした有機薄膜の研究に対して近年盛んに用いられている。以下、その原理、装置構成および本研究での具体的な分子配向の決定法について述べる。

2. 4. 1 透過及び反射吸収法の測定原理

本研究では、赤外分光法を透過法およびRASの二つの測定法を併用して、蒸着膜の構造および分子配向評価に用いた。特に、RASは表面吸着層および薄膜のような極微量の試料に対して適用する為に開発された高感度測定法である。

まず、透過法は基板に対して直接赤外光を入射し、透過光のスペクトルを解析するものである。従って、赤外光の吸収が無いものを基板として用いる必要がある為、赤外透過材基板上に直接蒸着膜を作製する必要がある。図2-12 (a) に透過法測定原理の概略を示すが、基板に対して垂直に赤外光を入射してその透過光を検出器で測定する。その際赤外光の電気ベクトル

(a) 透過法



(b) 反射吸収法 (Reflection absorption spectroscopy; RAS)

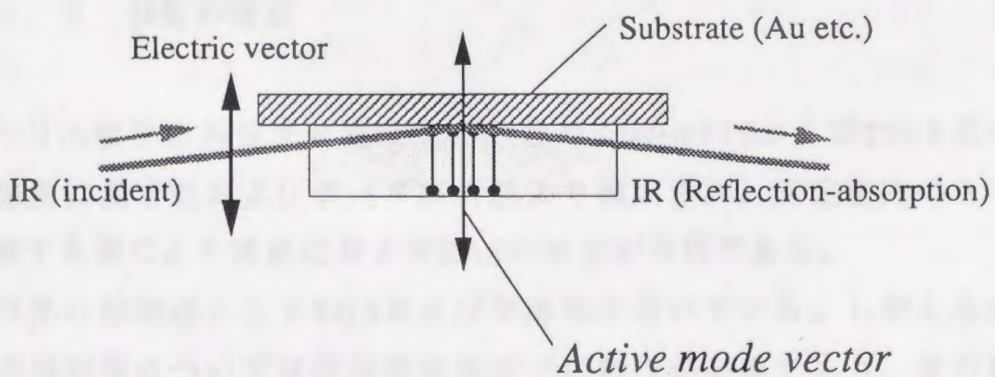


図2-12 赤外吸収測定法の測定原理。

透過法 (a) および反射吸収法 (b) の測定原理を示している。

は基板に平行である為、基板に平行方向に電氣的遷移モーメントをもつ分子振動に相当する赤外光が吸収される。

一方、RASでは図2-12 (b) に示すように、偏光子で入射赤外光を平行偏光 (P波偏光) した、即ち基板面に対して垂直方向に電気ベクトルがある赤外光のみを低角度で入射して、基板から反射してきた赤外光を検出するものである。この時、基板に反射率の高い金属 (Au、Ag、Al等) を用いる事により、平行偏光された入射赤外光が基板上で強度のほぼ等しい反射光と干渉し定常波を形成する。この定常波により表面での赤外吸収効率が上がり、高感度の測定が可能となる⁷¹⁾。

赤外光を基板に低角度 (基板に対して垂直方向から約80°の角度) で入射する為、その電気ベクトルは基板にほぼ垂直である為、基板に垂直方向に遷移モーメントをもつ分子振動に相当する赤外光の吸収が起こる。

その為、各測定法のジオメトリーを考慮して、吸収された分子振動の波数を同定する事で、分子構造のみならず基板に対する分子配向を決定する事ができる。

2. 4. 2 装置の構成

フーリエ変換赤外分光装置はNicolet社のSystem710および750を用いた。この装置は測定部およびデータ解析部より構成され、測定室内のユニットを交換する事により透過法およびRASの測定が可能である。

赤外光の検知器としてTGSおよび半導体を用いている。しかしながら、半導体検知器については液体窒素温度での動作が必要であり、また線形応答性に劣る欠点がある。

特に、水分 (H₂O) および炭酸ガス (CO₂) による赤外吸収は、目的の赤外吸収ピークの同定を著しく妨げる為、測定室内は測定中も常に乾燥窒素でパージしておく必要がある。また、試料を測定室内にセットして1時間以上放置した後測定を開始した。

透過法測定では、図2-13に示すような昇温セルを作製する事でその温度変化測定が可能となった。

また、RASは専用のユニットである Fixed-grazing-angle-specular-reflectance (SPECTRA TECH, Model-FT-80) を用いて測定を行った。そのユニット構成は図2-14に示すように、赤外光は入射側に取り付けた平行偏光 (P波偏光) 用の赤外偏光子を通してユニットにより入射角度 80° で試料面に照射され、反射してきた赤外光を検知器で測定する。赤外偏光子は ZnSe基板上に Al wire grid (1200 line/mm) を蒸着したものである。また、光学的経路には反射率の高い Au が蒸着されている。

2. 4. 3 構造及び分子配向評価

蒸着膜の構造評価については、まず透過法およびRASにより得られた各々のスペクトルについて、その赤外吸収ピークの波数から帰属する特定の原子団の分子振動 (グループ振動または特性振動) の同定を行った。また、バルク試料について KBr錠剤法の測定を行い蒸着膜スペクトルとの比較校正に用いた。

分子配向については、その赤外光の電気ベクトルが基板に垂直方向に平行偏光されたRASにより評価した。特に長鎖分子の場合、その分子鎖に対して平行方向に遷移モーメントを持つ分子振動モードに注目して、その蒸着膜中での吸収の状態より分子配向を決定する事が可能である。これらの振動モードは図2-15 (a) に示すように、 CF_2 の縦揺れ振動モード ($w(\text{CF}_2)$)、 CH_2 の縦揺れ振動モード ($w(\text{CH}_2)$) および骨格CCの非対称伸縮振動モード ($\nu_a(\text{CC})$) であり、分子鎖が垂直配向している場合これらの振動モードは入射赤外光に対して活性 (赤外活性) となり、スペクトル中に吸収ピークが生じる。一方、分子鎖が平行配向している場合は図2-15 (b) に示すように、これらの振動モードは赤外不活性となり吸収が生じない為スペクトル中に観測されない。この様にこれらの振動モードの活性および不活性に注目する事で、分子鎖の配向特性を決定する事ができる。

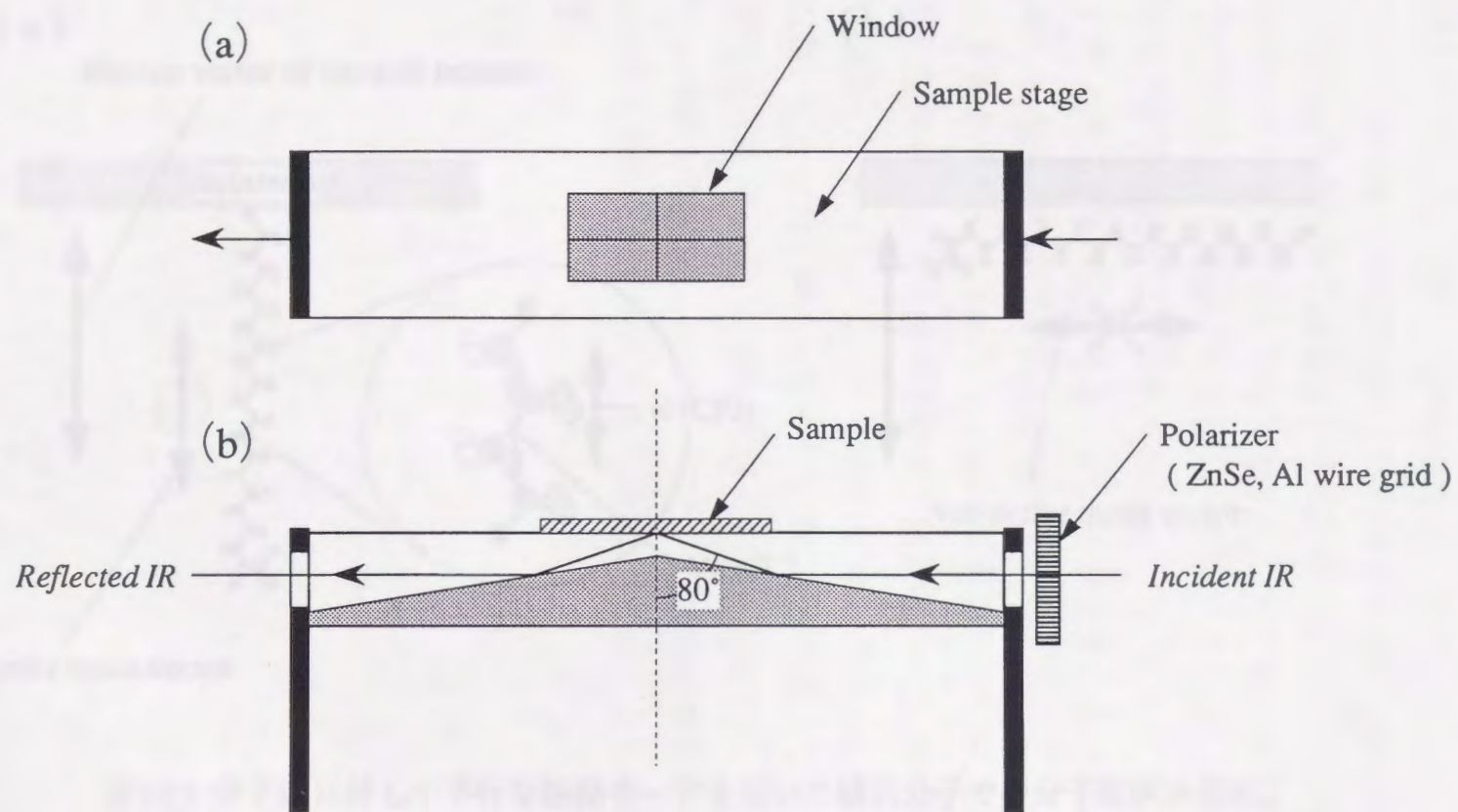


図2-14 RAS用ユニットの概略。

Top view (a) 及びSide view (b) を示す。

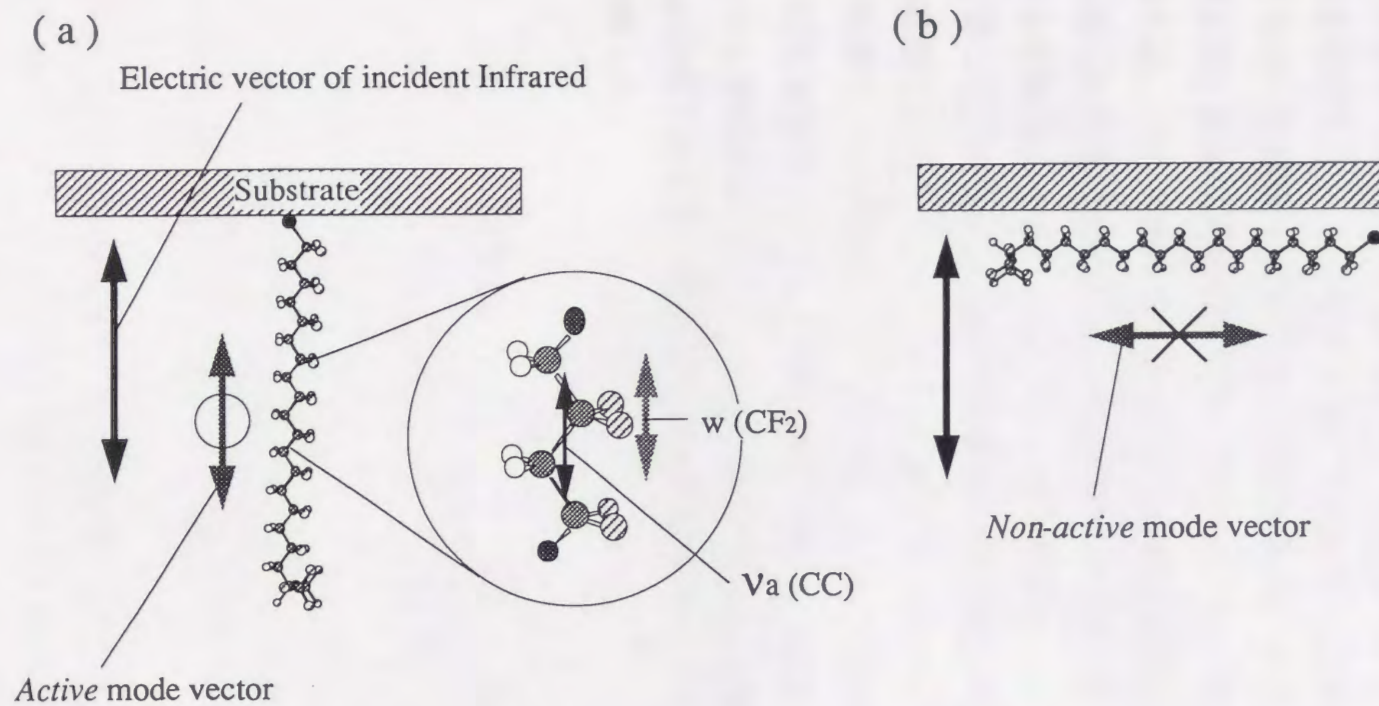


図2-15 分子鎖に対して平行な振動モードを用いた鎖状分子での分子配向決定法。

垂直配向の場合は活性 (a) 平行配向の場合は不活性 (b) となる。

2. 5 強誘電性評価法

本研究に於いて、電界による配向制御の結果得られた蒸着膜には、機能性として強誘電性、焦電性および圧電性が発現する事が期待される。その為、蒸着膜の電気物性の測定を行う必要がある。しかしながら、有機蒸着膜は測定試料としては極めて薄く剛性に乏しい為、従来の接触電極型の測定法ではその膜面を破壊する可能性がある。そこで、本研究では有機蒸着膜測定用に非接触電極型試料セルを作製した。図2-16 (a) に非接触電極部を示すが、ガラス基板上に形成した金属蒸着膜をスペーサーとし、電極上に蒸着した有機蒸着膜が対抗電極に触れる事が無いようにそのスペーサーの厚みを調整したサンドウィッチ型の構造をしている。従って、試料と電極の間に空隙が存在するため定量的な強誘電性の評価は困難であり、定性的な確認にとどまった。これらを図2-16 (b) のアルミニウム製の測定セル内に装着し、セル内をロータリーポンプにより真空にして測定を行った。

今回電気物性として、強誘電性特有のD-Eヒステリシスの観測、即ち定性的な確認を行った。D-Eヒステリシスの観測には一般的なSawyer-Tower回路を用いて、オシロスコープによりヒステリシスの形状を各蒸着膜で比較した。

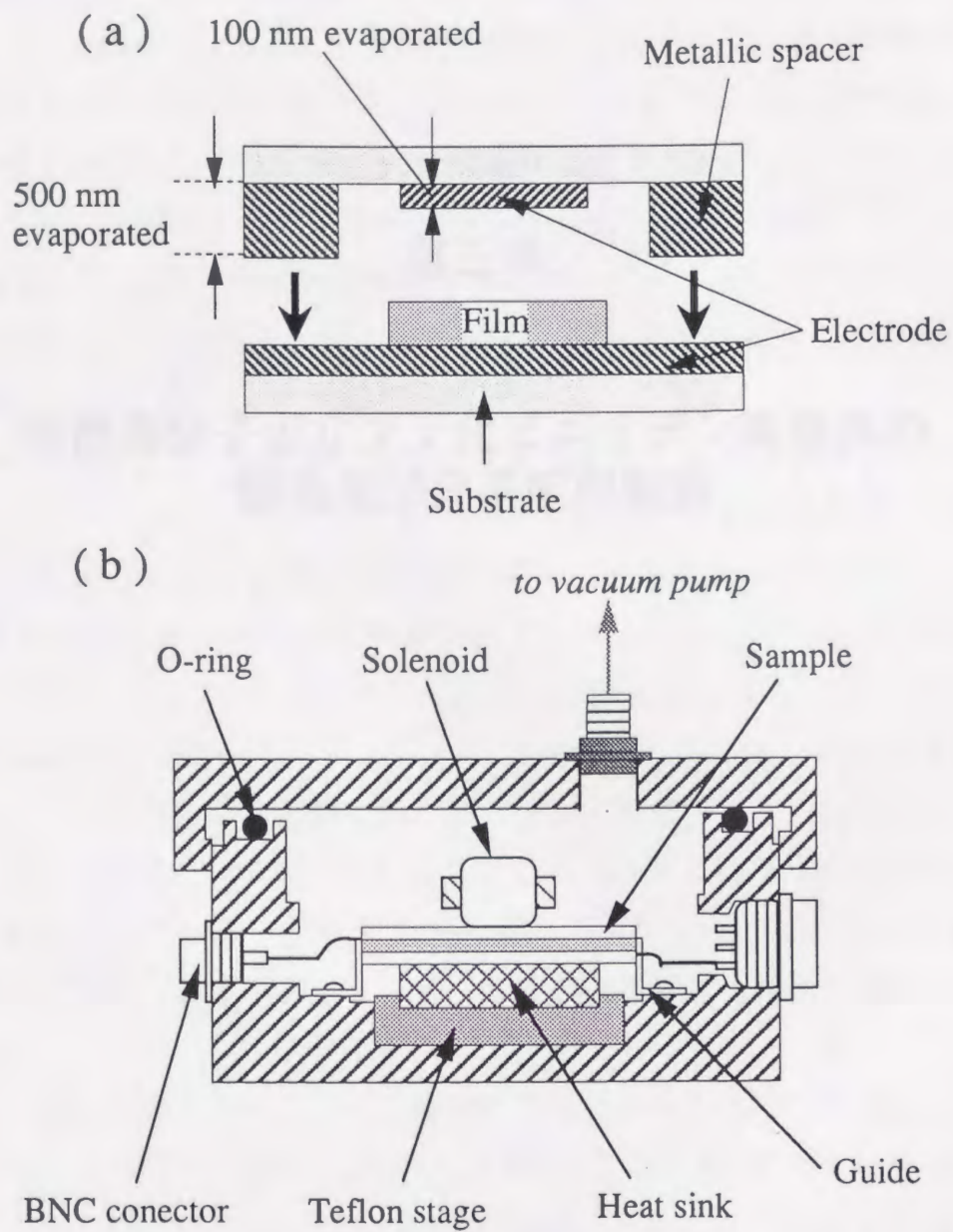


図2-16 蒸着膜の電気物性測定用セルの概観。

試料及び基板部分 (a) 測定用セル断面図 (b) を示している。

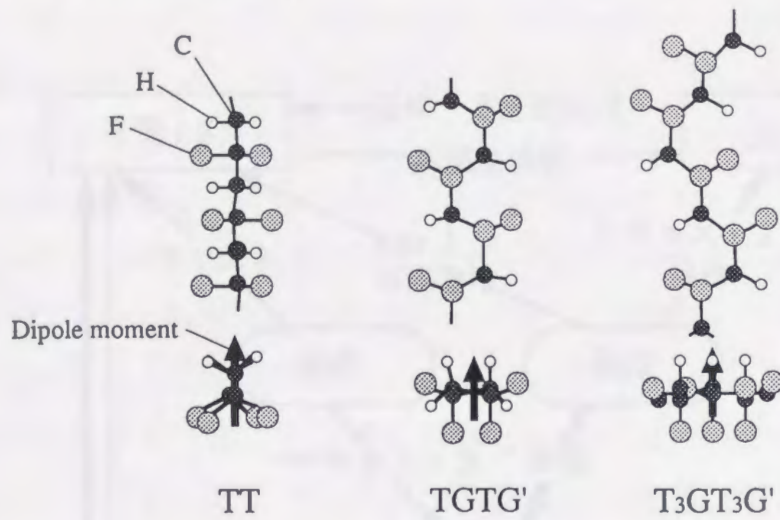
3. 1 緒言

本章では、電氣的機能性を持つ高分子ポリフッ化ビニリデン (poly(vinylidene fluoride); PVDF) を対象物質に、その真空蒸着膜の構造および分子配向について調べることにより、蒸着法による高分子超薄膜創製の可能性を検討した。今日、代表的な強誘電性高分子としてPVDFはそのバルク状態での構造や物性については十分研究されているが⁷²⁻⁸²⁾、蒸着膜に関する研究⁸³⁻⁸⁶⁾はその評価等が困難である為にほとんど行われていない。その為蒸着膜に於ける構造と分子配向特性、特に基板に対する配向性を中心に研究を行った。

PVDFは、分子鎖と垂直方向に大きな双極子モーメントを有するフッ化ビニリデン・モノマー、 (CH_2CF_2) を構成単位とする結晶性高分子である。また、その結晶化度は最高50%程度であり、非晶部が多く残されている。図3-1に示すように、その分子鎖のコンフォメーション(立体構造異性体)にはトランス (T) およびゴーシュ (G) の組み合わせにより、主にTT、TGTG'および $\text{T}_3\text{GT}_3\text{G}'$ の3タイプの存在が知られている。更に、結晶型は多形であり、代表的な結晶型にはI型 (β)、II型 (α)、III型 (γ) 及びII_p型 (δ) の4タイプが知られており、それらの結晶構造および特性は多くの研究者により明らかにされてきた。また、その生成条件についても図3-2の変換相図⁸⁷⁾に示されるように、互いにその結晶型が転換する事が知られている。

一般に最も安定とされている結晶型がII型であり、TGTG'を繰り返し単位とする分子鎖が結晶において互いの双極子モーメントを打ち消す形でアンチパラレルにパッキングしている為、無極性結晶であり強誘電性を有しない。一方、機能性の点で最も特徴的なものがI型結晶であり、これはコンフォメーションが全てトランス型である分子鎖がその双極子モーメントの方向を全てそろえた状態(一軸配向)で結晶を形成している。その為、結晶自体が強い極性を持ち圧電性、焦電性および強誘電性が発現する。従って、PVDFを強誘電性高分子として用いる場合には、このI型を生成する必要がある。

(Conformations)



(Crystal structures)

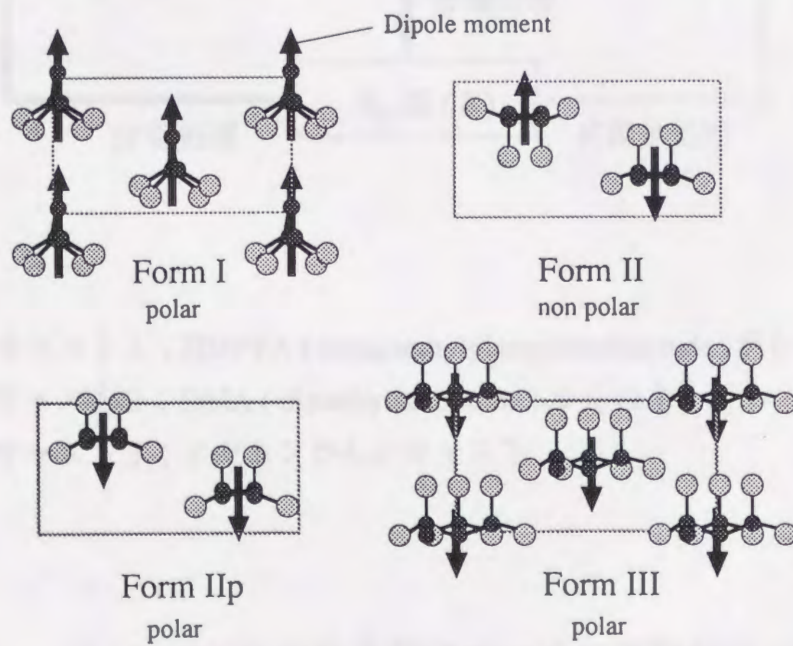
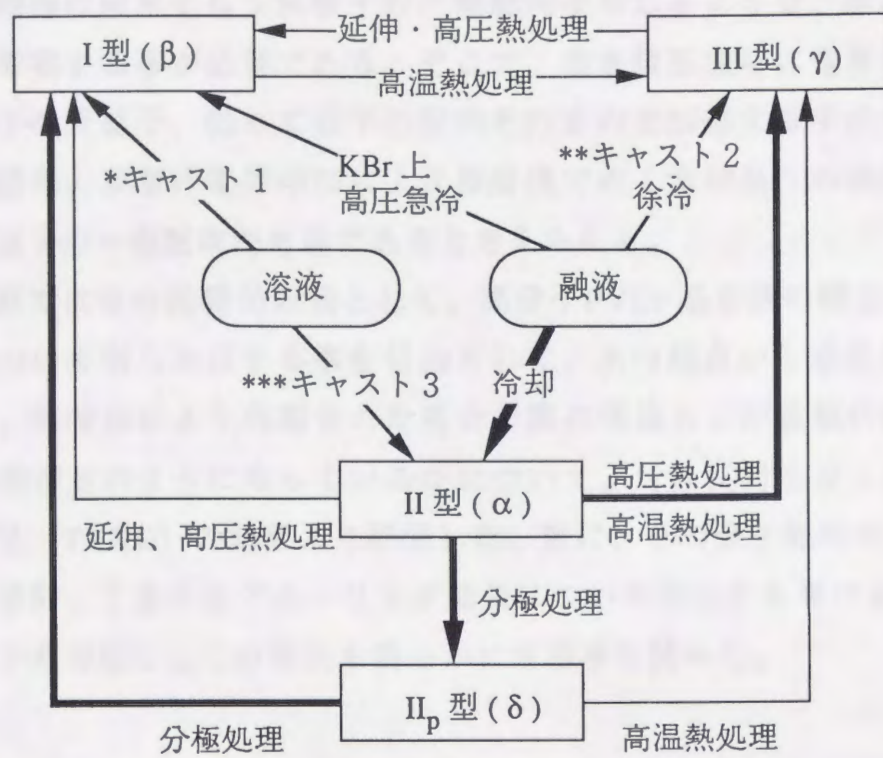


図3-1 PVDF の分子鎖形態と結晶構造。



- *キャスト1 ; HMPTA (hexamethylphosphorictriamide)からのキャスト
- **キャスト2 ; DMA (dimethylacetamide)からのキャスト
- ***キャスト3 ; アセトンからのキャスト

図3-2 PVDFの結晶型についての変換相図⁸⁷⁾。

従来、キャスト法などで溶液から作製したII型結晶を高電界印加によるポーリング処理または延伸などの機械的処理を行う事によりI型結晶を作製する手法が行われてきた⁸⁸⁾。しかしながら、サブ μm 以下の極く薄い膜の作製に対してはこれらの手法は適用不可能であり、超薄膜レベルでの分子配向制御の結果として双極子の一軸配向を生じるような、新たな配向制御法を考案する事が必要である。そこで、蒸着膜形成時に電界を印加する事で分子の双極子、従って分子の配向そのものを制御する手法を導入した。その結果、蒸着時電界印加により蒸着膜でのI型結晶への構造制御、更には双極子の一軸配向が可能であると考えられる。

本章ではその基礎的研究として、高分子PVDF蒸着膜の構造および分子配向について明らかにする事を目的として、次の観点から考察を行っている。まず、蒸着法により作製された高分子膜の構造および基板に対する分子の配向性がどのようになっているかについて、対称反射法および全反射X線回折法 (TRXD) の結果より評価した。更に、その分子配向の温度変化に対する挙動、すなわちアニーリング効果について考察する事により、PVDFの高分子蒸着膜としての特性を明らかにする事を試みた。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料

本研究では、極性高分子PVDF（呉羽化学工業社製、KF-#1000）を試料として用いた。原試料は、白色ペレット状をしており、蒸着時にはそれを精製することなくそのまま蒸着炉内で熔融し蒸着を行った。

蒸着膜は蒸着炉温度420~430℃、蒸着速度 0.10~0.15 nm/sec、真空度 10^{-3} Pa、基板温度室温の条件下で作製した。また蒸着膜の膜厚は水晶振動子を用いた測定の結果、100~200nmであった。炉内の試料は透明に熔融した後、蒸着時には黒褐色を示し熱分解が起こっていることを示唆した。作製された薄膜はわずかに褐色を呈した透明膜であり、干渉縞が観られた事から均質な膜が出来ているものと思われる。

3. 2. 2 構造及び分子配向評価

作製した蒸着膜は、対称反射法および全反射X線回折法（TRXD）により、構造および分子配向の評価を行った。対称反射法により長周期構造を観測する為、SiO₂基板上に直接蒸着膜を作製し、回折角は低角（ $\theta = 1.65^\circ$ ）に設定して測定を行った。TRXDでは、Cuを50nm蒸着した基板、Si(001)基板およびSiO₂基板の各々に作製した蒸着膜につて、その平行配向分子の評価の為最適の回折角（ $\theta = 7^\circ$ ）に固定して測定を行った。

更に、温度変化に伴う分子配向の変化、特にその長周期構造の変化を観測する為、試料加熱用セルを用いて0.3℃/minの昇温速度で対称反射法X線回折の温度変化測定を行った。

3. 3 結果及び考察

3. 3. 1 蒸着膜の構造及び分子配向

SiO₂基板上に形成したPVDF蒸着膜の対称反射X線回折プロファイルを図3-3に示す。プロファイル中に一本の鋭いピークが観測されたが、これは基板に垂直な方向に長周期構造が存在する事を示しており、その長周期は4.3nmの長さであった。この長さに相当する長周期構造は高分子特有のラメラ結晶（層状結晶）が考えられるが、一般にそのラメラ長は10nm以上である事が知られている⁸⁹⁾。本測定で、バルク状試料に比べ蒸着膜でその長さが短くなっている事は非常に興味深い結果であり、蒸着膜特有の構造形成が示唆される。その原因として、蒸着時の熱分解による分子鎖の切断、低分子量化⁸⁵⁾に起因したものである事が考えられる。この熱分解による低分子量化については第4章に於いて多少の考察を行っている。また、対称反射X線回折測定で長周期が観測された事より、図3-4に示すようにラメラ結晶はその分子鎖を基板に対して垂直方向に配向させていると考えられる。この結果は、最近の他の研究グループによる報告^{85,86)}とも良く一致している。

次に、SiO₂およびCu蒸着基板上に形成された蒸着膜のTRXDプロファイルを図3-5に示す。SiO₂基板上に形成された蒸着膜では、プロファイル中に蒸着膜からの(hk0)回折ピークが確認されなかった。これは、分子鎖が平行配向した結晶がほとんど存在しない事を示しており、対称反射法による測定結果との対応から、蒸着膜中の分子鎖の主たる配向が垂直である事が明らかになった。この垂直配向性についてその機構は明らかにされていないが、蒸着膜を形成する長鎖分子に一般に観測される配向特性であり、高分子鎖に於いても同様の配向機構の存在が示唆される。

また、Cu蒸着基板上に形成された蒸着膜については、複数のII型結晶からの(hk0)回折ピークがわずかに確認された。異なる回折角で測定されたプロファイル中で、各々の回折ピークは、(020)回折(a)、(110)回折(b)および(120)回折(c)と同定される。従って、蒸着膜についてもバルク試料と同様にII型結晶が安定に形成された事が明らかになった。また、

