

高分子薄膜の分子配向と電気特性

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 電気電子工学専攻

山 川 陽 平

高分子薄膜の分子配向と電気特性



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

山川 陽平

目次

第1章	序論	
1-1	まえがき	1
1-2	高分子の導電性	2
1-3	ポリビニルカルバゾール	3
1-4	配向制御	4
1-5	本論文の目的と構成	6
1-5-1	本論文の目的	6
1-5-2	本論文の構成	6
	〈参考文献〉	7
第2章	ポリビニルカルバゾール薄膜の作成	
2-1	ポリビニルカルバゾール薄膜の作成	8
2-2	磁界による配向制御	10
	〈参考文献〉	13
第3章	ポリビニルカルバゾールの評価方法	
3-1	まえがき	14
3-2	フーリエ変換赤外分光法	14
3-2-1	KBr 錠剤法	14
3-2-2	偏光赤外反射吸収スペクトル法 (RAS 法)	15
3-3	分子配向評価法	18
	〈参考文献〉	22
第4章	ポリビニルカルバゾール薄膜の特性	
4-1	ポリビニルカルバゾールの I R スペクトル	23
4-2	ポリビニルカルバゾール薄膜の分子配向	25
4-3	まとめ	28
第5章	ポリビニルカルバゾールの電気特性	
5-1	電気伝導特性の測定方法	29
5-2	ポリビニルカルバゾールの電気伝導特性	30
第6章	総括	33

< 発表論文 >

謝辞

第1章 序論

1-1 まえがき

有機材料と電子技術とのかかわりは、電子機器や通信ケーブルなどに用いられる絶縁材料としての合成高分子の応用から始まった。最初に注目されたのは、ポリエチレンやポリスチレンのような低導電率の高分子材料であり、絶縁材料として利用された。次に、電子技術の進歩、特に集積回路などの固体デバイスの高密度化に伴って、高分子絶縁材料の耐熱性の更なる向上が必要となってきた。そこで、開発されたのが耐熱性と絶縁性に優れたポリイミドのような耐熱性高分子材料である。このように従来、高分子材料は電氣的には絶縁材料と考えられており、実際優れた絶縁材料として広く採用されてきた。しかし、1960年代、光導電性高分子の発見により、高分子材料の導電性に注目が集まり、高分子材料は絶縁材料以外の応用技術に利用されるようになった¹⁾。近年は半導体材料や金属的導電材料のような広い範囲の電気物性が得られるようになり、いろいろな電気特性を有する高分子が作られており、絶縁や耐熱材料のような用途だけでなく、誘電・圧電・焦電材料としての用途や、高分子EL素子など高分子の導電性を利用した用途にも応用されている。

高分子には次の3つのような金属、半導体にはない特異な性質がある。1) 低密度で、重量的には軽い、2) 容易にフィルムになる、3) 分子設計が容易などの特徴を有するので、携帯電話、パーソナルコンピュータからポリマー電池、燃料電池に至るまで、高分子の絶縁性や導電性が巧みに活用され、ハイテク時代の重要な役割を果たしている。

導電性高分子は高分子主鎖が共役結合からなり、これを形成する π 電子が低いエネルギーで容易に励起され高い導電率を示す。従って、 π 電子の広がりをある程度有する高分子は、抵抗率からみると、高い導電率をもつ高分子材料として利用されている。さらに、この導電率に分子配向が及ぼす影響についても研究が行われている²⁾。また、分子の配向を制御する方法として、外部磁場による配向制御があり、特に反磁性磁化率の高い芳香環を含む高分子材料は比較的容易に配向制御が可能であると考えられる

本研究では、大型の環状分子構造であるカルバゾール環をもつポリビニルカルバゾール(PVK)を用いて磁界による分子配向を検討した。

1-2 高分子の導電性

有機高分子材料は電流をほとんど通さないことから電気的には絶縁材料として使われてきた。しかし、有機高分子の導電性に関する多くの研究により、有機高分子導電性を利用したさまざまな製品が開発されつつある。ここでは有機高分子の導電性は何によってもたらされるかを述べる。

通常高分子が絶縁体であるのは、多くの場合、その高分子の主鎖が σ 結合から成っており、これを形成する σ 電子が容易に励起、移動できないことに由来している³⁾。しかし、多くの研究により高分子に導電性を持たせることができるようになった。高分子に導電性を付与する手段は次の3つである。1) π 共役鎖を長くする、2) 平面状の π 電子系分子を積み重ねる、3) 電荷移動相互作用を利用する⁴⁾。電流が流れるということはキャリアが移動することである。有機高分子でいえば炭素の結合が共役結合のとき、 sp^2 軌道とそこから平面垂直方向にのびた p_z 軌道ができる。 p_z 軌道の p_z 電子が互いに結合した場合この電子を π 電子と呼ぶ。 π 電子は比較的小さなエネルギーで励起されるため π 電子がキャリアとなる。 π 電子が多いほど高い導電率を示すことになる。1)は単結合と二重結合が繰り返しながら共役系が長くなることで π 電子を励起するエネルギーを低下させることを意味する。十分に長く伸びきった π 共役高分子鎖をつくるのであれば室温においても励起状態に上がっている電子が存在することになり、高い導電性が発現することが期待できる。2)は平面状の π 共役分子を積み重ねることができれば、分子面に垂直方向に広がる π 軌道が重なり合いその方向に金属のような導電性が期待できることを意味する。3)は電子のエネルギー状態に関する性質を互いに異にする2種の有機高分子間の相互作用を利用して電気伝導に参加する電子的キャリアをつくるために必要なエネルギーを低下させようという考え方である。

ベンゼンでは、各炭素は sp^2 軌道電子2個、 p_z 電子1個の結合でリング状につながり、残り1個の sp^2 軌道で水素原子Hと結合している。したがって、ベンゼンではリング状に共役系ができあがっている³⁾。そのため π 電子はベンゼン環の上を自由に動くことができる。ベンゼン環のような π 電子系をもつ環構造が多く、それらが相互作用するほど π 電子系は大きくなる。

以上のような有機高分子の導電性に関する事項をふまえ、本研究においては、ベンゼン環を2つ含むかなり広がった π 共役系であるカルバゾール環の配向を制御することで高い導電率をもつ高分子材料として利用できる高分子を作成する。

1-3 ポリビニルカルバゾール

ポリビニルカルバゾールは有機高分子としては初めて光導電性高分子であると認められた材料で、図 1-1 に示す分子構造をもつ。当初、ポリビニルカルバゾールは大きな側鎖を持つことによりガラス転移温度が高い耐熱性高分子材料とみなされていたが、カルバゾール環はかなり広がった π 共役系であるので、紫外線によって π 電子が励起され、光導電性が発見された。この発見により有機物半導体として注目され、有機発光ダイオード部材や有機トランジスタ等への応用が研究されている⁵⁾。また、N-ビニルカルバゾールの 1.68 以上という高い屈折率も注目されており、光（ホログラム）記憶材料への応用も検討されている⁶⁾。

本研究においては、ポリビニルカルバゾールは環状分子構造として大型なカルバゾール環をもつために取り上げた。

カルバゾール環はピロール環の 2,3 位および 4,5 位に 2 つのベンゼン環が縮環したもので、14 π 電子系を有する平面構造の芳香族複素環である。カルバゾール環の芳香族性はフェナントレンに比べ約 95% と見積もられており、ベンゼン環で縮環しているため、酸化などの付加を経由する反応はほとんど起こらない。そして化学的に極めて安定であり、芳香族化合物に特有の反応性のみを示す。また、カルバゾール環は反磁性磁化率が高く、磁場による影響を受けやすいと考えられ、磁場による配向という点に関して大いに期待できる。

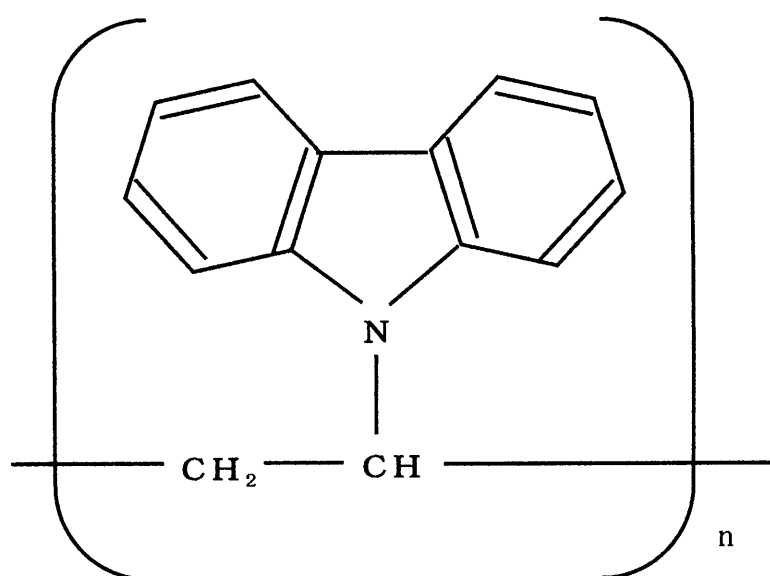


図 1-1 ポリビニルカルバゾールの分子構造

1-4 配向制御

高分子の配向制御は高性能・高機能化を追求する上で不可欠な技術である。従来、高分子の分子鎖配向は延伸や流動など機械的方法で行われてきたが、最近では電場、磁場、光などの外部刺激を用いる方法が試みられている⁷⁾。中でも磁場は試料の中心まで減衰することなく力が及ぶために均一な配向試料が得られ、かつ試料に非接触で任意の方向に分子配向を制御することも可能である⁸⁾。

反磁性体である有機化合物も強磁場により配向することが見出され、特に反磁性磁化率の高い芳香環を含む液晶材料は比較的容易に配向制御が可能であると考えられる。高分子の力学的・光学的・電気的特性は、分子鎖の並び具合によって大きく左右されるが、磁場配向の技術によってこれを制御できれば、材料プロセスに対する磁場の応用が期待され、学術的のみならず工学的にも非常に興味深い。

分子や微結晶などに磁氣的な異方性がある場合には、これらの粒子には磁場方向に配向しようとするトルクが働く。強磁性体（鉄など）のように永久双極子を持つ場合には、図 1-2 に示すように外部磁場方向に自らの内部磁場を向けることで安定に配向する。

磁石（永久双極子）以外で磁場ともっともよく相互作用するものはコイルである。コイルに磁石を近づけると反対方向の磁化を持とうとして誘導電流が流れる。有機化合物の中でもっとも理想的なコイルとして働く構造はベンゼン環で、すなわち自由に動ける π 電子が平面上の構造をとっているため、あたかもコイルのように振る舞うことができる。ベンゼン環に磁場を作用させると、図 1-3 に示すように外部磁場 H を妨げる方向に磁化 M が誘起される。そして磁化 M は外部磁場 H と平行になろうとして回転する。しかし、回転すると初めと同じ向きに磁化 M が誘起されてしまう。この状態は安定な状態ではないために、結果として、最もエネルギー的に安定な磁化 M が外部磁場 H と垂直になる方向に配向する。すなわち、ベンゼン環に磁場を作用させるとベンゼン環の分子平面が磁場と平行になる向きに磁場配向する。

