

ナイロン 11 の電場誘起赤外吸収スペクトル
 (早大・先進理工) ○磯田 隼人, 古川 行夫

【序】ナイロンは、アルキル主鎖とアミド結合からなる高分子で、強誘電体としても知られており、メモリや圧電素子などへの応用が検討されている。ナイロン 11 (図 1) は、熔融後の急冷延伸処理を施すと結晶系が三斜晶系から擬六方晶系へ相転移を生じ、強誘電性が発現することが知られている。分子構造や配向の変化など、分子レベルの視点から、高分子誘電体の強誘電性発現機構を明らかにすることは重要である。そこで、本研究では、成膜条件の異なる 2 種類のナイロン 11 試料 (急冷延伸フィルム, スピンコートフィルム) の赤外吸収スペクトルに対する外部電場効果を研究した。

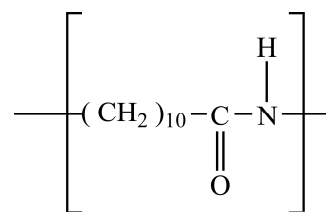


図 1 ナイロン 11

【実験】ペレット状のナイロン 11 (mp, 198 °C) を Al シートで挟んで、ユニバーサルフィルムメーカー (エスティ・ジャパン) を使用して、250 °C に加熱して 10 トンの圧力をかけてフィルムとしたのち、氷水中で急冷し、Al シートを剥がして、一軸延伸機で 3 倍に延伸した。膜厚は 6.0~7.0 μm であった。延伸フィルムに対し偏光赤外吸収測定を行い、二色比の値から、高分子鎖が延伸方向に配向していることを確認した。このフィルムの両面に Au 電極 9.0 nm を真空蒸着した。また、BaF₂ 板上に Ni を 4.5 nm 真空蒸着した上に、ナイロン 11 の m-クレゾール溶液 (濃度 8.0 wt%) をスピンコート後、ホットプレート上で溶媒を加熱除去し、膜厚 500 nm の薄膜を作製した。その上に電極として Ni 4.5 nm を真空蒸着した。これらの素子に対して電場を印加し、急冷延伸フィルムに対しては延伸方向に垂直の偏光で、スピンコートフィルムに対しては偏角を用いずに赤外吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】急冷延伸フィルムに関して、電場を印加した場合と印加していない場合の赤外スペクトルの差を計算して図 2 に示した。ナイロン 11 フィルムの赤外スペクトルは、既に、

2923 cm^{-1} バンド (CH₂ 逆対称伸縮), 2852 cm^{-1} バンド (CH₂ 対称伸縮), 721 cm^{-1} バンド (CH₂ 横ゆれ) の波数はアルキル主鎖のコンフォメーションに鋭敏であり、これらのデータは、トランスジグザグ構造をとっていることを示している。外部電場印加に対して、アミド結合のバンド,

3308 cm^{-1} (NH 伸縮), 1642 cm^{-1}

(アミド I, C=O 伸縮), 1545 cm^{-1} (アミド II) の強度変化は大きく、アルキル鎖のバンドの強度変化は小さかった。これらの実験結果は、電場印加により、アルキル主鎖の分子構造や配向の変化は小さく、アミド結合の部分は変化が大きいことを示しており、電場印加にともない、アミド結合の部分のみが配向変化している可

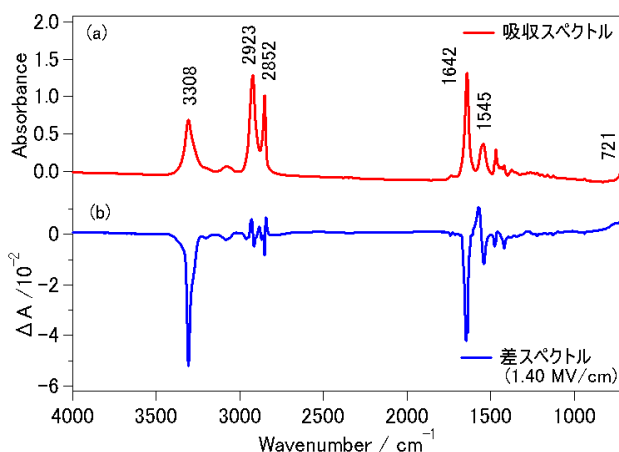


図 2 ナイロン 11 急冷延伸フィルムの (a) 赤外吸収スペクトルと (b) 電場誘起赤外吸収スペクトル

能性が高い。電圧が印加されて、電気双極子モーメントをもつ C=O 基や N-H 基が基板にほぼ垂直な方向に再配向すると考えると、電圧印加に伴う強度減少を説明できる。