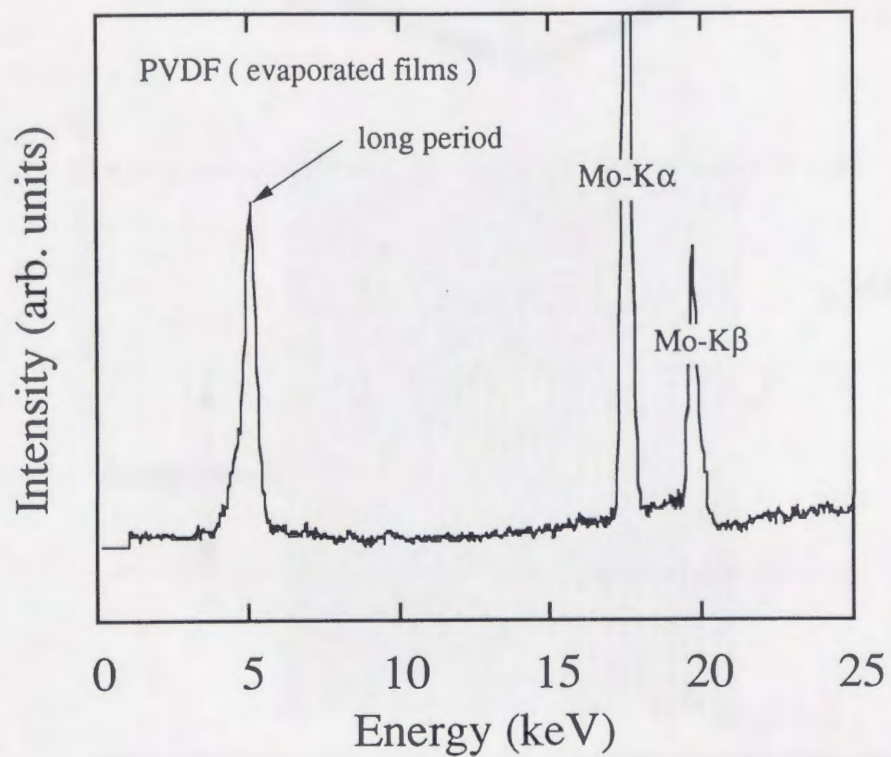


図3-3 PVDF蒸着膜の対称反射X線回折プロファイル。
長周期構造（ラメラ結晶）の存在を示している。

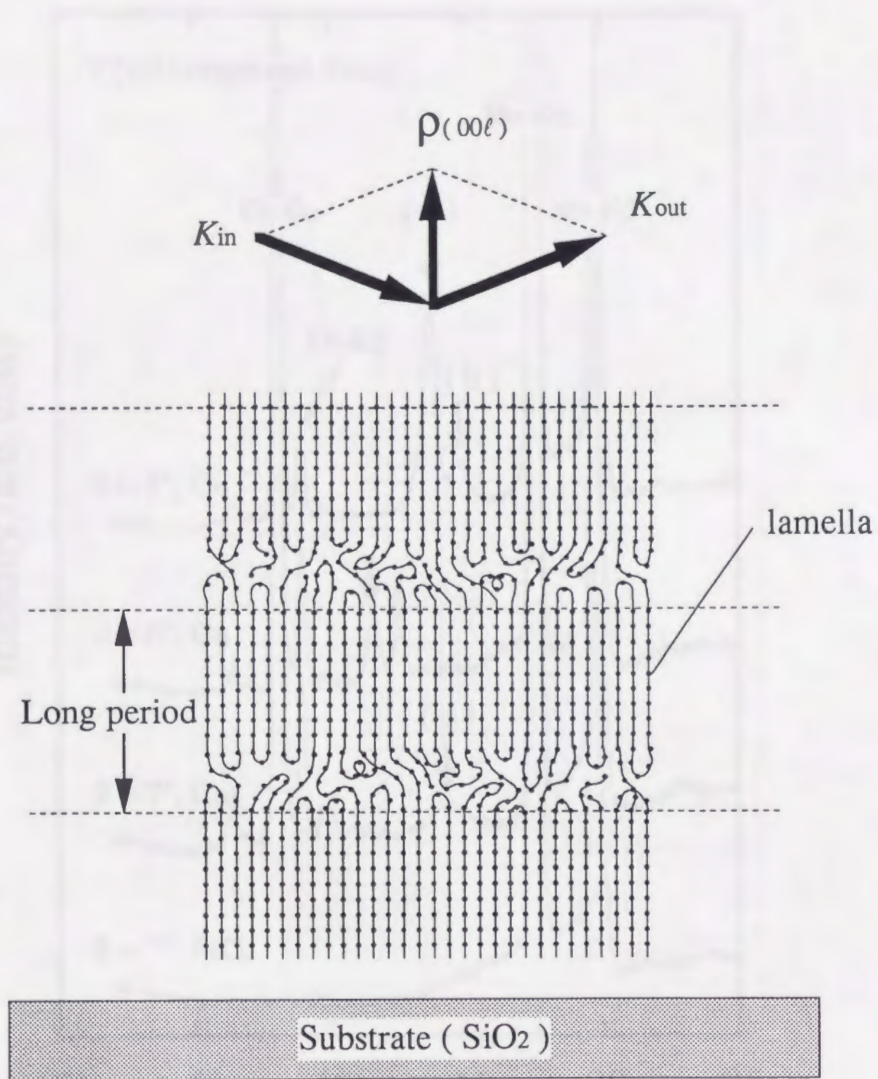


図3-4 PVDF蒸着膜中の分子配向モデル。

垂直配向した分子鎖によるラメラ結晶の形成を示している。

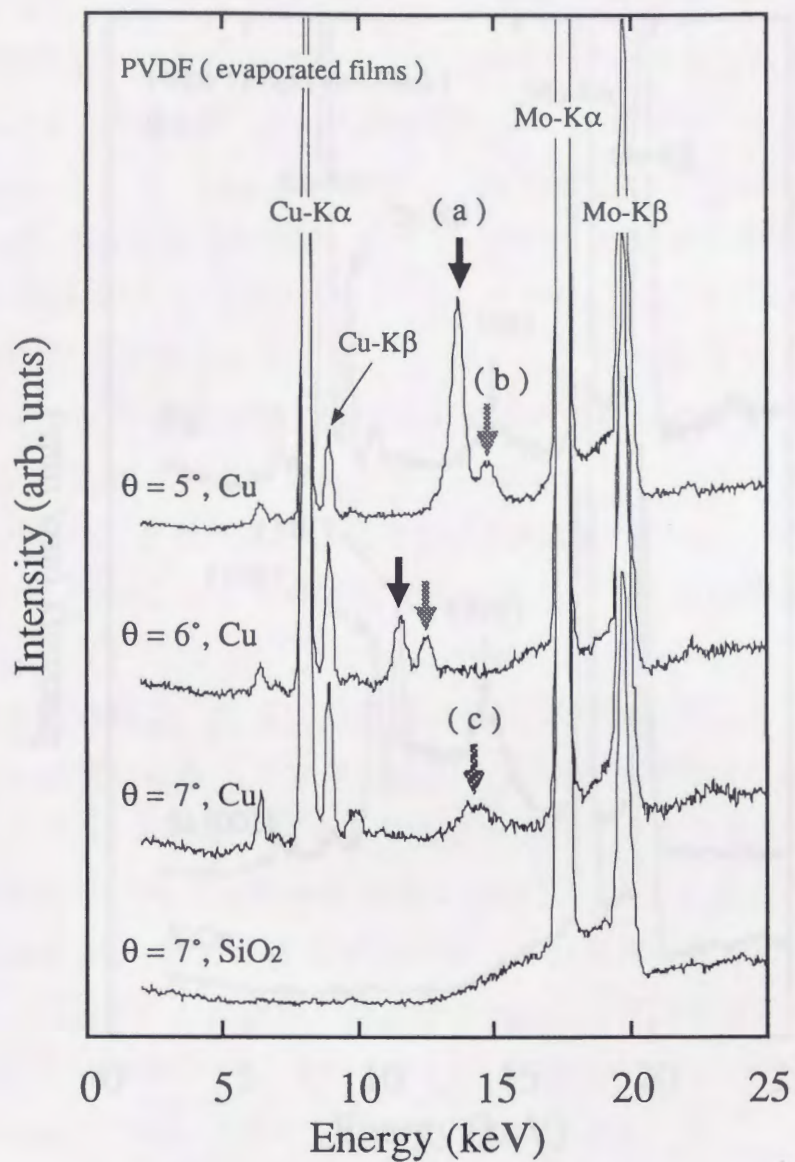


図3-5 PVDF蒸着膜のTRXDプロファイル。

II型結晶の(020)回折ピーク(a)、(110)回折ピーク(b)および(120)回折ピークを示している。SiO₂基板では回折ピークがほとんど観測されなかった。

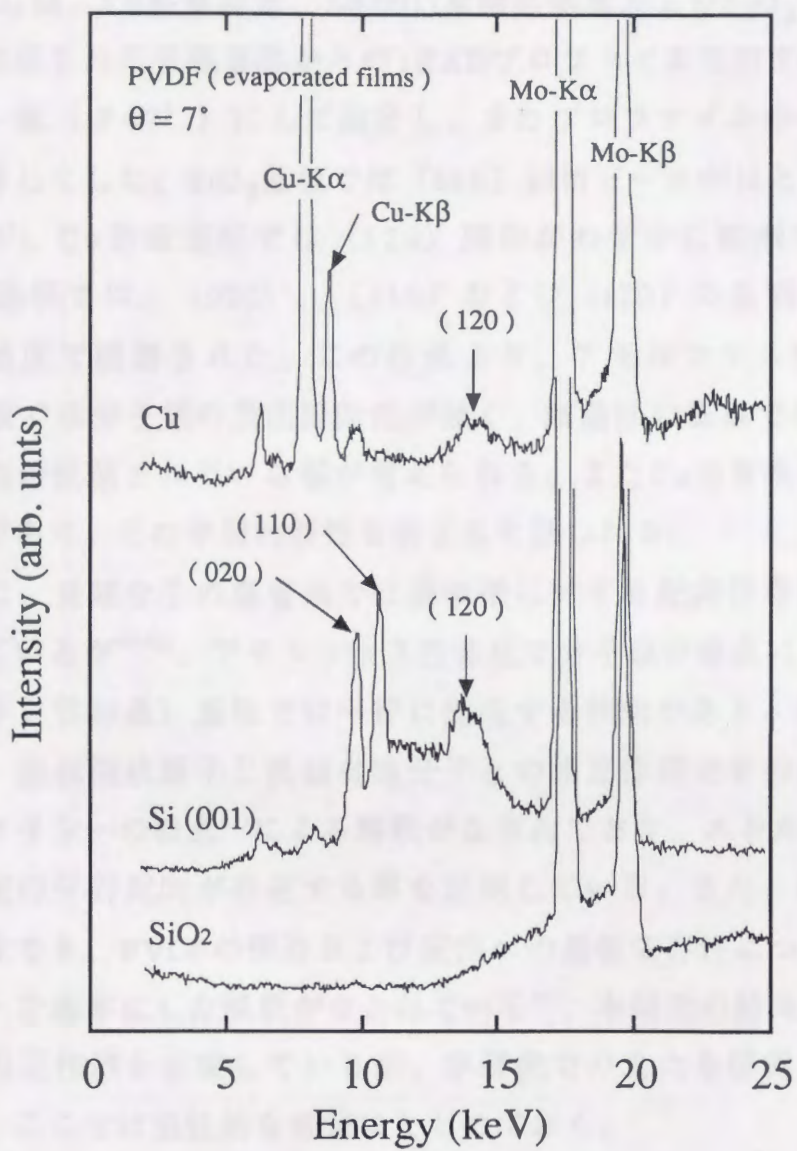


図3-6 各種基板上に作製されたPVDF蒸着膜のTRXDプロファイル。

各種基板（結晶性およびアモルファス基板）への分子配向の依存性を示している。

TRXD測定に於いてCu蒸着基板で(hk0)回折ピークが観測された事は、一部の結晶で分子鎖が平行配向したものが形成されたと解釈される。

図3-6には、Cu蒸着基板、Si(001)単結晶基板およびSiO₂アモルファス基板上に形成された各蒸着膜からのTRXDプロファイルを示す。比較の為、回折角を一定($\theta=7^\circ$)にして測定し、またプロファイル中の強度スケールは全て等しくした。SiO₂基板では(hk0)回折ピークがほとんど観測されなかったが、Cu蒸着基板では(120)回折がわずかに観測された。更に、Si(001)基板では、(020)、(110)および(120)の各回折ピークが比較的強い強度で観測された。この結果より、アモルファス性の基板であるSiO₂基板では分子鎖の垂直配向性が強く、結晶性の基板であるSi(001)では平行配向が促進されている事が考えられる。またCu蒸着基板については多結晶性であり、その中間的特性を有すると思われる。

一般に、長鎖分子の蒸着膜では基板種に対する配向依存性がある事が報告されているが⁹⁰⁻⁹²、アモルファス性基板で分子鎖が垂直に、また結晶性(例えばイオン性結晶)基板では平行に配向する傾向がある。特に結晶性基板の場合、基板構成原子と長鎖有機分子との相互作用でその分子配列が決まるエピタキシーの概念⁹³による解釈がなされており、エネルギー的に安定である特定の平行配向が存在する事を説明している。また、溶液からの結晶化の研究でも、PVDFの構造および配向への基板依存性について同様にエピタキシーを基本にした解釈がなされている⁹⁴。本研究の結果も同様にエピタキシー相互作用を示唆しているが、本研究での主たる研究対象としていないので、ここでは定性的な考察にとどめておく。

3. 3. 2 分子配向への温度効果

蒸着膜の特性を知る上で、その温度に関する挙動を調べる事で多くの知見が得られる。そこで本節では、SiO₂基板に分子鎖が垂直配向している蒸着膜をアニーリング(加熱処理)する事で生じた分子配向への影響について検討する。

図3-7に示すように、対称反射法X線回折で観測された長周期構造のピー

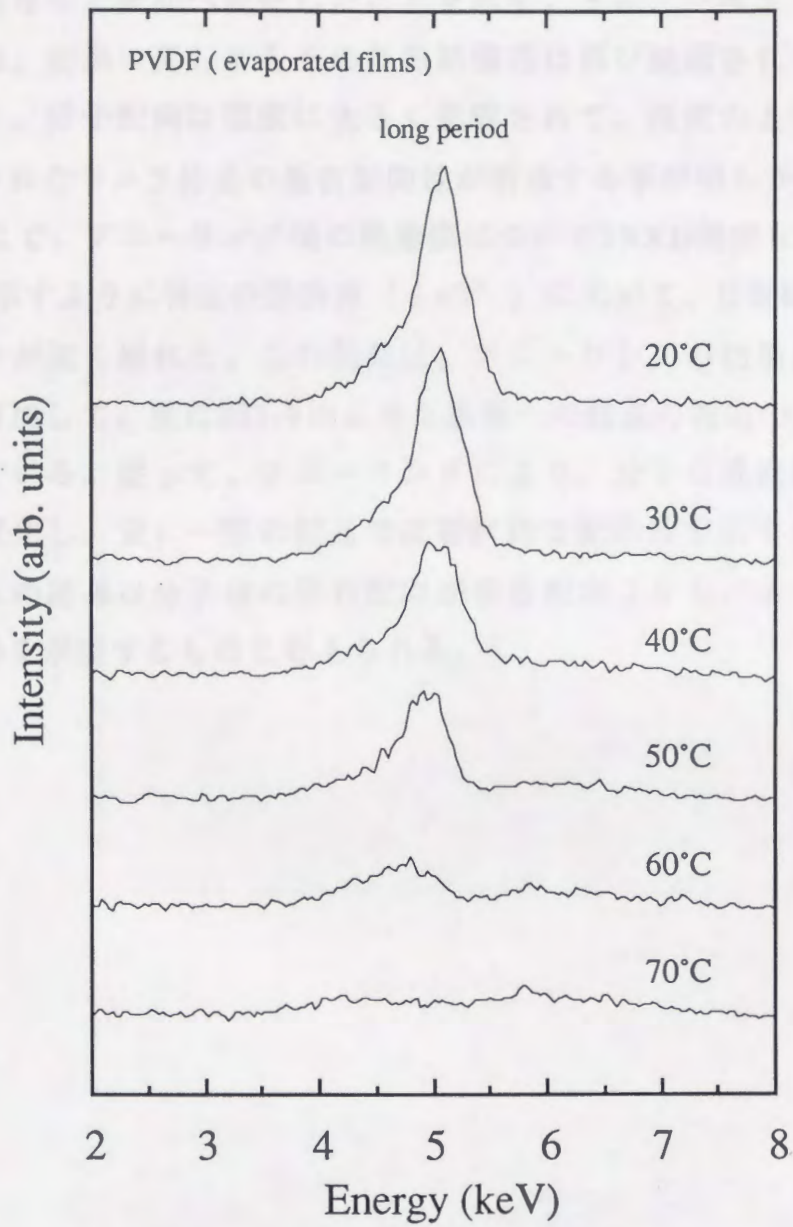


図3-7 PVDF蒸着膜の対称反射X線回折プロファイルの温度変化。

長周期構造の消滅を示している。

クは、昇温に伴って減少し70℃付近では完全に消滅してしまった。これは基板に垂直に配向していたラメラ結晶が、温度の上昇と共に垂直配向性を失い異なった配向へ変化したことを示す。また、一度アニーリングした蒸着膜は、室温に戻してもその長周期構造は再び観測されなかった。この結果から、分子配向は温度に大きく影響されて、温度の上昇に伴い蒸着時に形成されたラメラ結晶の垂直配向性が消滅する事が明らかになった。

そこで、アニーリング後の蒸着膜についてTRXD測定を行ったところ、図3-8に示すように特定の回折角 ($\theta=7^\circ$) に於いて、II型結晶の(120)回折ピークが強く現れた。この結果は、アニーリングの効果により平行配向分子が増加して、更に図3-9のような基板への結晶の特定の配向が生じた事を示している。従って、アニーリングにより、分子は垂直配向から平行配向へと変化し、更に一部の結晶では選択的な配向性を示すことが分かったが、これらの結果は分子鎖の平行配向が垂直配向よりもエネルギー的に安定である事を示唆するものと考えられる。

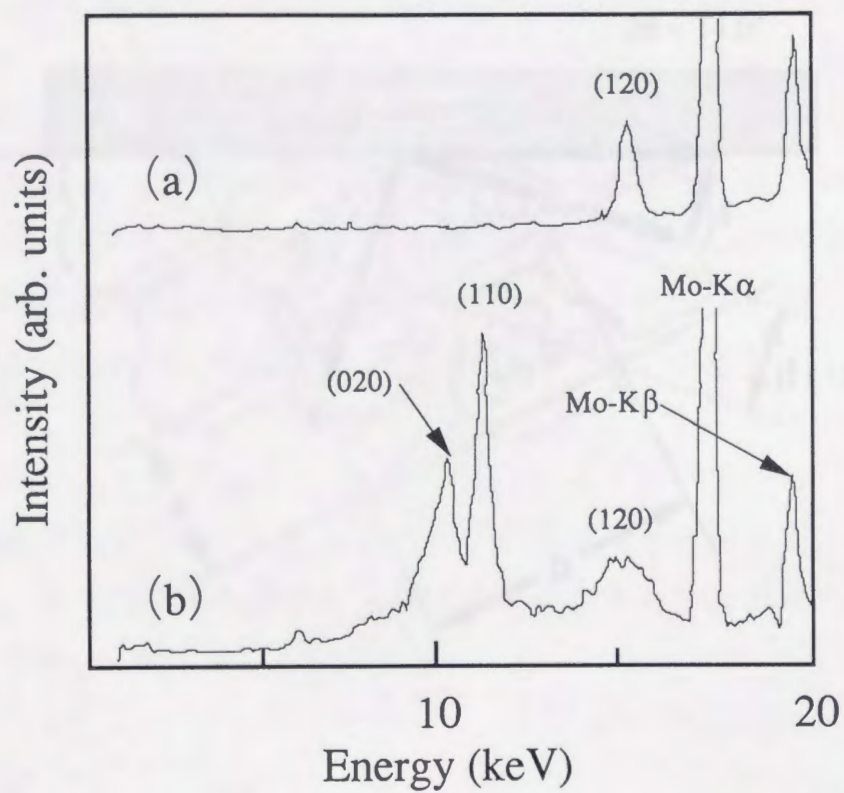


図3-8 アニール後のPVDF蒸着膜 (a) 及び粉末 (無配向性) 試料 (b) のTRXDプロファイル。

アニールによる平行配向の結果、
(120) 回折の成長が観測された。

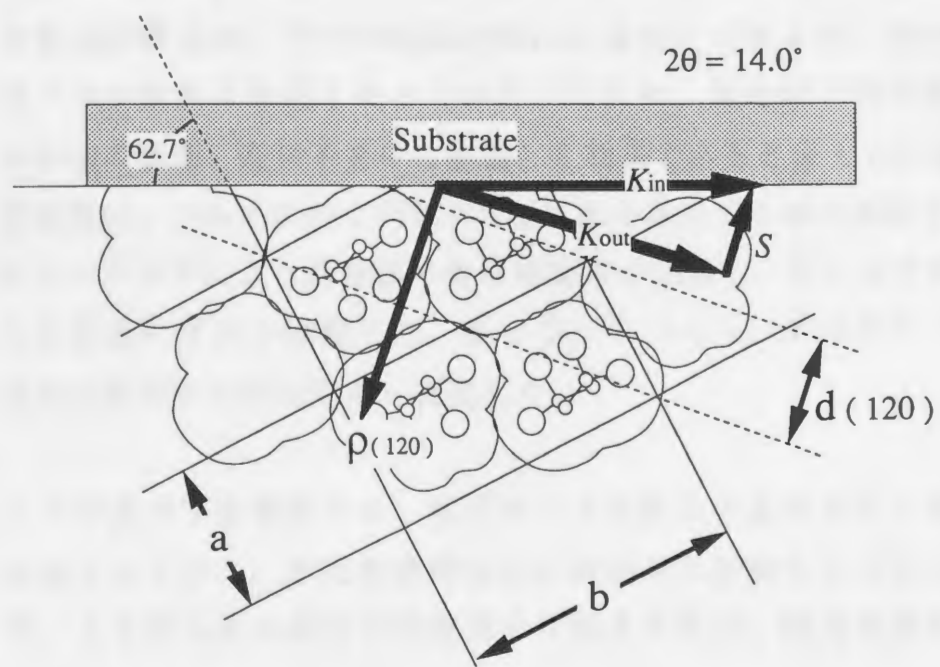


図3-9 アニーリング後の蒸着膜中の分子配向の説明図。
 基板への配向は (120) 回折ピークの
 測定より考察された。

3. 5 結論

高分子PVDF蒸着膜について対称反射法X線回折およびTRXD測定を行い、その構造および分子配向を調べた。その結果、以下のような考察を行った。

- 1) 蒸着膜では、主にその分子鎖が垂直配向した長周期構造を形成した。この長周期構造は、ラメラ結晶形成によるものであるが、そのラメラ長はバルク試料より短くなっていた。これは、蒸着時の熱分解に伴う高分子鎖の切断、低分子量化に起因した結果であると考えられる。
- 2) 蒸着膜は、バルク試料と同様のII型結晶を形成する事が確認された。
- 3) アニールングにより蒸着膜の長周期構造が消滅し、更に分子が平行配向した結晶の存在を確認した。従って、アニールング効果により分子鎖は垂直配向から平行配向へ変化した。

ところで高分子蒸着膜では、熱分解による低分子量化等によりその結晶化度が低下しており、また蒸着膜構造の評価をも困難なものにしていた。従って、より高品質の高分子蒸着膜を作製する為に、結晶化度の高い試料を用いる事が必要であると思われる。

この家で述べたように、誘電体分子は電場に対しては、その誘電率の値が70%程度による誘電率増加を示す。分子の配向制御も重要になっていく。この中で重要なのは、分子配向制御が誘電率増加に大きく影響を及ぼすことである。分子配向制御が誘電率増加に大きく影響を及ぼすことである。分子配向制御が誘電率増加に大きく影響を及ぼすことである。

第四章

強誘電性高分子フッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体蒸着膜の分子配向制御と電気物性

この論文の目的は、強誘電性高分子フッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体蒸着膜の分子配向制御と電気物性を研究することである。この論文の目的は、強誘電性高分子フッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体蒸着膜の分子配向制御と電気物性を研究することである。この論文の目的は、強誘電性高分子フッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体蒸着膜の分子配向制御と電気物性を研究することである。

図に、分子配向制御の原理と電場による分子配向制御の原理を示している。図に、分子配向制御の原理と電場による分子配向制御の原理を示している。図に、分子配向制御の原理と電場による分子配向制御の原理を示している。図に、分子配向制御の原理と電場による分子配向制御の原理を示している。

本章では、強誘電性高分子の分子配向制御について研究する。本章では、強誘電性高分子の分子配向制御について研究する。本章では、強誘電性高分子の分子配向制御について研究する。

4. 1 緒論

第3章で述べたように、PVDF高分子蒸着膜に於いては、その結晶性の低さがTRXD測定による構造評価ばかりか、分子の配向制御も困難にしていた。

ところで最近、フッ化ビニリデンを構成単位に持つPVDFの共重合体であるフッ化ビニリデン-トリフロロエチレン共重合体（以下VDF/TrFE共重合体と略記）が結晶性も高く明確な強誘電性を示す事が分かり、本章ではこの結晶性高分子を試料として、より高品質の高分子蒸着膜での配向制御を試みた。

VDF/TrFE共重合体はモノマー単位がフッ化ビニリデン (CH_2CF_2) とトリフロロエチレン (CHFCF_2) のランダム共重合体であり、図4-1に示すようにその組成比により物性が著しく異なる⁹⁵⁻¹⁰²⁾。特に、VDFモル分率が60~82%の共重合体については、安定な結晶型としてI型結晶を形成する為、明確な強誘電性を示す事が知られている。また、PVDFでは低かった結晶化度も、この共重合体では熱処理等の付加によりかなり高いものが得られる為、強誘電性材料として現在広く用いられている⁸⁸⁾。ただし、実際に強誘電性材料として用いるには、各微結晶の双極子を一軸配向させる為のポーリング処理等が必要になる^{88,103,104)}。

既に、この共重合体の構造と物性については、多くの研究者によって明らかにされている⁹⁵⁻¹⁰²⁾。特に、本章で触れる強誘電・常誘電相転移では構造変化を伴う事が観測されており、その構造変化は図4-2に示すように本質的には、強誘電相ではトランス・コンフォーメーションで構成されている分子鎖が、キュリー点 (T_c) でゴーシュ・コンフォーメーションに一部転換し、TG TG' および T_3GT_3G' のランダムな組み合わせからなる常誘電相に変化する^{98,102)}。更に、常誘電相では分子軸周りの回転や捻れ運動も起きているという説明がなされている。従って常誘電相では、分子鎖間のラテラル・パッキングの間隔（面間隔では $(110 + 200)$ に相当）は強誘電相に比べ大きくなる。

本章では、蒸着膜の構造および分子配向について評価する事により、高分子蒸着による強誘電性薄膜作製法について検討した。特に、蒸着時電界

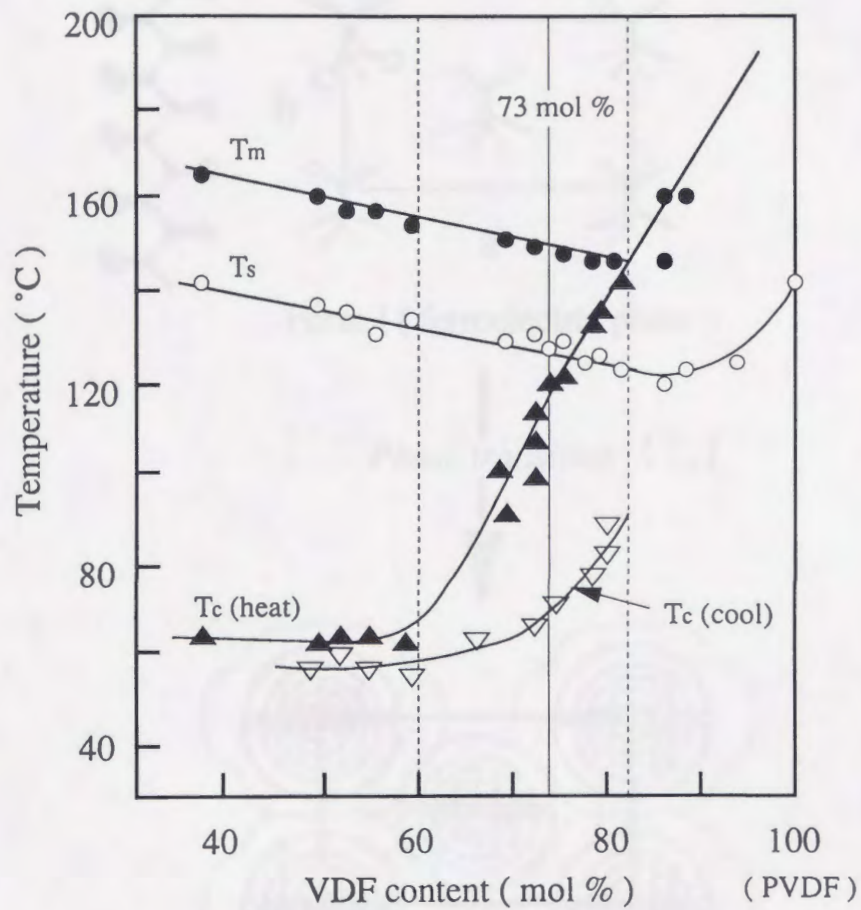


図4-1 VDF/TrFE共重合体の相図⁹⁹⁾。

VDFモル分率依存性、昇温時のCurie温度 (T_c (heat)) 及び融点 (T_m)、降温時の結晶化温度 (T_s) 及びCurie温度 (T_c (cool)) を示している。

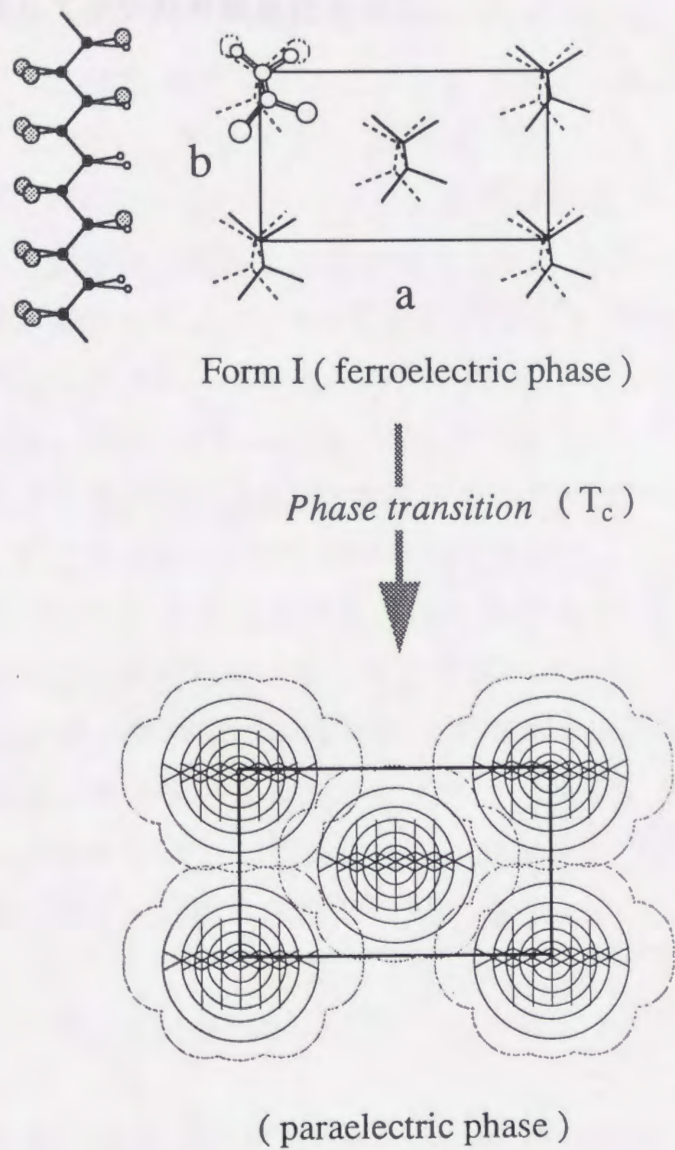


図4-2 VDF/TrFE共重合体の結晶構造および強誘電・常誘電構造相転移¹⁰²⁾。
(VDFモル分率、60 ~ 82 mol%)

印加法を適用して、分子配向への影響を構造および電気物性の観点から評価して、配向制御法としての電界の有効性を議論した。また、蒸着膜とバルク試料との構造および物性の相違点については、温度変化に伴う強誘電・常誘電相転移挙動について比較する事により検討を行った。最後に、高分子蒸着に関して多少の考察を行なった。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

VDF/TrFE共重合体は、VDFモル分率が73% (TrFEモル分率27%) のものを用いた。この試料はダイキン工業社より提供されたものであり、キュリー点 (T_c) は120°C、融点 (T_m) は140°Cであった。また、原試料の形状は乳白色透明のペレット状をしていた。蒸着膜作製時には、その原試料を精製する事なく蒸着炉で熔融して蒸着を行った。

蒸着膜は蒸着炉温度 400~410°C、蒸着速度 0.15 nm/sec、真空度 10^{-4} Pa、基板温度 室温の一定の蒸着条件の下で作製した。その膜厚は水晶振動子による計測では、100~200 nmであった。

蒸着炉内で試料は高分子PVDF蒸着の際と同様に熱分解による黒褐色化を示したが、PVDFの場合に比べ熔融時の粘性が低く、また蒸着可能温度もより低温に設定した。作製した蒸着膜はやや紫色を呈した透明膜であり、干渉縞が観察された事から均質なものができていた。

また、強誘電・常誘電相転移に関する観測では、比較 (バルク) 試料として、良溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) 中に溶解しSiO₂基板上に適量をシリンジで滴下した後、スピンコーターで1~10 μ mの膜厚の高分子薄膜 (スピンコート膜) を作製した。

4. 2. 2 構造及び分子配向評価

作製した蒸着膜について、対称反射法および全反射X線回折法 (TRXD) を用いてその構造及び分子配向の評価を行った。対称反射法では長周期構造の観測を行う為、SiO₂基板上に直接蒸着した膜に対し低角 ($\theta = 1.54^\circ$) で測定を行った。一方TRXDでは、電極印加の為にCuを50nm蒸着した基板上に形成した蒸着膜を対象に、平行配向分子の評価の為最適な回折角 ($\theta = 6^\circ$) に固定して測定を行った。

温度変化に伴う強誘電・常誘電相転移現象を観測する為、試料加熱用セ

ルを用いて0.15℃/minの昇温速度でTRXDの動的測定を行った。従って、その相転移挙動は平行配向分子を対象にした観測を行った。

4. 2. 3 電気物性評価

蒸着時電界印加法により作製した蒸着膜の機能性については、その強誘電性の存在の有無について定性的に確認する為、一般的な手法であるD-Eヒステリシスの測定を行った。

作製した蒸着膜を薄膜測定用の非接触測定セルに取り付け、Sawyer-Tower回路およびオシロスコープによりヒステリシスを観察した。比較の為、他の蒸着条件を同じにして作製した電界印加蒸着膜および無電界下の蒸着膜をその観測対象とした。

4. 3 結果及び考察

4. 3. 1 蒸着膜の構造及び分子配向

図4-3に得られた蒸着膜の対称反射X線回折プロファイルを示すが、明らかに基板に対して垂直方向へ長周期構造が形成された事を示すピークが観測された。従ってPVDF蒸着膜と同様なこの結果より、分子鎖が基板に対して垂直なラメラ結晶構造の形成が考えられる。

このピークは、PVDFに比べてその半値巾 (FWHM) が多少ブロードになっており、この結果から結晶のサイズ等を比較する事により蒸着膜構造に関する情報が得られると思われるが、現段階ではその定量的な評価が困難である。しかしながら、ピーク値より長周期長が $d=4.3\text{nm}$ と見積もられ、PVDF蒸着膜の場合と同様にラメラ厚がバルク結晶の標準値よりかなり短くなっている事が明らかになった。PVDF蒸着膜の値に非常に近いこの短いラメラ厚は、これらの長鎖状高分子の蒸着膜に共通した特徴的な構造と考えられ、分子鎖の切断による低分子量化が一定の分子量 (または分子鎖長) で起きる事が示唆されるが、これについてはその蒸着過程を含めた更なる考察が必要であると思われる。

次に、蒸着膜の各回折角度でのTRXDプロファイルを図4-4に示すが、プロファイル中に複数の回折ピークが観測された。これは既に調べられているバルク結晶で求めた面間隔値と、各々の回折ピークの値がほぼ一致した事から、蒸着膜中の構造はバルク結晶のものと同一である事が分かった。プロファイル中、(a)はその面間隔が $d = 0.447\text{nm}$ でありI型結晶の(110 + 200)回折ピークに相当し、(b)はその面間隔が $d = 0.255\text{nm}$ であり(310 + 020)回折ピークに相当する。これらの回折線は全て(hk0)回折、即ち分子鎖のラテラル・パッキングに関する回折であり、平行配向した分子による結晶が生成している事を示している。従って、主に垂直配向した分子が多数を占める蒸着膜中で、一部は基板に分子が平行配向したI型結晶が形成されている事が確認された。また、PVDFに比べその回折強度が比較的強く現れている事から、この高分子蒸着膜での結晶性の向上が認めら