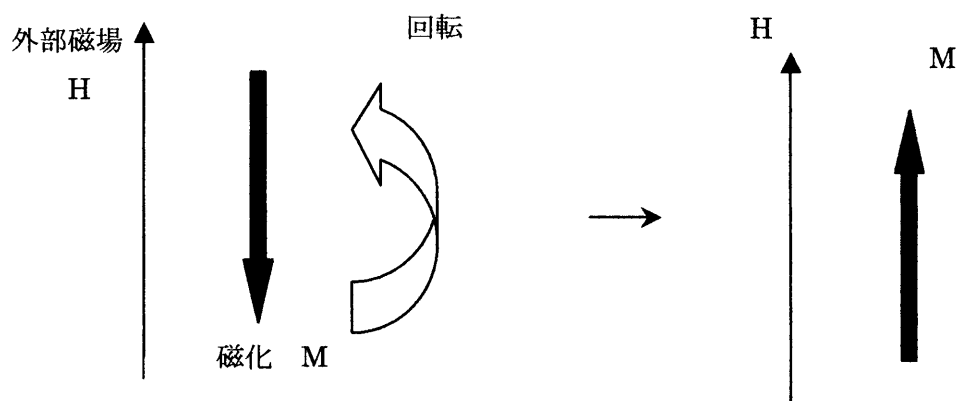


図1-2 強磁性体のように永久双極子を持つ物質

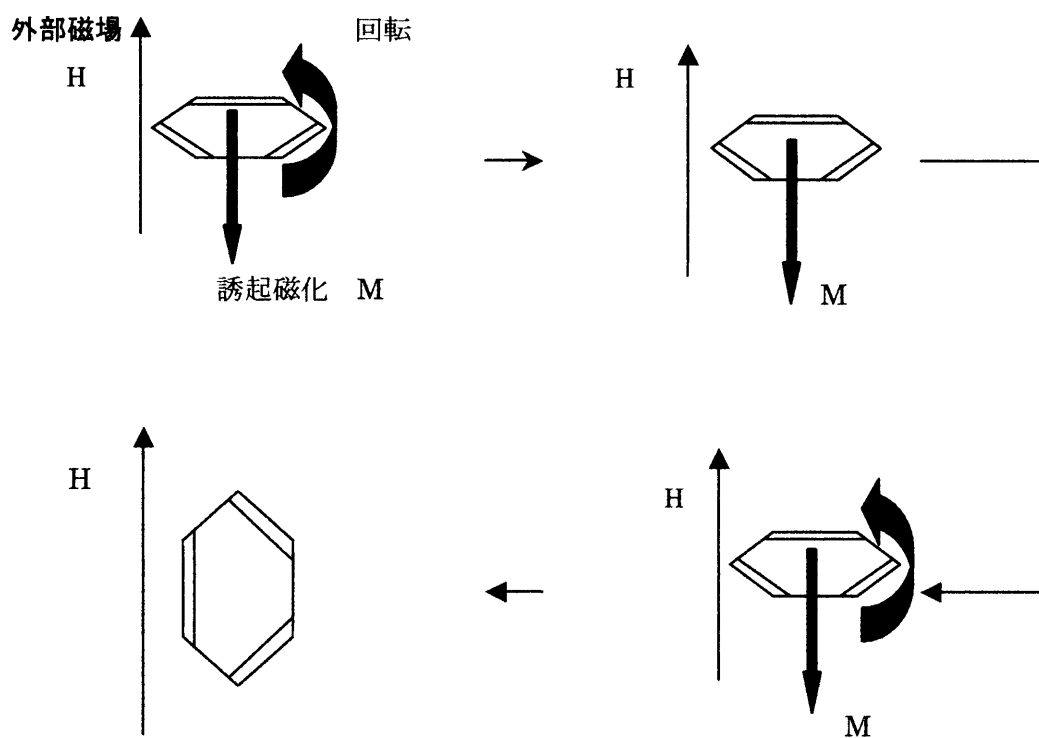


図1-3 反磁性体のように誘起双極子を持つ物質

1-5 本論文の目的と構成

1-5-1 本論文の目的

近年、超伝導技術の進歩により研究室レベルで容易に強磁場を利用できるよう環境が整ってきた。これにより従来“非磁性物質”として扱われてきた“反磁性物質”である有機物への磁場効果が観測されるようになってきている。そして、磁場を用いて芳香族高分子の分子の配向を制御し、通常時より高弾性率を得ることに成功した例⁹⁾より、磁場配向技術により分子配向を操作した芳香族高分子の電子デバイスとしての性能の調査、向上が本研究の目的である。

1-5-2 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになる。

2章では、本研究で用いたポリビニルカルバゾール薄膜の作成方法について述べる。

3章では、作成したポリビニルカルバゾール薄膜の分子配向の評価方法を述べる。

4章では、溶液法で作成したポリビニルカルバゾール薄膜の分子配向を評価する。

5章では、ポリビニルカルバゾール薄膜の電気特性の測定方法を述べ、電気伝導特性を評価する。

6章では、本研究で得られた知見をまとめる。

<参考文献>

- 1) 齋藤、雀部、筒井：有機電子材料、オーム社、p.3 (1990)
- 2) 森：平成 10 年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、p.39
- 3) 吉野：電子・光機能性高分子－基礎と応用－、講談社、p.47 (1989)
- 4) 緒方：導電性高分子、講談社、p.2-3 (1990)
- 5) 三田：高分子大辞典、丸善、p.862-865 (1994)
- 6) 日本触媒：N-ビニルカルバゾールの新規製造法について
<http://www.shokubai.co.jp/news/2005/48.html> (2005)
- 7) 古川：高分子、42 巻 8 月号、p.698-701 (1993)
- 8) 伊藤、木村：応用物理、第 70 巻第 1 号、p. 38-42 (2001)
- 9) 野沢：ナショナルプロジェクトシリーズ、高結晶性高分子材料②、新素材、p.57 (1992)

第2章 ポリビニルカルバゾール薄膜の作成

2-1 ポリビニルカルバゾール薄膜の作成

本研究では、ポリビニルカルバゾール (PVK) (東京化成工業株式会社製) のクロロホルム溶液を基板に塗布し PVK 薄膜を作成した。次に試料作成手順を述べる。

縦 18mm×横 18mm のガラス基板をエタノールを用いて洗浄し、その後空气中で基板を乾燥させた。次に洗浄乾燥したガラス基板上に真空蒸着装置を使用し、約 1×10^{-6} Torr の真空中で下部電極として Au を蒸着した。なお、電流測定用の試料の下部電極は面抵抗 $8 \Omega / \square$ となる厚さ (約 $0.02 \mu\text{m}$) とした。この電極のエッジは電界集中による絶縁強度の低下が起こらないように勾配をつけた。また、分子配向評価用の試料に関しても同じ条件での評価が必要であるため、電流測定用の試料と同程度の厚さで Au の蒸着を行った。

金を蒸着した基板の上に、クロロホルム中にポリビニルカルバゾールを入れ溶解するまで攪拌した溶液を滴下して薄膜を作成した。この薄膜を作成する際に、溶媒の蒸発速度を遅らせるために、一方はガラスシャーレ中で、もう一方は配向制御装置内で密閉して作業を行った。

その後、電流測定用の試料に関しては真空蒸着装置で上部電極として Au を蒸着した。本研究で用いた試料形状を、図 2-1(a) と (b) にそれぞれ分子配向用と電流測定用として示す。それぞれ①はガラス基板に下部電極を蒸着した試料形状を示し、②は試料を作成した試料形状を示す。また、電流測定用試料の③は上部電極を蒸着した試料形状を示す。

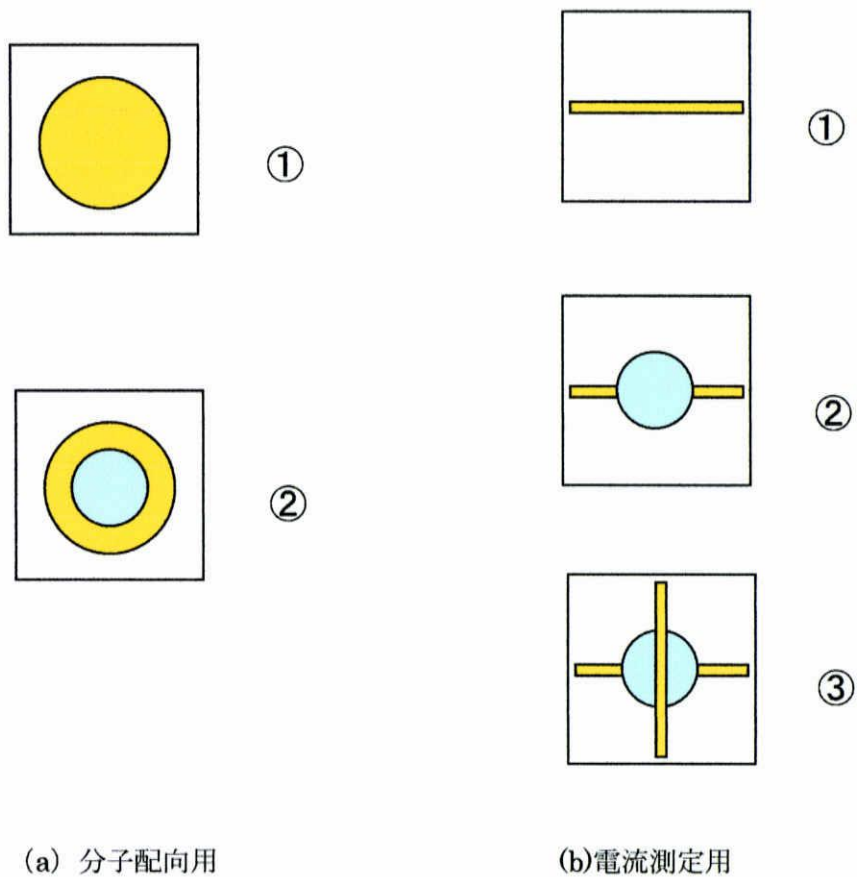


図 2-1 試料形状

2-2 磁界による配向制御

これまで報告のある高分子の磁界による配向制御のほとんどは超電導磁石を使って大がかりに行われているが^{1,2)}、本研究では簡便に利用できる永久磁石を用いた。永久磁石は直径 30mm ϕ 、高さ 1mm、残留磁束密度 1.3T のネオジウム永久磁石 (図 2-2) である。配向制御装置は、4.0mm の間隔を空けて複数個のネオジウム磁石を重ねた装置 (図 2-3) である。

