

# 有機・無機ハイブリッド材料との複合化によるデバイス用機能性フィルムの開発

栗田貴明

Development of the film for the devices by composition with the organic-inorganic hybrid material

Takaaki KURITA

有機強誘電体の実用化を目指すため、最も有力な材料であるポリフッ化ビニリデン(PVDF:Poly vinylidene fluoride)に、有機・無機ハイブリッド材料を複合化し、デバイス用PVDFフィルムの作製を試みた。ハイブリッド材料には3次元かご状シルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ; POSS)を使用した。側鎖(R)の異なるPOSSを3種類用意し、官能基によるフィルムの特性変化を評価したところ、イソブチル基をもつPOSSでは添加量10.0%においてブランク膜と比べて80%ほど摩擦力が軽減し耐摩耗性が向上した。しかしアルキル基を側鎖に持つPOSSではPVDFとの親和性がないため、成膜時に欠陥や凝集による膜質の低下が顕著にみられ、デバイス用フィルムに必要な要素となる平滑性の担保という点で問題が発生した。そこで、側鎖にトリフルオロプロピル基を持つPOSSを使用しPVDFとの親和性を持たせたところ、均一な膜が作製できた。ブランクと添加した膜で摩擦力に80%以上の差が見られ、耐摩耗性の向上が確認された。

## 1. はじめに

強誘電体とは、圧電性と焦電性を合わせ持つ材料として知られており、その特性から圧電素子や焦電型センサなどのデバイスに応用されている。無機材料の強誘電体はチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)やチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)などが代表的であるが、鉛を含有している物質も多くあり環境負荷が大きいことが問題となっている。これに対し、有機材料の強誘電体は鉛フリー材料であり、フレキシブル、低コスト、大面積での生産が可能、透明といった様々なメリットを有するため注目されている。その中でも最も有望なPVDF(Poly vinylidene fluoride)は、有機強誘電体中で最大級の残留分極量を有するため盛んに研究が行われている。しかし、有機強誘電体を用いたデバイスは、性能が無機材料を使ったものに比べて低い、耐久性が低い、熱に弱いなどのデメリットが多く広範囲での実用化の障壁になっている。有機強誘電体を広い分野に応用するにはこれらのデメリットを解消していく必要がある。

そこで本研究では、デバイス性能、耐久性の向上を目指しPVDF に有機・無機ハイブリッド材料を複合化させることを試みた。用いたハイブリッド材料は、かご型シルセスキオキサン ( Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ; POSS)である。図1<sup>1)</sup>のように(RSiO<sub>1.5</sub>)<sub>8</sub>で表されるかご状の構造を持ち、大きさが1~3 nmのナノ材料である。SiとOからなる無機骨格に有機置換基(R)が結合した無機有機ハイブリッド材料となっている。POSSはフィラーとしてプラスチックに添加することで、耐久性・耐熱性といった物性が向上することが知られている。本研究では3種類のPOSSを用意した。

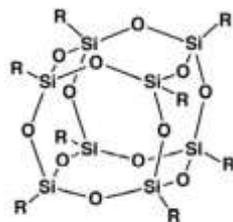


図1.POSSの構造

- ①. Octaisobutyl POSS (R= *i*-butyl)
- ②. Isooctyl POSS (R= *i*-octyl)
- ③. Trifluoropropyl POSS (R= CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

Octaisobutyl POSS、Trifluoropropyl POSS は粉末状態である。Isooctyl POSS は液体のPOSSである。これらのPOSSを使用し、今年度の研究ではPVDFフィルムの作製方法の検討、耐久性向上を目指した。

## 2. 実験

### 2. 1 PVDF フィルムの作製

PVDF ペレット 10g に対して、溶媒としてDMF(*N,N*-dimethylformamide)を90g 加え恒温槽(50℃)中で6時間かけてPVDFを溶解し、10wt%溶液を調製した。その後、PVDFに対して各種POSSを0.1、1、5、10wt%添加し、スターラーで5分間攪拌した。この混合溶液を90mmΦのシャーレに2.5g 流し込み、均一に広げた後、真空下で3時間乾燥させた。乾燥時の温度を40℃とし、膜を作製した。