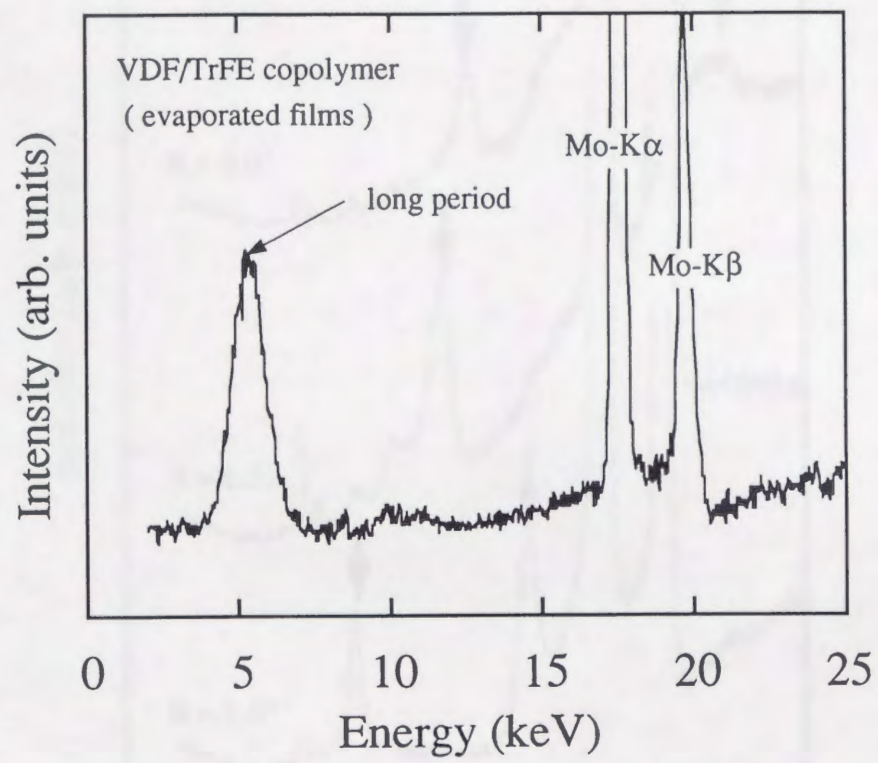


図4-3 VDF/TrFE共重合体蒸着膜の対称反射X線回折プロファイル。

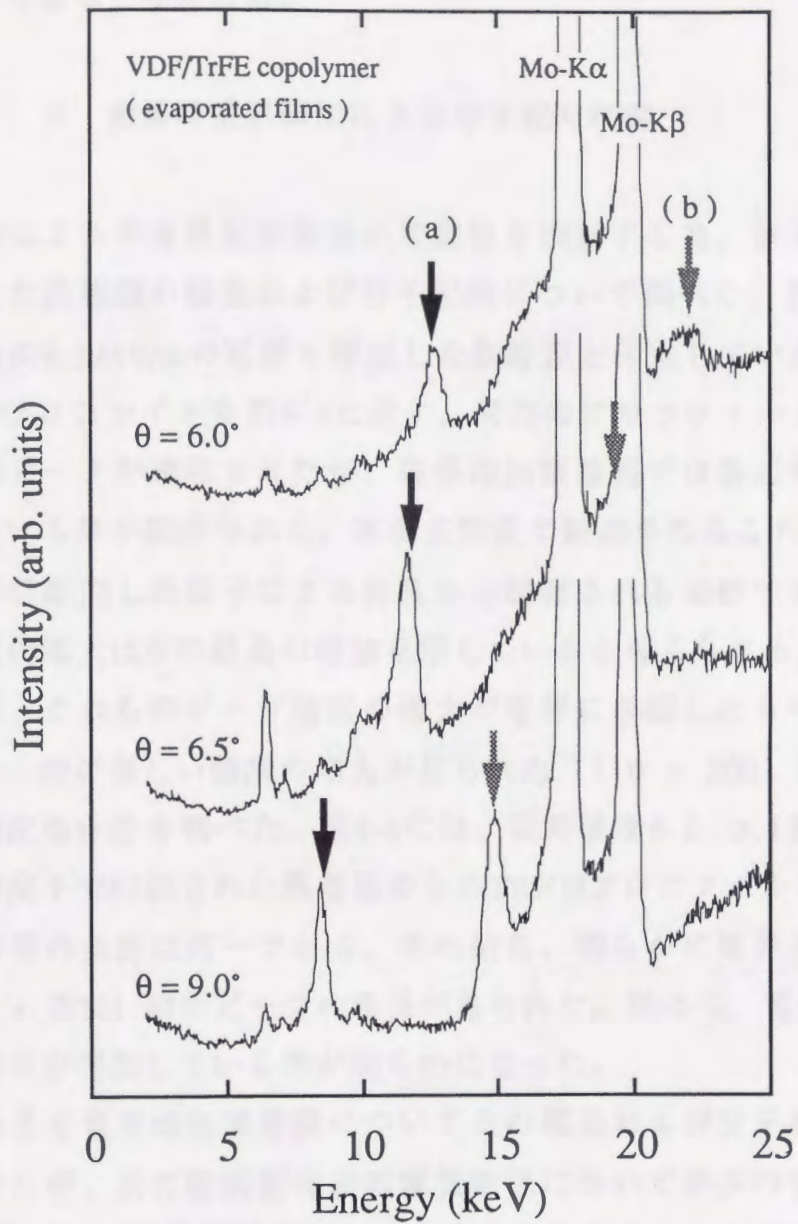


図4-4 VDF/TrFE共重合体蒸着膜のTRXDプロファイル。

I型結晶の(110, 200)回折ピーク(a)および(310, 020)回折ピーク(b)を示している。

れる。また、垂直・平行配向の起因については、局所的な基板との相互作用や基板温度との関係で生じると考えられ、更に膜形成機構を含めた解釈が必要であると思われる。

4. 3. 2 蒸着時電界印加による分子配向制御

電界による蒸着膜配向制御の可能性を検討する為、蒸着時電界印加法を適用した蒸着膜の構造および分子配向について調べた。蒸着条件が同一で、蒸着時に4.6MV/mの電界を印加した蒸着膜と印加していない蒸着膜からのTRXDプロファイルを図4-5に示す。両方のプロファイルともI型結晶からの回折ピークが確認されたが、電界印加蒸着膜では各回折ピークの強度が増している事が観測された。本測定装置で観測されるこれらの(hk0)回折は、平行配向した分子による結晶から観測される回折であり、これらピーク強度の増大はその結晶の増加を示していると考えられる。

更に、これらのピーク強度の増大が電界に起因したものであるか検証する為に、特に著しい強度の増大が見られた(110 + 200)回折についてその電界強度依存性を調べた。図4-6には、電界強度6.2、3.1および0MV/mの各電界強度下で作製された蒸着膜からのTRXDプロファイルを示す。各蒸着膜は膜厚等の条件は同一である。その結果、明らかに電界強度の増大に伴い(110 + 200)回折ピークの成長が見られた。従って、電界印加により平行配向分子が増加している事が明らかになった。

これまで電界印加蒸着膜についてその構造および分子配向について評価してきたが、次に配向制御後の電気物性について多少の定性的な検討を行った¹⁰⁵⁾。図4-7に電界印加蒸着膜のD-Eヒステリシス測定の結果を示すが、無電界下で作製された蒸着膜(a)では膜面への電圧印加に対して線形的な変化、即ち常誘電的挙動を示した。一方電界印加蒸着膜(b)では明らかなヒステリシス曲線を示し強誘電的挙動が観測された。

このように、膜面に対して垂直方向で強誘電的挙動を示した事は、蒸着膜中の極性I型結晶がその双極子を電界方向に平行にそろえて一軸配向した結果、その強誘電性が蒸着膜でその膜面(または基板面)に対し垂直方

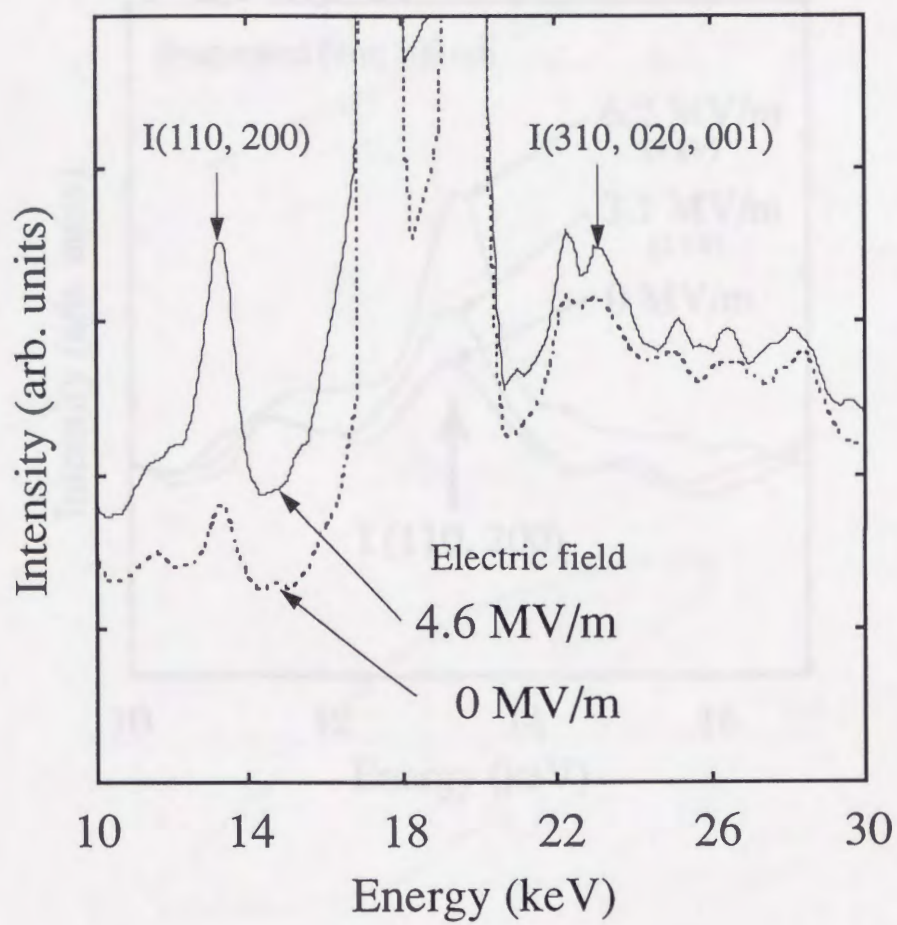


図4-5 VDF/TrFE共重合体蒸着膜および電界印加蒸着膜のTRXDプロファイル。

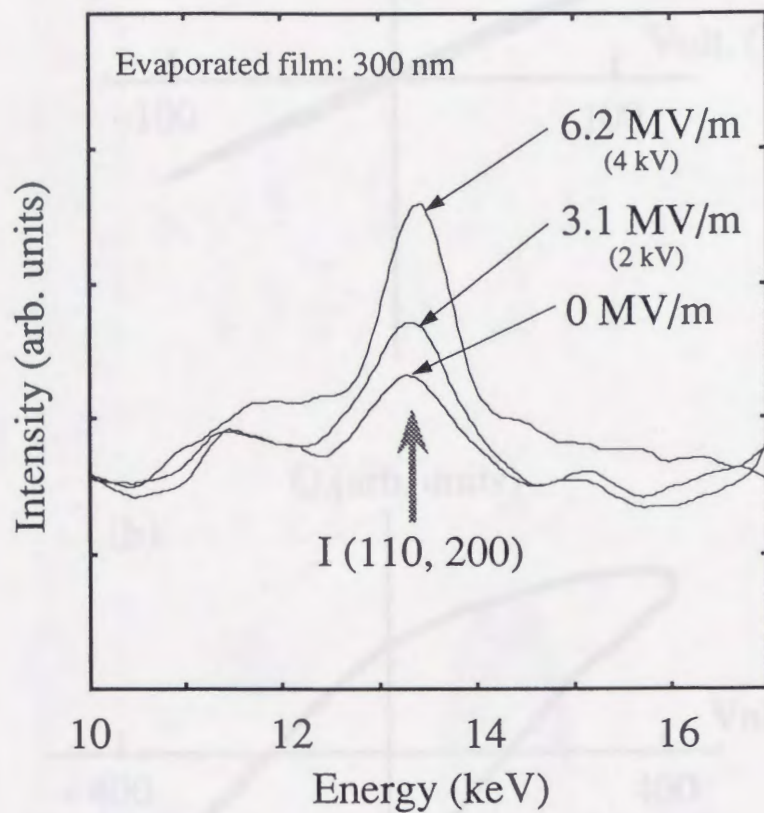


図4-6 VDF/TrFE共重合体蒸着膜の蒸着時の電界強度依存性。

電界強度によるI(110, 200)回折ピーク強度の変化を示している。

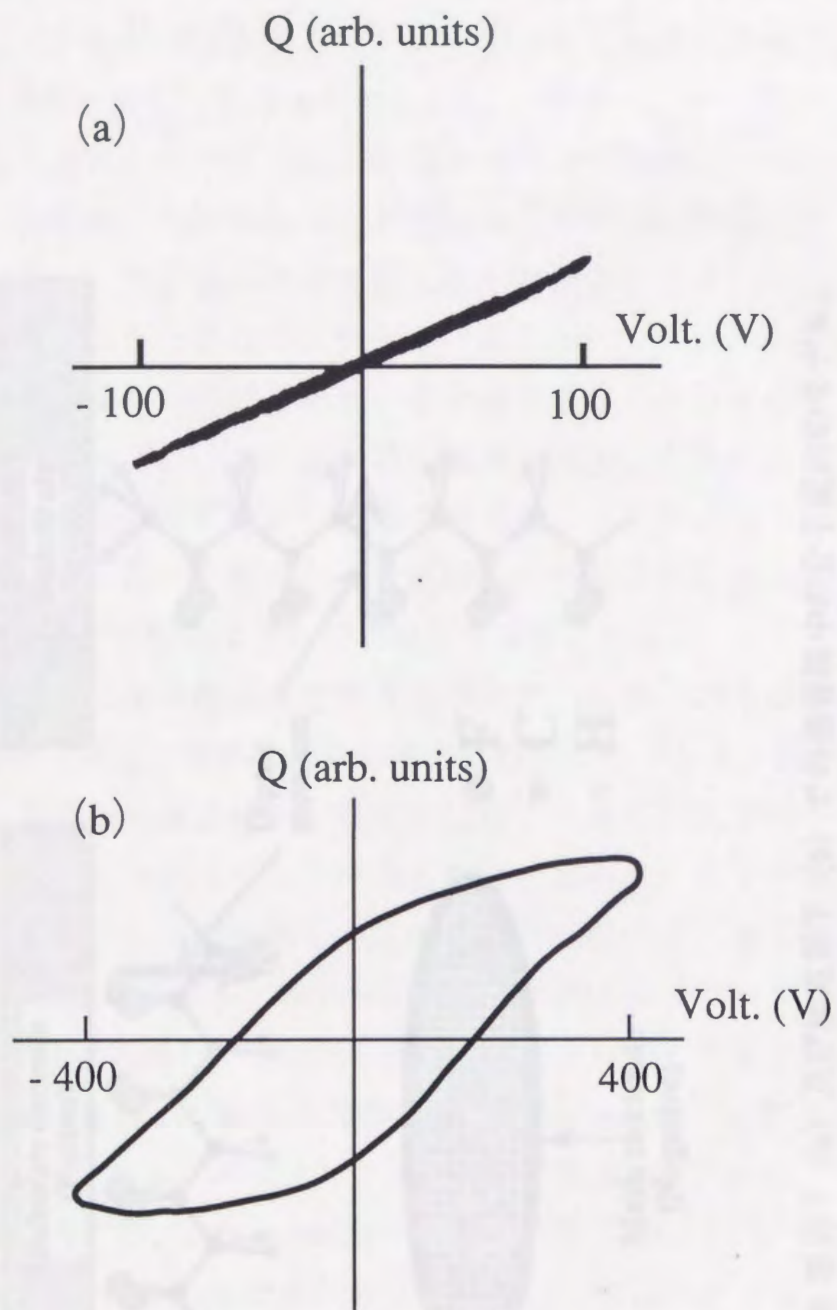


図4-7 オシロスコープによるD-Eヒステリシス曲線の観測結果。

無電界下蒸着膜 (a) 及び電界印加蒸着膜 (b) について示している。

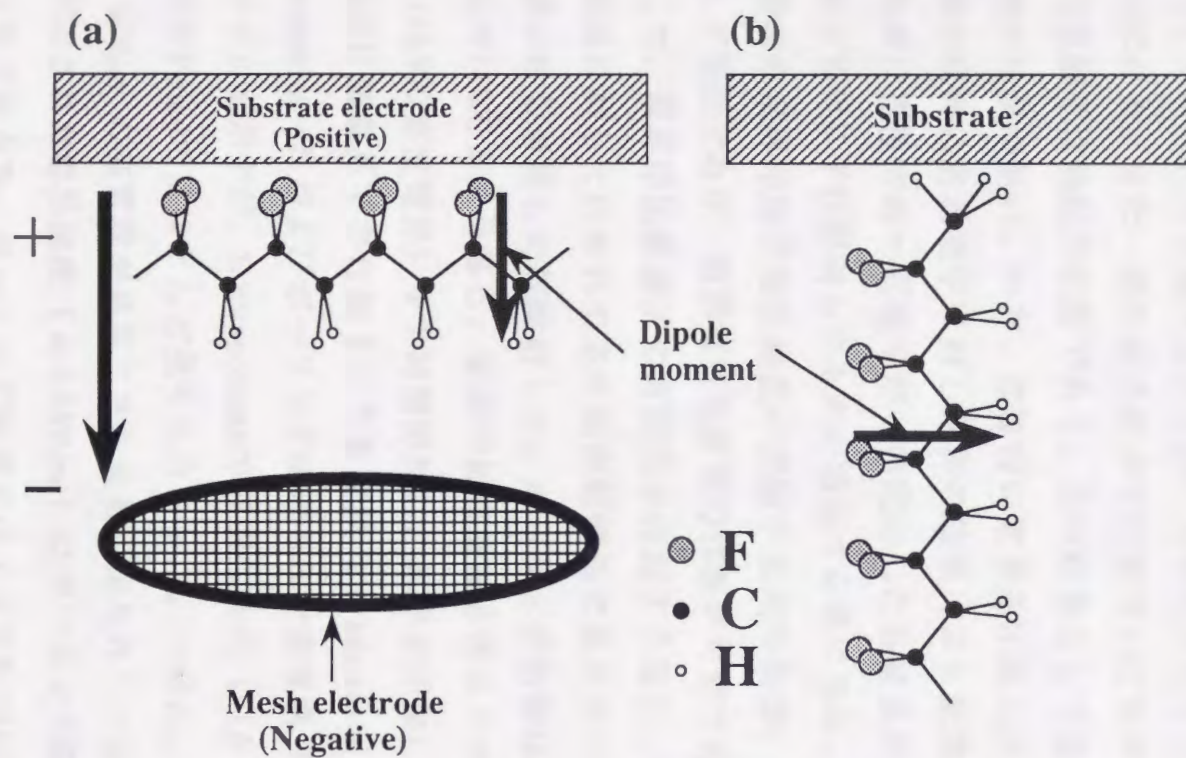


図4-8 電界下 (a) 及び無電界下 (b) での蒸着膜中の分子配向のモデル。

向で発現したと考えられる。一方、無電界下で作製された蒸着膜は各極性結晶の双極子が無配向である為に、蒸着膜全体としては無極性状態であり常誘電的な挙動を示したと考えられる。

これまでの結果について、図4-8に描かれた分子配向のモデルが考えられる。まず、無電界下の蒸着膜 (a) について、分子鎖は基板に対して主に垂直配向しており、分子鎖に垂直方向にある双極子モーメントは基板に対して平行になる。また一部の分子鎖が平行配向したものについても、全体として各双極子は無配向状態であり、その結果として基板に垂直方向での強誘電性の発現が無い。一方、蒸着時に電界を印加した蒸着膜については、蒸着膜形成時に各双極子に対し電界の効果により配向が生じ、電界方向従って基板に垂直方向へ双極子が一軸配向した各結晶が形成される。即ち、分子鎖が基板に平行配向したものが増加する事になる。

蒸着時の電界印加は極性結晶の双極子配向の制御、即ち分子配向の制御に対して有効であり、強誘電性蒸着膜の作製が可能であると結論される。

そこで、電界印加蒸着法の有効性を確認する為に、従来のバルクまたは厚膜試料に対して行われてきた配向制御法であるポーリング処理を、この蒸着膜に対し適用し比較検討した。ポーリング処理は、蒸着膜をキュリー点以上の140℃まで昇温し、電界印加蒸着膜と同じメッシュ電極で同じ電界強度 (4kVの直流電界) を1時間印加し、電界を印加したまま徐冷した。

図4-9に無電界下で作製された蒸着膜 (Evaporated)、電界印加蒸着膜 (E-evaporated) およびポーリング処理された蒸着膜 (Poled) の各TRXDプロファイルを示すが、E-evaporatedで観測された (110 + 200) 回折ピークの増大がPoledではほとんど見られなかった。一般に、ポーリング処理では数十 MV/m の高電界が必要とされる事が知られている¹⁰⁴⁾。ところが、本研究で印加された電界強度 (6.2 MV/m) はポーリング電界としては非常に小さいものである為、ポーリング処理では十分な配向制御ができない。しかしながら、電界印加蒸着膜では蒸着膜形成過程に於いて電界を印加する事により、その電界強度が小さいにも関わらず十分に分子配向制御が可能である事を示している。

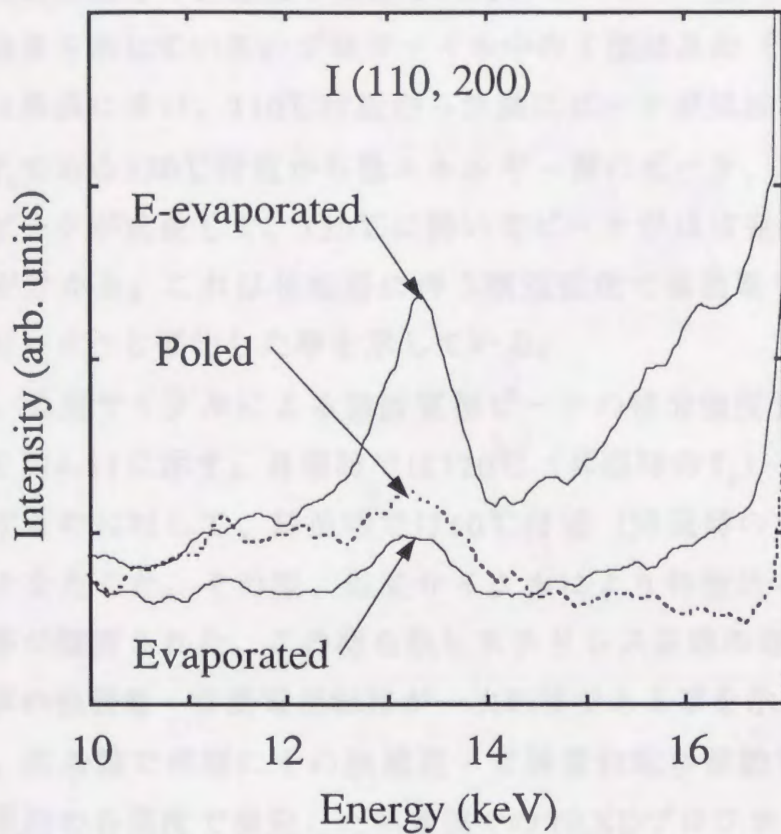


図4-9 蒸着膜 (Evaporated) , 電界印加蒸着膜 (E-evaporated) 及びポーリング蒸着膜 (Poled) のTRXDプロファイル。

4. 3. 3 強誘電・常誘電相転移挙動

本章の緒言のところで述べたように、このVDF/TrFE共重合体は特徴的な強誘電・常誘電相転移に伴って構造変化を示す。そこで、まず比較の為バルク試料すなわちスピコート膜での相転移挙動を調べた。

図4-10は昇温時の各温度で測定されたスピコート膜でのTRXDプロファイルの結果を示している。プロファイル中のI型結晶の(110 + 200)回折ピークは昇温に伴い、110℃付近から急激にピークが消滅している。その一方で、 T_c である120℃付近から低エネルギー側のピーク、即ちより大きな面間隔のピークが成長して、130℃に於いてピークがほぼ完全に入れ替わっている事が分かる。これは相転移に伴う構造変化で強誘電相のピークが常誘電相のピークへと変化した事を示している。

更に、温度サイクルによる強誘電相ピークの積分強度変化について調べた結果を図4-11に示す。昇温時では120℃(昇温時の T_c)で強誘電相ピークが消滅するのに対して、降温時では60℃付近(降温時の T_c)で再び強誘電相ピークを生じた。その際、温度サイクルにより特徴的な熱ヒステリシスを示す事が観測された。この様な熱ヒステリシス曲線の存在は、VDF/TrFE共重合体の強誘電・常誘電相転移が一次転移である事を示している。

次に、蒸着膜で同様にその強誘電・常誘電相転移挙動を観測した。図4-12に昇温時の各温度で測定した蒸着膜でのTRXDプロファイルを示す。プロファイル中の強誘電相I型結晶の(110 + 200)回折ピークは、昇温に伴い80℃付近からその強度が減少し100℃では消滅した。一方で、常誘電相ピークの形成が確認されたが、110℃以上の温度領域ではバルク試料で観測されたような常誘電相ピークの成長がほとんど見られなかった。

更に、その温度サイクルに伴う強誘電相ピークの積分強度変化について調べた結果を図4-13に示す。昇温時には100℃に於いて強誘電相ピークが消滅し、降温時には60℃付近で強誘電相ピークが再び生じた。バルク試料の場合と同様に、強誘電・常誘電相転移に伴う熱ヒステリシスが観測された事から、蒸着膜についてもバルク試料で観測された強誘電・常誘電相転移の機構が保持されている事が明らかになった。しかしながら、バルク試料

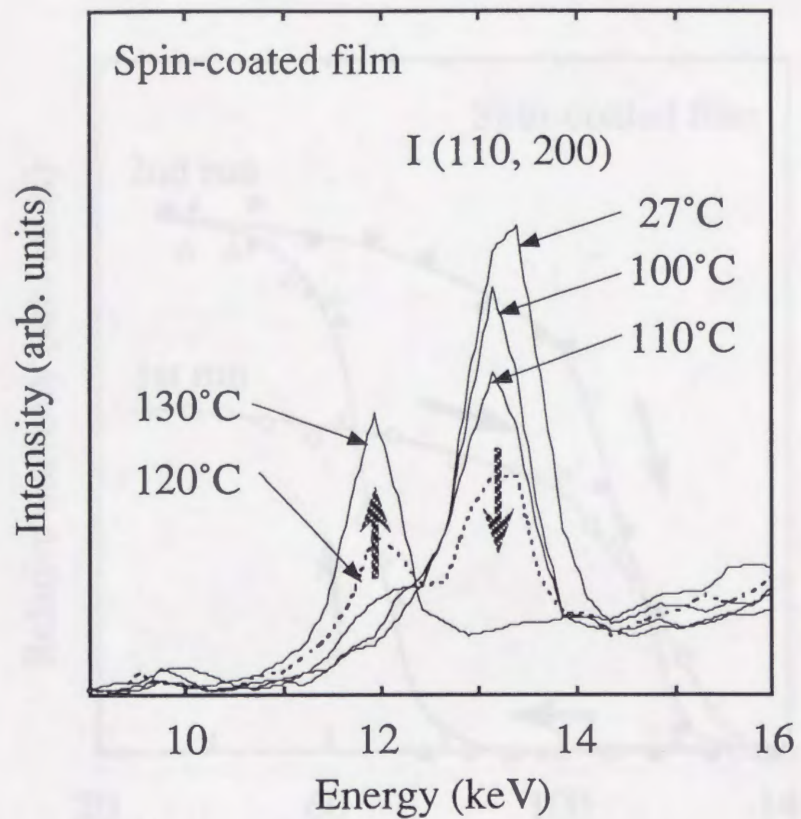


図4-10 VDF/TrFE共重合体スピコート膜（バルク試料）のTRXDプロファイルの温度変化。

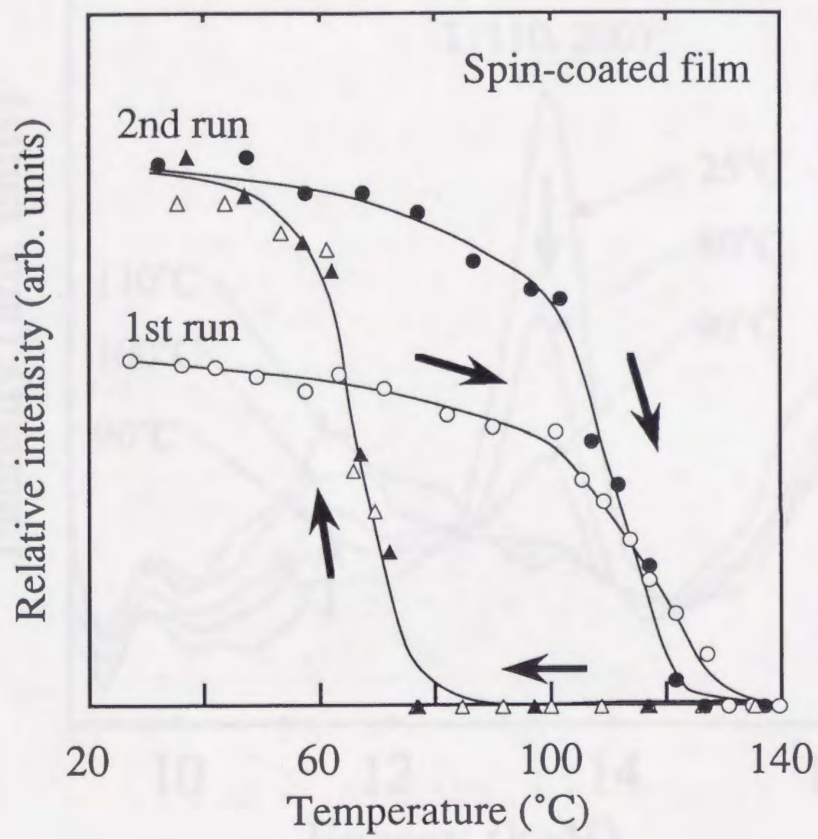


図4-11 VDF/TrFE 共重合体スピンコート膜試料での I(110, 200) 回折ピークの積分強度の温度変化。

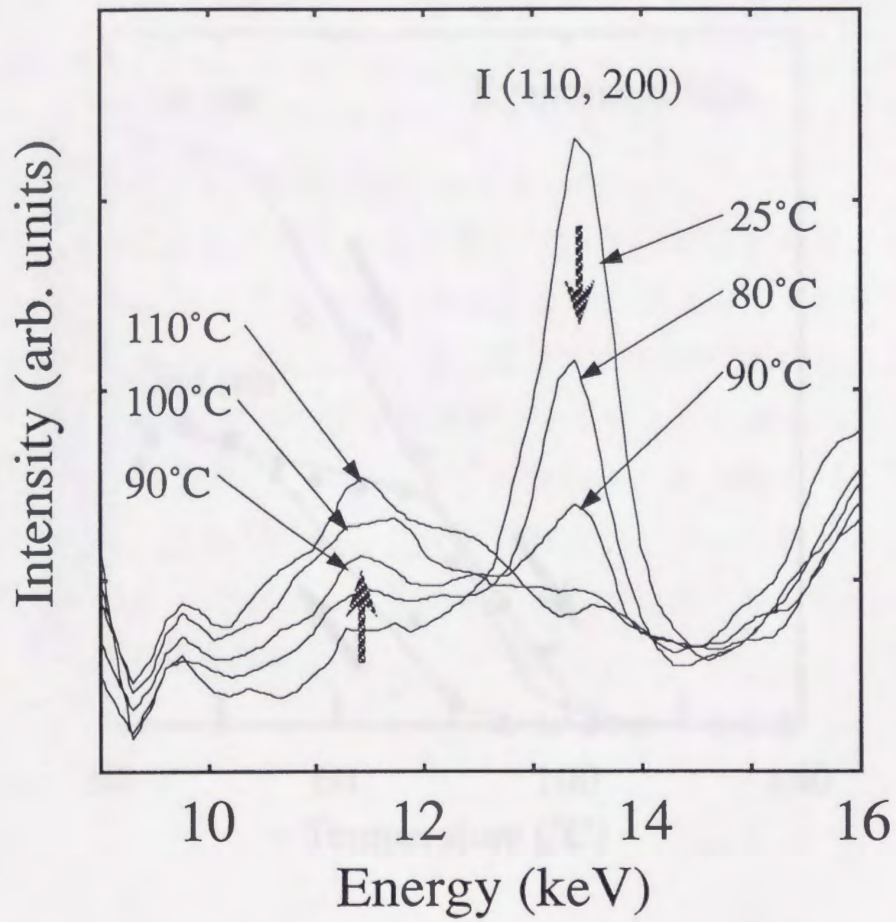


図4-12 VDF/TrFE共重合体蒸着膜のTRXD
プロファイルの温度変化。

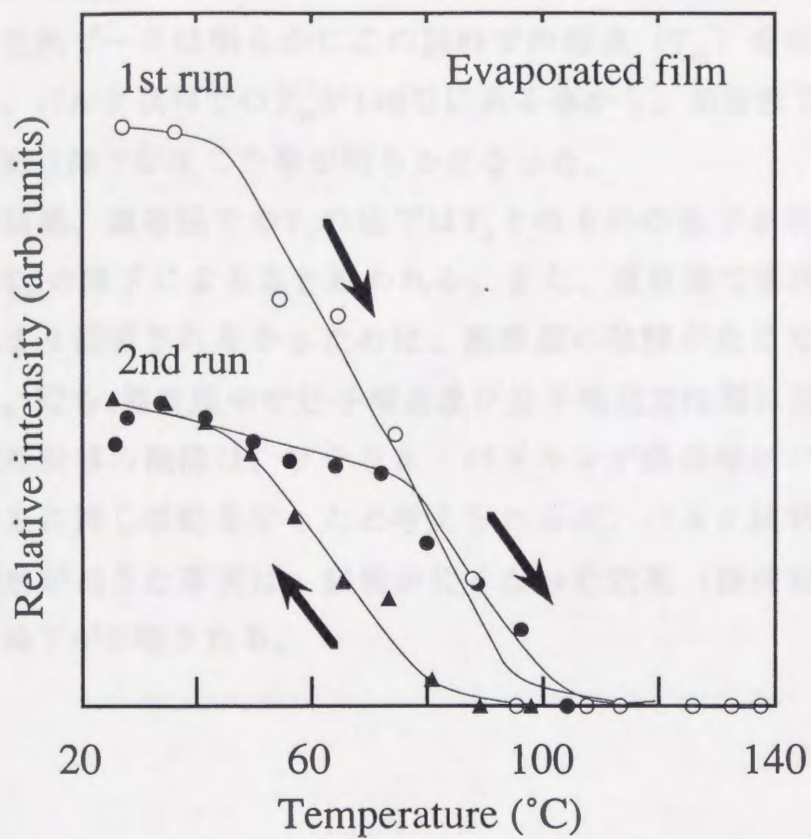


図4-13 VDF/TrFE 共重合体蒸着膜での I(110, 200) 回折ピークの積分強度の温度変化。

に比べて蒸着膜では昇温時の強誘電相ピークが消滅する温度（転移点； T_c ）が低下していた。これは、蒸着膜作製の際に生じた分子鎖の切断による低分子量化に起因して、生じたものと考えられる。

その特有な挙動を明らかにする為、蒸着膜を溶解して再回収したもの（蒸着物）について、DSCによりその熱分析を試みた結果を図4-14に示す。40℃付近から複数の非常にブロードな吸熱ピークが観測されるが、93.2℃に於ける吸熱ピークは明らかにこの試料での融点（ T_m ）を示していると考えられる。バルク試料での T_m が140℃にある事から、蒸着膜での低分子量化の為に、融点降下が生じた事が明らかになった。