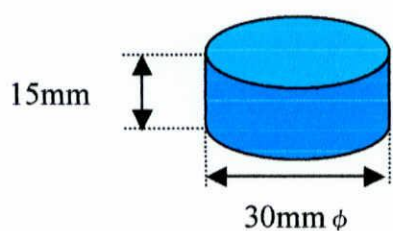


図 2-2 ネオジウム磁石

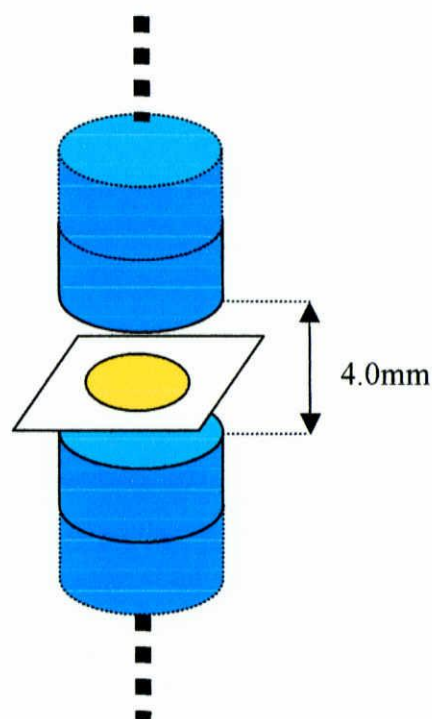


図 2-3 配向制御装置

本研究では、図 2-4 に示すような装置において、左側の磁石の磁石表面の点 L から 0.15mm の位置の磁界中に試料を置いた。その場合の、磁束密度の大きさをガウスメーターで測定したところ 1.01T であった。

磁束密度を (1) 式と図 2-4 を用いて計算した結果を図 2-5 に示す。なお、中点 O から試料までの距離を変数 p とした。 $p = 1.85\text{mm}$ の位置が実験で試料を置いた位置と同等とみなすことができ、その位置での磁束密度を計算すると 1.095T となり、磁束密度の実測値と理論値がほぼ一致した。

$$B_x(x) = \frac{B_r}{2} \left[\frac{L_m + (x+p)}{\sqrt{\frac{D^2}{4} + \{L_m + (x+p)\}^2}} - \frac{x+p}{\sqrt{\frac{D^2}{4} + (x+p)^2}} \right] + \frac{B_r}{2} \left[\frac{L_m + (x-p)}{\sqrt{\frac{D^2}{4} + \{L_m + (x-p)\}^2}} - \frac{x-p}{\sqrt{\frac{D^2}{4} + (x-p)^2}} \right] \quad (1)$$

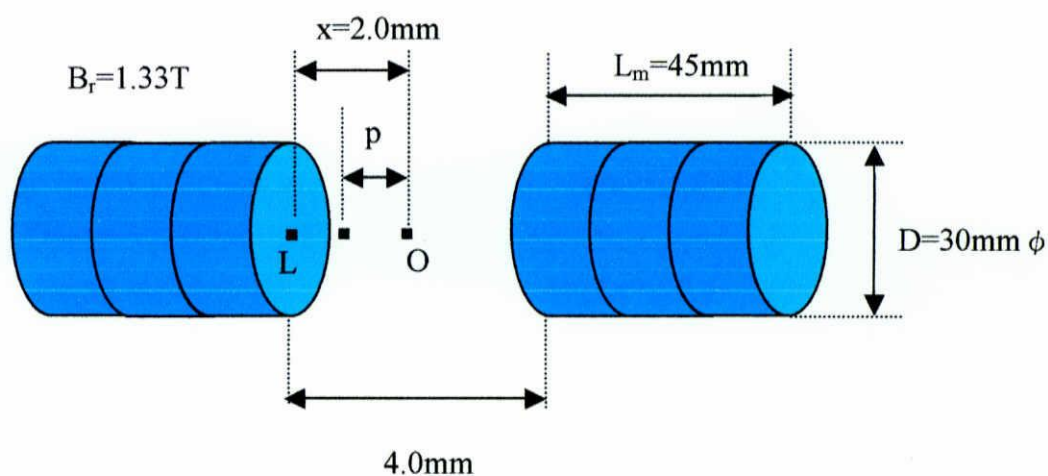


図 2-4 理論値計算で用いた模式図

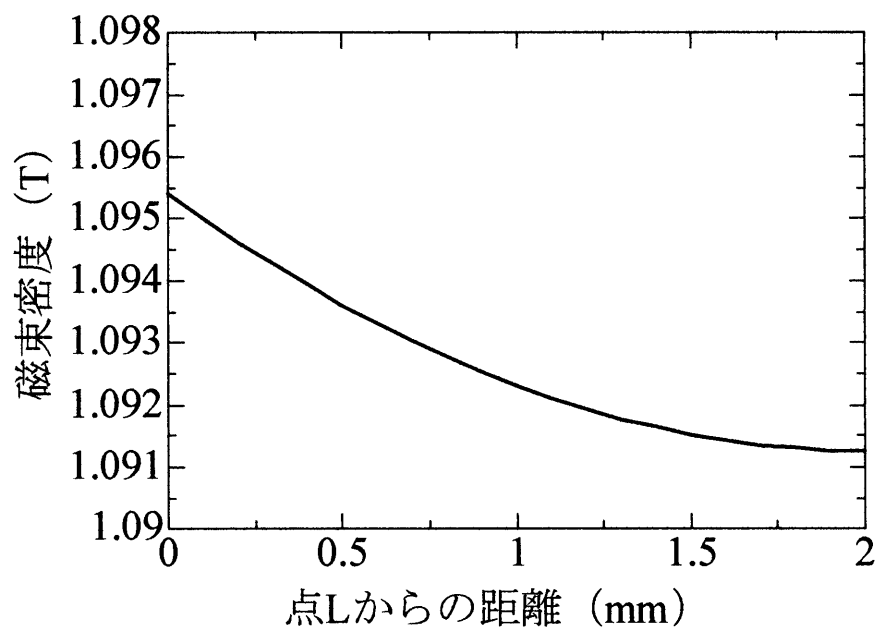


図 2-5 計算結果

<参考文献>

- 1) 伊藤、木村：応用物理、第 70 巻第 1 号、p. 38-42 (2001)
- 2) 木村、伊藤：高分子、45 巻、p. 853 (1996)

第3章 ポリビニルカルバゾールの分子配向の評価方法

3-1 まえがき

本研究で用いたポリビニルカルバゾールのような高分子薄膜は、分子配向が変化することによって電気伝導特性が変化するので、電気伝導特性を検討する際に分子配向を検討することは必要不可欠である。

試料は作成条件により分子配向が変化、つまり基板に依存して分子配向が変化するので、電気伝導特性測定用の試料と同条件により作成された試料の分子配向を検討する必要がある。本研究では、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: 以下 FT-IR 法)を用いて金属上の試料の赤外吸収スペクトルが得られる偏向赤外反射吸収法(Reflection Absorption Spectroscopy: RAS)を用いて分子配向を評価した。

この章ではポリビニルカルバゾール薄膜の特性を評価するために用いた FT-IR の測定原理や測定方法、分子配向の評価方法を記す。

3-2 フーリエ変換赤外分光法

FT-IR 法は光源からの赤外光が試料により吸収される量を分光スペクトルの形で求め、それを使って試料の同定や定量、分子構造等の研究などに使用する分析手法である。しかし、一般に試料により吸収される赤外光の量を直接測定することができないので、試料を透過または反射、拡散反射してくる赤外光を測定して試料による吸収を決定する方法がとられる²⁾。

以下に本研究で採用した KBr 錠剤法と偏向赤外反射吸収法について説明する。

3-2-1 KBr 錠剤法

KBr 錠剤法とは、粉末試料と赤外領域で透明である KBr を混合し、錠剤化した試料の IR スペクトルを測定する透過法である。KBr 錠剤の作成法は、1~2mg の試料と KBr 約 100mg をめのう乳鉢でよくすりつぶし、これを加圧錠剤形成器で加圧整形する。試料や KBr が水分を含んでいると良好な赤外吸収スペクトル得られないので試料や KBr の取り扱いには注意して行う必要がある。KBr 錠剤法を行うことで無配向状態のスペクトルが得られる。

3-2-2 偏光赤外反射吸収スペクトル法(RAS 法)

電気伝導特性測定用の試料と同条件で分子配向の評価を行うために、真空蒸着法で Au を付けた基板上的ポリビニルカルバゾールの IR スペクトルを測定する必要があるが、金属は赤外線を透過しないため反射法を用いなければならない。しかし、垂直に近い入射角を用いる通常の測定法では金属基板上的ポリビニルカルバゾール薄膜の IR スペクトルを得るには感度が低く、配向を評価するために十分な IR スペクトルを得ることが困難である。一方、金属基板上的薄膜に対する正反射法の感度は、入射面と平行な偏光を大きい入射角で金属に入射させると著しく向上することが知られている。この方法は偏光赤外反射吸収スペクトル法 (RAS 法) と呼ばれ、本研究のような金属基板上的薄膜の IR スペクトルを得るのに有用である。以下にその原理を説明する。

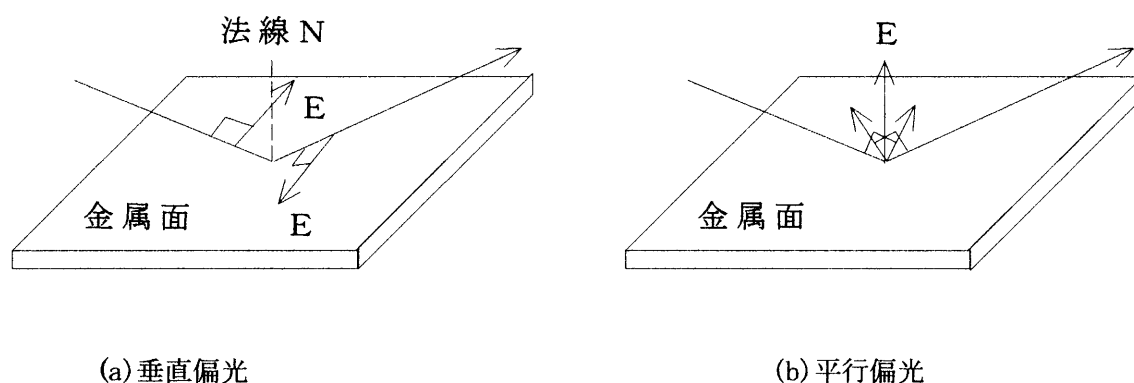


図 3-1 2 種類の偏光が金属面に入射したときの振る舞い

図 3-1 に示すように金属面に直線偏光が入射したときの、その光の振る舞いについて考える。図中で光が進む方向を示す矢印は、その光の電界成分を示す。金属面への入射光と金属面上の光の入射点に立てた法線 N とにより形成される面を入射面と呼び、その面内で振動する波を平行偏光(P 波)、面に垂直な方向に振動する波を垂直偏光(S 波)と呼ぶ。