### 2. 2 PVDF フィルムの評価

作製したPVDFフィルムを20mm×30mmに切り取った後、表面摩擦試験機(新東科学製トライボギア TYPE38型)の走査台に両面テープで固定した。摩耗させる治具には10Φの金属ボールを用いて垂直荷重を100g、走査速度10mm/sec、走査距離を20mmとして、約900往復(3600s)させて、摩擦抵抗力を測定した。

表面形状の観察として電子線マイクロアナライザー (JXA-8600S型、日本電子(株)製)を用いてPVDFフィルムの表面を測定した。POSSを添加したことによる、PVDFの結晶構造への影響を観察するため、赤外分光光度計(日本分光製 FT/IR-6200)を用いて透過法により測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 PVDF フィルムの表面観察

図2にPVDF ブランク膜のSEM画像(倍率50倍)を示す。表面に目立った凝集物や欠陥は見られず、平滑な膜を作製できていると判断できる。

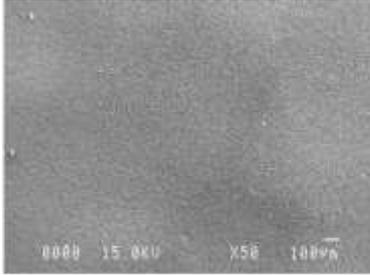


図2. PVDFのみの膜(裏面)のSEM画像

図3に1. Octaisobutyl POSS (R= *t*-butyl)を10wt%添加したPVDF フィルムのSEM画像を示す。1wt%添加した膜から図3でみられるような凝集物があらわれはじめ10wt%添加した膜では膜一面を覆うように存在していることが明らかとなった。

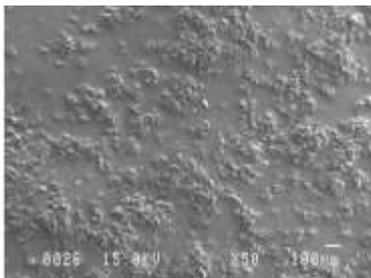


図3. Octaisobutyl POSS を10wt%添加したPVDF膜(裏面)のSEM画像

図4に2. Isooctyl POSS (R= *i*-octyl)を添加したPVDF フィルムのSEM画像を示す。1wt%添加した膜から図4に見られるような穴が出現し、添加量が増えるほど数が増加していくのが観察された。これはIsooctyl POSSが液体状態のまま凝集し膜に均一に分散できなかったためだと考えられる。

図5に3. Trifluoropropyl POSS:R= (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を添加したPVDF フィルムのSEM画像を示す。添加量0.1、1、5wt%においては表面の平滑性を損なうような凝集は見られず平滑な膜が作製できていることが示された。しかし、10wt%添加した膜にはSEM像に見られるような白い斑点が見られ、POSSが凝集していると考えられる。

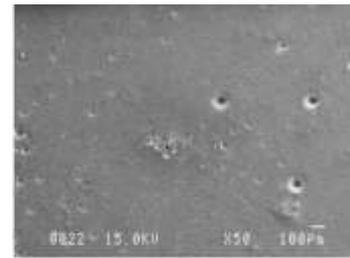


図4. Isooctyl POSS を10wt%添加したPVDF膜(裏面)のSEM画像

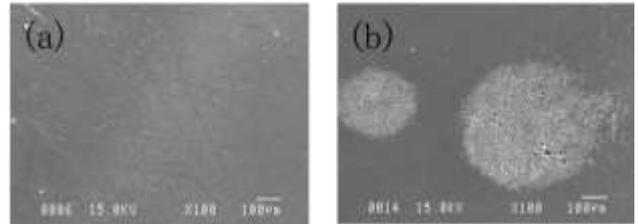


図5. Trifluoropropyl POSS を添加したPVDF膜(裏面)のSEM画像 (a)1wt%(b)10wt%

表面観察により、POSSの側鎖によって膜の質が変化することがわかった。表面観察の結果ではPVDFと親和性を有するTrifluoropropyl POSSが平滑性を担保したまま成膜可能なため有用だと判断される。