その結果、蒸着膜での T_c の低下は T_c そのものの低下を示すものではなく、むしろ T_m の降下による為と思われる。また、蒸着膜で常誘電相ピークの成長があまり観測されなかったのは、蒸着膜の融解が生じた為であると考えられる。即ち、蒸着膜中で分子構造及び分子間相互作用に起因する強誘電・常誘電相転移の機構は、ラテラル・パッキング構造等がバルク試料と変わらない為に同じ挙動を示したと考えられるが、バルク試料の T_c 以下で蒸着膜の融解が起きた事実は、鎖長が短くなった効果（鎖長効果）により生じた融点降下が示唆される。

4. 4. 3. 高分子薄膜に与える効果

薄膜化された高分子薄膜において、薄膜までの熱伝導率と薄膜下の基板との熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

薄膜の厚さが、薄膜の熱伝導率よりも大きく異なる場合には、薄膜の熱伝導率と基板の熱伝導率との差が、薄膜の厚さによって大きく異なる場合がある。

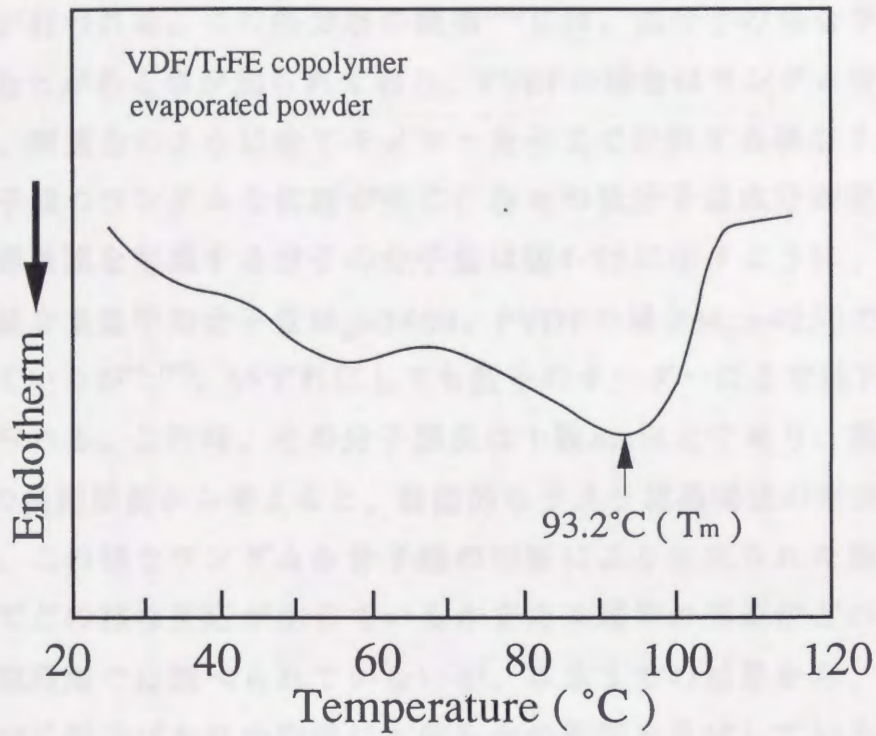


図4-14 VDF/TrFE 共重合体蒸着物のDSC曲線。

4. 3. 4 高分子蒸着に関する考察

最後に高分子蒸着について、本章までの結果を踏まえた若干の考察を行う。

真空蒸着では、第2章で述べたように真空度に依存して蒸着可能な分子量が決定される。高分子の場合、その分子量は数十万に達する為そのまま蒸着される事はなく、熱分解による低分子量化という間接的な段階を経て蒸着が行われる。この熱分解の機構¹⁰⁶⁾には、高分子の場合ランダム分解と解重合とがある事が知られており、PVDFの場合はランダム分解をする。従って、解重合のように全てモノマー分子まで分解する事なく、ある分子量で分子鎖のランダムな切断が生じ、各々の低分子量化成分が蒸着される。高分子蒸着膜を形成する分子の分子量は図4-15に示すように、ポリプロピレンの場合重量平均分子量 $M_w=3400$ 、PVDFの場合 $M_w=4250$ である事が報告されているが^{85,107)}、いずれにしても数千のオーダーにまで低下している事が考えられる。この時、その分子鎖長は十数nm以上であり、蒸着膜に於ける5nmの長周期長から考えると、特徴的なラメラ結晶構造の形成が示唆される。また、この様なランダムな分子鎖の切断により生成された蒸着分子は、基板上でどの様な反応が生じているかまた末端等の構造がどの様になっているか現段階では調べられていないが、本章までの結果から、それらが結晶性や分子配向ばかりか物性にも何らかの影響を及ぼしている事が考えられる。しかしながら、熱的、化学的安定性に多少劣るにしろ、高分子蒸着による高分子材料の超薄膜化には多くの可能性が期待できると思われる。

更に、高分子蒸着膜に於ける配向制御では、蒸着条件の最適化と電界強度の向上が課題として残された事を改めて指摘しておく。これらを改善する事で、高分子としての特性を残したままで結晶性の良い蒸着膜を作製することは可能であろう。しかしながら、高分子を用いた配向制御には限界があると思われる。そこで、n-alkaneのような低分子では、蒸着膜において高結晶・高配向性を示す上に蒸着制御が容易である利点があり、その極性低分子量試料で蒸着膜を作製し、配向制御後に更に固相重合による高分子化を試みる事で、高品質な極性高分子蒸着膜の作製が期待される。

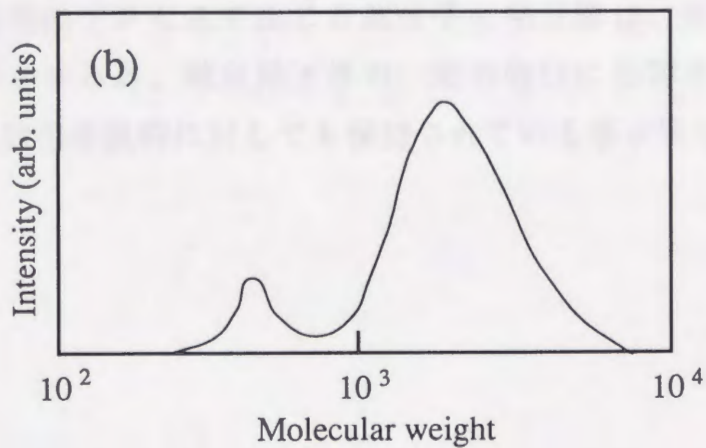
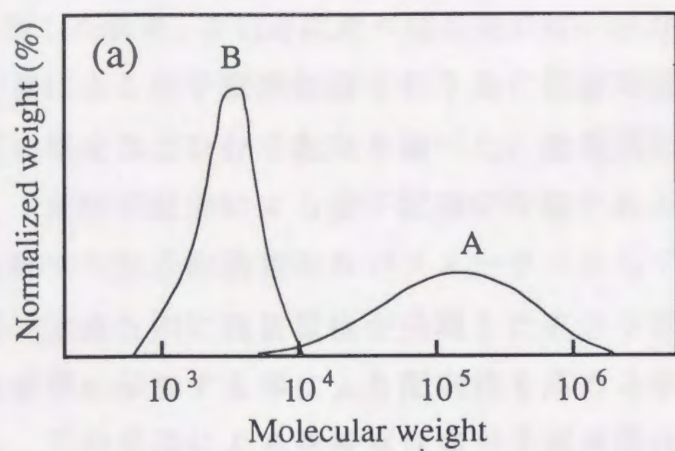


図4-15 高分子蒸着膜での分子量分布^{85,107)}。

ポリプロピレン蒸着膜の分子量分布 (a) を示す。曲線 A は原試料での分布、曲線 B は蒸着膜での分布を示している。

ポリフッ化ビニリデン蒸着膜の分子量分布 (b) を示している。

4. 4 結論

より高品質の高分子蒸着膜を得る為に、VDF/TrFE共重合体を試料として蒸着膜を作製した結果、PVDFに比べ結晶性の高い蒸着膜が得られた。

更に、電界による分子配向制御を行う為に蒸着時電界印加法を適用し、その蒸着膜の構造および分子配向を調べた。蒸着膜形成時に電界を印加する事により、双極子配向による分子配向が可能である事が明らかになった。即ち、蒸着膜での分子配向制御のパラメーターとして電界が非常に有効であり、膜面に垂直方向に強誘電性が発現した高分子蒸着膜を得る事ができた。更に高電界を印加する事により配向性を高める事が可能であると思われる事から、この手法による強誘電性高分子超薄膜作製への適用が期待される。

また、蒸着のプロセスで生じる高分子の熱分解は、蒸着膜構成分子の分子量を低下させる為、融点降下等の一部の物性に影響を与えたが、強誘電性そのものは蒸着試料に対しても保持されている事が明らかになった。

第五章

極性低分子フッ化ビニリデン・テロマー蒸着膜の 分子配向制御と相転移挙動

5. 1 緒論

前章までは極性高分子を対象試料として、蒸着膜による分子配向制御を試みた結果、強誘電性高分子蒸着膜を得る事が可能になった。しかしながら、高分子の蒸着では熱分解による分子鎖の切断等の影響を受け、結晶性の高い有機蒸着膜を再現良く得る事が困難であった。また、このように熱分解のような間接的なプロセスをへて分子を気相化する事が蒸着機構を複雑にしている為に、蒸着条件の制御の点でも多くの課題を残した。そこで、より高品質の真空蒸着膜を得る為に、蒸着制御が容易であり、なおかつ結晶性の高い有機分子種を試料として選択する事が重要となってきた。

ところで、有機分子蒸着の研究分野に於いてこれまで蓄積されてきた知見から、蒸着時の制御性の優れた有機分子の条件について次のような考察が可能である。第2章で述べたように真空蒸着では真空度と蒸着分子の分子量および分子形態に相関があり、蒸着に適した分子量が存在する事が考えられる。また、前章に於ける高分子蒸着に関する考察より、蒸着膜を形成する分子は数百から数千の分子量のものを中心に分布している事が報告されている^{85,107)}。従って長鎖分子の場合、数千の分子量が現段階の真空蒸着の限界値であると思われる。また、逆に分子量が小さくなると分子の昇華性が高くなり、真空蒸着中の制御が難しくなる。そこで、本章ではその中間に位置する長鎖有機分子を対象に、構造および配向制御を目的とした研究を行った。

今回、新たに試料として用いた、フッ化ビニリデン・テロマー（以下VDFテロマーと略記）は、PVDFの低分子量体でありオリゴマーの一種に分類される。この新規試料による蒸着膜は高い結晶性と蒸着条件の制御性の良さが期待される為、その高品質な配向制御蒸着膜の作製を試みた。また本研究の目標である高分子蒸着膜への展開として、VDFテロマーを配列制御後に紫外線等の外部刺激による固相重合を行うことにより高分子化する事が考えられる。

一方で、高分子の構造および物性を解明・予測するうえで、オリゴマー研究の重要性が近年注目されてきている。例えば、ポリエチレンに対するn-

alkane、¹⁰⁸⁻¹¹¹⁾ ポリ四フッ化エチレンに対するperfluoro-n-alkane¹¹²⁻¹¹⁶⁾およびポリチオフェンに対するsexithiophene (6T)¹¹⁷⁻¹²¹⁾等の研究で、多くの有用な知見が得られている。従ってこのような観点から、未だ完全に解明されていないPVDFの構造および物性を理解する上で、オリゴマーとしてのVDFテロマーの研究は重要であり様々な興味深い知見が得られる事が期待される。

本章ではVDFテロマーの蒸着膜に関して配向制御の観点から構造および分子配向について考察した。

まず、基礎的な知見を得る為に蒸着膜の構造および分子配向を明らかにした上で、蒸着パラメーターの一つである基板温度の構造および分子配向への効果について調べ、その配向制御への適用について検討した。また、蒸着膜は温度変化に伴い固相に於いて特徴的な構造相転移を示したので、その固相転移挙動について議論した。この結果は、PVDFの結晶型転換の機構に新たな知見を与えるものであった。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 試料

新規合成試料 $(CF_3)_2CF(CH_2CF_2)_nI$ (VDFテロマー、 $n=9\sim 11$) はPVDFのオリゴマーであり、ダイキン工業社より提供されたものを用いた。この試料は、PVDFの合成法として知られているテロメリゼーション (telomerization) の一種であるヨウ素移動重合法¹²²⁾の過程で得られた、白色粉末状の低分子量中間物である。図5-1 (a) にその化学式を示すが、末端部にはバルキーなフッ化メチル基 (CF_3) 及びヨウ素 (I) を有する為に、入手した原試料 (バルク試料) は結晶性が必ずしも高いものではない事が粉末法X線回折により確認されている。また単結晶試料が得られていない為、その構造の詳細は明らかにされておらず、本研究ではその高分子量体であるPVDFの構造より類推して、図5-1 (b) に示すような構造を基本にして構造評価を行った。

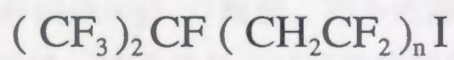
各蒸着膜は、蒸着炉温度 $130\sim 140^\circ C$ 、蒸着速度 0.05nm/sec 、真空度 10^{-4}Pa の条件下で、主に膜厚 100nm の蒸着膜を作製した。蒸着時の基板温度については、 $-100^\circ C\sim 80^\circ C$ の間で温度制御した。基板には光学研磨 SiO_2 および透過型FT-IR測定用に劈開したNaCl単結晶を用いた。蒸着は炉内の試料が薄い黄色を呈した透明な融液の状態で行い、その蒸着制御性は非常に良好なものであった。また、得られた蒸着膜は、透明の均質なものであった。

5. 2. 2 構造評価

蒸着膜の構造評価を行う前に、まずバルク状態である原試料の構造評価をFT-IRおよび粉末X線回折法により行った。FT-IR測定は、粉末試料の標準測定法であるKBr錠剤法により行った。また、粉末X線回折法はTRXDにより行ったが、原試料を瑪瑙鉢で細かく砕いた後、 SiO_2 基板上に擦り付けたものを測定用試料とした。

作製された各蒸着膜の構造および分子配向評価は、X線回折法およびFT-

(a)



$$n = 9 \sim 11$$

Vinylidene fluoride telomer (VDF telomer)

(b)

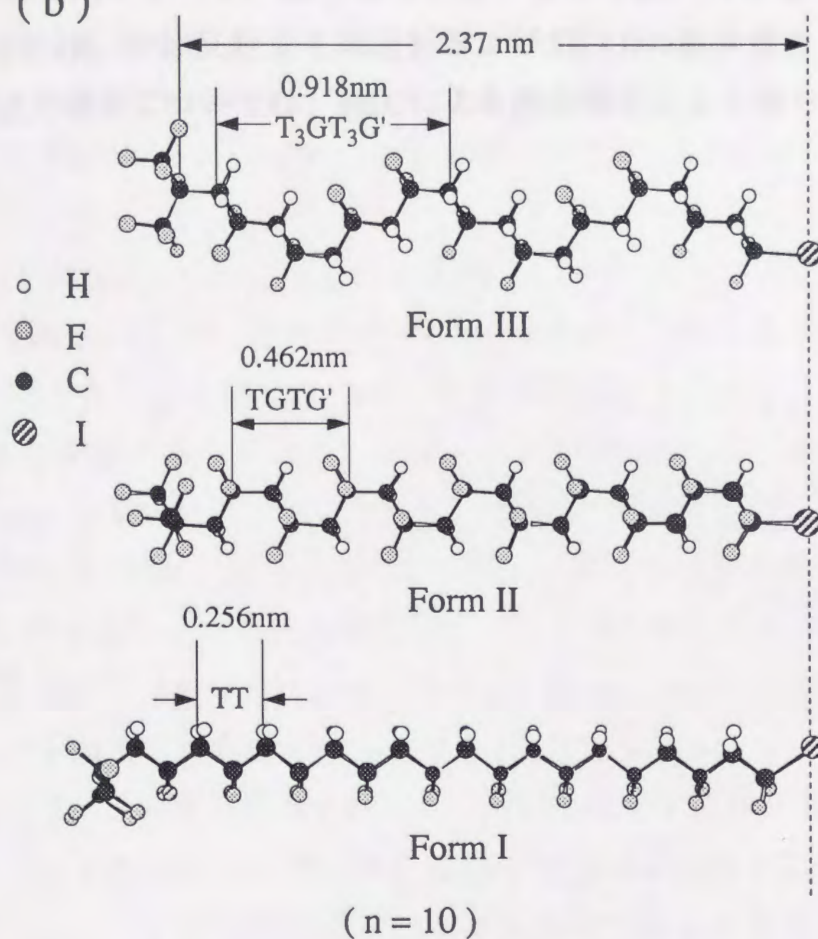


図5-1 フッ化ビニリデン・テロマーの化学式(a)および立体構造(b)。

立体構造 (コンフォーメーション) はPVDFよりの類推。

IRを用いて行った。X線回折法については、対称反射法による長周期構造の観測を行い、またTRXDでは長鎖分子に特有な副格子 (subcell) のラテラル・パッキング (lateral packing) の観測、即ち短面間隔の測定を行った。

一方、FT-IRについては、透過法および反射吸収法 (RAS) の二つの測定法により、主に分子配向および分子構造の評価を行った。透過法では劈開したNaCl単結晶基板に、RASではAuを100nm蒸着したガラス基板に蒸着膜を作製したものを測定用試料とした。

また蒸着膜について、温度変化に対する分子配向の挙動を調べる為に、透過法FT-IR、対称反射法X線回折およびTRXDの動的測定を行った。更に相転移点の確認については、DSCによる熱的測定により明らかにした。

5. 3 結果及び考察

5. 3. 1 原試料の結晶構造

新規合成された本試料では単結晶が得られていない為に、その結晶構造に関する情報はほとんど皆無といえる。そこで、まずバルク状態の試料(原試料)についての構造評価を行った。

本試料はその分子鎖がフッ化ビニリデン (VDF) で構成される為、その分子の立体構造 (コンフォーメーション) およびラテラル・パッキング構造については、PVDFの結晶構造に類似した構造をとる事が考えられる。従って、PVDFの分子および結晶構造に基いて⁷²⁻⁸²⁾、VDFテロマーの構造評価を行った。

図5-2に原試料のKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルを示す。スペクトル中の各赤外吸収バンドの帰属については、PVDFに於ける赤外吸収バンドのデータ¹²³⁻¹²⁵⁾を基にして同定された。各赤外吸収ピーク中で、主な吸収ピークはPVDFのIII型結晶 (コンフォーメーションは T_3GT_3G') の波数と良い一致を示した。主な吸収バンドについて、表5-1にその波数および帰属を示した。従って原試料では、 T_3GT_3G' のコンフォーメーションを持つ結晶構造であるPVDFのIII型を安定な結晶構造としている事が考えられる。以下、この結晶構造をVDFテロマーの” III型結晶構造 (Form III) ” と呼ぶ事にする。

次に、粉末法 X線回折の測定結果を図5-3に示すが、プロファイル中に1本の回折ピークのみが観測された。この回折ピークは面間隔 $d=0.448\text{nm}$ に相当し、その面間隔値と強度より、長鎖分子特有の副格子に於ける分子鎖間のラテラル・パッキング間隔に相当するものであると判断される。また、この回折ピークの近傍で他に回折ピークが観測されなかった事から、原試料のラテラル・パッキングは図5-4に示すように、六方晶的な結晶構造をとっている事が考えられる。

FT-IR測定の結果から、原試料はPVDFのIII型結晶と同様のコンフォーメーションをしている事が明らかになった。一方、粉末法 X線回折測定の結果は、上述したようにPVDFのIII結晶構造と同様の結晶構造が確認されず、

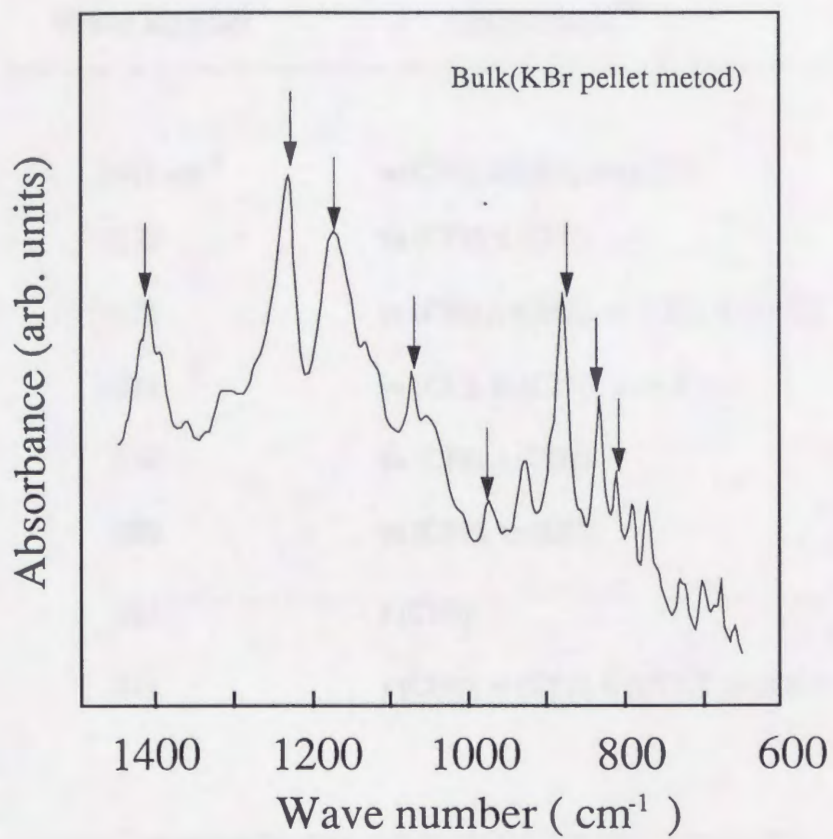


図5-2 VDFモノマー原試料のKBr錠剤法によるFT-IRスペクトル。
矢印はIII型結晶の赤外吸収バンドに帰属するものを示す。

Wave number	Assignment ^{a)}
1411 cm ⁻¹	w(CH ₂), δ(CH ₂), ν _a (CC)
1233	ν _a (CF ₂), t(CH ₂)
1175	ν _s (CF ₂), t(CH ₂), ν _s (CC), δ(CCC)
1073	ν _a (CC), w(CH ₂), ν _s (CF ₂)
974	ν _a (CF ₂), t(CH ₂)
880	ν _s (CF ₂), ν _s (CC)
833	r(CH ₂)
811	r(CH ₂), w(CF ₂), δ(CCC), ν _s (CC)

a) 波数の帰属は文献 123 - 125) による。
 全てIII型結晶の赤外吸収バンドに帰属する。

表5-1 VDFテロマー原試料のKBr錠剤法FT-IR スペクトル
 における各赤外吸収バンドの帰属。

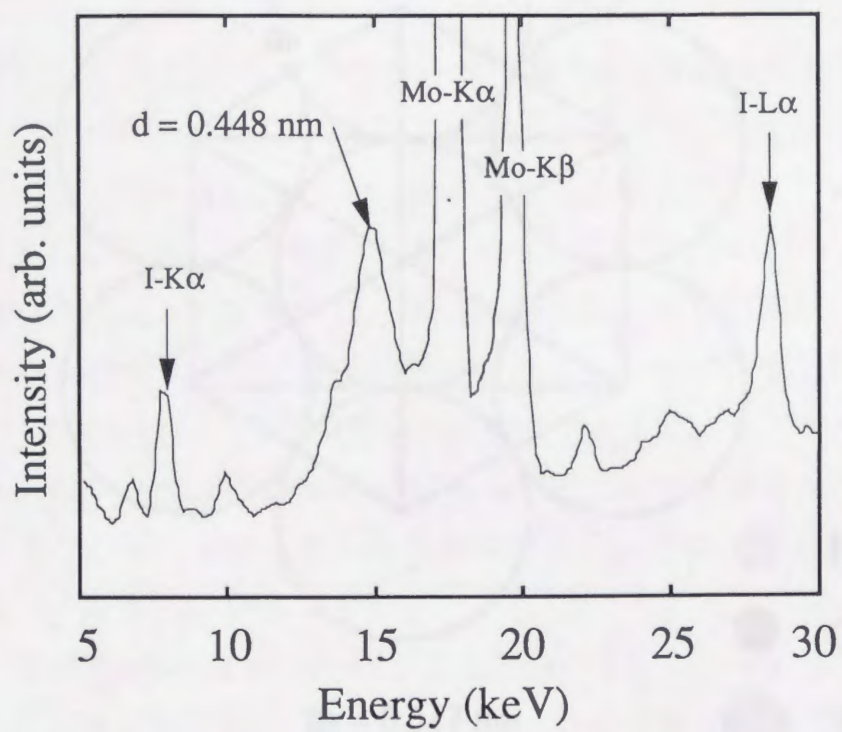


図5-3 VDFテロマー原試料のTRXDプロファイル。

粉末法X線回折の測定結果を示す。

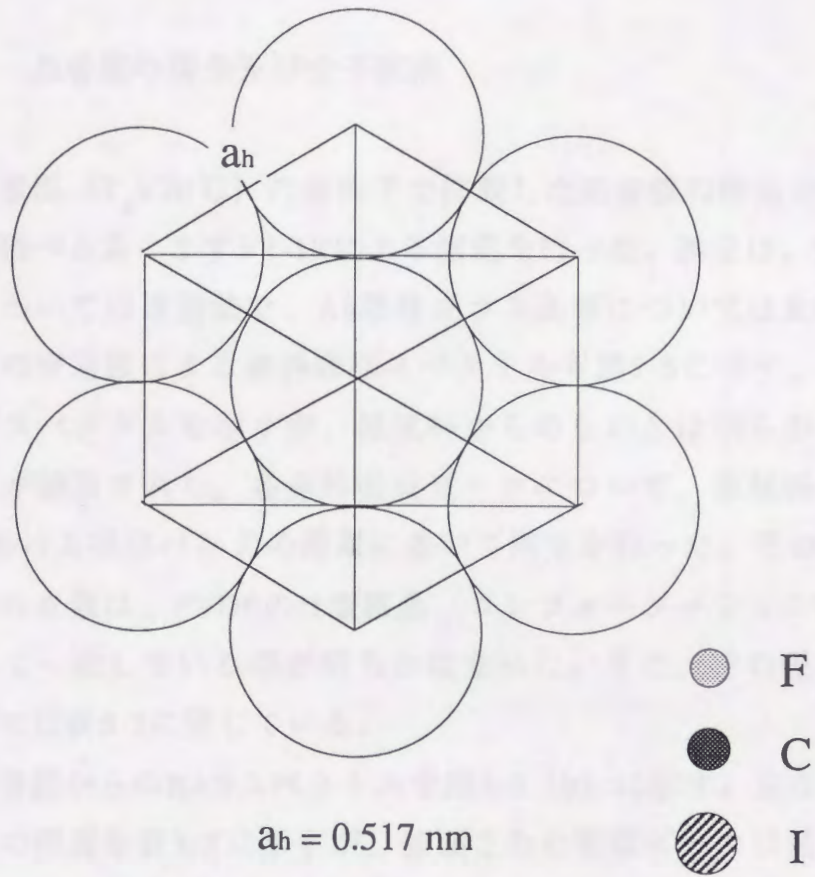


図5-4 原試料のラテラル・パッキングのモデル。

PVDFのIII型と同様のコンフォーメーション
をとり、副格子のラテラル・パッキングは
六方晶的である。

水素原子 (H) は省略してある。

むしろ六方晶的なラテラル・パッキング構造を示した。これらの結果から、VDFテロマーでは分子の両末端にバルキーな原子団を有する分子構造をしている為に、分子鎖のラテラル・パッキングにかなり影響を及ぼしている事が考えられるが、その詳細を明らかにするにはバルクの単結晶構造解析を行う必要があると思われる。

5. 3. 2 蒸着膜の構造及び分子配向

基板温度室温 ($T_s=20^\circ\text{C}$) の条件下で作製した蒸着膜の構造および分子配向について調べる為、まずFT-IRによる測定を行った。測定は、NaCl基板上の蒸着膜については透過法で、Au蒸着ガラス基板についてはRASにより行った。各々の測定法による赤外吸収スペクトルを図5-5に示す。図5-5 (a)には透過法スペクトルを示すが、原試料からのものとは明らかに異なったスペクトルが観測された。各赤外吸収ピークについて、原試料の時と同様にPVDFに於ける吸収バンドの帰属に基づいて同定を行った。その結果、主な吸収ピークの波数は、PVDFのII型結晶 (コンフォメーションはTGTG') の波数と良く一致している事が明らかになった。また、その吸収バンドの帰属については表5-2に示している。

また、蒸着膜からのRASスペクトルを図5-5 (b) に示す。主な吸収ピークについてその帰属を表5-2に示すが、観測された吸収ピークは透過法の場合と同様にPVDFのII型結晶のものと同様に一致した。従って、蒸着膜はPVDFのII型結晶と同じTGTG'のコンフォメーションを有する分子構造をとっている事が明らかになった。以後、この結晶構造をVDFテロマーの"II型結晶構造 (Form II)" と呼ぶ事にする。

ところで、RASでは第2章で触れたように、基板に対する長鎖分子の配向を評価する事が可能である。そこで、その指標となる振動モード、即ち分子鎖に対して双極子の遷移モーメントが平行方向にあるものに注目した。VDFテロマーの場合、指標となる振動モードは、 CH_2 の縦揺れ振動モード ($w(\text{CH}_2)$)、 CF_2 の縦揺れ振動モード ($w(\text{CF}_2)$) および分子鎖骨格CC結合の逆対称伸縮振動モード ($\nu_a(\text{CC})$) である。RAS測定に於いて指標となる

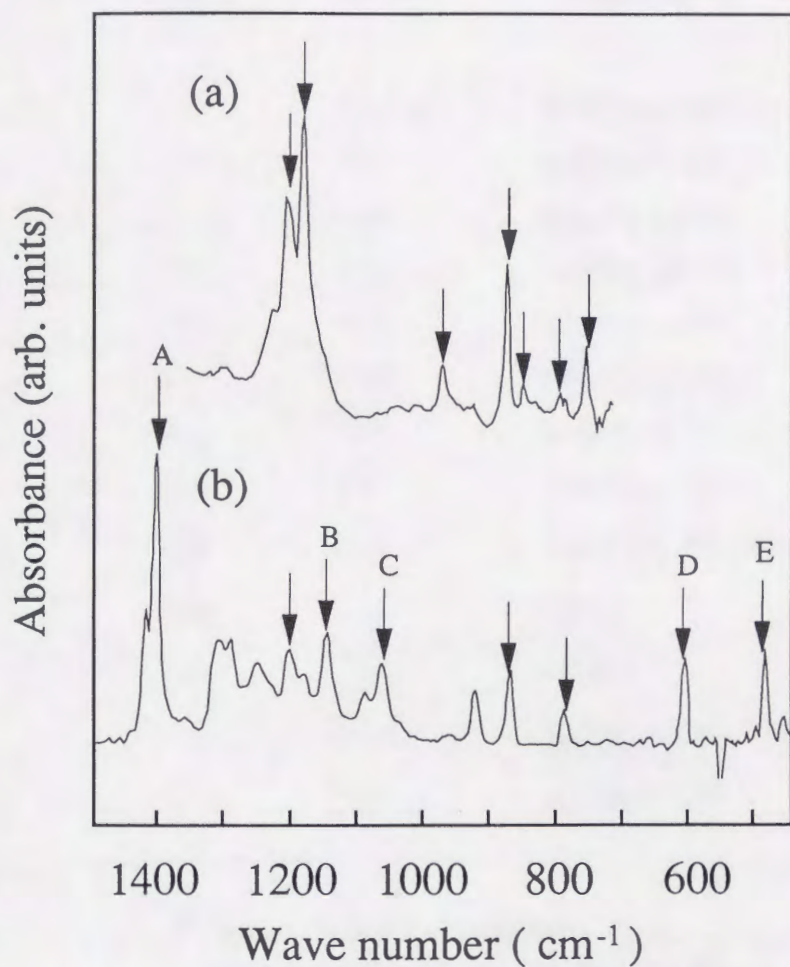


図5-5 VDFテロマー蒸着膜の透過法 (a) 及び RAS (b) によるFT-IR スペクトル。

矢印はII型結晶の赤外吸収バンドに帰属するものを示す。特に、A~Eは分子鎖に平行に遷移モーメントがある振動モードに帰属するピーク。

Trans. ^{a)}	RAS ^{a)}	Assignment ^{b)}
—	1425 cm ⁻¹	$\delta(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$
—	A 1411	<u>w(CH₂)</u> , $\delta(\text{CH}_2)$
—	1295	$\nu_a(\text{CF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$
1207	1210	$\nu_a(\text{CF}_2)$, $w(\text{CH}_2)$
1182	1185	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $t(\text{CH}_2)$
—	B 1152	<u>$\nu_a(\text{CC})$</u> , <u>$w(\text{CH}_2)$</u>
—	C 1069	<u>w(CH₂)</u> , $\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$
974	—	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $t(\text{CH}_2)$
876	875	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$
853	—	$r(\text{CH}_2)$
797	797	$r(\text{CH}_2)$
—	D 614	<u>w(CF₂)</u> , $\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$
—	E 492	<u>w(CF₂)</u> , $\delta(\text{CF}_2)$

a) Trans. ; 透過法による赤外吸収バンド。
RAS ; 反射吸収法による赤外吸収バンド。
アルファベット (A~E) は図5-5に対応する。

b) 各波数の帰属は文献 123 - 125) による。
全てII型結晶の赤外吸収バンドに帰属する。
下線部は分子鎖に平行方向に遷移モーメントがある
振動モードを示す。

表5-2 VDFテロマー蒸着膜の透過法及び反射吸収法
FT-IR スペクトルにおける各赤外吸収バンドの帰属。

振動モードが赤外活性となる条件は、入射赤外光の電気ベクトルの振動方向（基板に垂直方向）に対して振動モードの遷移モーメントの方向が平行な場合であり、この時分子鎖は基板に対して垂直配向している事になる。図5-5 (b) のRASスペクトル中、アルファベット (A~E) の指標が付けられている吸収ピークは、この指標となる振動モードを主たる成分としているものである。これらの吸収ピークでその吸光度 (Absorbance) が大きくなっており、その振動モードが赤外活性になっている事が分かる。従って、分子鎖は大部分が基板に対して垂直配向していると考えられる。

一方、透過法のスペクトル図5-5 (a) では、これらの指標となるピークの吸光度が小さいか、または観測されていない事が分かる。これは、透過法では入射赤外光の電気ベクトルの振動が基板に対して平行方向にある事を考慮すると、分子鎖が垂直配向している為その振動モードが吸収を受ける事が無く、その結果指標の吸収ピークがほとんど観測されなかったと解釈される。従って、透過法およびRASによるFT-IR測定より蒸着膜中の分子は垂直配向している事が明らかになった。