金属面に入射した光は、金属中の自由電子の作用により 180° の位相飛びをもって反転するが、図 3-2 に示すように S 波の場合は、入射角に依存せず位相シフト δ_s は常に約 -180° であるので、入・反射光の電界ベクトルで形成される定常波の振幅により互いに相殺しあうため、ほぼ零になり定常波が存在しない。また、P 波の位相シフト δ_p は、入・反射光の電気ベクトルが金属面上で互いに強め合い、金属表面に垂直な定常振動電界をつくり、図 3-2 で示すような入射角依存性を持つ³⁾。

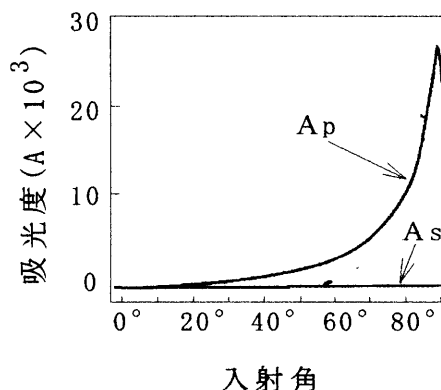
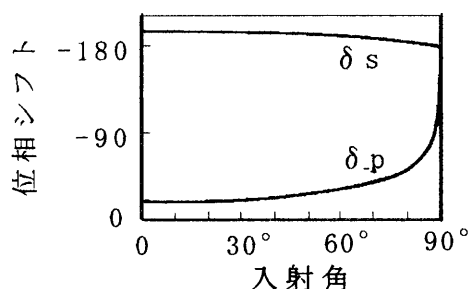


図 3-2 位相シフトの入射角依存性

図 3-3 S 波、P 波による吸収の入射角依存性

図 3-3 は、金属に厚さ 10\AA のアセトン塗布したときの吸光度の入射角依存性を示している。P 波の吸光度 A_p は、入・反射光の電界ベクトルが金属面上で互いに強め合い、金属表面に垂直な定常振動電界をつくり、大きな吸収を示す。一方、S 波の吸光度 A_s は、入・反射光の電界ベクトルで形成される定常波の振幅により互いに相殺し合うため、吸収の入射角依存性はなく、膜厚に応じた通常の吸収だけを示す。P 波がつくる定常波の大きさは、金属面への光の入射角が大きくなるほど大きくなり約 88° の入射角で最大値を取る⁴⁾。しかし、薄膜のスペクトルを測定する場合には、金属上に薄膜が存在しているため、最大感度となる角度は約 88° よりも数度小さくなる。本研究では、入射角を 85° として測定を行った。図 3-1(b) の場合は位相差が 90° となるときであり、このとき金属基板上の電界 E は強くなり、基板に垂直に形成される。以上の理由から、電界ベクトルは、基板に垂直な方向の電気双極子モーメントの変化（遷移双極子モーメント）とだけ相互作用が起きることになる。よって RAS 法では、基板表面に垂直な成分を持つ双極子モーメントを生じる分子振動のみが検出される。

次に、測定方法について述べる。測定には図 3-4 に示すような偏光子と反射測定装置を用いる。偏光子は透過型でその透過光は直線偏光である。この偏光子を反射測定装置に取り付け、測定する試料を図に示すように取り付ける。そして、偏光子を試料に平行偏光が入射するようにセットして測定を行った。図 3-5 に RAS 法で測定する試料の配置を示す。なお本研究で用いた測定器は図 3-6 に示す FT-IR7000 赤外分光光度計、及び PR-500 偏光赤外反射測定装置（日本分光工業株式会社製）である。参照用スペクトルには、ガラス基板に真空蒸着法で Au を付けたものの赤外吸収スペクトルを使用する。

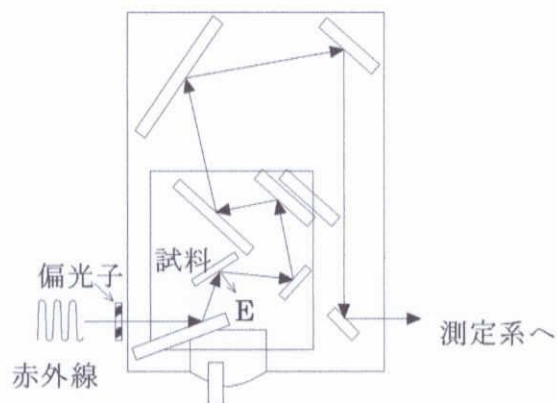


図 3-4 RAS 測定用装置光学系

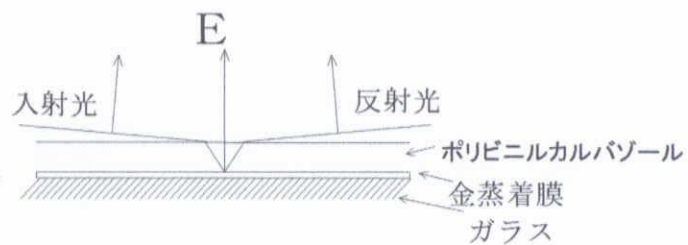


図 3-5 RAS 法での試料配置



図 3-6 FT-IR7000 赤外分光光度計

3-3 分子配向評価法

本節では、前節の手順で得られたポリビニルカルバゾールの赤外吸収スペクトルを用いて、分子配向を評価する方法について説明する。

高分子などの有機分子は、多くの場合において、図 3-7 に示すように互いに垂直な方向の遷移モーメント μ があり、この μ により特定波長の赤外線が吸収されてその大きさから基板に対して垂直な電界ベクトル E と μ のなす角 θ を求めることができれば、分子鎖及び環構造の基板に対する角が得られる。

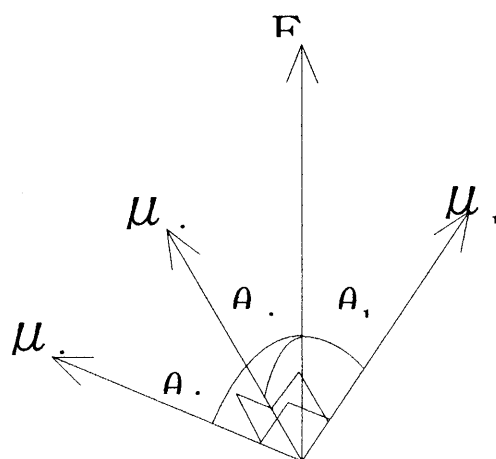


図 3-7 互いに垂直な 3 つの遷移モーメント

IR 吸収ピークの大きさ A は遷移モーメント μ と電界ベクトル E の内積の二乗に比例するので、吸収の大きさ A は、

$$A = \alpha \langle |\mu \cdot E|^2 \rangle \quad (1)$$

となる。ここで α は比例定数、 $\langle \rangle$ は統計的平均を示す。互いに垂直な方向の μ を生じる 3 つの吸収の大きさ A_i 、 A_j 、 A_k の比は、

$$A_i : A_j : A_k = \mu_i^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_i \rangle : \mu_j^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_j \rangle : \mu_k^2 E^2 \langle \cos^2 \theta_k \rangle \quad (2)$$

と表すことができる。 μ_i 、 μ_j 、 μ_k は互いに垂直であるので、方向余弦の関係より

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle + \langle \cos^2 \theta_j \rangle + \langle \cos^2 \theta_k \rangle = 1 \quad (3)$$

が成り立つ。分子配向がランダムである場合には、

$$\langle \cos^2 \theta_i \rangle = \langle \cos^2 \theta_j \rangle = \langle \cos^2 \theta_k \rangle = 1/3 \quad (4)$$

となり、KBr法においては、分子配向はランダムになるので、吸収ピークの大きさの比は

$$A_i^{KBr} : A_j^{KBr} : A_k^{KBr} = \mu_i^2 : \mu_j^2 : \mu_k^2 \quad (5)$$

となる。従って、RAS法での吸収ピークの大きさの比は(2)式と(5)式より

$$\begin{aligned} A_i^{RAS} : A_j^{RAS} : A_k^{RAS} \\ = A_i^{KBr} \langle \cos^2 \theta_i \rangle : A_j^{KBr} \langle \cos^2 \theta_j \rangle : A_k^{KBr} \langle \cos^2 \theta_k \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

で表され、(3)式と(6)式より $\langle \cos^2 \theta_i \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \theta_j \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \theta_k \rangle$ は次式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta_i \rangle &= \frac{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \\ \langle \cos^2 \theta_j \rangle &= \frac{A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \\ \langle \cos^2 \theta_k \rangle &= \frac{A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}}{A_i^{RAS} A_j^{KBr} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{RAS} A_k^{KBr} + A_i^{KBr} A_j^{KBr} A_k^{RAS}} \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式に吸収ピークの大きさを代入することにより、基板に垂直な方向からの配向の度合いの評価を行うことができる⁵⁾。

本研究で作成するポリビニルカルバゾールはビニル構造とカルバゾール環をもっており、各構造の遷移モーメントによって赤外吸収スペクトルが得られるので、これを(7)により計算することで各構造の電界ベクトルに対する傾きが統計的平均 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ として求められる。

ポリビニルカルバゾールの分子振動に対する赤外吸収スペクトルのピークと遷移双極子モーメントの方向を、ポリビニルカルバゾールの IR スペクトルに関する研究結果⁶⁾を用いて、以下のように定めることにより、ポリビニルカルバゾールの分子配向について説明した。

図 3-8 に示すようにビニル構造については、主鎖軸に対して垂直な平面内で互いに垂直な方向の遷移モーメントを CH_2 の逆対称伸縮の 2920 cm^{-1} と CH_2 の対称伸縮の 2850 cm^{-1} とし、主鎖方向の遷移モーメントを CH_2 の縦揺れ変角振動の 1330 cm^{-1} とした。

図 3-9 に示すようにカルバゾール環については、カルバゾール環と同一平面で縦方向の遷移モーメントを示す CN 伸縮の 1220 cm^{-1} 、カルバゾール環と同一平面で横方向を示す CH 面内変角振動の 1490 cm^{-1} 、カルバゾール環面に垂直な方向を示す CH 面外変角振動の 720 cm^{-1} とした。なお、図中の数字は波数(cm^{-1})を示している。