#### 3. 2 PVDF フィルムの耐摩耗性評価

図6にblank膜の耐摩耗性試験結果を示す。X軸は走査時間(s)、Y軸はフィルムと金属ボール間に働く摩擦力(N)である。図に示された通り、時間とともに摩擦力が増大している様子が観察される。これは、繰り返し金属ボールを走査したことによる膜の摩耗が原因である。blank膜では、測定時間(3600s)内に、膜が摩耗により破れてしまい測定不能となった。

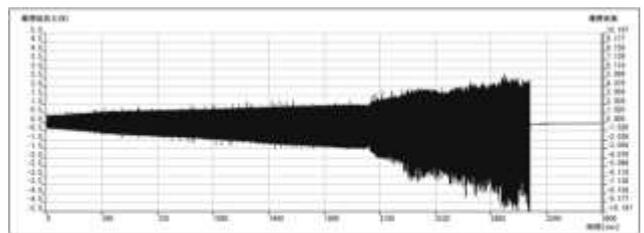


図6. blank PVDF膜の耐摩耗性試験結果

次に①～③のPOSSを添加したPVDF膜(添加量4種)の耐摩耗性試験結果を図7、8、9にそれぞれ示す。Octaisobutyl POSSを添加した膜ではSEM像でも示したように、表面にもPOSSがあらわれたため添加量が増えるほど膜は硬くなり、耐摩耗性は向上していく傾向が見られた。特に、10wt%添加した膜ではblankに比べて80%ほど摩擦力が低減しており、耐摩耗性が飛躍的に向上しているといえる。しかし、膜が平滑でないため、このままデバイス用フィルムとして使用していくのは難しいと考える。

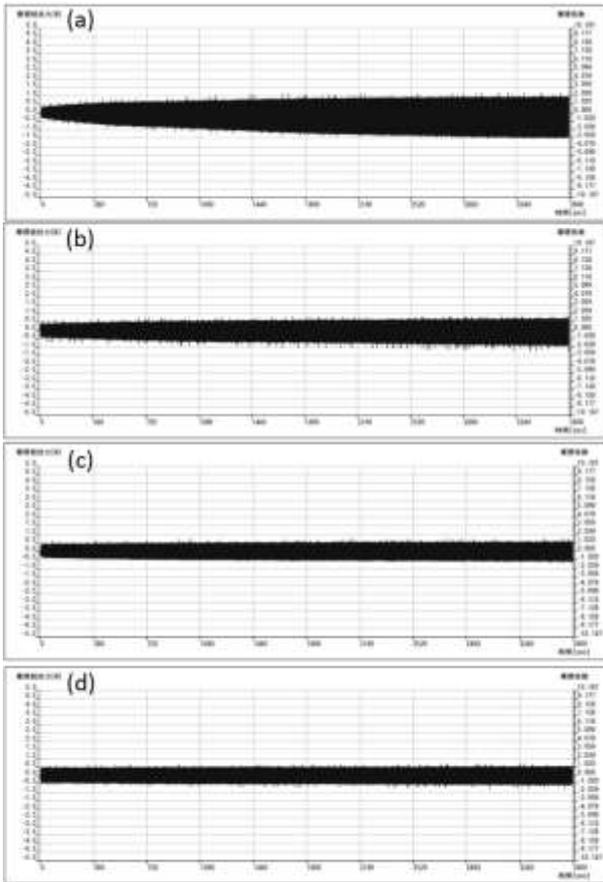


図7. Octa Isobutyl POSS を添加したPVDF膜(裏面)の摩擦試験結果  
(a) 0.1wt%(b)1wt%(c)5wt%(d)10wt%

Isooctyl POSSを添加した膜では、添加量0.1、1、5wt%において Octaisobutyl POSSを添加した膜ほどではないが摩擦力がブランク膜より低減した結果が得られた。しかし、添加率10wt%の膜ではブランク膜よりも耐摩耗性が低下する結果となった。これは、添加量の増加に伴い、図4でみられるような膜の欠陥部分が増え、その欠陥部分が破損を促進させたためだと考える。Trifluoropropyl POSSを添加した膜では、添加量0.1wt%の段階から大幅な耐摩耗性向上結果が得られた。添加率10wt%の膜はブランク膜の最大摩擦力の1/100の値を常にキープしており、膜表面の耐久性は向上していると判断できる。PVDFとの親和性を与えたことにより膜の平滑性が担保されたことに加え、Si-Oの無機骨格の効果で膜が硬化したためであると考えられる。