次に、SiO₂基板上に作製した蒸着膜の対称反射法X線回折測定を行った結果、図5-6に示すようにX線プロファイル中に一本の鋭い回折ピークの存在が確認された。これは、基板に対して平行な層構造、即ち長周期構造の形成を示しており、その長周期は3.00~3.20nmであった。長周期は蒸着膜の形成条件（蒸着速度、基板温度）によりその値に多少のばらつきが見られたが、その値は平均的に3.10nmであり分子鎖長一個分にほぼ相当する事から考察すると、分子鎖が基板に対して垂直配向した結果、長周期構造を形成したものと考えられる。また、長周期のばらつきは、蒸着膜形成時の条件により分子鎖方向での分子の相互配置、分子鎖末端間の空隙層 (void layer) の長さ等が多少変わった為生じたものと思われる。

更に、蒸着膜に対してTRXD測定を行い得られた結果を図5-7 (c) に示すが、蒸着膜中のプロファイル中にラテラル・パッキングを示すピークは観測されなかった。これは、蒸着膜中で分子が垂直配向している場合、その分子鎖間の凝集構造即ちラテラル・パッキング構造について、本研究で用いたTRXD装置では直接的に評価する事が不可能な為である。そこで、基板

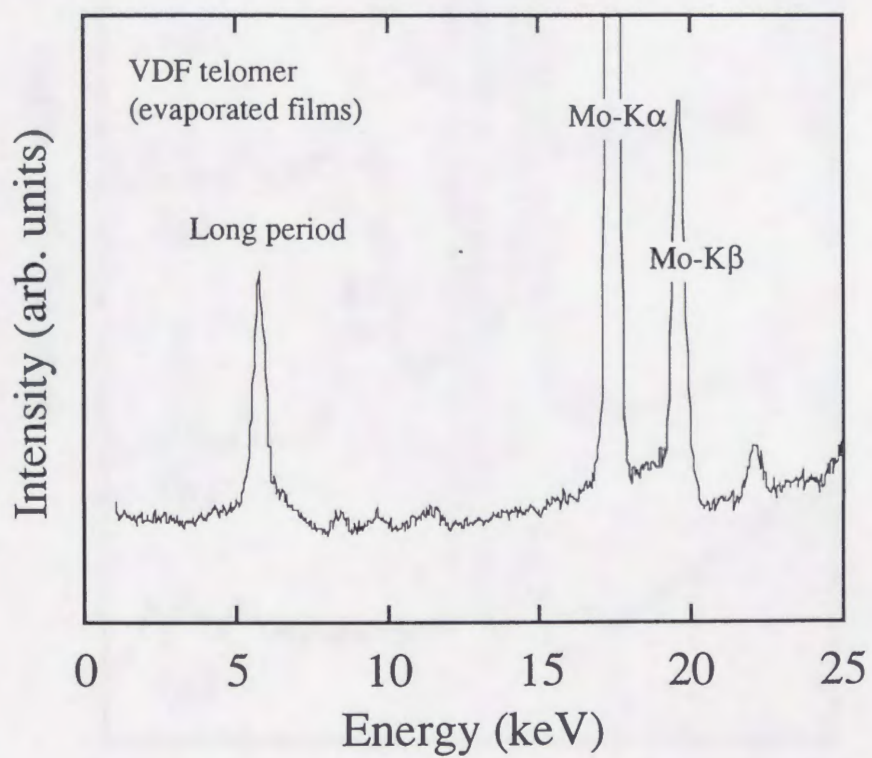


図5-6 VDFテロマー蒸着膜の対称反射法X線回折プロファイル。

層構造の形成を示す長周期ピークが観測される。

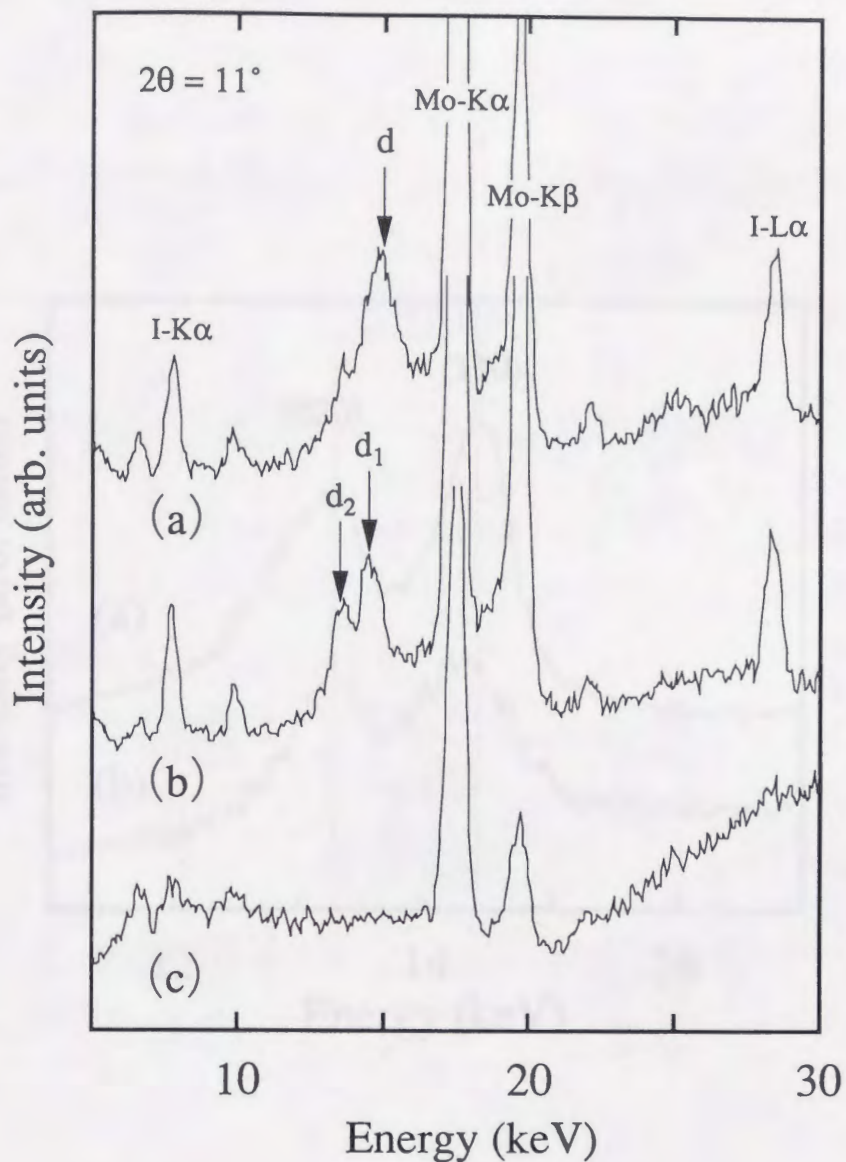


図5-7 VDFテロマー原試料 (a)、蒸着膜の粉末化試料 (b) 及び蒸着膜 (c) の各TRXDプロファイル。

原試料及び蒸着膜の粉末化試料（蒸着物試料）は粉末法X線回折により無配向状態での測定を行なった。

d、 d_1 および d_2 は各々ラテラル・パッキングを示す回折ピーク（本文参照）。

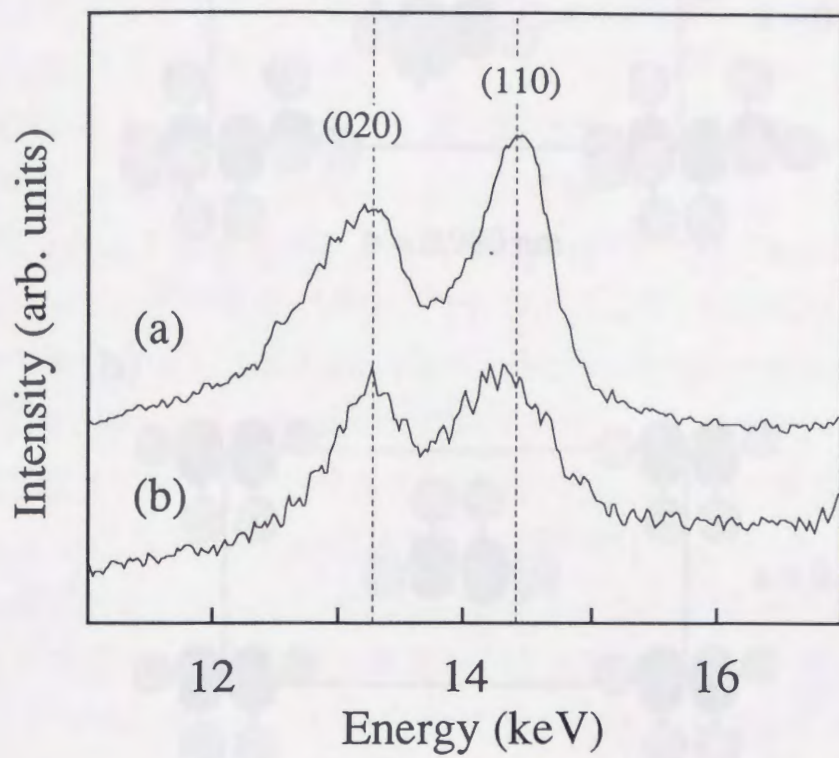


図5-8 PVDF原試料 (a) 及びVDFテロマー蒸着膜の粉末化試料(蒸着物試料) (b) の粉末法TRXDプロファイル。

II型結晶の(110)及び(020) 回折ピークを示す。

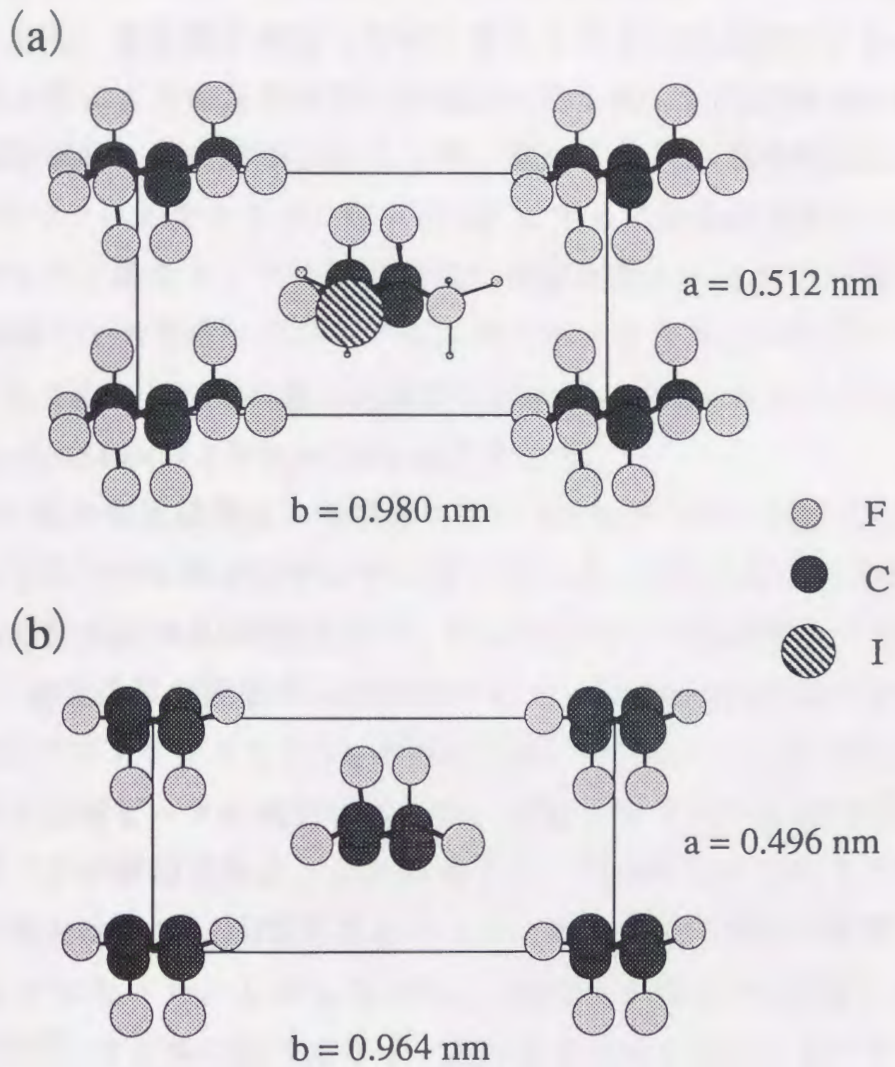


図5-9 VDFテロマー蒸着膜 (a) 及びPVDF (b) のラテラル・パッキングのモデル。

共に副格子ではII型の結晶構造を安定に形成する。

水素原子 (H) は省略してある。

上に作製した蒸着膜中の結晶（配向性）を以下に述べるような方法で無配向状態にした後、粉末法TRXD測定によりそのラテラル・パッキング構造を観測した。即ち、蒸着膜を基板より擦り落としてその白色粉末を SiO_2 基板に擦り付ける事により結晶を無配向状態にしたもの、即ち蒸着膜の粉末化試料（蒸着物試料）を測定用試料とした。図5-7 (b) に蒸着物試料の粉末法TRXDプロファイルを示すが、図5-7 (a) に示している原試料のプロファイルとは明らかに異なり、その結晶構造に相違が見られる事が確認された。即ち、原試料で1本であったラテラル・パッキングを表す回折ピークが蒸着物試料では2本あり、その値も原試料では $d=0.448\text{nm}$ であるのに対して蒸着物では $d_1=0.454\text{nm}$ および $d_2=0.490\text{nm}$ であった。

既に、FT-IRの測定結果より蒸着膜に於いてPVDFのII型結晶に相当する構造が形成されている事が分かっている。そこで、II型結晶構造のPVDFについて同様な粉末法TRXD測定を行い、VDFテロマーの結晶構造と比較した。図5-8に同じ測定条件で観測されたVDFテロマー蒸着物試料およびPVDFの粉末法TRXDプロファイルを示す。PVDFでは、(110) および (020) に対応する2本の回折ピークが確認されたが、VDFテロマーにもほぼ同じ面間隔の回折ピークが観測された。この結果より、VDFテロマーのラテラル・パッキング構造はPVDFのII型結晶とほとんど変わらない構造を形成している事が明らかになった。しかしながら、VDFテロマーの(110) および (020) 回折ピークが共に低エネルギー側へわずかにシフトしている事より、(110) および (020) 回折面の面間隔が多少大きくなっている事が分かった。従って、各々の副格子でのラテラル・パッキング構造を図5-9に示すが、VDFテロマーの結晶構造はPVDFのII型結晶とほぼ同じラテラル・パッキング構造を有するものの、そのラテラル・パッキングには分子末端のバルキナ構造の為に多少の膨張が生じている事が考えられる。

5. 3. 3 膜厚依存性

既に述べたように、室温基板上に作製した蒸着膜中での分子配向は基板に対して垂直であった。更に、この分子の垂直配向性について定量的な評

価を行う為に、配向分布 (orientational distribution) の測定を行った。また、配向分布の膜厚依存性についても評価した。

配向分布の測定は、以前に行った $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜の研究⁴⁸⁾と同様な方法を用いて行った。まず、回折角固定のまま基板を対称反射角 (入射角 $\theta = 2.05^\circ$ 、回折角 $2\theta = 4.10^\circ$) から正方向および逆方向に回転させる事により入射角を変えて、非対称反射角での長周期ピークの変化を観測した。

一般に、平行板結晶では入射角 θ を変えると回折ピークの積分強度は振動的に変化し、対称反射角 (ここでは $\theta = 2.05^\circ$) から外れるに従って減少する。そこで、対称反射角からのズレを配向角 (orientational angle) $\Delta\theta = \theta - 2.05^\circ$ として積分強度の配向角依存性を表す曲線を作成した。この曲線を一般に” ロッキング曲線 ” と呼ぶ。

膜厚 100nm の VDF テロマー蒸着膜について、対称反射角 (2.05°) 近傍の異なる入射角で測定した X 線回折プロファイルを図 5-10 に示す。入射角 θ が対称反射角から外れる、即ち配向角 $\Delta\theta$ が零から大きくなるまたは小さくなるに伴い、長周期ピークの強度の減衰が観測された。この長周期ピークの相対積分強度変化を、ロッキング曲線として図 5-11 に示した。比較の為、図中には膜厚 100nm の $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜での配向分布の測定結果も併せて示している。 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜ではそのロッキング曲線は対称反射角を中心にして半値巾 0.1° 以内の非常に鋭い分布であり、本装置のソーラースリットの角度分解能が約 0.1° である事を考慮すると実際にはこれよりも非常に鋭い配向分布を示していると考えられ、蒸着膜に於ける分子の高度の垂直配向性を物語っている⁴⁸⁾。

一方、VDF テロマー蒸着膜では、膜厚 100nm 以下の場合そのロッキング曲線の半値巾が 0.1° 以内であり、 $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ 蒸着膜と同様に分子が非常に高度の垂直配向性を持つ事が明らかになった。しかしながら、更に膜厚が 100nm 以上になるとそのロッキング曲線の半値巾は広がり、強度の配向角変化があまり見られなくなった。このような配向分布の広がり、膜厚の増加に伴い分子の垂直配向性に乱れが生じ、配向性が低くなった事を示唆している。

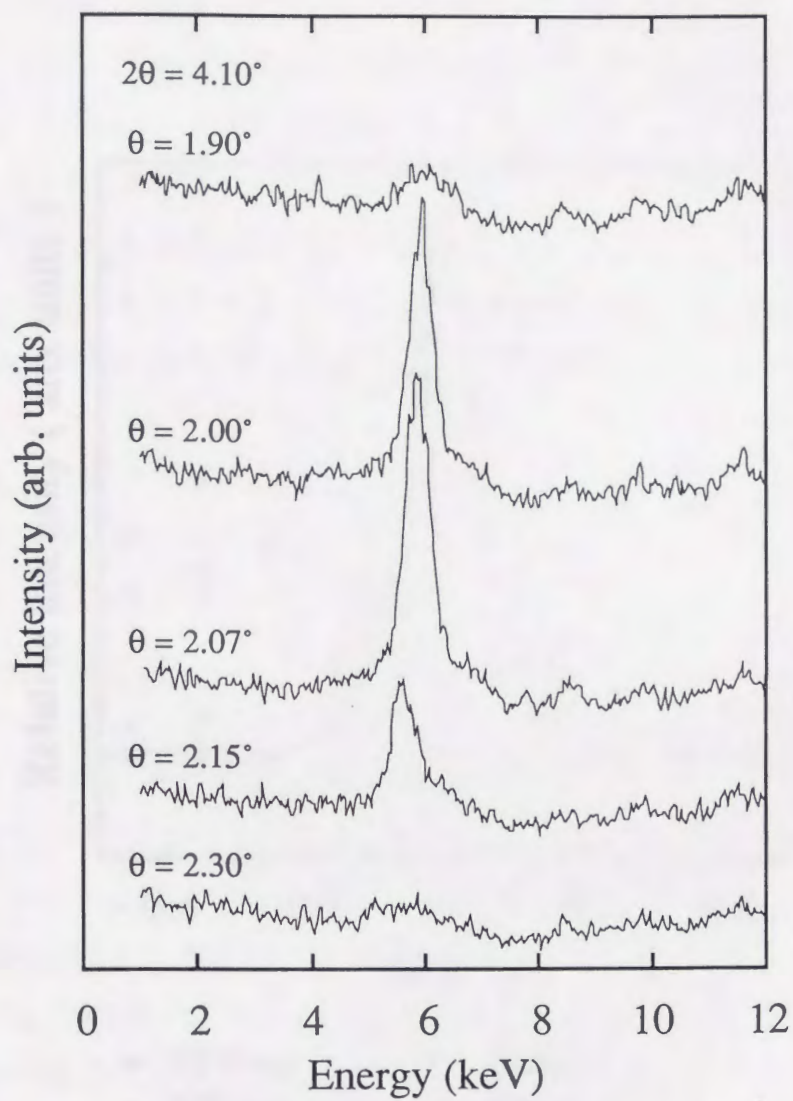


図5-10 各入射角で測定したVDFテロマー蒸着膜のX線回折プロファイル。

膜厚100nmの蒸着膜について、その非対称反射測定を行なった。

θ は入射角、 2θ は回折角（固定）を示す。

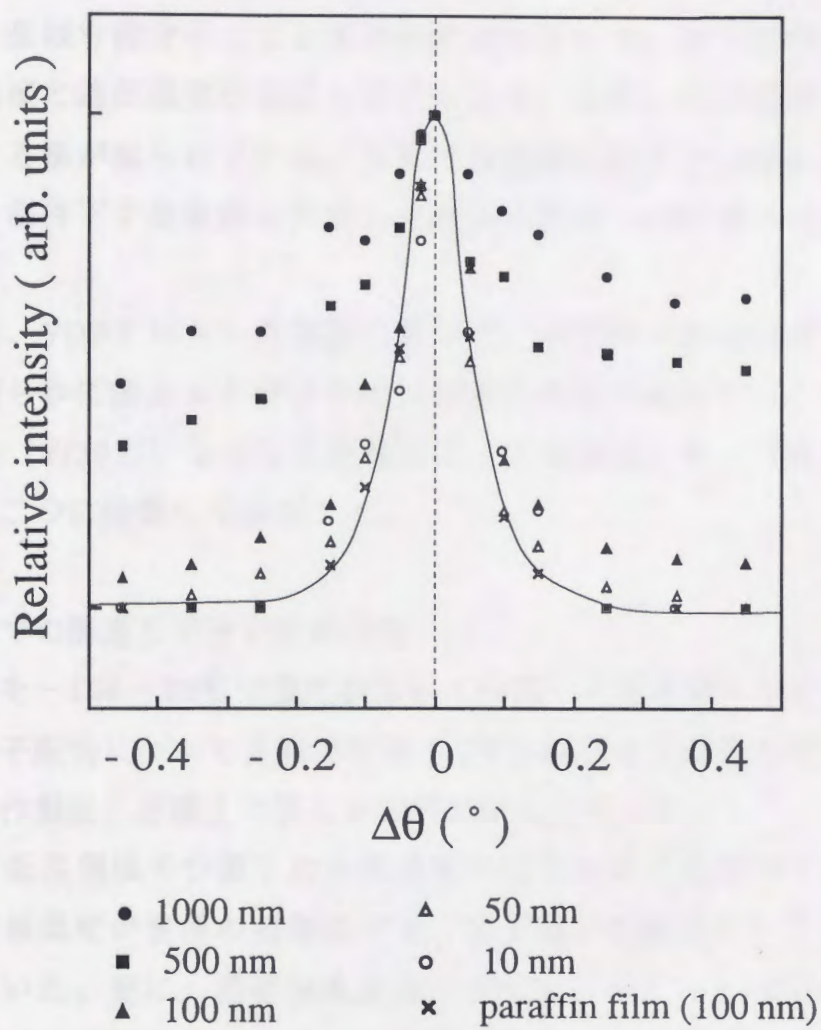


図5-11 VDFテロマー蒸着膜の配向分布曲線 (ロッキング曲線)。

蒸着膜の膜厚依存性を示す。

5. 3. 4 構造及び分子配向への基板温度の効果

前節までは、VDFテロマー蒸着膜に関する基礎的な研究としてその構造および分子配向を明らかにしてきた。本節では、構造および分子配向制御を目的として、蒸着条件の一つである基板温度に注目してその構造および分子配向への効果について調べた。

一般に、長鎖有機分子による真空蒸着膜に於いて、分子配向を決定する上で蒸着速度と基板温度が重要な因子となる。また、この蒸着条件は互いに相関がある事が知られている。本節では基板温度のみに注目して、蒸着速度一定の条件下で蒸着膜を作製しその分子配向への効果について検討した。

その結果、VDFテロマー蒸着膜に於いて、蒸着時の基板温度を制御する事により明らかに構造および分子配向に変化が見られたが、ここではその効果を室温（約20℃）を中心に室温以下（低温領域）および室温以上（高温領域）の二つに分類して検討した。

（低温領域での構造及び分子配向特性）

基板温度を-100~20℃で温度制御して作製した蒸着膜について、その構造および分子配向についてX線回折およびFT-IRにより評価した。但し、測定は蒸着膜作製後に室温まで戻した試料に対して行った。

図5-12に低温領域で作製した各蒸着膜の対称反射X線回折プロファイルを示す。基板温度が室温の蒸着膜では、分子鎖が垂直配向して長周期構造を形成していた。更に、基板温度を低下させていくと、-30℃以下で作製した蒸着膜では長周期ピークの強度が弱くなり、-80℃ではそのピークはほとんど観測されなかった。

また、同様に各基板温度で作製した蒸着膜のTRXDプロファイルを図5-13に示すが、-30および-50℃の基板温度で作製した蒸着膜では、分子鎖の垂直配向の為に室温では観測されなかったラテラル・パッキング構造を示す(110)回折に相当するピークが現れた。この結果は、-30~-50℃の温度領域で分子鎖が基板に平行配向した結晶が形成されている事を示唆して

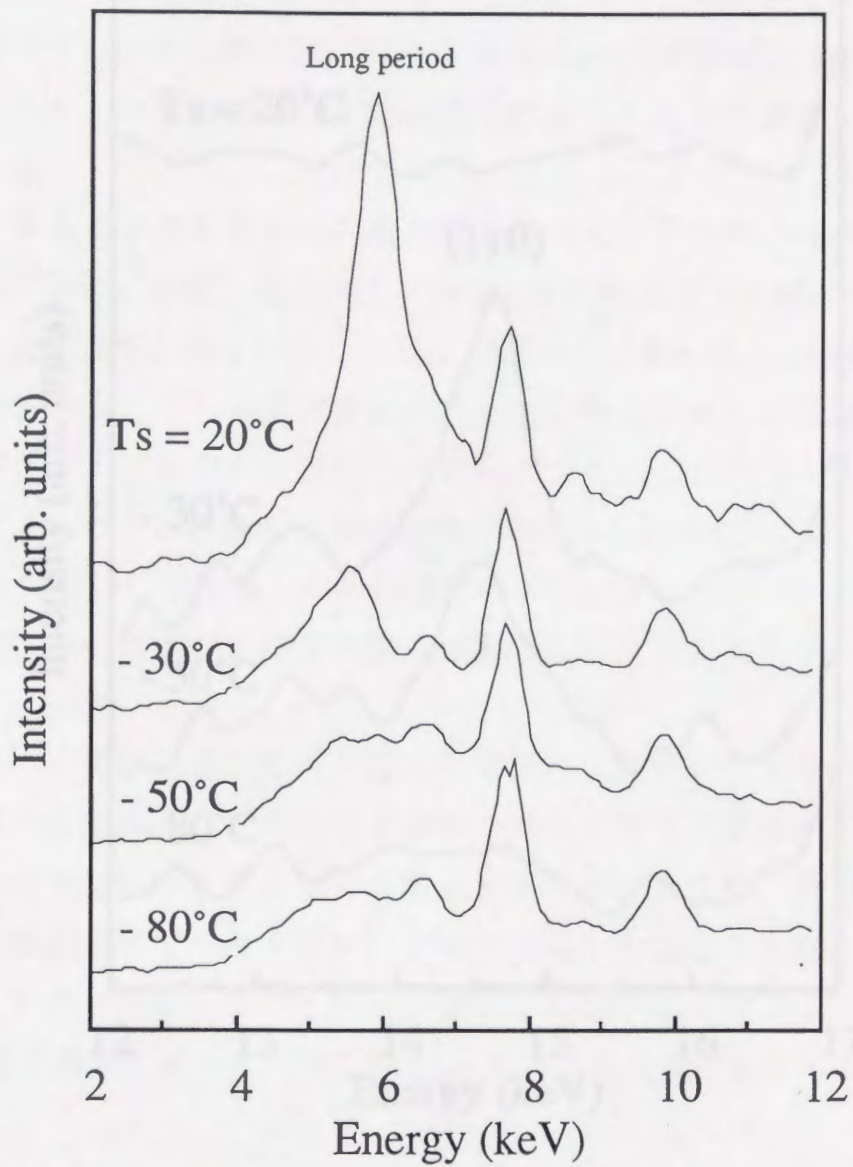


図5-12 異なる基板温度で作製したVDFテロマー蒸着膜の対称反射X線回折プロファイル。

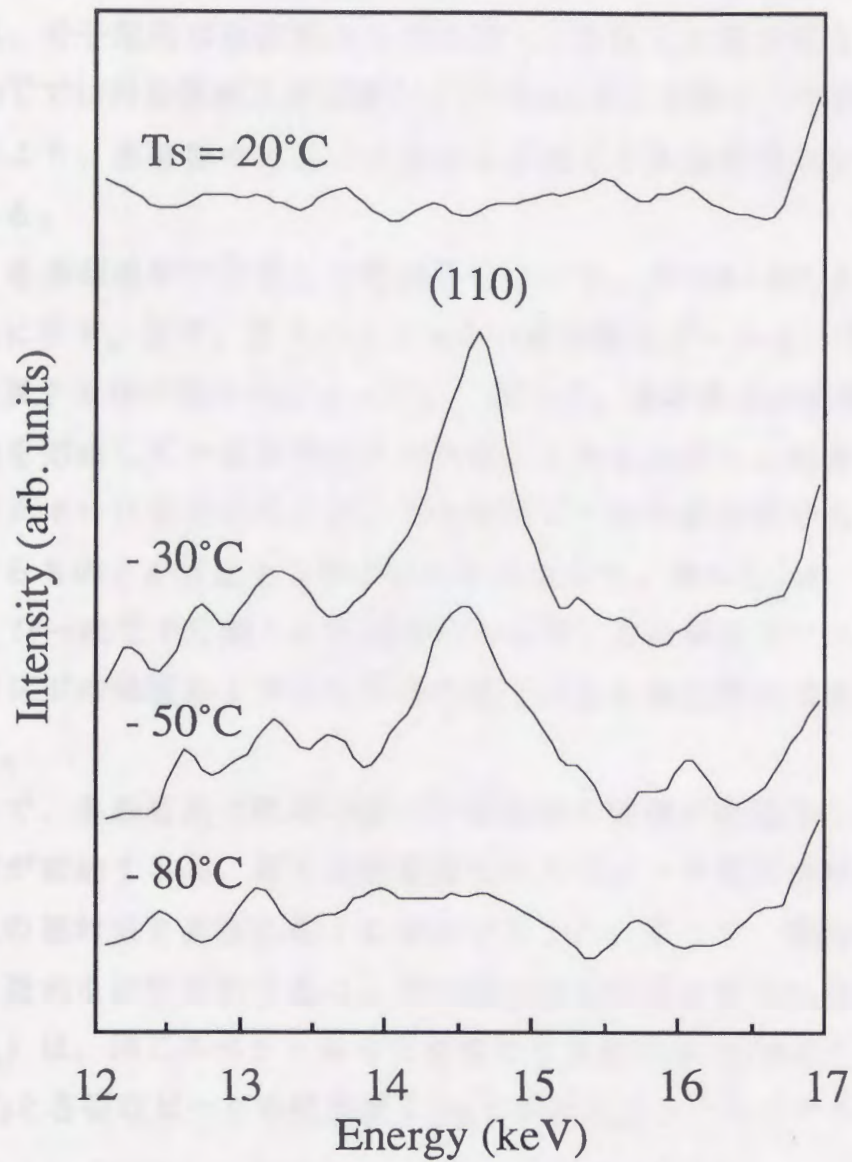


図5-13 異なる基板温度で作製したVDFテロマー蒸着膜のTRXDプロファイル。

基板温度 -50 及び -30 °C でII型結晶のラテラル・パッキングを示す (110) 回折ピークが観測された。

いる。しかしながら、更に低温の -80°C で作製された蒸着膜に対しては、(110)回折ピークは観測されなかった。

これらの結果より、基板温度が $-30\sim-50^{\circ}\text{C}$ の温度領域で作製された蒸着膜では、分子配向は垂直性から平行性へと変化した事が考えられる。更に、 -80°C では対称反射X線回折およびTRXD共に回折ピークが観測されなかった事より、蒸着膜中で分子は結晶を形成せず非晶性構造を生じた事が示唆される。

次に、各基板温度で作製した蒸着膜について、そのRASによる測定結果を図5-14に示す。まず、各スペクトル中の赤外吸収ピークは、全てII型結晶構造に帰属する事が明らかになった。従って、蒸着膜は低温領域ではII型結晶構造を形成している事が考えられる。しかしながら、低温になるに従ってスペクトルに変化が見られ、その吸収ピークの吸光度が増加するものと減少するものとが存在する事が明らかになった。表5-3には、基板温度が 20°C および -80°C で作製した蒸着膜について、主な吸収ピークの波数、その吸収バンドの帰属および基板温度の低下による吸光度の増減状態をまとめて示す。

ところで、各蒸着膜で膜厚の違いや測定時の環境の相違等によりスペクトル強度が変動する為、異なる蒸着膜でのスペクトル間で赤外吸収ピークの吸光度の絶対値を直接比較する事はできない。そこで、吸光度の増減について定量的な比較を行う為に、次の様な吸光度比を導入した。この吸光度比(R_x)は、同じスペクトル中で指標とする 877cm^{-1} の吸収ピークの吸光度 $I(877)$ と各吸収ピークの吸光度 $I(x)$ との比をとったものであり、次式で表される。

$$R_x = \frac{I(x)}{I(877)}$$

なお、この 877cm^{-1} の吸収ピークは、その吸光度が蒸着膜の構造および配向変化に対して大きな変化を示さなかった為、構造および分子配向にあまり影響を受けない吸収バンドであると見なせるとして、ここで吸光度比の指標とした。