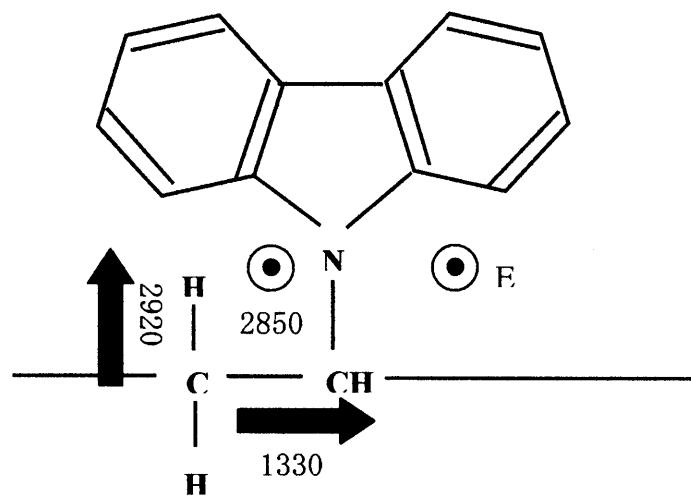


図 3-8 ビニル構造の遷移モーメント

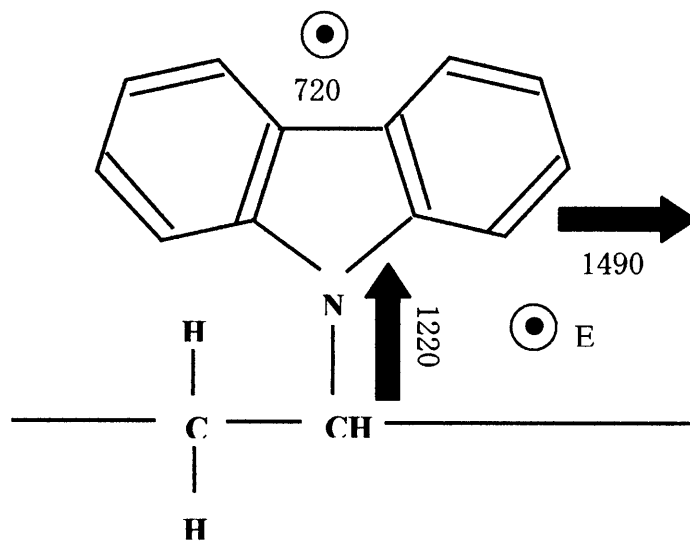


図 3-9 カルバゾール環の遷移モーメント

<参考文献>

- 1) 奥谷：平成9年度三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修士論文、
p. 32
- 2) 田偶：FT-IRの基礎と実際－第2版－（東京化学同人）、p. 40(1994)
- 3) R. G. Greenler：J. Chem. Phys., 44(1)、p. 311(1966)
- 4) 田偶：FT-IRの基礎と実際－第2版－（東京化学同人）、p. 105（1994）
- 5) K. Iida, Y. Imamura, C. Liao, S. Nakamura, and G. Sawa：Polymer J., 28(4), p. 352(1996)
- 6) P. Bertoncello, A. Notargiacomo, C. Nicolini：Polymer J., 45, p. 1661(2004)

第4章 ポリビニルカルバゾール薄膜の特性

4-1 ポリビニルカルバゾールのIRスペクトル

第2章で述べた方法でポリビニルカルバゾール薄膜を作成した。溶液はクロロホルム1wt%、0.5wt%、0.1wt%溶液の三種類で実験を行った。そして、作成した薄膜のIRスペクトルをRAS法を用いて測定した。1wt%、0.5wt%、0.1wt%溶液で作成した薄膜のIRスペクトルをそれぞれ、図4-1、図4-2、図4-3に示す。

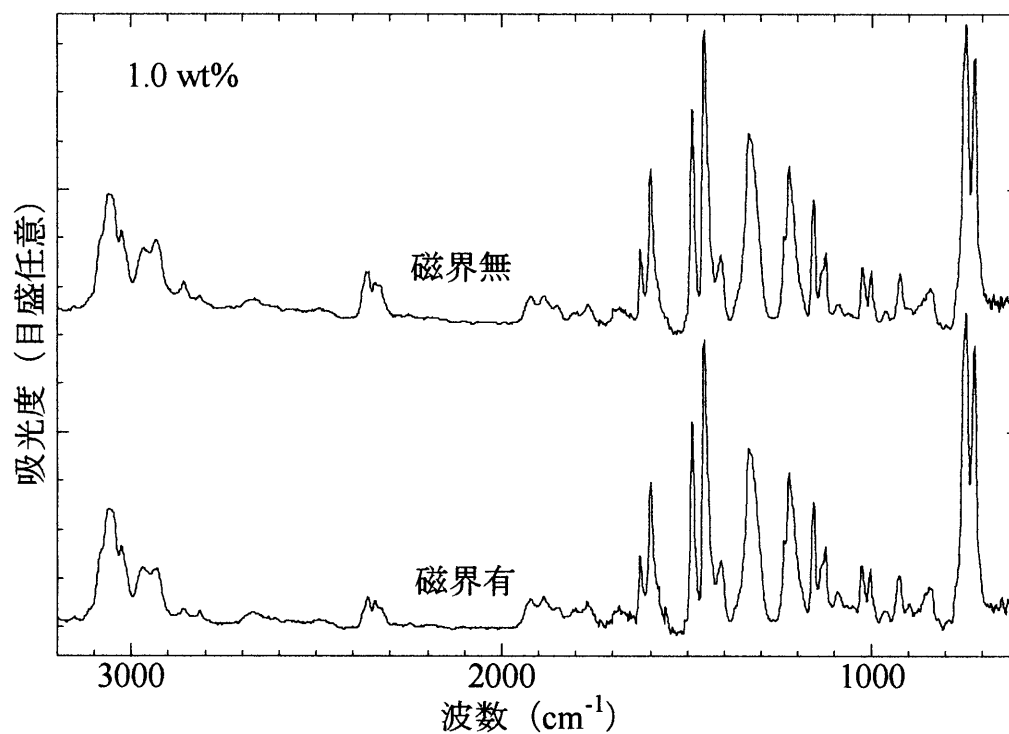


図4-1 1.0wt%のIR スペクトル

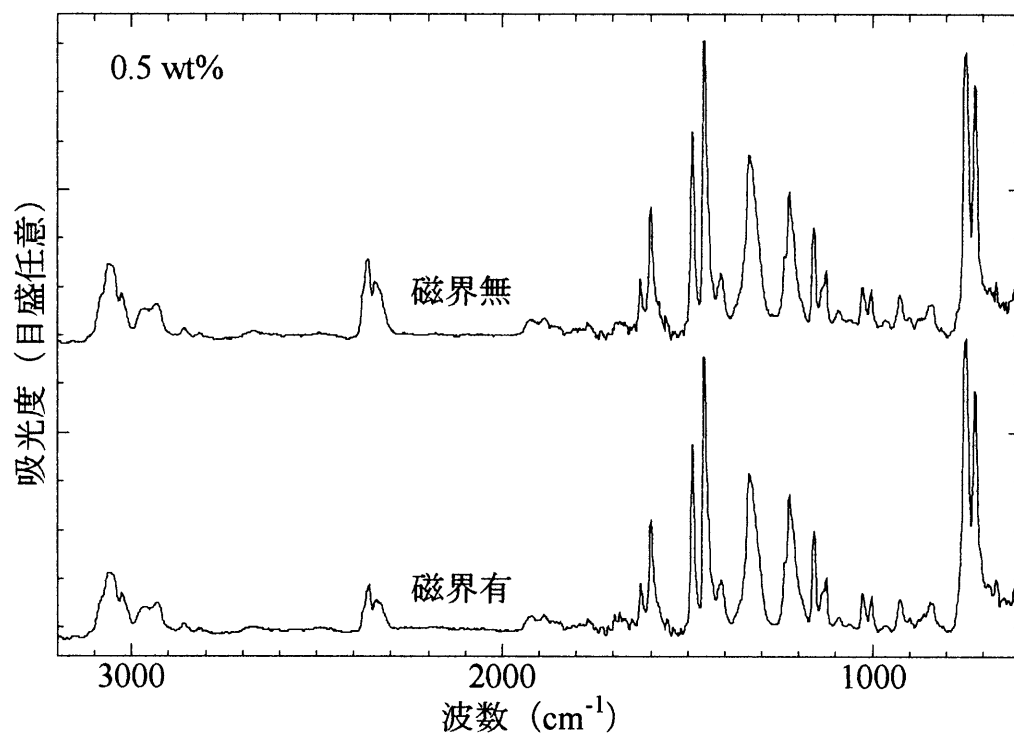


図 4-2 0.5wt%の IR スペクトル

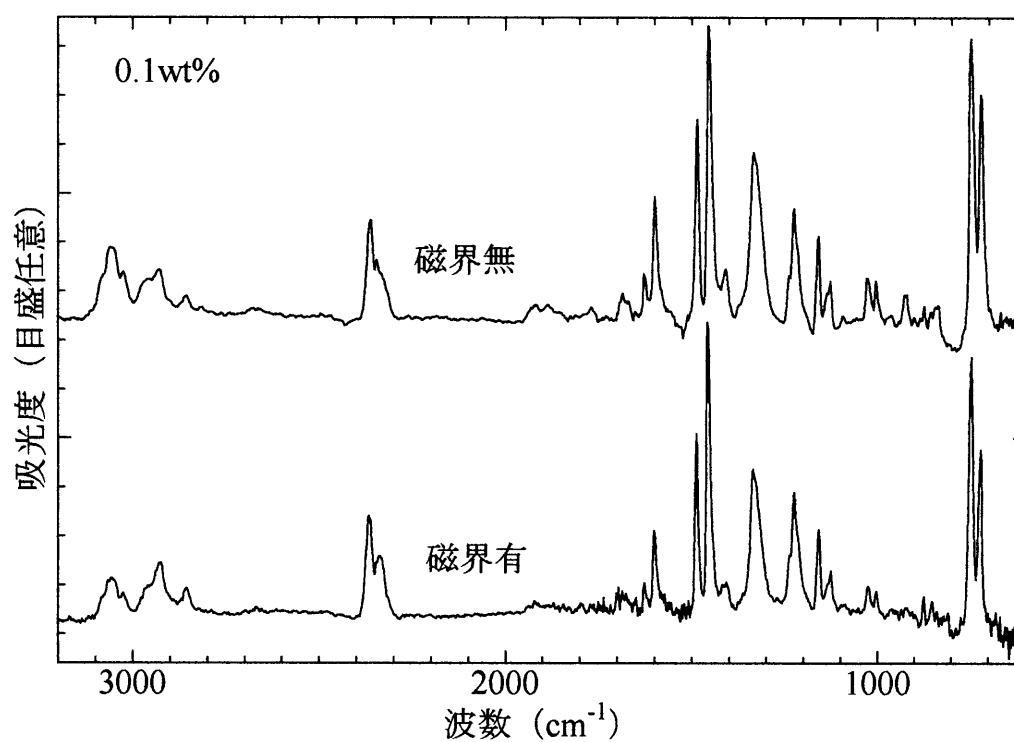


図 4-3 0.1wt%の IR スペクトル

図 4-1 に示す 1wt%で作成した薄膜は磁界をかけた薄膜とかけてない薄膜の IR スペクトルに差異はみられなかった。図 4-2 に示す 0.5wt%の場合も同じ場所に吸収がみられるが、相対的な吸収の大きさに若干差異がみられた。しかし、その差は非常に小さい差である。図 4-3 に示す 0.1 wt%では、0.5wt%の場合よりも、相対的な吸収の大きさに顕著な差がみられた。この IR スペクトルの相対的な吸収の大きさの違いは、図 4-8 で示すように磁場によって分子配向が変化したことを示唆している。また、溶液の質量パーセント濃度が大きいほど磁場をかけた薄膜とかけてない薄膜の IR スペクトルに変化がないのは、粘度の影響によって磁場による分子の配向が妨げられたことが原因ではないかと考えられる。なお、2300~2400cm⁻¹のピークは二酸化炭素のノイズである。