電場印加前のフィルムのアミド I バンドを分割した結果を図 3a に示した。分割された 1646 と 1638 cm^{-1} のバンドは、それぞれ非晶質と結晶のアミド I バンドに帰属されている。+1.4 MV/cm の電場をかけた場合と印加前のスペクトルの差スペクトルを図 3b に実線で示した。負のピークが 2 つ観測されており、非晶質と結晶のアミド I に対応している。電場を除いた時の差スペクトル（点線）では、結晶のアミド I バンドの波数がシフトした。

急冷延伸フィルムに関して、0.2 MV/cm のステップで段階的に、0 MV/cm から始めて、 $\pm 1.4 \text{ MV/cm}$ の範囲の電場を印加した場合のアミド I バンドの強度変化を図 4 に示した。電場が 0 から +1.4 MV/cm に変化するにつれて、非晶質のアミド I の強度変化（絶対値）は増加し、さらに、電場が小さくなると減少するが、電場がゼロにおいても、強度は元に戻らない。これは、強誘電体に特有な残留分極に対応する赤外バンドの強度と考えられる。さらに電場が 0 から -1.4 MV/cm に変化すると、図に点線で示したように、-0.6 MV/cm 付近で極値を示す。この電場は、強誘電体において分極がゼロとなる電場である抗電場に対応する。さらに、電場が -1.4 MV/cm から、0, +1.4 MV/cm と変化すると、強度変化は、電圧ゼロに対して対称な変化を示す。すなわち、バタフライ型のヒステリシスが観測され、分極・電場曲線のヒステリシス曲線に対応する。結晶のアミド I についても、同様なバタフライ様のヒステリシスが観測されたが、全体的に下方にシフトしてゆく。電場印加により再配向したアミド結合のうち、電場を反転させて抗電場になっても、完全には元に戻らないことを示しており、この電場に応答しない強度に対応する分極が存在していると考えられる。以上の結果から、強誘電性の発現には非晶質が重要な役割を果たしていると予測される。一方、スピコートフィルムの結晶相についても、図 5 に示したように、結晶のアミド I バンドでバタフライ型のヒステリシスと電場に応答しない強度が観測された。

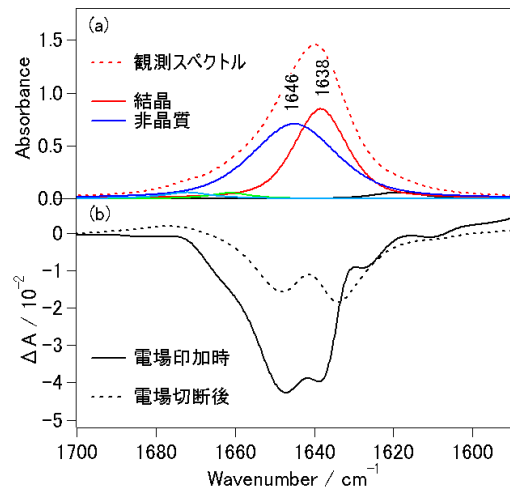


図 3 急冷延伸フィルム

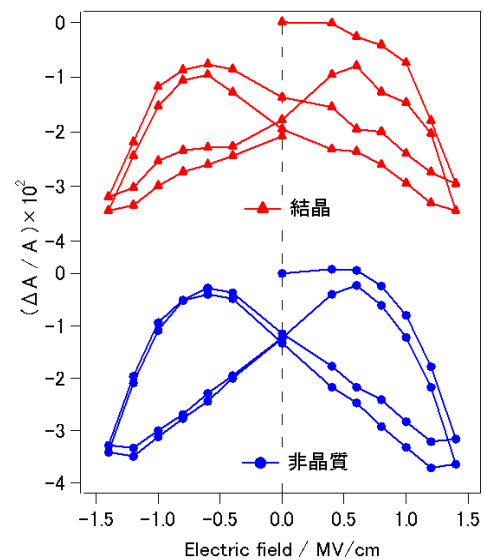


図 4 急冷延伸フィルムのアミド I バンドの強度変化

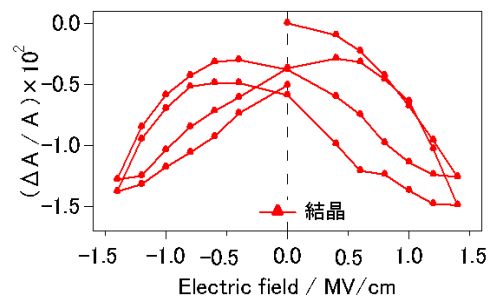


図 5 スピコートフィルムのアミド I の吸光度変化