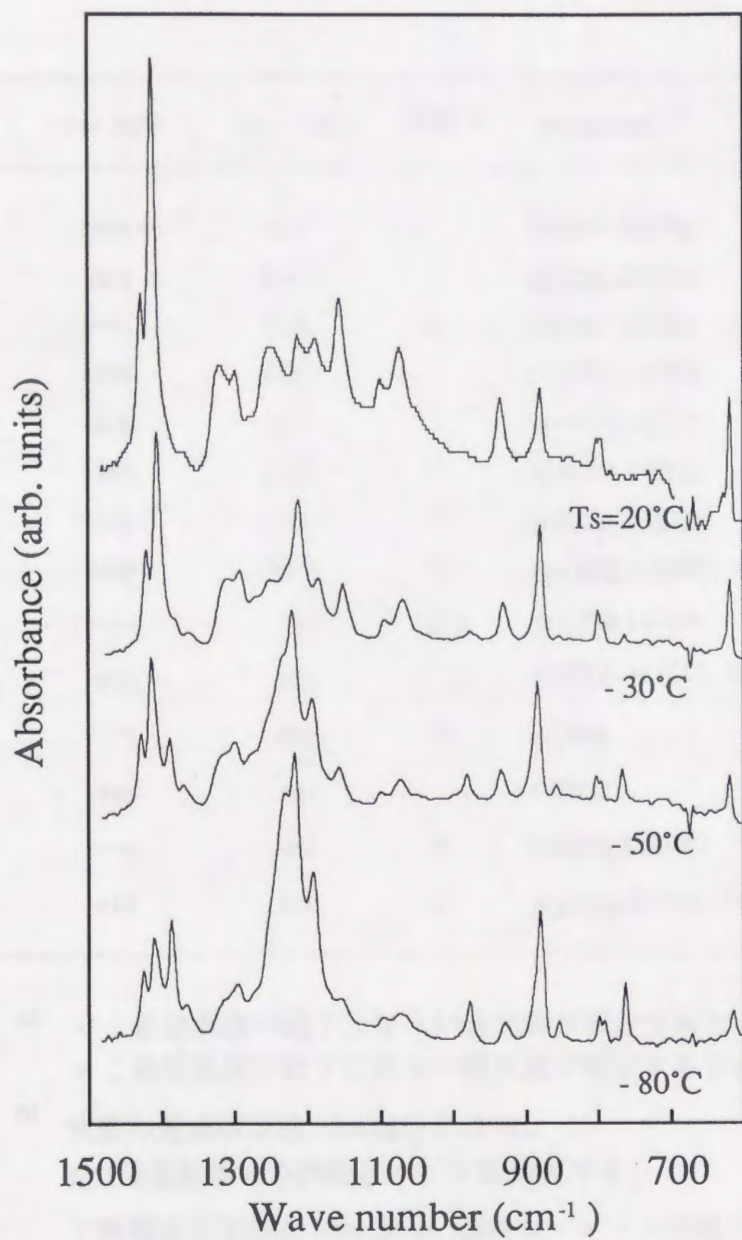


図5-14 異なる基板温度（低温領域）で作製したVDFテロマー蒸着膜のRAS-FTIR スペクトル。

$T_s = 20^\circ\text{C}$	$T_s = -80^\circ\text{C}$	増減 a)	Assignment b)
1425 cm^{-1}	1425		$\delta(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$
1411	1410	-	<u>$w(\text{CH}_2)$</u> , $\delta(\text{CH}_2)$
—	1386	+	$\delta(\text{CH}_2)$, $w(\text{CH}_2)$
1295	1295		$\nu_a(\text{CF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$
1210	1217		$\nu_a(\text{CF}_2)$, $w(\text{CH}_2)$
1185	1191		$\nu_s(\text{CF}_2)$, $t(\text{CH}_2)$
1152	1153	-	<u>$\nu_a(\text{CC})$</u> , <u>$w(\text{CH}_2)$</u>
1069	1072	-	<u>$w(\text{CH}_2)$</u> , $\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$
—	976	+	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $t(\text{CH}_2)$
875	878		$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$
—	853	+	$r(\text{CH}_2)$
797	797		$r(\text{CH}_2)$
—	761	+	$\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$
614	612	-	<u>$w(\text{CF}_2)$</u> , $\delta(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CCC})$

- a) - ; 基板温度の低下に伴ない吸光度が減少するもの。
+ ; 基板温度の低下に伴ない吸光度が増加するもの。

b) 波数の帰属は文献 123-125) による。

全てII型結晶の赤外吸収バンドに帰属する。

下線部は分子鎖に平行方向に遷移モーメントのある振動モードを示す。

表5-3 異なる基板温度（低温領域）で作製したVDFテロマー蒸着膜のRAS-FTIRスペクトルにおける各赤外吸収バンドの帰属。

更に、各吸収バンドに対するこの吸光度比の基板温度依存性を検討した。各吸収バンドの吸光度比についてその最大値を1として相対吸光度比をとった結果、基板温度の低下に伴い減少するもの (Group-1) および増加するもの (Group-2) の二つに分類できる事が分かった。

まず、図5-15 (a) にGroup-1の相対吸光度比の基板温度依存性を示すが、基板温度の低下に伴って急激に減少している。Group-1に分類された吸収バンド (1411、1152、1069および 613cm^{-1}) の帰属は全て、分子鎖に対して平行な遷移モーメントを有する振動モード ($w(\text{CH}_2)$ 、 $w(\text{CF}_2)$ および $\nu_a(\text{CC})$) に対応する。既に述べたように、これらの吸収バンドが赤外活性である事は分子鎖の垂直配向性を示す。従って、基板温度が低下するに伴って分子鎖の垂直配向性が弱くなった事が分かる。

次に、図5-15 (b) にGroup-2の相対吸光度比を示すが、基板温度の低下によりその値は増加していた。Group-2に分類された吸収バンド (1386、976、853および 761cm^{-1}) は分子鎖に垂直な遷移モーメントを有する振動モードに対応する。従って、これらの吸収ピークに於いて基板温度の低下により吸光度の増加が見られた事は、その分子鎖の平行配向性が促進された事を示している。

ここで、比較の為 1152cm^{-1} (Group-1) と 976cm^{-1} (Group-2) の相対吸光度比の変化をプロットしたものを図5-15 (c) に示すが、 $-30\sim-60^\circ\text{C}$ で相対吸光度比が入れ替わっている事が分かる。即ち、この温度領域で配向性の変化が生じている事が明らかになった。これらの結果は、X線回折での観測とも良く一致するものであった。

ところで、この様に基板温度により長鎖分子が垂直および平行配向を形成する機構について未だ明確にはされていないが、奥居らによる配向形成機構の説明⁵⁸⁾に基づいてここで多少の議論を行う。第2章で述べたように、真空蒸着では蒸着速度は過飽和度 ($\Delta P=P-P_0$) に、基板温度は過冷却度 ($\Delta T=T_m-T_s$) に置き換えて考える事ができる。図5-16に真空蒸着に於ける ΔP および ΔT による分子配向特性の関係を示すが、長鎖分子は ΔP と ΔT に依存して、それぞれ垂直配向薄膜、平行配向薄膜および非晶性薄膜を形成する。

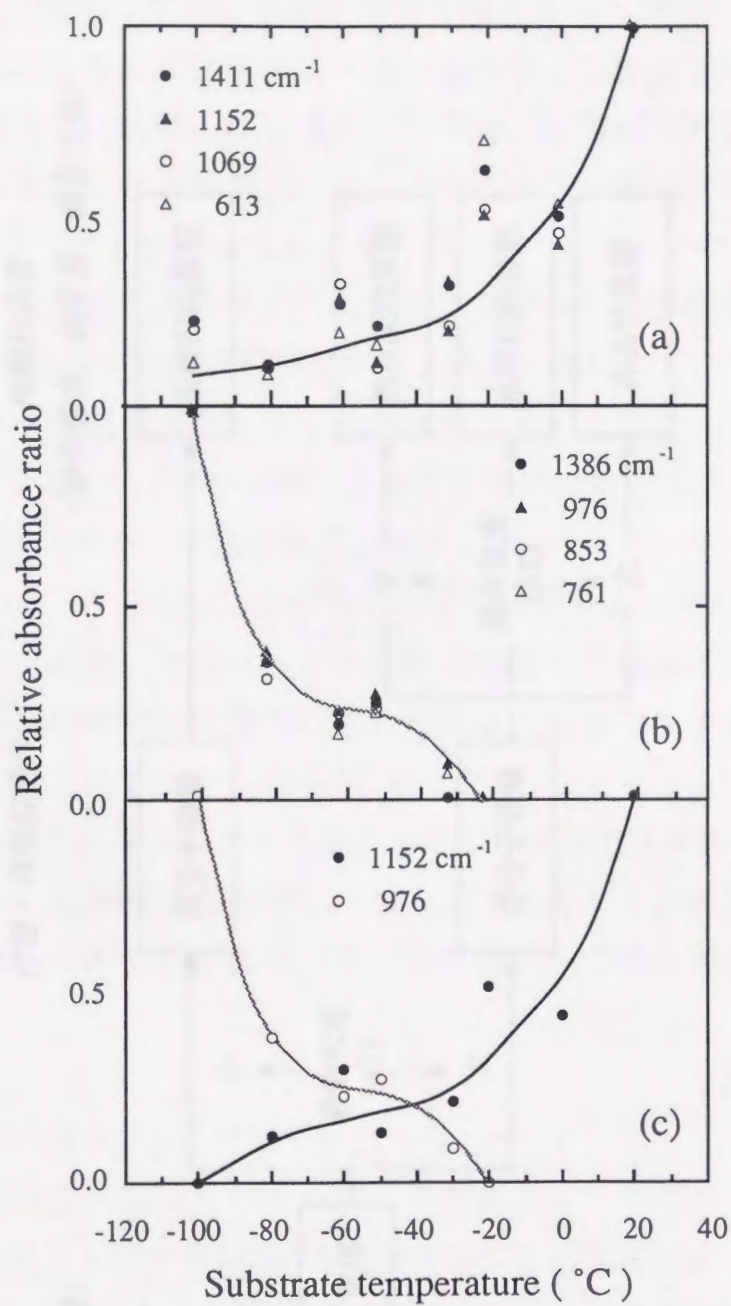


図5-15 Group-1 (a) 及び Group-2 (b) の相対吸光度比の基板温度依存性と1152cm⁻¹(Group-1)及び976cm⁻¹(Group-2)について比較したもの (c) 。

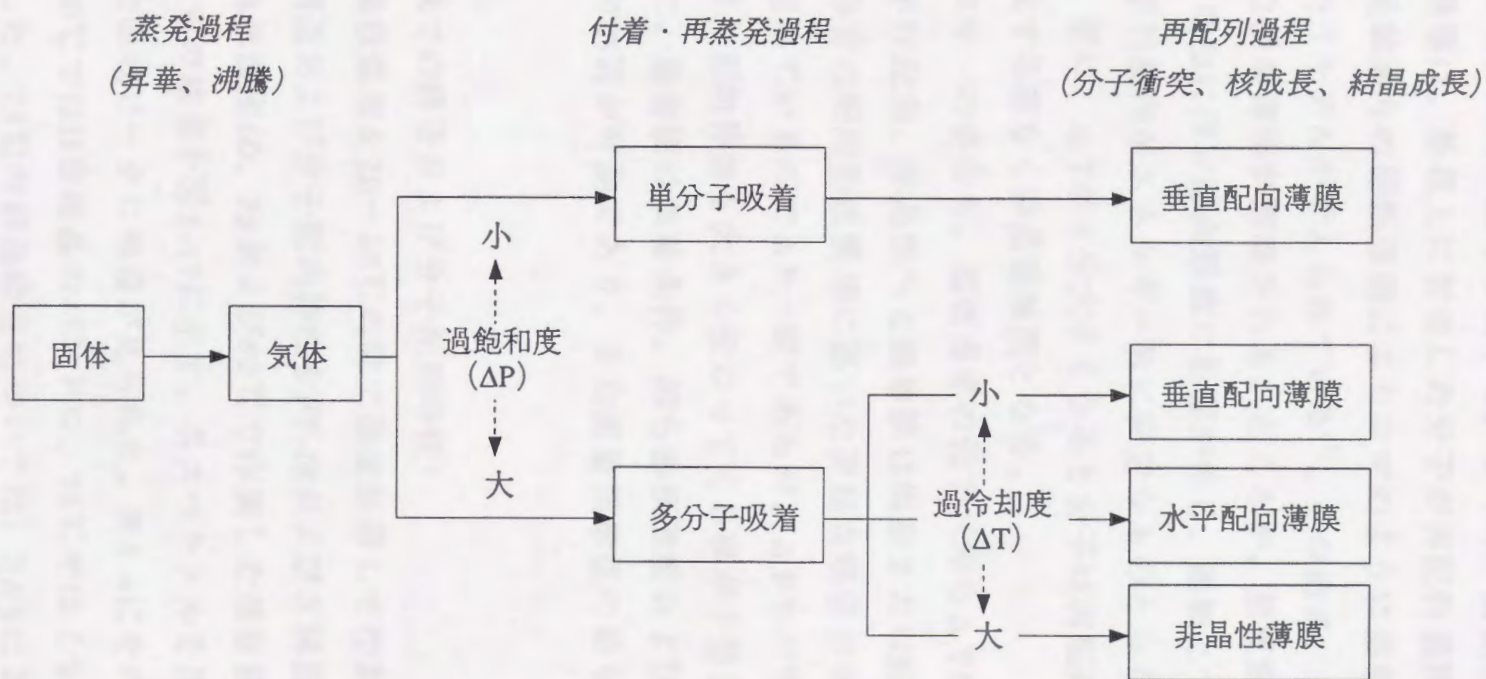


図5-16 真空蒸着における過飽和度及び過冷却度による分子配向特性の系列。
(長鎖分子の場合)

まず、過飽和度が大きくなると分子は多分子的吸着により疑似的な液相層を基板上に形成した後、比較的温和な条件下 (ΔT が小さい時) では再配列によって垂直配向薄膜を形成する。この時、長鎖分子が垂直配向薄膜を形成する機構は、基板上に付着した分子が再配列過程で分子運動する際、分子鎖の長軸周りの回転運動によりコマのように基板に対して立ち上がってくるというモデルが考えられている⁷⁾。その結果、その分子軸が垂直方向に配向した凝集薄膜が形成される。ところが、基板温度を下げる事により、即ち ΔT の増加に伴い配向形成に影響が生じ、基板上での分子運動の低下の為分子の平行配向がエネルギー的に安定なものとなり、平行配向薄膜が形成される。更に、 ΔT が十分大きくなると分子は再配列運動をしなくなり、結晶を形成する事なく非晶性薄膜となる。

VDFテロマーの場合も、基板温度の低下 (即ち ΔT の増加) に伴って、垂直配向、平行配向、非晶性へと蒸着膜は構造または配向が変化した事から、長鎖分子特有の配向形成機構に基いた同様な解釈がなされる。今回は、蒸着速度は固定しているので ΔP 一定であるが、 ΔP をパラメーターとして制御する事により配向特性も大きく変わってくる事が予想される。

この様に、蒸着膜は蒸着条件、即ち基板温度および蒸着速度により任意にその配向制御が可能であり、また蒸着膜形成の最も重要な因子であると言える。

(高温領域での構造および分子配向特性)

次に、基板温度を20~80℃の間で温度制御して作製された蒸着膜について、その構造および分子配向特性をFT-IRおよびX線回折で評価した。

まず、基板温度60、75および80℃で作製した蒸着膜について、RASによるFT-IR測定の結果を図5-17に示す。各スペクトルを比較すると、特に60℃と75℃とで吸収ピークに相違が見られた。表5-4にその吸収バンドの帰属を示すが、60℃ではII型結晶のバンドに、75℃ではIまたはIII型結晶のバンドと一致した。75℃の結晶構造については、RASにより観測された吸収ピークが少ない為現段階で断定はできないが、次節に於いて議論するように、III型結晶構造が高温で安定である事から、作製した蒸着膜ではIII型結晶が

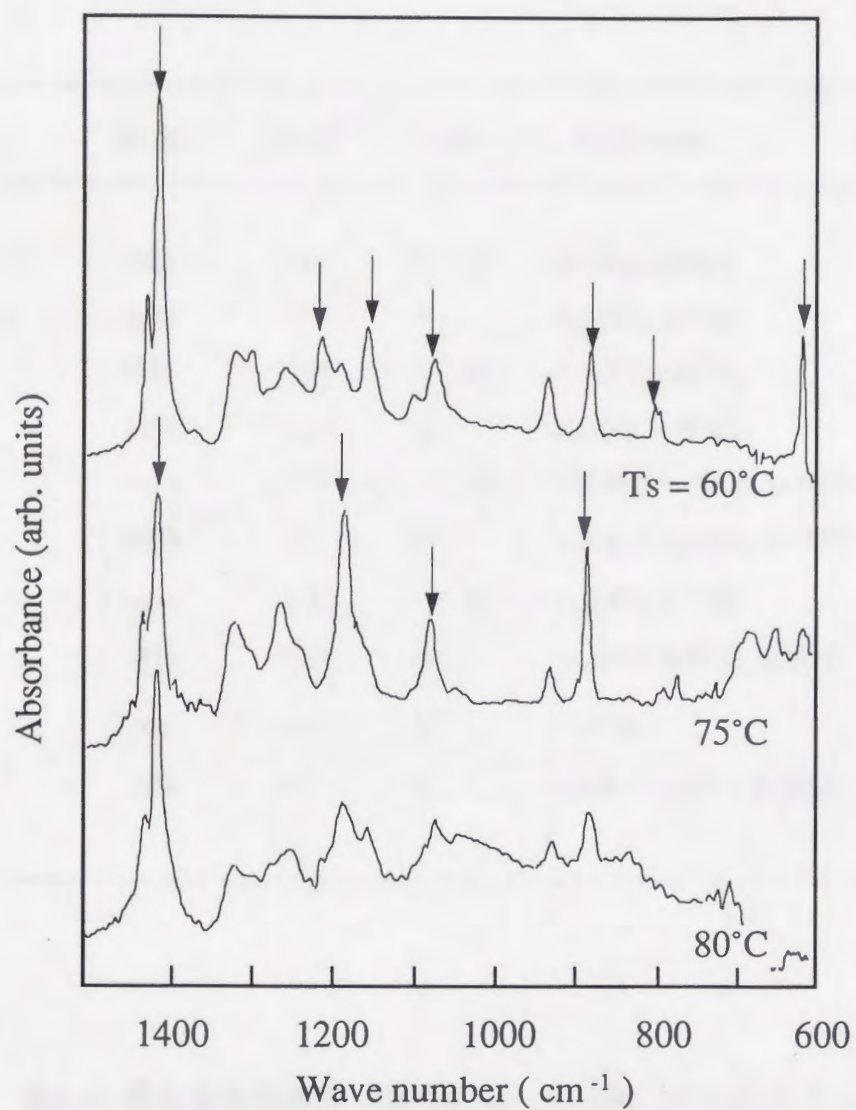


図5-17 異なる基板温度（高温領域）で作製した
VDFテロマー蒸着膜のRAS-FTIRスペクトル。
矢印は各々II型結晶（ 60°C ）及びIII型結晶（ 75°C ）
の赤外吸収バンドに帰属するものを示す。

60 °C	75 °C	Form	Assignment
1411	1412	II III	w(CH ₂), δ(CH ₂)
1210	—	II	va (CF ₂), w(CH ₂)
1185	1182	II III	vs (CF ₂), t (CH ₂)
1152	—	II	va (CC), w (CH ₂)
—	1075	III	w (CH ₂), vs (CF ₂), va (CC)
1069	—	II	w (CH ₂), vs (CF ₂), vs (CC)
—	882	III	vs (CF ₂), vs (CC)
876	—	II	vs (CF ₂), vs (CC), δ(CCC)
797	—	II	r (CH ₂)
614	—	II	w (CF ₂), δ (CF ₂), δ (CCC)

表5-4 異なる基板温度（高温領域）で作製したVDFテロマー蒸着膜のRAS-FTIR スペクトルにおける各赤外吸収バンドの帰属。

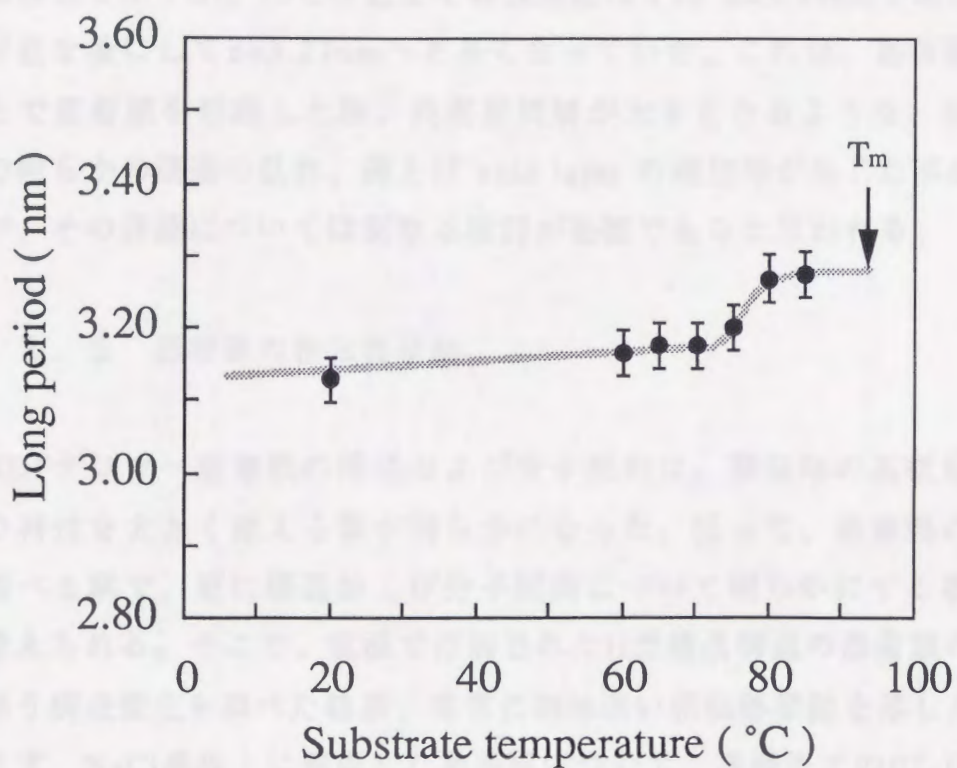


図5-18 基板温度（高温領域）の長周期への効果。

作製時の蒸着速度は全て同一。

形成されている事が考えられる。

また高温領域の蒸着膜では、主な吸収ピークが分子鎖に平行な遷移モーメントがあるバンドに対応している為、その分子配向が垂直である事が明らかになった。

対称反射法X線回折測定の結果でも、高温領域では垂直配向による長周期構造の形成が全般的に確認された。更に、図5-18にその長周期の基板温度依存性を示すが、75℃付近までは長周期は平均 $d=3.15\text{nm}$ であったが、80℃付近を境にして $d=3.27\text{nm}$ へと長くなっていた。これは、基板温度が80℃以上で蒸着膜を形成した際、長周期間隔が大きくなるような、分子鎖方向への何らかの構造の乱れ、例えば void layer の増加等が生じた事が考えられるが、その詳細については更なる検討が必要であると思われる。

5. 3. 5 蒸着膜の相転移挙動

VDFテロマー蒸着膜の構造および分子配向は、蒸着時の基板温度によりその特性を大きく変える事が明らかになった。従って、蒸着膜の温度特性を調べる事で、更に構造および分子配向について明らかにする事ができると考えられる。そこで、室温で作製されたII型結晶構造の蒸着膜の温度変化に伴う構造変化を調べた結果、非常に興味深い相転移挙動を示した。

まず、NaCl基板上に形成した蒸着膜について、透過法でのFT-IRの動的測定を行った結果、そのスペクトルに著しい変化が見られた。図5-19にその典型的なスペクトルの変化を示すが、特に昇温に伴って70℃のスペクトルでは、それ以下の温度で観測されていたII型結晶構造に特有のバンド（1206、1182、974、876、853、797および 758cm^{-1} ）が消滅し、III型結晶構造に特有のバンド（1231、1180、880、832および 812cm^{-1} ）が生じ、90℃になるとこれら各バンドの吸収ピークもその吸光度が減少した。表5-5には、40℃および70℃での各吸収バンドの帰属を示している。

各スペクトルに於いて、 $1300\sim 900\text{cm}^{-1}$ の波数領域で観測された主な吸収ピーク（そのバンドの帰属は図中に記載）の波数および吸光度変化について温度プロットしたものを図5-20に示す。 1231cm^{-1} （III型）の吸収ピーク

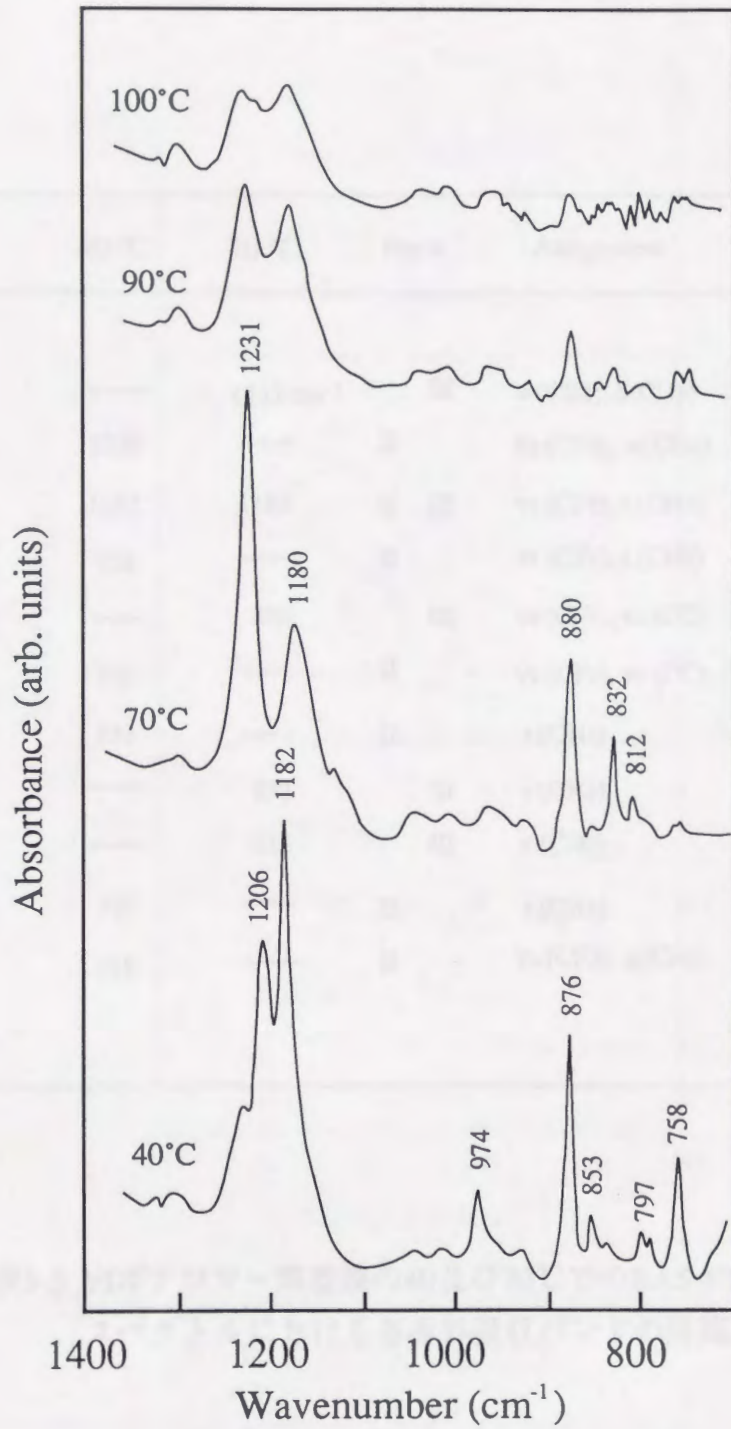
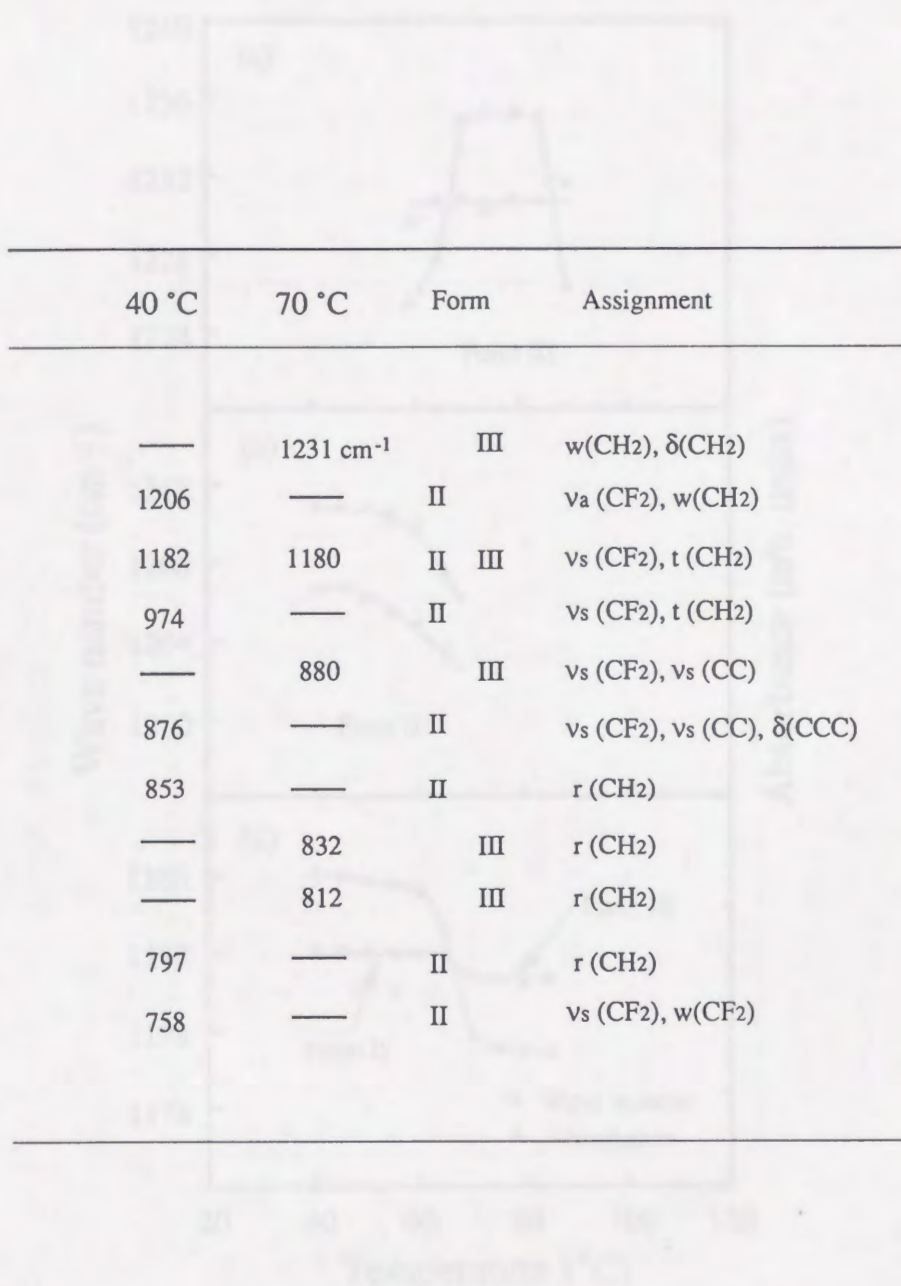


図5-19 VDFテロマー蒸着膜の透過法FT-IRスペクトルの温度変化。



40 °C	70 °C	Form	Assignment
—	1231 cm ⁻¹	III	w(CH ₂), δ(CH ₂)
1206	—	II	v _a (CF ₂), w(CH ₂)
1182	1180	II III	v _s (CF ₂), t (CH ₂)
974	—	II	v _s (CF ₂), t (CH ₂)
—	880	III	v _s (CF ₂), v _s (CC)
876	—	II	v _s (CF ₂), v _s (CC), δ(CCC)
853	—	II	r (CH ₂)
—	832	III	r (CH ₂)
—	812	III	r (CH ₂)
797	—	II	r (CH ₂)
758	—	II	v _s (CF ₂), w(CF ₂)

表5-5 VDFテロマー蒸着膜の40及び70℃でのRAS-FTIR
 スペクトルにおける各赤外吸収バンドの帰属。

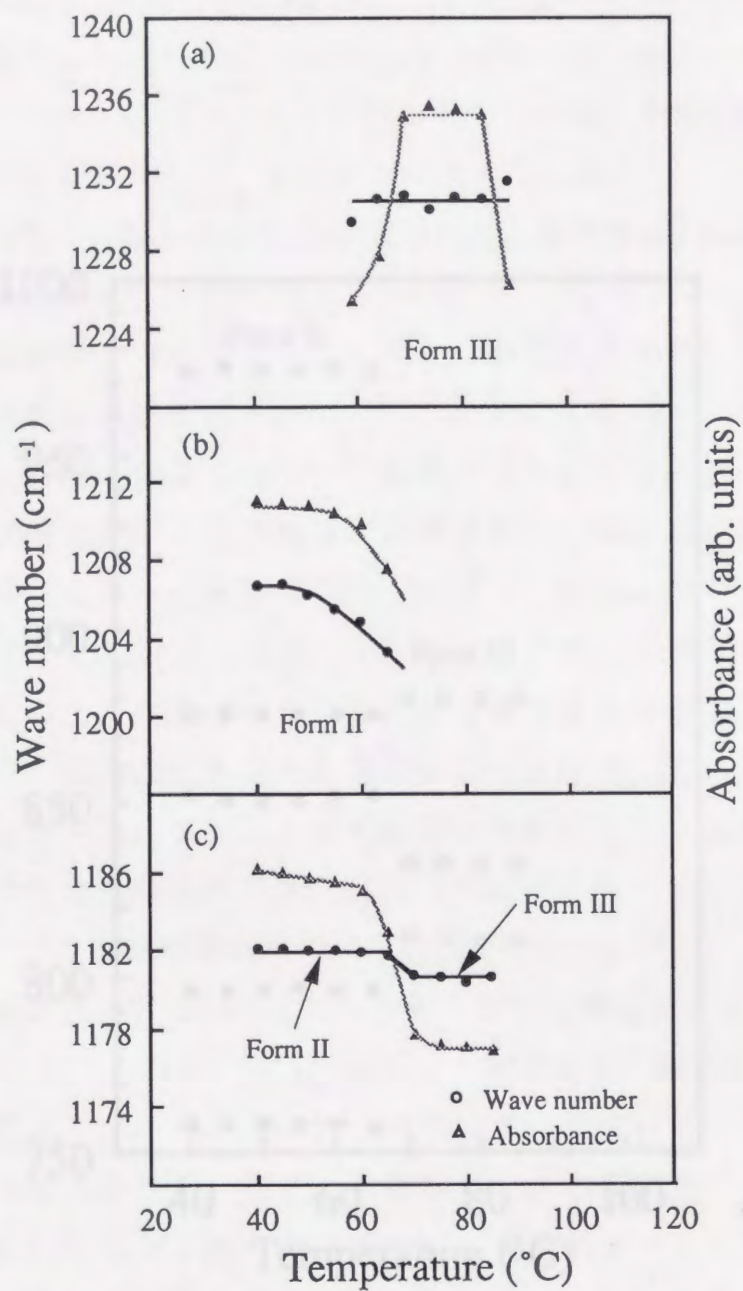


図5-20 主な赤外吸収ピークの波数及び吸光度の温度変化 (1300~900 cm^{-1})。

- (a) III型の $\nu_a(\text{CF}_2) + t(\text{CH}_2)$ 、
- (b) II型の $\nu_a(\text{CF}_2) + w(\text{CH}_2)$ 及び
- (c) II型及びIII型の $\nu_s(\text{CF}_2) + t(\text{CH}_2)$ 。