4-2 ポリビニルカルバゾール薄膜の分子配向

本研究では、磁界によって配向が最も大きく変化した 0.1wt%で作成したポリビニルカルバゾール薄膜の分子配向について検討した。なお、実験結果のばらつきを考慮して、分子配向を複数の試料を用いて評価した。

KBr 法で測定した IR スペクトルを図 4-4 に示す。図 4-5、図 4-6 はそれぞれ、RAS 法を用いて測定した 0.1wt%で磁界をかけていない薄膜の IR スペクトルと 0.1wt%で磁界をかけた薄膜の IR スペクトルである。これらのスペクトルから、分子鎖を構成するビニルの構造とカルバゾール環の分子配向を第 3 章で述べた分子配向の評価方法を用いて定量的に評価した。図 4-7、図 4-8 にビニルの構造とカルバゾール環の分子配向を示す。

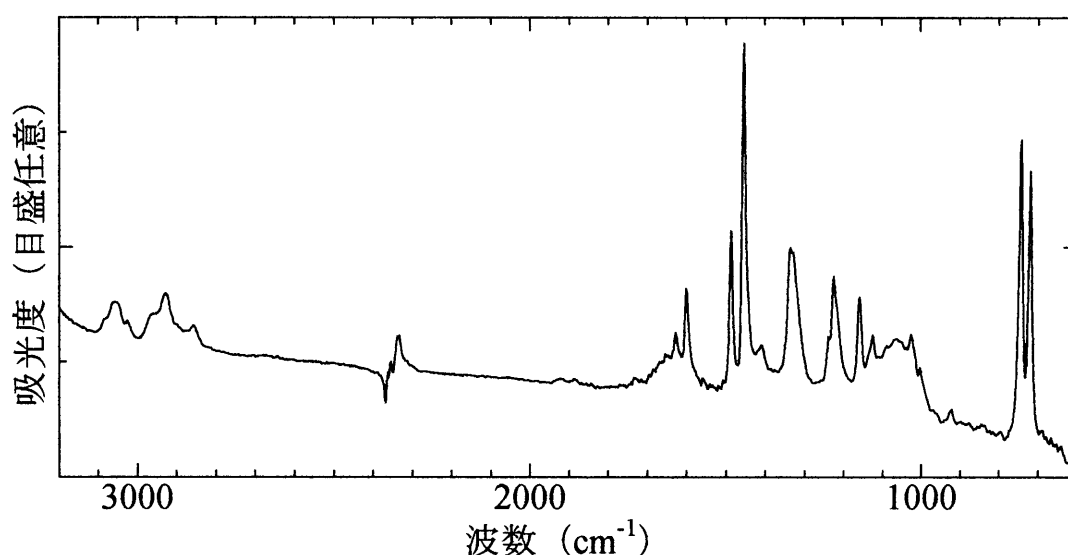


図 4-4 KBr 法で測定したの IR スペクトル

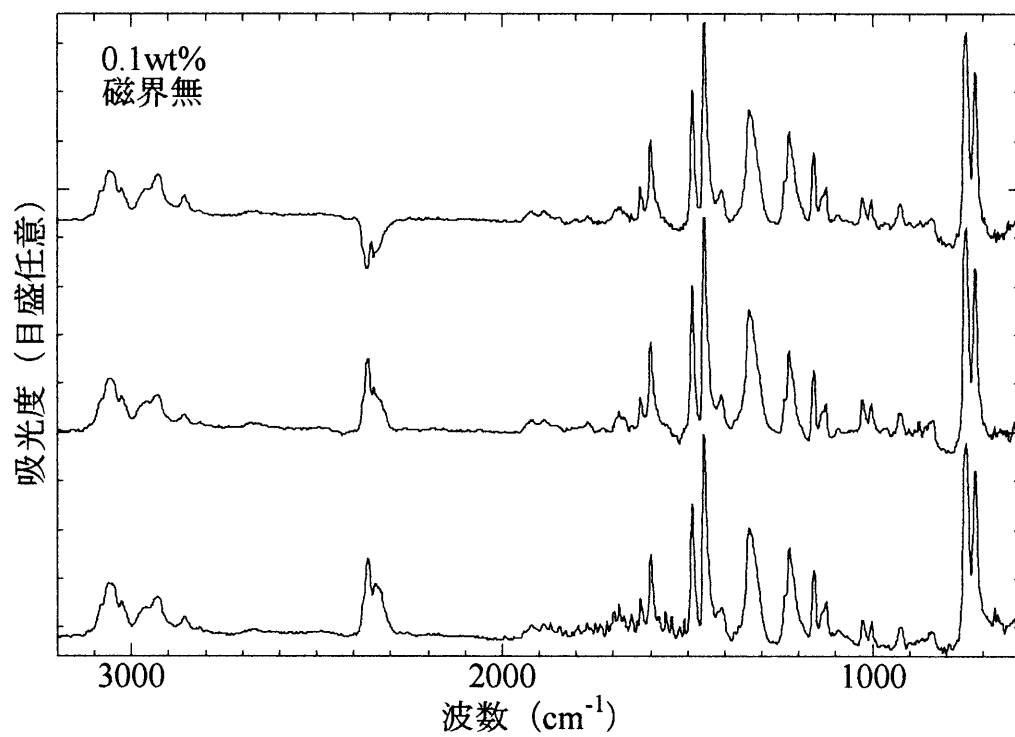


図 4-5 0.1wt%磁界無しの IR スペクトル

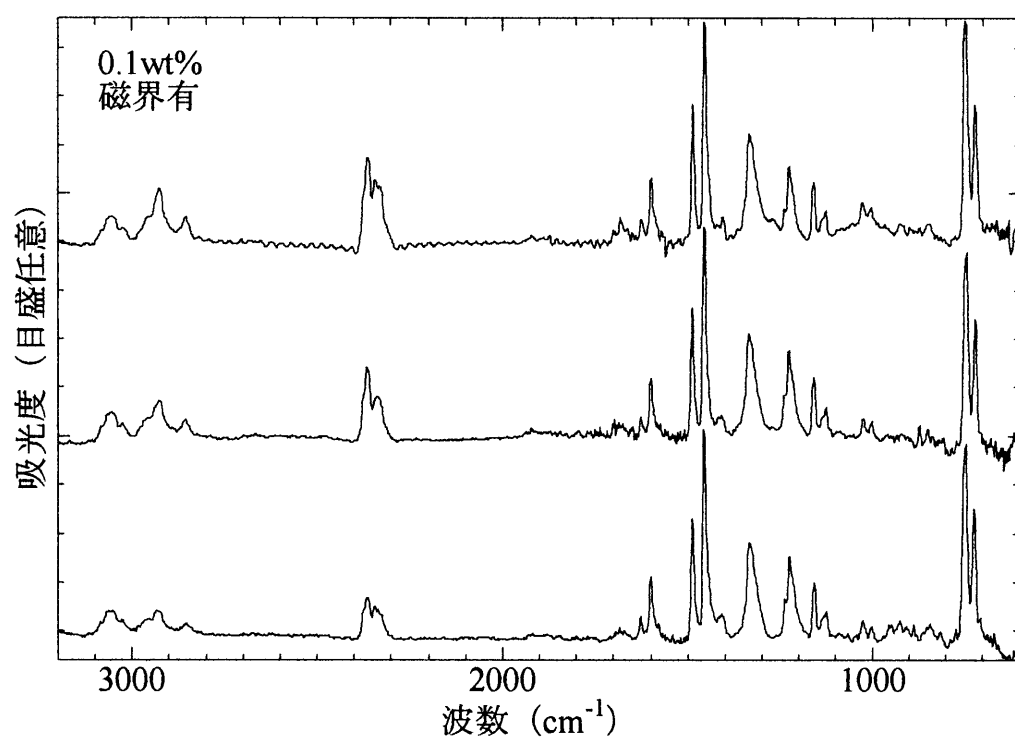


図 4-6 0.1wt%磁界有りの IR スペクトル

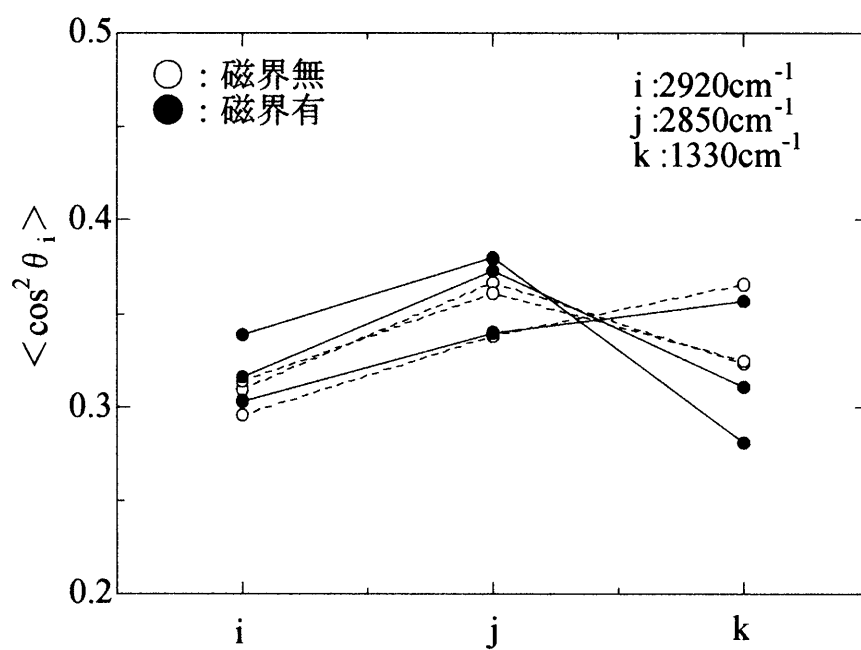


図 4-7 ビニル構造の分子配向

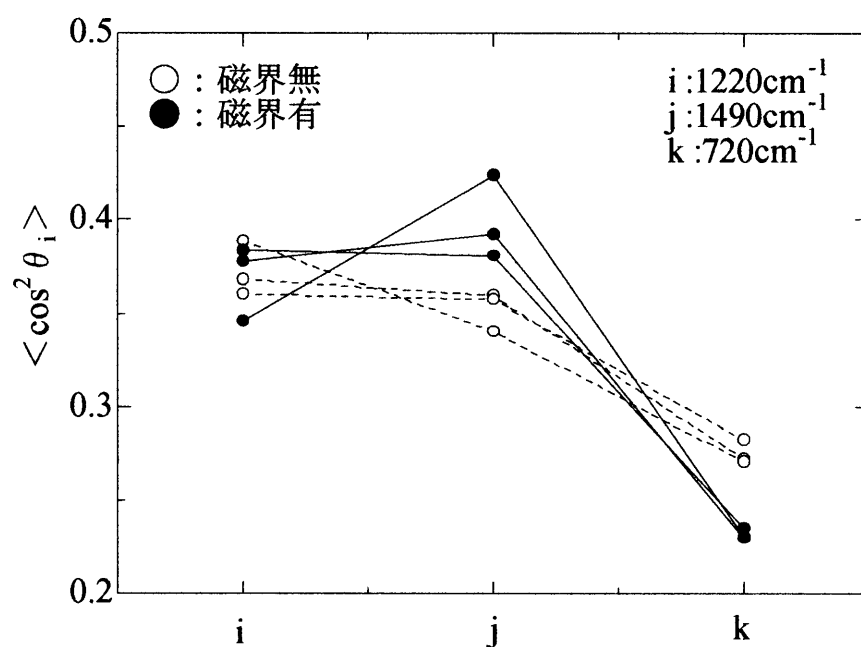


図 4-8 カルバゾール環の分子配向

図 4-7 より、ビニルの構造の分子配向については、磁界をかけた薄膜とかけてない薄膜の 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 1330 cm^{-1} のそれぞれの $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値に差は見られなかった。この結果より、ビニルの構造は磁界による影響を受けていないと考えられる。