波10~12で吸収されており、1170cm⁻¹ (10番) の吸収ピークは温度変化がほとんど見られなかった。また、1170cm⁻¹ (10番) の吸収ピークは70℃で1150cm⁻¹ (11番) に変化したが、70℃で消失した。図5-21は1000~750cm⁻¹ の波数領域で観測された主要な吸収ピークの波数変化を示す。同時に11番の吸収ピークが70℃で1150cm⁻¹ に変化して、70℃に於いて消失した。

この波数の変化は、特に70℃で相変態が起こる温度から相変態後の温度領域に於いて、相変態の進行に伴って起こるものである。

次に、相変態前後の波数変化を示す。図5-21の温度変化をみると、相変態前後の波数変化は、70℃に於いて最も顕著である。これは、相変態の進行に伴って起こるものである。また、相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

図5-21は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。相変態前後の波数変化は、相変態前後の波数変化を示す。

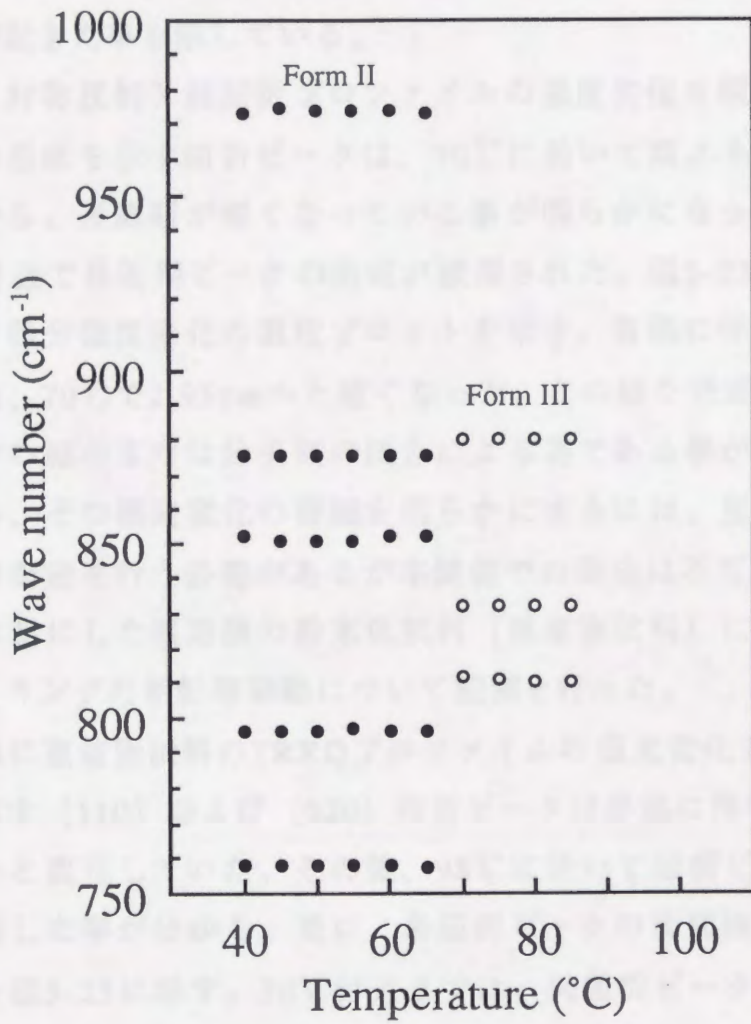


図5-21 主な赤外吸収ピークの波数及び吸光度の温度変化 (1000~750cm⁻¹)。

は70~85℃で現れており、1206 cm^{-1} (II型) の吸収ピークは吸光度が減少し70℃で消滅した。また、1182 cm^{-1} (II型) の吸収ピークは70℃で1180 cm^{-1} (III型) に変化した後、85℃で減衰した。図5-21に1000~750 cm^{-1} の波数領域で観測された主な吸収ピークの波数変化を示すが、同様にII型の吸収ピークが70℃でIII型に変化して、85℃に於いて減衰した。

これらの結果は、明らかに70℃付近でII型結晶構造からIII結晶構造への固相転移が起きた事を示している。

次に、対称反射X線回折プロファイルの温度変化を図5-22に示す。長周期構造の形成を示す回折ピークは、70℃に於いて高エネルギー側にシフトした事から、長周期が短くなっている事が明らかになった。更に昇温すると95℃付近で長周期ピークの消滅が観測された。図5-23に長周期およびそのピーク積分強度変化の温度プロットを示す。昇温に伴い長周期は少し膨張した後、70℃で2.95nmへと短くなった。このような長周期の縮小は、分子鎖長自体の縮小または分子鎖の傾きによる為である事が考えられる。しかしながら、その構造変化の詳細を明らかにするには、更に蒸着膜の面内凝集構造の測定を行う必要があるが本装置での測定は不可能である。そこで、無配向状態にした蒸着膜の粉末化試料(蒸着物試料)についてそのラテラル・パッキングの相転移挙動について観測を行った。

図5-24に蒸着物試料のTRXDプロファイルの温度変化を示すが、II型結晶構造を示す(110)および(020)回折ピークは昇温に伴い80℃付近で1本のピークへと変化していた。その後、98℃に於いて回折ピークは消滅し蒸着膜が融解した事が分かる。更に、各回折ピークの面間隔についての温度プロットを図5-25に示す。70℃付近までは、両回折ピークの面間隔はわずかな膨張を示すが、その値はほとんど変化していない。しかしながら、76℃で(020)はほとんど消滅して、(110)は面間隔が小さくなった。回折ピークが2本から1本に変化した事から、そのラテラル・パッキングが六方晶的な構造に転移した事が考えられる。

更に、この構造変化についてその相転移点との関係を明らかにする為に、蒸着物試料のDSC測定を行った。図5-26には、蒸着物試料の各DSC曲線を示す。まず、一回目の昇温(first run)によるDSC曲線(a)では3本の吸熱

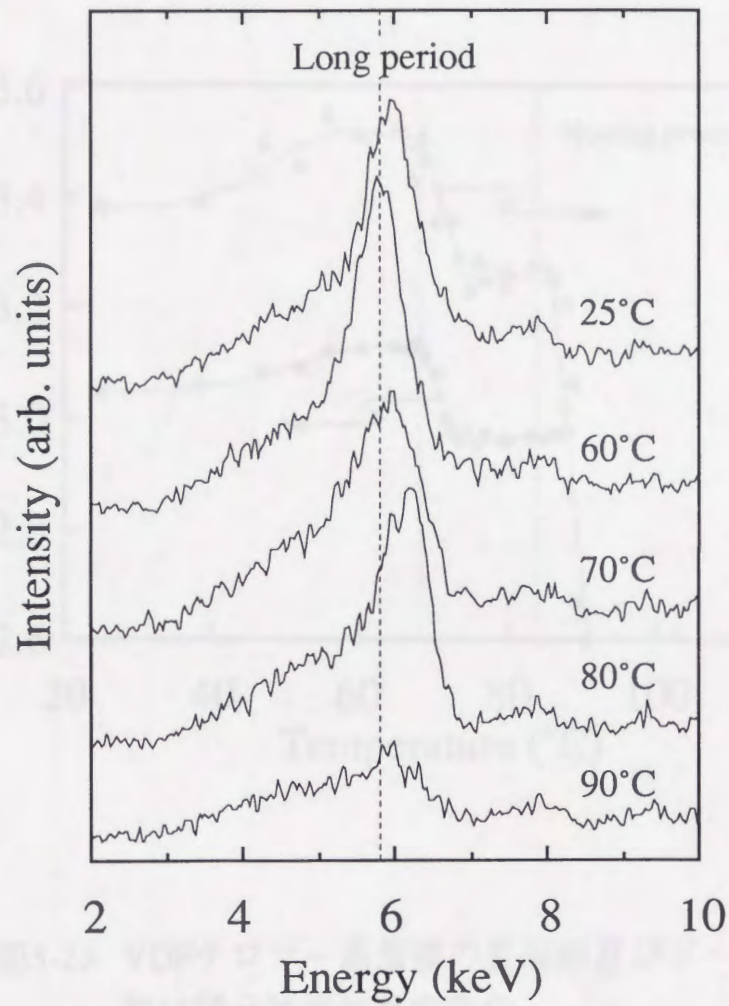


図5-22 VDFテロマー蒸着膜の対称反射X線回折プロファイルの温度変化。

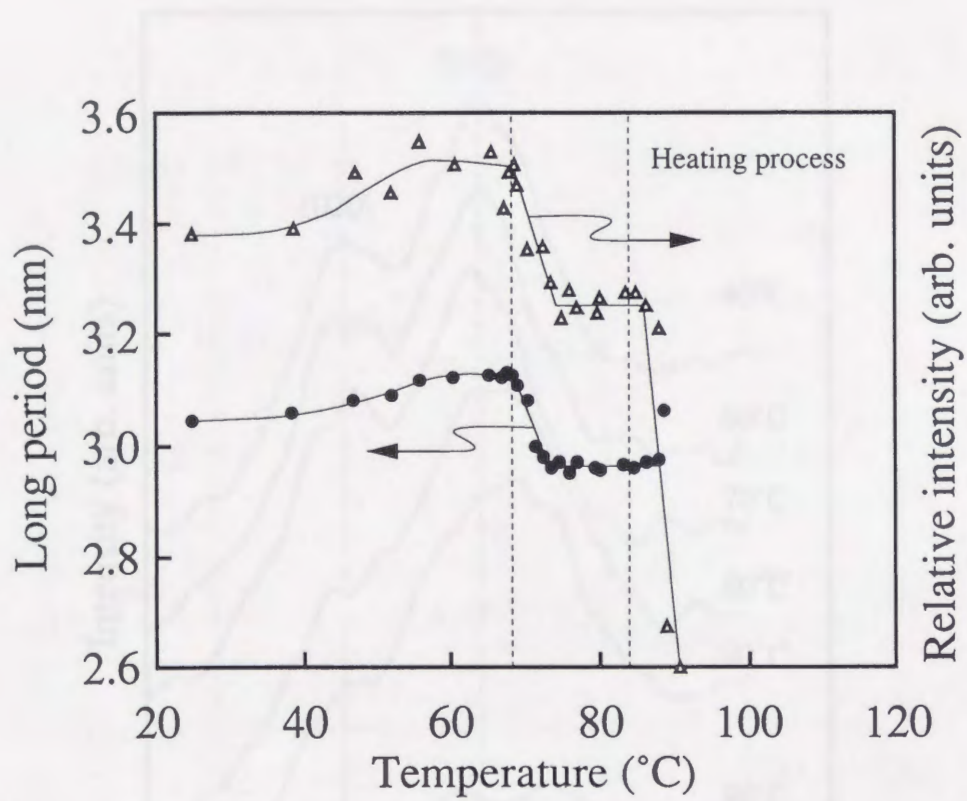


図5-23 VDFテロマー蒸着膜の長周期及びピークの
 相対積分強度の温度変化。

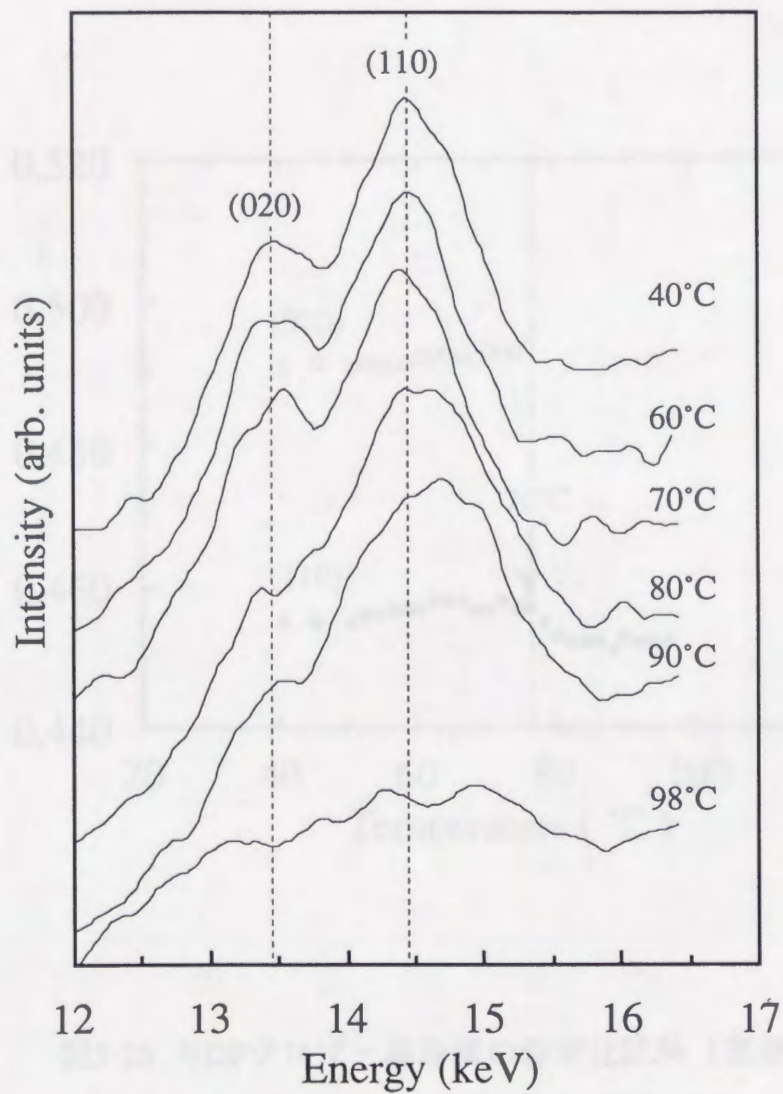


図5-24 VDFテロマー蒸着膜の粉末化試料（蒸着物試料）の TRXDプロファイルの温度変化。

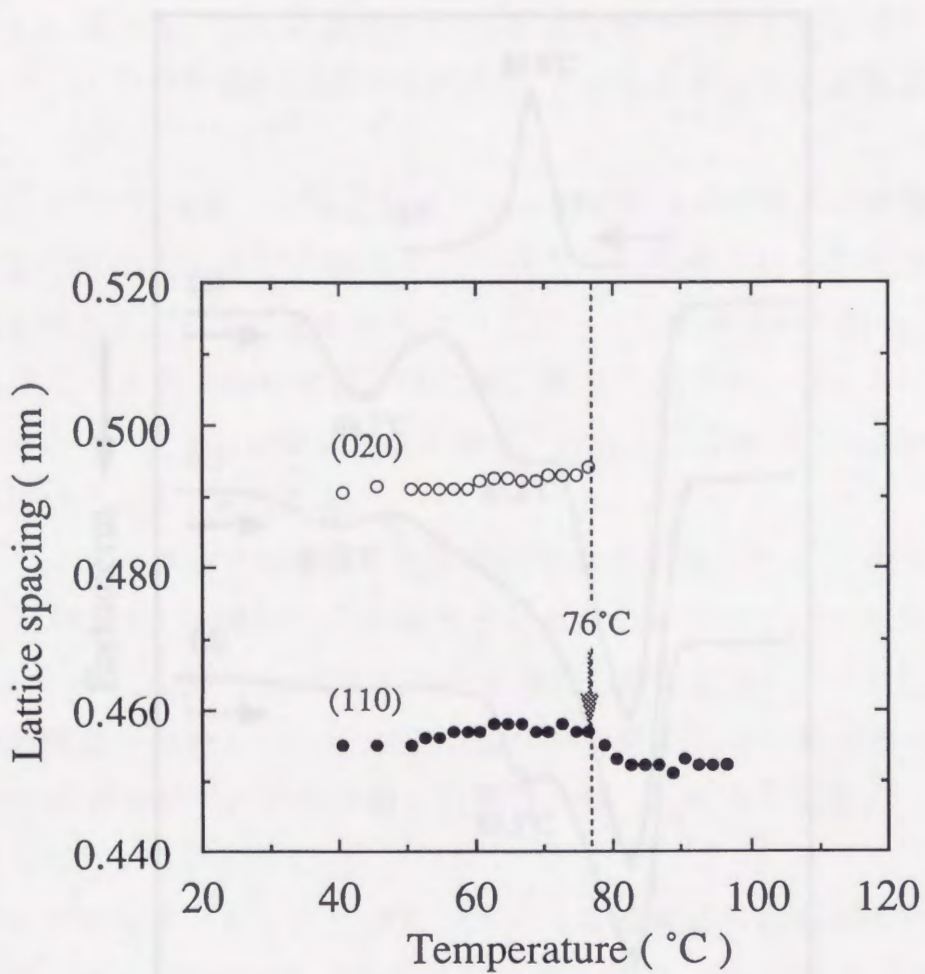


図5-25 VDFテロマー蒸着膜の粉末化試料（蒸着物試料）の (110) 及び (020) 面間隔の温度変化。

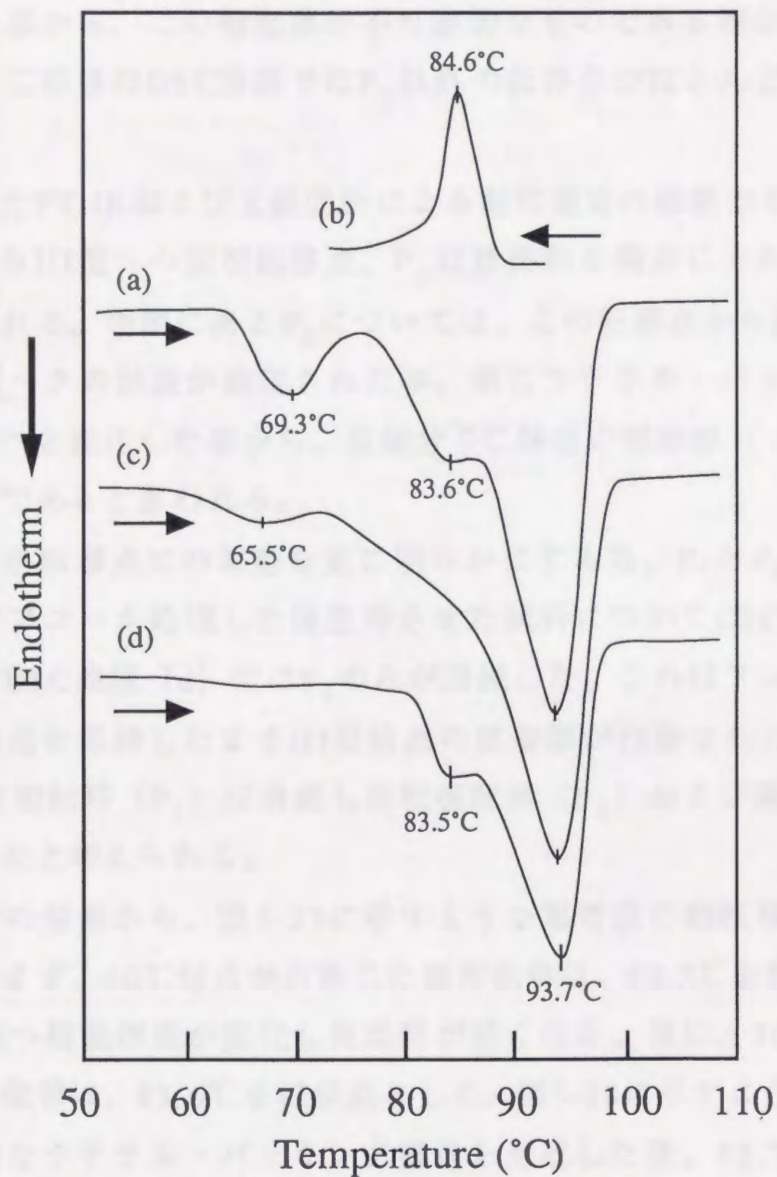


図5-26 VDFテロマー蒸着膜の粉末化試料（蒸着物試料）の各DSC曲線。

- (a) 蒸着直後試料のFirst runのDSC曲線
- (b) First run後の冷却過程でのDSC曲線
- (c) Second runでのDSC曲線
- (d) 蒸着直後試料を81°Cでアニール処理した試料のDSC曲線

ピークが確認され、その転移点は各々 69.3°C (P_1)、 83.6°C (P_2) および 93.7°C (P_3) であった。更に、冷却過程のDSC曲線 (b) では、 84.6°C に凝固・結晶化点のみが確認され、また結晶化後の試料は再びII型を形成せずIII型を示した事から、この相転移が不可逆的なものである事が明らかになった。また、二回目のDSC曲線では P_3 以外の転移点がほとんど確認されなかった。

既に述べたFT-IRおよびX線回折による動的測定の結果から考察すると、 P_1 はII型からIII型への固相転移点、 P_3 は最終的な融点にそれぞれ対応する事が考えられる。中間にある P_2 については、この転移点から融点の間でFT-IRの吸収ピークの減衰が確認された事、更にラテラル・パッキングが六方晶的な構造へと変化した事から、長鎖分子に特有の回転相 (rotator phase) への転移点であると思われる。

そこで、各転移点での挙動を更に明らかにする為、 P_1 と P_2 の間の温度である 81°C でアニール処理した後急冷させた試料についてDSC測定を行った。その結果、DSC曲線 (d) では P_1 のみが消滅した。これはアニール処理により長周期構造を保持したままIII型結晶の蒸着膜が作製された為、II型からIII型への固相転移 (P_1) は消滅し回転相転移 (P_2) および融点 (P_3) のみが観測されたと考えられる。

これまでの結果から、図5-27に示すような蒸着膜の相転移挙動が明らかになった。まず、 60°C 付近から生じた固相転移は、 69.3°C を転移点としてII型からIII型へ結晶構造が変化し長周期が短くなる。更に、 76°C 付近から生じた回転相転移は、 83.6°C を転移点として、図5-28に示すように回転相特有の六方晶的なラテラル・パッキング構造を形成した後、 93.7°C で融解すると考えられる。

ところで、VDFテロマーに於いて観察されたII型結晶構造からIII型結晶構造への固相転移は、PVDFに於いても図3-2に示すように高温処理による同様の結晶型転換が見られる。PVDFの場合、 175°C 付近で十分にアニール処理を行った試料はII型からIII型へ転換する事が知られている¹²⁶⁻¹³¹⁾。図5-29にPVDFの等温結晶化およびアニール温度 (T_c) と融点 (T_m) の関係についてのHoffmann-Weeksプロット¹²⁸⁾を示すが、高温で結晶化したものがIII

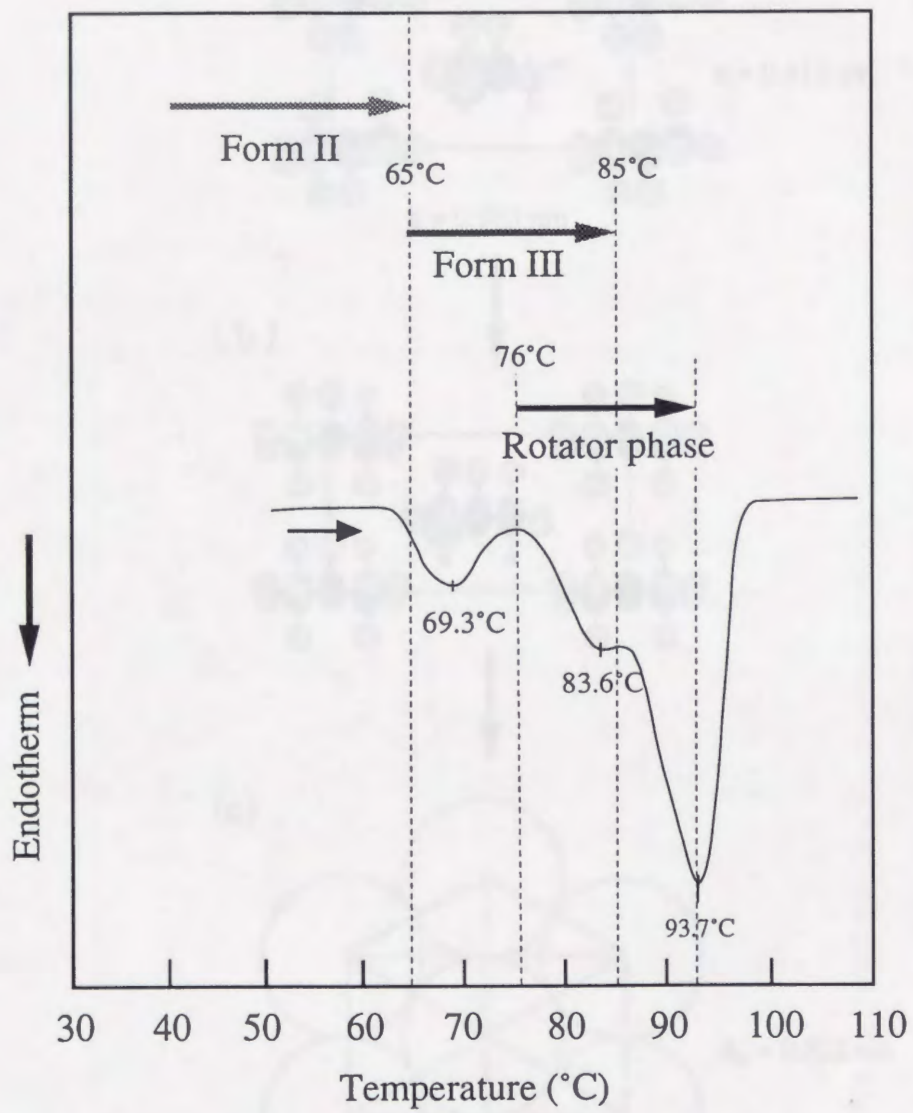


図5-27 VDFテロマー蒸着膜の相転移挙動の概略。

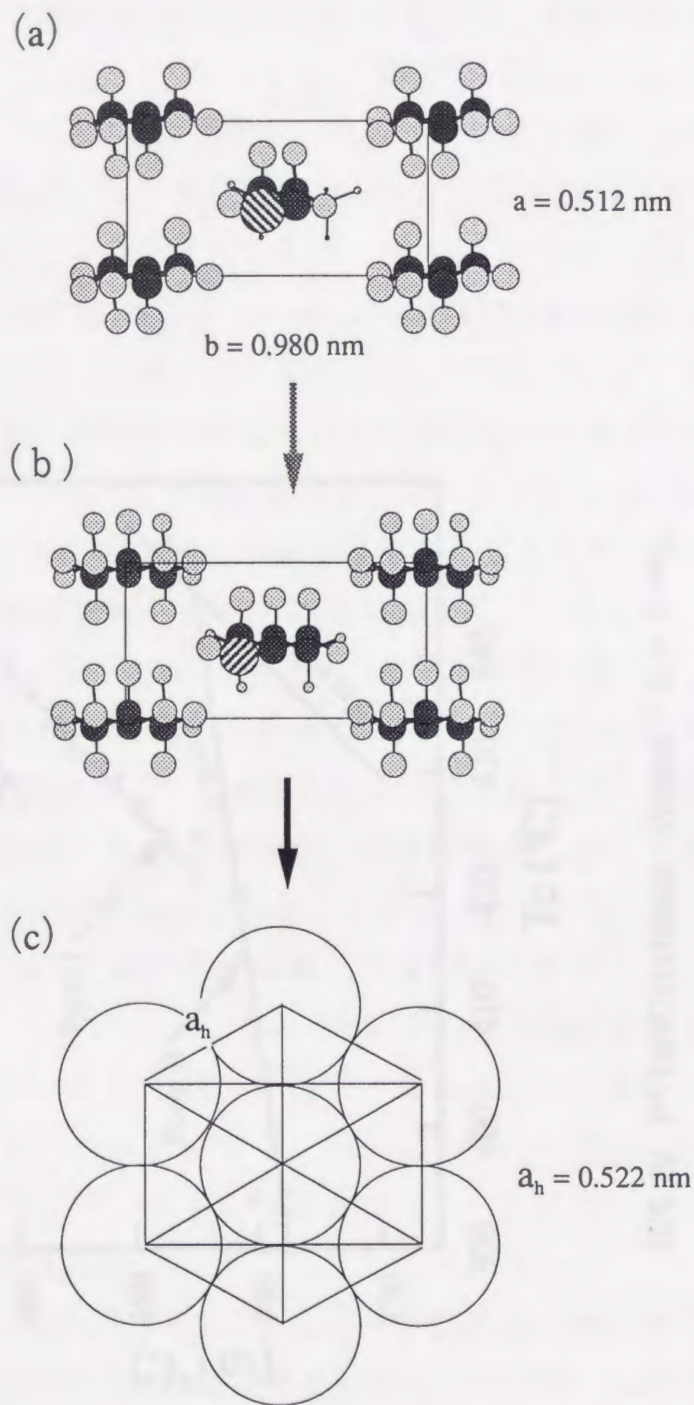


図5-28 相転移に伴うラテラル・パッキングの変化。
 II型結晶 (a) からIII型結晶 (b) を経て回転相 (c) へと相転移する。

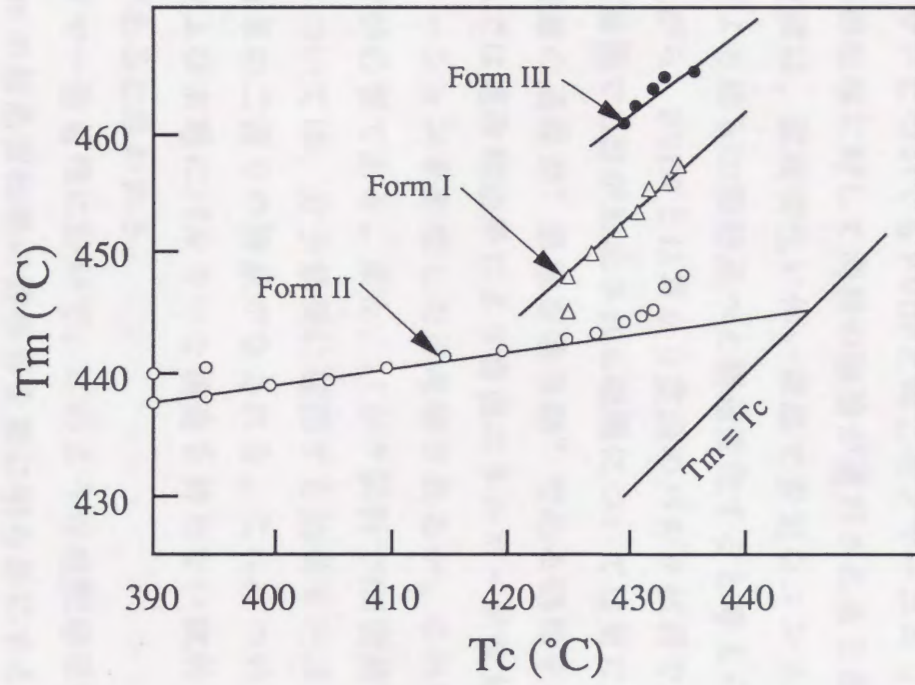


図5-29 PVDFのHoffman - Weeksプロット¹²⁸⁾。

T_m は融点、 T_c は等温結晶化及びアニーリング温度を示す。

型結晶を形成し、その融点も高くなっている事が分かる。

このような、III型結晶構造の高温での安定性は、その構造およびコンフォメーションに起因したものである事が考えられる。図5-30に、Hopfingerらによって計算されたPVDFの各コンフォメーションでの最小自由エネルギーの温度プロット¹³²⁾を示す。300Kでの1 mol当たりの1モノマーユニットの自由エネルギー (J) は、II型 (TG₂GT₂G') では $J = -0.5869$ kcal/mol であり、III型 (T₃GT₃G') では $J = -0.0954$ kcal/mol である。従って、自由エネルギーのより高いT₃GT₃G'のコンフォメーションで形成されるIII型結晶構造が、高温での結晶化により誘起される事が分かる。

VDFテロマーについてもPVDFと同じモノマーユニットで構成されている事から、固相転移に対して同様の議論が適用されると思われる。即ち、II型結晶の蒸着膜は、温度変化に伴い高温で安定なコンフォメーションであるT₃GT₃G'より成るIII型結晶へと構造変化すると考えられる。

しかしながら、PVDFとは異なり室温のバルク試料ではIII型が安定である事、更に蒸着膜でII型が形成される機構については更に解釈が必要である。そこで、蒸着の過程が”急激な過冷却”である側面を有する事を考慮すると、蒸着膜では過冷却効果により自由エネルギーが最も低く安定なII型のコンフォメーションを形成したと考察されるが、これについては今後更に詳細な検討が必要である。また、バルク試料でIII型結晶を安定な構造としている事については、分子鎖長に起因する効果または末端のバルキーな構造による効果の二通りの解釈がなされる。これについては、結晶構造の鎖長依存性および末端にバルキーな構造を持たない試料との相違について調べる必要があると思われる。

VDFテロマー蒸着膜に於いて、このような相転移挙動を調べる事により高分子PVDFの結晶型転換の機構等を更に明らかにする有益な知見が得られる事が期待される。

3. 4. 計算

PVDFの結晶相としてForm IとForm IIを計算して最低自由エネルギーを求め、その結果、Form IがForm IIよりも安定であることがわかった。また、Form IとForm IIの自由エネルギー差を求め、以下の図に示すように求めた。

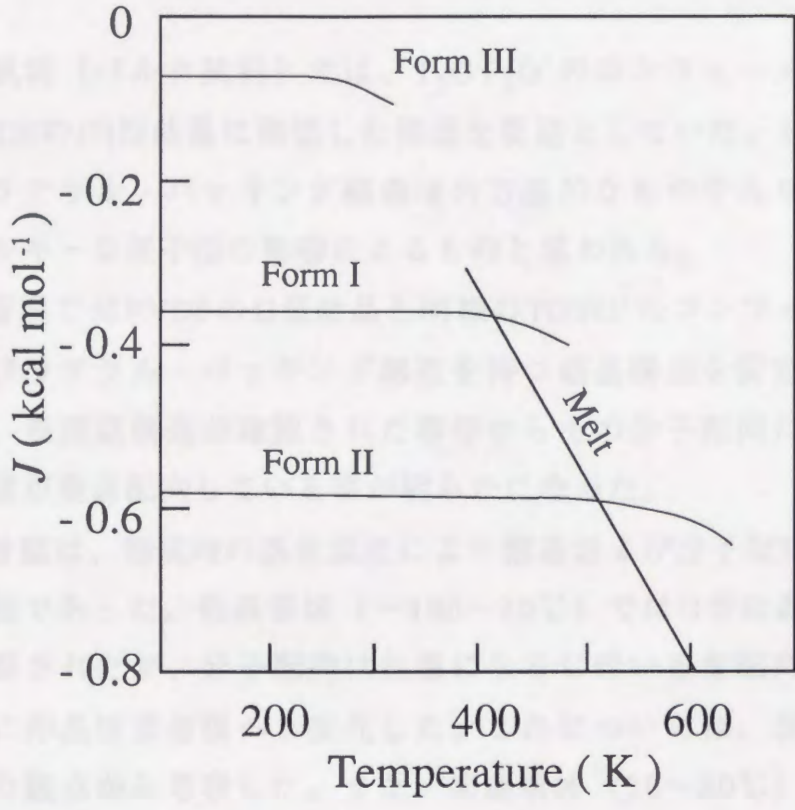


図5-30 PVDFの各コンフォメーションでの
最小自由エネルギーの温度プロット。

Hopfingerらの計算の結果を示す¹³²⁾。

5. 4 結論

PVDFの低分子量体であるVDFテロマーを試料として蒸着膜を作製し、X線回折、FT-IRおよびDSCによりその構造および分子配向について基礎的な知見を明らかにした。また、その構造および分子配向制御を試み、以下のような結果を得た。