図 4-8 より、カルバゾール環の分子配向については、分子鎖方向に対してカルバゾール環面内で垂直な方向の遷移モーメントを示す 1220 cm^{-1} の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値は両者とも差がなく、磁界によって配向していないと考えられる。カルバゾール環の分子鎖方向を示す 1490 cm^{-1} の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値は磁界をかけると大きくなり、分子鎖方向に対してカルバゾール環面に垂直な方向の 720 cm^{-1} の $\langle \cos^2 \theta \rangle$ の値は磁界をかけると小さくなった。つまり、磁界をかけるとカルバゾール環の平面構造は基板に対して垂直な方向にわずかに配向していると思われる。

4-3 まとめ

○質量パーセント濃度が低いほど、磁界によって配向すると考えられる。

○0.1wt%で磁界をかけたカルバゾール薄膜は、カルバゾール環が基板に対して垂直な方向にわずかに配向すると考えられる。

第5章 ポリビニルカルバゾールの電気特性

5-1 電気伝導特性の測定方法

電流測定用試料は図 2-1 に示したように、ガラス基板上に 1 mm 幅で下部電極として真空蒸着法で Au を付け、上部電極としても同様に Au を蒸着したポリビニルカルバゾール薄膜を挟んだサンドイッチ構造とした。電極面積は 1mm^2 である。図 5-1 に測定回路図を示す。電流計は電圧源を内部に持つエレクトロメーター (KEITHLEY 社製 6517 ELECTROMETER/HIGH RESISTANCE SYSTEM) を用いる。プログラムで制御した自動測定システムを用いて測定を行う。真空槽内の真空度は約 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 程度とし、試料温度は室温で測定する。電圧印加は下部電極を陽極、上部電極を陰極とし、電流の電圧依存性は低電圧側から充放電を 10 分ずつ繰り返しながら順次測定を行う。

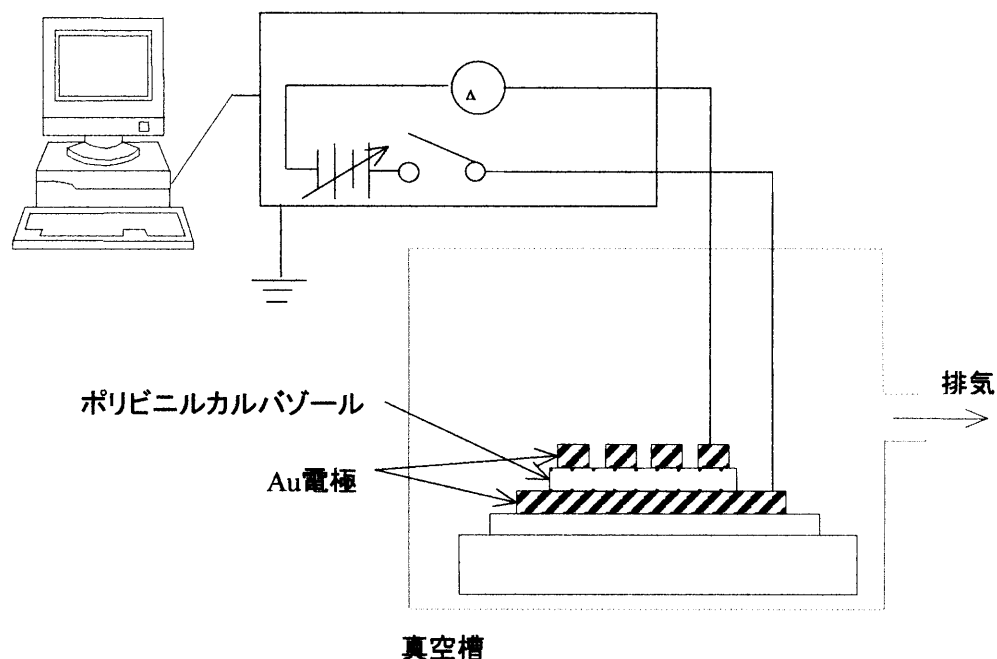


図 5-1 電流測定装置模式図

5-2 ポリビニルカルバゾールの電気伝導特性

本節では、0.1wt%で作成したポリビニルカルバゾール薄膜の室温での電気伝導特性について示す。図 5-2(a)に磁界無し、図 5-2(b)に磁界有りの電流密度－時間特性を示す。また、図には電流密度－電圧特性を示す。