- 1) 原試料（バルク試料）では、 T_3GT_3G' のコンフォーメーションを持つPVDFのIII型結晶に類似した構造を安定としていた。しかしながら、そのラテラル・パッキング構造は六方晶的なものであり、これは末端のバルキーな原子団の影響によるものと思われる。
- 2) 蒸着膜ではPVDFのII型結晶と同様の $TGTG'$ のコンフォーメーションおよびラテラル・パッキング構造を持つ結晶構造を安定としていた。更に、長周期構造が確認された事等からその分子配向は基板に対して分子鎖が垂直配向している事が明らかになった。
- 3) 蒸着膜は、形成時の基板温度により構造および分子配向を制御する事が可能であった。低温領域（ $-100\sim 20^\circ\text{C}$ ）ではII型結晶構造の蒸着膜が作製されたが、分子配向は低温になるに伴い垂直配向から平行配向、更に非晶性蒸着膜へと変化した。これについては、長鎖分子の蒸着機構の観点から考察した。また、高温領域（ $20\sim 80^\circ\text{C}$ ）ではその分子配向が垂直な蒸着膜が作製されたが、 75°C 以上でIII型結晶構造のものが得られた。これは、III型結晶構造の高温での安定性を示す結果であると考えられる。
- 4) 室温で作製された蒸着膜（II型）は、温度変化に伴い特徴的な相転移挙動を示した。まず、II型からIII型への固相転移が生じ、更に回転相転移および融解へと相転移する事が明らかになった。

本論文では、極性有機分子の真空蒸着膜での構造および分子配向制御法の確立を目的として、極性高分子PVDF、強誘電性高分子VDF/TrFE共重合体および極性低分子VDFテロマーについて電界および蒸着条件の制御による分子配向制御について検討を行った。また、蒸着膜の温度に対する挙動を様々な角度から検討し、多くの新たな知見を得る事ができた。以下、第3章から第5章までに記した研究結果を総括する。

第3章では、極性高分子PVDFを試料として蒸着膜を作製し、対称反射X線回折およびTRXD測定により、その構造および分子配向特性を明らかにし、高分子蒸着の可能性を検討した。その結果、蒸着膜はバルク試料と同じ構造であるII型結晶構造を安定相としていた。また、ラメラ結晶による長周期構造が基板に垂直方向に形成された事から、その分子配向は垂直である事が明らかになった。更に、アニーリング効果により分子配向は垂直から平行への変化を示した。

第4章では、強誘電性高分子VDF/TrFE共重合体を試料として、電界による分子配向制御を目的として”蒸着時電界印加法”の効果について考察した。その為、構造および分子配向評価に対称反射X線回折およびTRXDを用い、また強誘電性評価には薄膜測定用セルを作製しD-Eヒステリシスを観測し、以下のような結果を得た。

- 1) 蒸着膜はバルク試料と同様にI型結晶を形成し、分子鎖は基板に対して垂直配向する。
- 2) 蒸着時電界印加法の適用により、分子配向は垂直から平行へ変化する事が観測された。この結果は、蒸着膜での双極子配向に対する電界による配向制御の可能性を実証するものである。また、双極子配向による強誘電性発現については、D-Eヒステリシスが実際に観測された事より確認された。
- 3) 蒸着膜について、温度変化に伴う強誘電・常誘電相転移による構造変化がバルク試料と同様に生じる事を確認した。しかしながら、蒸着による高分子物質の熱分解の影響で融点が低下した為か、その転移点は低温化傾向を示す事を明らかにした。

第5章では、新規に合成された極性低分子VDFテロマーを試料として、より高品質な蒸着膜の作製を試みた。蒸着試料に対しては、対称反射X線回折、TRXDおよびFT-IRにより構造および分子配向を評価し、更に基板温度が構造および分子配向に及ぼす影響を検討した。また、蒸着膜に於ける相転移挙動を、DSC、X線回折およびFT-IRの動的測定により調べ、以下のような結果を得た。

- 1) 原試料（バルク試料）は、PVDFのIII型結晶構造と同様の T_3GT_3G' のコンフォーメーション構造をしており、そのラテラル・パッキングは六方晶的であった。これは、鎖長の効果および末端のバルキーな原子団の影響によるものと考えられる。
- 2) 蒸着膜では、PVDFのII型結晶構造とほぼ同じ構造を形成し、分子配向は基板に垂直である事が明らかになった。
- 3) 蒸着膜は、形成時の基板温度により、大きくその構造および分子配向を変化させた。低温領域（ $-100\sim 20^\circ\text{C}$ ）ではII型結晶構造を形成したが、その分子配向は低温になるに伴い、垂直から平行へ、更に非晶性構造へと変化した。これについては、蒸着膜形成機構の観点から考察を行った。また、高温領域（ $20\sim 80^\circ\text{C}$ ）では、分子配向は垂直であったが、 75°C 付近でIII型結晶構造へと変化した。これらの結果は、配向制御への有力な指針を与え得る。
- 4) 蒸着膜の相転移挙動では、II型からIII型へ、更に回転相への各固相転移が観測された。特に、II型からIII型への相転移については、III型の高温での安定性を示すもので、PVDFの結晶型転換の機構に類似しており、更に鎖長効果を示唆するものであった。

以上述べたように、本研究では極性高分子および低分子を用いて真空蒸着膜による構造および分子配向制御について検討してきたが、各々について問題点および改善点は多少残されたものの、電界や蒸着条件による蒸着膜形成時の配向制御が非常に有効なものである事が明らかになった。そして、これらの配向制御法を確立する事により、更に高品質の機能性有機・高分子蒸着膜が得られる事を本研究に於いて明確に示唆した。

参考文献

- 1) F. L. Carter: "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York(1982)
- 2) 矢部 明, 谷口杉雄, 増原 宏, 松田宏雄: "有機超薄膜入門", 培風館, 東京 (1989)
- 3) 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志: "有機エレクトロニクス", 培風館, 東京(1993)
- 4) J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 78, 946(1983)
- 5) M. K. Debe, *J. Appl. Phys.*, 55, 3354(1984)
- 6) T. Kamata, J. Umenura, T. Takanaka, K. Takehara, K. Isomura and H. Taniguchi, *Thin Solid Films*, 178, 427(1989)
- 7) C. R. Brundle, H. Hopster and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, 27, 5190(1979)
- 8) N. Higashi, T. Kunitake and T. Kajiyama, *Macromolecules*, 19, 1362(1986)
- 9) H. Inokuchi, K. Seki and N. Sato, *Physica Scripta*, T17, 93(1987)
- 10) Y. Harada, K. Ohno and H. Mutoh, *J. Chem. Phys.*, 79, 3251(1983)
- 11) H. Ozaki and Y. Harada, *J. Chem. Phys.*, 92, 3184(1990)
- 12) F. Matsuzaki, K. Inaoka, M. Okada and K. Sato, *J. Cryst. Growth*, 69, 231(1984)
- 13) K. Yase, T. Inoue, K. Inaoka and M. Okada, *J. Electron Microsc.*, 38, 132(1989)
- 14) D. P. E. Smith, H. Hörber, C. Gerber and G. Binnig, *Science*, 254, 43(1989)
- 15) J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Dovek, J. E. Frommer and J. S. Foster, *Nature*, 338, 137(1989)
- 16) W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono and K. Kajimura, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1074(1990)
- 17) G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt and D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 28(1990)
- 18) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, H. Sasabe and A. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L2243(1990)
- 19) A. Manivannan, L. A. Nagahara, H. Yanagi, T. Kouzeki, M. Ashida, Y. Maruyama, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Thin Solid Films*, 226, 6(1993)
- 20) R. M. Overney, L. Howald, J. Frommer, E. Meyer and H. -J. Güntherodt, *J. Chem. Phys.*, 94, 8441(1991)
- 21) L.C.Feldman and J.W.Mayer: "表面と薄膜分析技術の基礎", pp.158-184, 海文堂, 東京 (1989)

- 22) V. Vogel and C. Wöll, *J. Chem. Phys.*, 84, 5200(1986)
- 23) N. R. Armstrong, K. W. Nebesny, G. E. Collins, L. -K. Chau, P. A. Lee, C. England, D. Diehl, M. Douskey and B. A. Parkinson, *Thin Solid Films*, 216, 90(1992)
- 24) G. E. Collins, K. W. Nebesny, C. D. England, L. -K. Chau, P. A. Lee, B. A. Parkinson and N. R. Armstrong, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 2902(1992)
- 25) A. Koma, *Thin Solid Films*, 216, 72(1992)
- 26) E. I. Haskal, F. F. So, P. E. Burrows and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3223(1992)
- 27) M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada and A. F. Garito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, L306(1989)
- 28) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 50, 6927(1979)
- 29) P. Eisenberger and W. C. Marra, *Phys. Rev. Lett.*, 46, 1081(1981)
- 30) J. Als-Nielsen, *Physica*, 140A, 376(1986)
- 31) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber and H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2224(1987)
- 32) S. G. Wolf, L. Leiserowitz, M. Lahav, M. Deutsch, K. Kjaer and J. Als-Nielsen, *Nature*, 328, 63(1987)
- 33) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippmann-Krayer and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, 159, 17(1988)
- 34) S. G. Wolf, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer and J. Als-Nielsen, *Thin Solid Films*, 159, 29(1988)
- 35) F. Leveiller, D. Jacquemain, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer and J. Als-Nielsen, *Science*, 252, 1532(1991)
- 36) M. Prakash, J. B. Ketterson and P. Dutta, *Thin Solid Films*, 134, 1(1985)
- 37) P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2228(1987)
- 38) S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, S. A. Rice, B. Lin, J. B. Peng, J. B. Ketterson and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, 89, 2257(1988)
- 39) M. C. Shih, T. M. Bohanon, J. M. Mikrut, P. Zschack and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, 97, 4485(1992)
- 40) I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers and G. M. Whitesides, *J. Chem. Phys.*, 95, 2854(1991)

- 41) I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, J. P. Folkers, M. V. Baker and G. M. Whitesides, *Phys. Rev. B*, 44, 10869(1991)
- 42) M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II, *Langmuir*, 7, 437(1991)
- 43) M. F. Toney, J. G. Gordon, M. G. Samant, G. L. Borges, D. G. Wiesler, D. Yee and L. B. Sorensen, *Langmuir*, 7, 796(1991)
- 44) M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II, *Langmuir*, 8, 1615(1992)
- 45) M. G. Samant, C. A. Brown and J. G. Gordon II, *Langmuir*, 9, 1082(1993)
- 46) Y. Yoneda and T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instr.*, 42, 1069(1971)
- 47) T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, 1839(1987)
- 48) K. Fukao, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Thin Solid Films*, 171, 359(1989)
- 49) K. Fukao, H. Kawamoto, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Thin Solid Films*, 197, 157(1991)
- 50) T. Horiuchi and K. Matsushige, *Spectrochimica Acta*, 48B, 137(1993)
- 51) K. Hayashi, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 4081(1992)
- 52) K. Ishida, K. Hayashi, Y. Yoshida, T. Horiuchi and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, 73, 7338(1993)
- 53) K. Reichelt, X. Jiang, *Thin Solid Films*, 191, 91(1990)
- 54) M. Mitsuya and Y. Taniguchi, *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 287(1985)
- 55) 北田正弘, 入戸野修, 大坂敏明: "薄膜材料工学", p12, 海文堂, 東京(1989)
- 56) 奥居徳昌: *表面*, 26, 695(1988)
- 57) K. Tanaka, N. Okui and T. Sakai, *Thin Solid Films*, 196, 137(1991)
- 58) 久保野敦史, 奥居徳昌: *化学工業*, 56, 224(1992)
- 59) A. Szymanski and M. M. Labes, *Nature*, 220, 159(1968)
- 60) G. Shimaoka, *J. Crystal Growth*, 31, 92(1975)
- 61) A. Takeno, N. Okui, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto and T. Sakai, *Thin Solid Films*, 202, 213(1991)
- 62) 堀内俊寿, 松重和美: *理学電機ジャーナル*, 21, 19(1990)
- 63) L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, 95, 359(1954)
- 64) 深町共栄, *日本結晶学会誌*, 23, 249(1981)
- 65) 深町共栄: *日本分光学会測定法シリーズ*, 18, "エネルギー分散型X線分析", p. 163学会出版センター, 東京(1989)
- 66) D. Häusermann and P. Barnes, *Phase Transitions*, 39, 99(1992)

- 67) 三宅静雄: "X線の回折", p. 6, 朝倉書店, 東京(1969)
- 68) 岡村迪夫: "放射線測定回路とシステム", 日刊工業新聞社, 東京(1975)
- 69) S. A. Francis and A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.*, 49, 131(1959)
- 70) R. G. Greenler, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1410(1975)
- 71) 末高 治: "表面赤外およびラマン分光", p. 7, アイピーシー, 東京
- 72) J. Lando, M. Olf and A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-1*, 4, 941(1966)
- 73) R. Hasegawa, M. Kobayashi and H. Tadokoro, *Polym. J.*, 3, 591(1972)
- 74) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani and H. Tadokoro, *Polym. J.*, 3, 600(1972)
- 75) R. Miller and J. Raison, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, 14, 2325(1976)
- 76) G. T. Davis, J.E. Mckinney, M. G. Broadhurst and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, 49, 4998(1978)
- 77) S. Weinhold, M. H. Litt and J. B. Lando, *Macromolecules*, 13, 1178(1980)
- 78) M. Bachmann, W. L. Gordon, S. Weinhold and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, 51, 5095(1980)
- 79) K. Tashiro, H. Tadokoro and M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, 32, 167(1981)
- 80) A. Lovinger, *Polymer*, 22, 412(1981)
- 81) M. Latour, A. Montaner, M. Galtier and G. Geneves, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 19, 1121(1981)
- 82) A. Lovinger, *Macromolecules*, 15, 40(1982)
- 83) K. Tashiro, K. Yamamoto, M. Kobayashi and O. Phaovibul, *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 30, 123(1987)
- 84) K. Maki, H. Terashima and K. Kikuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, L991(1990)
- 85) A. Takeno, N. Okui, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto and T. Sakai, *Thin Solid Films*, 202, 205(1991)
- 86) 武野明義, 奥居徳昌, 村岡道治, 梅本 晋, 酒井哲也, *高分子論文集*, 48, 405(1991)
- 87) A. Odajima and K. Tashiro, *日本結晶学会誌*, 6, 103(1984)
- 88) P. E. Bloomfield and M. A. Marcus: "The Applications of Ferroelectric Polymers", eds. T. T. Wang, J. M. Herbert and A. M. Glass, p. 21, Blackie, London(1988)
- 89) M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney and R. E. Collins, *J. Appl. Phys.*, 49, 4992(1978)
- 90) M. Ashida, Y. Ueda and H. Yanagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 1437(1986)
- 91) Y. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3775(1986)
- 92) Y. Ueda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 2011(1987)

- 93) K. A. Mauritz, E. Baer and A. J. Hopfinger, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 13, 1(1978)
- 94) V. Gelfandbein, M. M. Perlman, *J. Mater. Sci.*, 18, 3183(1983)
- 95) T. Yagi, M. Tatemoto and J. Sako, *Polymer J.*, 12, 209(1980)
- 96) G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger and M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, 15, 329(1982)
- 97) A. J. Lovinger, *Macromolecules*, 16, 1529(1983)
- 98) K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani and H. Tadokoro, *Ferroelectrics*, 57, 297(1984)
- 99) K. Koga and H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, 59, 2142(1986)
- 100) J. F. Legrand, *Ferroelectrics*, 91, 303(1989)
- 101) T. Furukawa, *Phase Transitions*, 18, 143(1989)
- 102) K. Tashiro and M. Kobayashi, *Phase Transitions*, 18, 213(1989)
- 103) A. I. Baise, H. Lee, B. Oh, R. E. Salomon and M. M. Labes, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 428(1975)
- 104) H. Yamazaki, J. Ohwaki, T. Yamada and T. Kitayama, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 772(1981)
- 105) T. Nagamori, T. Horiuchi, K. Hara and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 1407(1992)
- 106) L. Reich and S. S. Stivala: "ポリマーの分解", P. 155, 化学同人 (京都)
- 107) M. Ashida, Y. Ueda and T. Watanabe, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 16, 179(1978)
- 108) G. R. Strobl, *J. Polym. Sci. Polym. Sympo.*, 59, 121(1977)
- 109) G. Ungar, *J. Phys. Chem.*, 87, 689(1983)
- 110) G. M. Stack, L. Mandelkern, C. Kröhnke and G. Wegner, *Macromolecules*, 22, 4351(1989)
- 111) E. B. Sirota, H. E. King Jr., D. M. Singer and H. H. Shao, *J. Chem. Phys.*, 98, 5809(1993)
- 112) J. F. Rabolt and B. Fanconi, *Polymer*, 18, 1258(1977)
- 113) H. W. Starkweather Jr, *Macromolecules*, 19, 1131(1986)
- 114) H. Schwickert, G. Strobl and M. Kimming, *J. Chem. Phys.*, 95, 2800(1991)
- 115) T. Albrecht, H. Elben, R. Jaeger, M. Kimming, R. Steiner, G. Strobl, B. Stühn, H. Schwickert and C. Ritter, *J. Chem. Phys.*, 95, 2807(1991)
- 116) T. Albrecht, R. Jaeger, W. Petry, R. Steiner, G. Strobl and B. Stühn, *J. Chem. Phys.*, 95, 2817(1991)

- 117) G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, 72, 381(1989)
- 118) G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou and F. Garnier, *J. Appl. Phys.*, 67, 528(1990)
- 119) F. van Bolhuis, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer and E. G. J. Staring, *Synth. Met.*, 30, 381(1989)
- 120) S. Hotta and K. Waragai, *J. Mater. Chem.*, 1, 835(1991)
- 121) B. Servet, S. Ries, M. Trotel, P. Alnot, G. Horowitz and F. Garnier, *Adv. Mater.*, 5, 461(1993)
- 122) 建元正祥, *高分子論文集*, 49, 765(1992)
- 123) M. Kobayashi, K. Tashiro and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 8, 158(1975)
- 124) M. A. Bachmann, W. L. Gordon, J. L. Koenig and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, 50, 6106(1979)
- 125) M. A. Bachmann and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 74, 5896(1981)
- 126) S. Osaki and Y. Ishida, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 13, 1071(1975)
- 127) W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, 46, 4136(1975)
- 128) W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca, *J. Appl. Phys.*, 49, 5042(1978)
- 129) A. J. Lovinger and H. D. Keith, *Macromolecules*, 12, 919(1979)
- 130) A. J. Lovinger, *Polymer*, 21, 1317(1980)
- 131) Y. Takahashi, Y. Matsubara and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 15, 334(1982)
- 132) N. C. Banik, P. L. Taylor, S. K. Tripathy and A. J. Hopfinger, *Macromolecules*, 12, 1015(1979)

発表論文

1. Molecular Orientation of PVDF Films Evaporated under Electric Field
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 33 (平成2年10月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige
2. 全反射X線回折法による垂直配向した直鎖分子薄膜の積層及び面内構造の評価
電子情報通信学会技術報告、Vol. 91、No.105 (平成3年6月)
共著者 堀内俊寿、林 好一、松重和美
3. X-ray Studies on Structures and Phase Transition in Evaporated Films of Liquid Crystals
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 34 (平成3年10月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige
4. Study of Organic Ultra Thin Films by Energy Dispersive X-ray In-plane Diffractometer
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 34 (平成3年10月)
共著者 T. Horiuchi, K. Hayashi, K. Matsushige
5. Study of Vertically Oriented Linear-chain Molecules by Energy Dispersive X-ray In-plane Diffractometer
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 34 (平成3年10月)
共著者 K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige
6. X-ray Studies on Structures and Phase Transition in Evaporated Films of Liquid Crystals
AIP Conf. Proc. 256 1st Int. Sympo. Slow Dynamics in Condensed Matter (平成3年11月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige

7. Formation of Organic Ferroelectric Thin Films by Vacuum Evaporation under Electric Field
1990 IEEE 7th Int. Sympo. Applications of Ferroelectrics (平成 3 年 1 2 月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige
8. 真空蒸着法による有機薄膜の構造制御と分子配向評価
電子情報通信学会技術報告、Vol. 92、No. 123 (平成 4 年 6 月)
共著者 石田謙司、林 好一、堀内俊寿、松重和美
9. The Morphological Observation of Organic Evaporated Films and the Evaluation of Substrate Effects by Imaging Analysis
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 35 (平成 4 年 1 0 月)
共著者 K. Ishida, H. Okabe, T. Horiuchi, K. Matsushige
10. Evaluation of Epitaxially-grown Organic Evaporated Films
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 35 (平成 4 年 1 0 月)
共著者 K. Ishida, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige
11. Imaging of Polar Liquid Crystal Molecules by Scanning Tunneling Microscope
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 35 (平成 4 年 1 0 月)
共著者 Y. Takebayashi, K. Hayashi, S. Taki, H. Okabe,
T. Horiuchi, K. Hara, K. Matsushige, Takehara,
K. Isomura, H. TaniguchiK.
12. Effects of Electric Field on Molecular Orientation in Evaporated Ferroelectric Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer Films
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 3A (平成 5 年 3 月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige

13. Scanning Tunneling Microscope Observation of a Polar Liquid Crystal and Its Computer Simulation
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 4A (平成 5 年 4 月)
共著者 K. Matsushige, S. Taki, H. Okabe, Y. Takebayashi,
K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Hara, K. Takehara,
K. Isomura, H. Taniguchi
14. Structural Evaluation of Epitaxially-grown Organic Evaporated Films by Total Reflection X-ray Diffractometer
J. Appl. Phys., Vol. 73, No. 11 (平成 5 年 6 月)
共著者 K. Ishida, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige
15. ビニリデンフルオライドテロマー蒸着膜の分子配向及び相転移挙動に関する研究
九州大学工学集報、第66巻、第4号 (平成 5 年 8 月)
共著者 石崎勝典、堀内俊寿、松重和美
16. Molecular Orientation of Polar Organic Vacuum-deposited Films and Effect of Electric Field during Deposition
Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials (平成 5 年 9 月)
共著者 T. Nagamori, K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige
17. Observation of Molecular Orientation in Epitaxially - grown Organic Evaporated Films by Total Reflection X-ray Diffractometer
Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials (平成 5 年 9 月)
共著者 K. Ishida, K. Hayashi, T. Horiuchi, K. Matsushige
18. Molecular Orientation and Phase Transition in Vinylidene Fluoride Telomer Evaporated Thin Films
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 36 (平成 5 年 1 0 月)
共著者 K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige

講演論文 (口頭発表)

1. 有極性有機分子蒸着膜の構造と電気物性
平成元年度応用物理学会九州支部講演会 (平成元年12月)
共著者 川本 洋、堀内俊寿、松重和美
2. 強誘電性真空蒸着膜の作成と電気物性に関する研究
第37回応用物理学関係連合講演会 (平成2年3月)
共著者 川本 洋、堀内俊寿、永守知見、松重和美
3. 有極性有機分子の電界下真空蒸着膜の構造
第39回高分子学会年次大会 (平成2年5月)
共著者 川本 洋、堀内俊寿、松重和美
4. 強誘電性高分子蒸着薄膜の構造
第27回化学関連支部合同九州大会 (平成2年7月)
共著者 堀内俊寿、松重和美
5. 有極性有機分子の蒸着薄膜における配向制御
第51回応用物理学会学術講演会 (平成2年9月)
共著者 堀内俊寿、永守知見、松重和美
6. 有極性分子蒸着膜の構造
平成2年度応用物理学会九州支部講演会 (平成2年12月)
共著者 林 好一、堀内俊寿、松重和美、竹原健司、磯村計明、
谷口 宏、松本 勝
7. 有極性有機分子の蒸着膜における配向制御及び相転移挙動に関する研究
第40回高分子年次大会 (平成3年6月)
共著者 林 好一、堀内俊寿、松重和美、竹原健司、磯村計明、
谷口 宏、松本 勝

8. 液晶性低分子蒸着膜の相転移挙動の観測と配向制御
第28回化学関連支部合同九州大会 (平成3年7月)
共著者 林 好一、堀内俊寿、松重和美、竹原健司、磯村計明、
谷口 宏、松本 勝
9. X-ray Studies on Structures and Phase Transition in Evaporated Films of Liquid
Crystals
The 1st International Symposium of Slow Dynamics in Condensed Matter
(平成3年11月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige
10. 極性有機分子蒸着膜の形態観察と画像処理による基板依存性評価
第39回応用物理学関係連合講演会 (平成4年3月)
共著者 岡部弘高、堀内俊寿、松重和美
11. 真空蒸着法による有機薄膜の構造制御と分子配向評価
平成4年度電子情報通信学会技術研究報告会 (平成4年6月)
共著者 石田謙司、林 好一、堀内俊寿、松重和美
12. 極性有機分子の蒸着膜の表面形態観察と画像処理による評価
第29回化学関連支部合同九州大会 (平成4年7月)
共著者 岡部弘高、堀内俊寿、松重和美
13. 蒸着時電場印加による強誘電性高分子P(VDF-TrFE)蒸着膜の構造
第53回応用物理学学会学術講演会 (平成4年9月)
共著者 永守知見、堀内俊寿、松重和美
14. VDF/TrFE共重合体蒸着膜の構造と蒸着時電場印加法による配向制御
平成4年度繊維学会秋季研究発表会 (平成4年10月)
共著者 堀内俊寿、松重和美

15. 蒸着時電場印加法による強誘電性(VDF-TrFE)共重合体薄膜の作製
平成4年度物理学会九州支部講演会 (平成4年12月)
共著者 堀内俊寿、松重和美
16. VDFテロマー蒸着膜の分子配向特性
第40回応用物理学関係連合講演会 (平成5年4月)
共著者 永守知見、石崎勝典、堀内俊寿、松重和美
17. ビニリデンフロライド・テロマー蒸着膜の分子配向と相転移挙動
第30回化学関連支部合同九州大会 (平成5年7月)
共著者 石崎勝典、堀内俊寿、松重和美
18. Molecular Orientation of Polar Organic Vacuum-deposited Films and Effect of Electric Field during Deposition
The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials
(平成5年8月)
共著者 T. Nagamori, K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige
19. VDFテロマー蒸着膜での基板温度による分子配向制御
第54回応用物理学学会学術講演会 (平成5年9月)
共著者 石田謙司、石崎勝典、堀内俊寿、松重和美
20. ビニリデンフロライド・テロマー蒸着膜の相転移挙動に関する研究
平成5年度物理学会九州支部講演会 (平成5年11月)
共著者 石田謙司、石崎勝典、堀内俊寿、松重和美
21. ビニリデンフロライド・テロマー蒸着膜の分子配向と相転移挙動
平成5年度高分子学会九州支部会 (平成5年12月)
共著者 石崎勝典、堀内俊寿、松重和美

本論文各章と発表論文との関係

第三章の内容は、

1. Molecular Orientation of PVDF Films Evaporated under Electric Field
Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 33 (平成2年10月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige

7. Formation of Organic Ferroelectric Thin Films by Vacuum Evaporation under Electric Field
1990 IEEE 7th Int. Sympo. Applications of Ferroelectrics (平成3年12月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige
に公表済み。

第四章の内容は、

8. 真空蒸着法による有機薄膜の構造制御と分子配向評価
電子情報通信学会技術報告、Vol. 92、No. 123 (平成4年6月)
共著者 石田謙司、林 好一、堀内俊寿、松重和美

12. Effects of Electric Field on Molecular Orientation in Evaporated Ferroelectric Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer Films
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, No. 3A (平成5年3月)
共著者 T. Horiuchi, K. Matsushige

16. Molecular Orientation of Polar Organic Vacuum-deposited Films and Effect of Electric Field during Deposition
Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials (平成5年9月)
共著者 K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige
に公表済み。

第五章の内容は、

15. ビニリデンフルオライドテロマー蒸着膜の分子配向及び相転移挙動に関する研究

九州大学工学集報、第66巻、第4号 (平成5年8月)

共著者 石崎勝典、堀内俊寿、松重和美

16. Molecular Orientation of Polar Organic Vacuum-deposited Films and Effect of Electric Field during Deposition

Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Advanced Materials (平成5年9月)

共著者 T. Nagamori, K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige

18. Molecular Orientation and Phase Transition in Vinylidene Fluoride Telomer Evaporated Thin Films

Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., Vol. 36 (平成5年10月)

共著者 K. Ishizaki, T. Horiuchi, K. Matsushige

に公表済み。

他に

Jpn. J. Appl. Phys (平成6年8月まで)

(原稿用紙15枚)

Jpn. J. Appl. Phys (平成6年8月まで)

(原稿用紙12枚)

に公表予定。

謝辞

本論文は、九州大学工学部応用理学教室、松重和美教授の懇切丁寧なる御指導のもとに作製したものであり、種々の御意見、御討論を頂きましたことに心より感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、九州大学工学部 永山邦仁教授、梶山千里教授より終始手厚い御指導を賜りましたことに対して、心から感謝の意を表する次第です。

また、本研究を行うにあたり、応用理学教室 原 一広助教授に御意見、御指導頂きましたことに心から感謝の意を表します。

本研究当初から懇切丁寧なる御指導、御討論をして頂き、更に常に励ましの言葉を頂いた堀内俊寿助手（現 京都大学工学部電子工学教室 助手）には、特に感謝の意に耐えません。

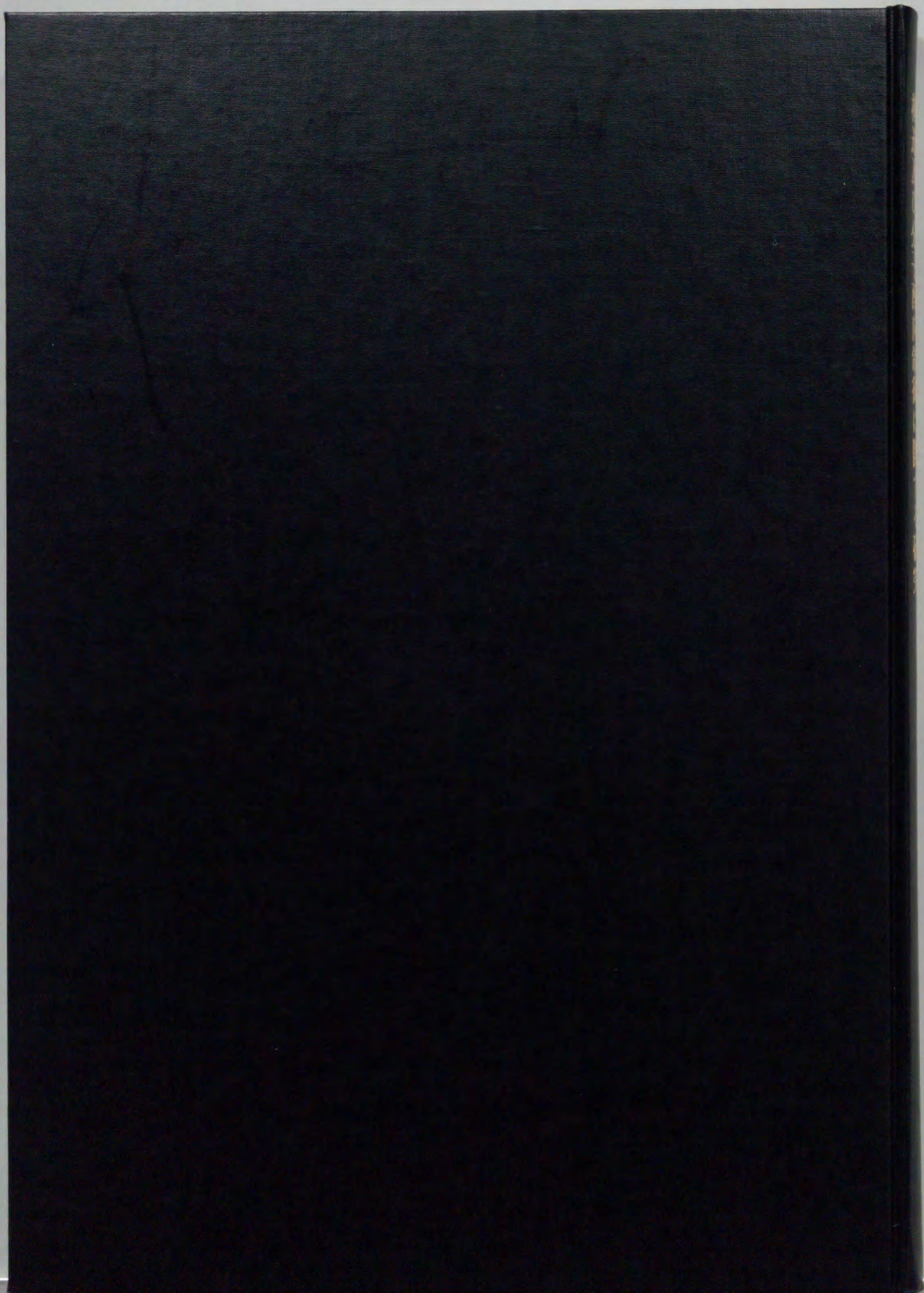
また、実験方法等につきまして日頃より御助言、御指導頂きました、岡部弘高助手には、心から感謝致します。

FT-IRでの研究を進めるに当たりまして、有明高専 石崎勝典教授の御助力、御討論には心から感謝の意を表します。また、応用物質化学科 大石祐司助手に心から感謝致します。

電気物性の測定にあたりまして、共同実験を心よくお引き受け下さいました、有明高専 永守知見助教授に心から感謝の意を表します。

貴重な試料を提供して頂きました、ダイキン工業（株） 建元正祥氏に心から感謝致します。

研究を進めるにあたりまして、日頃より御協力頂きました瀧 正二技官、応用理学工場の百田繁春技官、生田竜也技官、そして著者の在籍中お世話になりました応用物理学講座の修士及び博士課程の学生の皆様に深く感謝する次第です。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