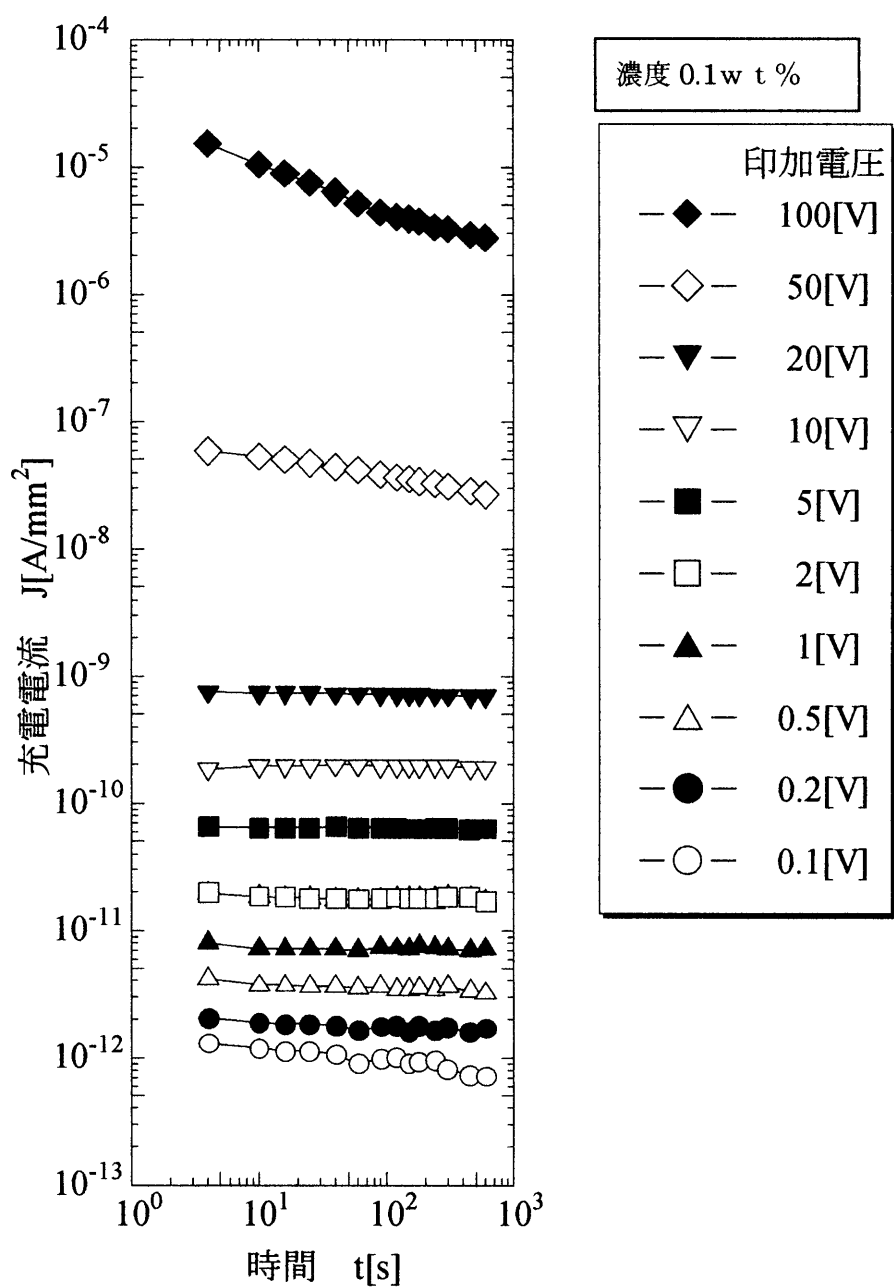


図 5-2(a) 磁界無のポリビニルカルバゾールの充電電流－時間特性

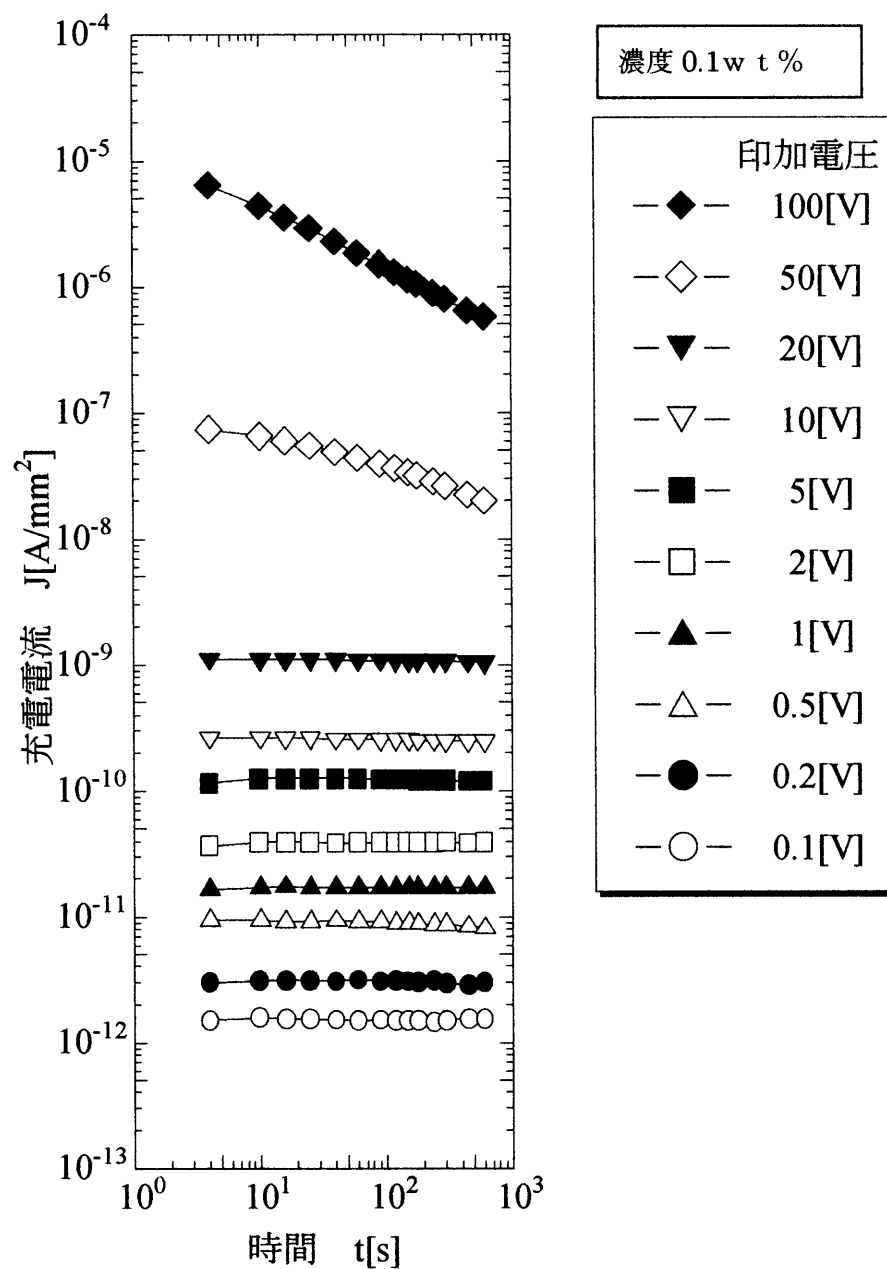


図 5-2(b) 磁界有のポリビニルカルバゾールの充電電流－時間特性

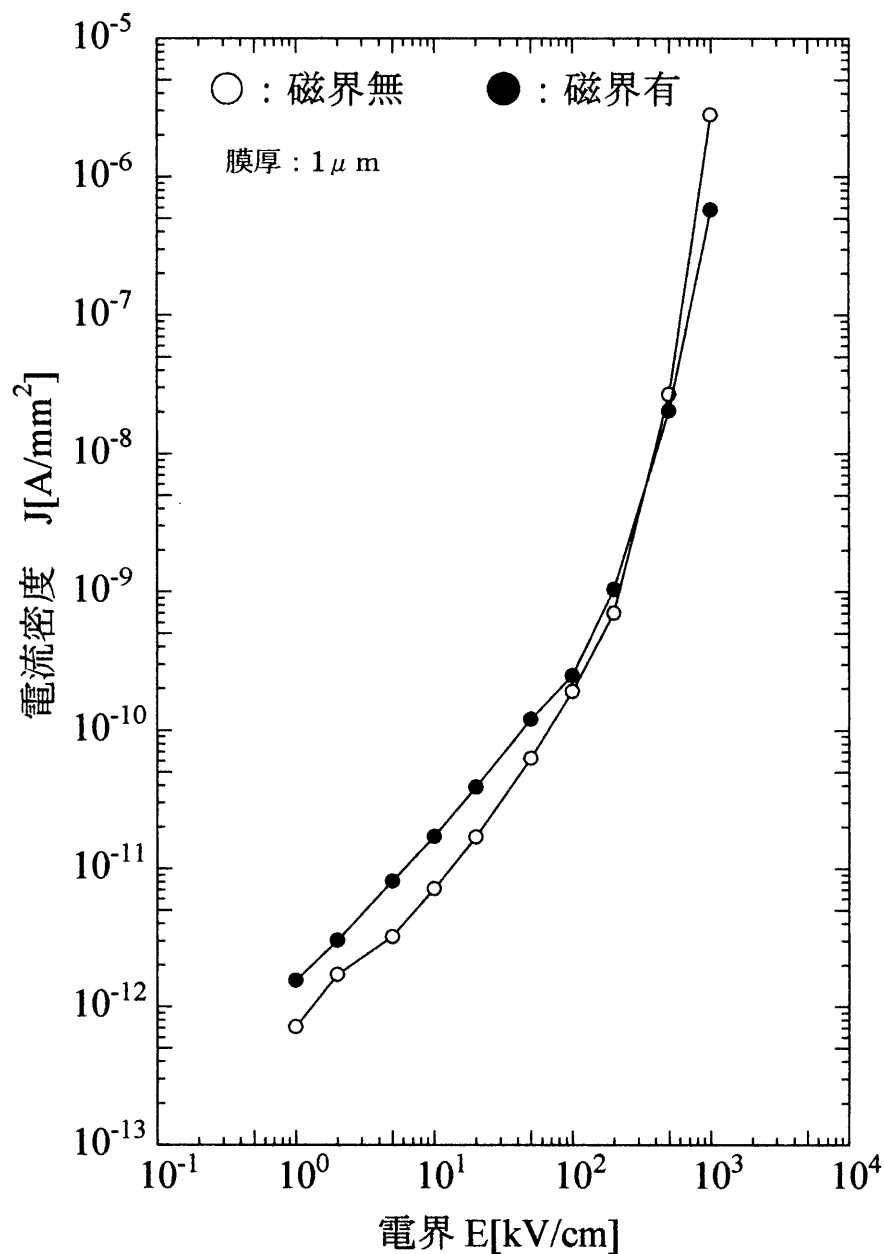


図 5-3 ポリビニルカルバゾールの電流密度電界特性

図 5-2(a)において 0.1V から 20V までの印加電圧の領域で電流はほとんど時間変化を示さなかったが、50V と 100V の高い電圧では時間とともに減少した。図 5-2(b)においても図 5-2(a)と同じような電流の変化がみられた。

図 5-3 の電流密度－電圧特性の磁界有りと磁界無しの結果は酷似しており、磁界による影響は見られなかった。この結果から、1.0T の磁場によって起こる分子の配向はわずかで、電気伝導特性に影響を及ぼすほど大きいものではないと考えられる。

第6章 総括

高分子の配向制御は高性能・高機能化を追求する上で不可欠な技術であり、分子鎖の配向は延伸や流動など機械的方法で行われてきた。電界、磁界、光などの外部刺激を用いる方法も試みられている。それらの中で超電導磁石を用いた磁界によって芳香族高分子の分子鎖の配向によって高強度の繊維が得られるなど一定の成果が得られている。磁界による高分子の配向制御は有機高分子の持つ反磁性、その中でも比較的大きな反磁性を示す芳香環を多く含む芳香族高分子についておこなわれている。芳香環を多く構造中に含む高分子材料は電子材料としても有用なものも多くあるが、それらの磁界を用いた配向の報告はなく、また、簡便に利用できる永久磁石を用いて1 Tの磁束密度を得られるようになったので、本研究ではネオジウム磁石を用いてポリビニルカルバゾール(PVK)の分子配向の制御について検討を行った。

PVKはベンゼン環2個を含む比較的大型の環状構造であるカルバゾール環を持つ高分子で、カルバゾール環の持つ反磁性を利用できれば、環構造の配向方向の制御が期待できる。試料としてのPVK薄膜はAuを蒸着したガラス基板上にクロロホルム1wt%溶液、0.5 wt%溶液、0.1wt%溶液を塗布することにより作成した。また、直径30mm ϕ のネオジウム磁石を4mmの間隔で配置した中にガラス基板を置くことにより成膜過程を磁界中で行った。磁界の方向は基板に対して垂直な方向で、その磁束密度は1.0Tであった。分子配向は偏光赤外反射吸収スペクトル(RAS)によって評価した。その結果、質量パーセント濃度ごとの両方のスペクトルを比較すると、両者とも同じ位置に吸収がみられるが、濃度が低くなるほど、その相対的な大きさが異なる吸収があり、磁場による配向の影響が見られた。これらのスペクトルから、分子鎖を構成するビニルの構造とカルバゾール環の分子配向を定量的に評価した。その結果、ビニルの構造は磁場による影響は見られず、カルバゾール環は基板に対して垂直な方向にわずかに配向していると考えられる。次に、分子配向による電気特性への影響を検討したが、電気伝導特性に対する磁界による影響は見られなかった。この結果から、1.0Tの磁場によって起こる分子の配向はわずかであり、電気伝導特性に影響を及ぼすほど大きいものではないと考えられる。

本研究の結果は以下に示す大会にて発表を行った。

・平成 19 年電気学会全国大会 2-103

発表者：山川陽平、神輝行、飯田和生、齋藤寧、澤五郎

発表題目：「磁界によるポリビニルカルバゾールの分子配向」

謝辞

本研究の遂行にあたり、暖かく適切な御指導をいただいた三重大学教授工学博士 飯田和生先生に心より感謝いたします。

常日頃より数々の有益な御教示をいただいた、三重大学助教授 工学博士 齋藤寧先生に深く感謝いたします。

また、三重大学教授工学博士 中村修平先生、三重大学教授工学博士 遠藤民生先生には有益なご指導を承り大変お世話になりました。

実験器具のことなど幅広く日頃の研究において惜しみないご協力を頂いた技術専門職員 堀田克則氏に深く深く感謝します。

実験の遂行において手助けしていただいた平成 18 年度 三重大学 工学部 電気電子工学科卒業生 神輝行氏に深く感謝し、今後のご活躍を期待しております。

そしてこの研究室で共にすごした 三重大学大学院 工学研究科 電気電子工学専攻 中村達樹氏、山中悠司氏、武川裕亮氏、岸本雄氏に感謝し、今後のご活躍を期待しております。