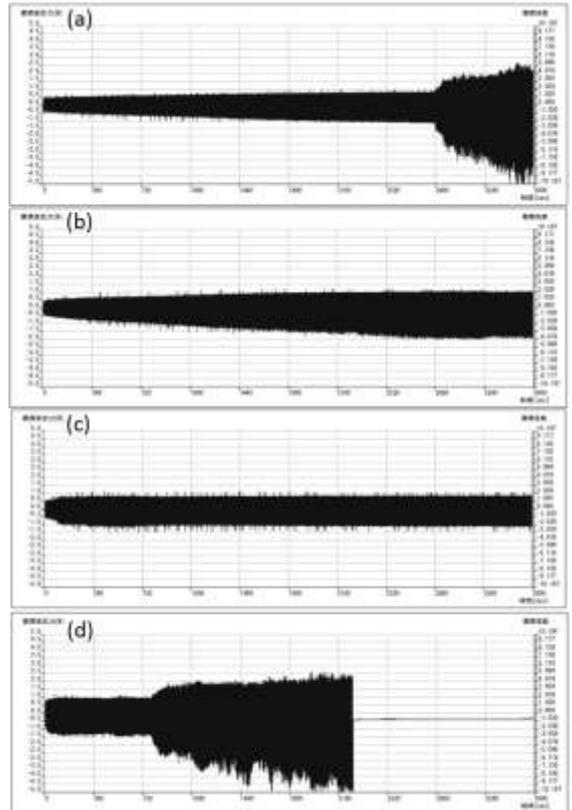


図8. Isooctyl POSS を添加したPVDF膜(裏面)の摩擦試験結果  
(a) 0.1wt%(b)1wt%(c)5wt%(d)10wt%

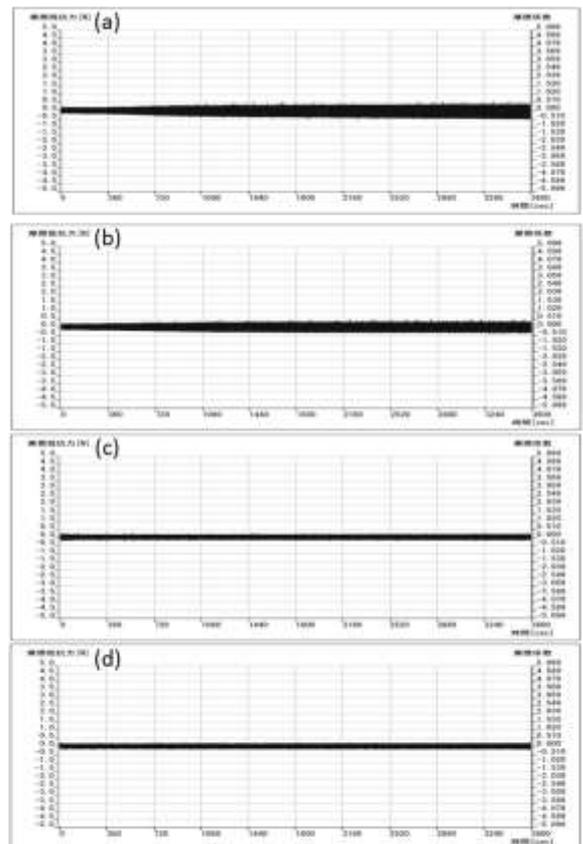


図9. Trifluoropropyl POSS を添加したPVDF膜(裏面)の摩擦試験結果  
(a) 0.1wt%(b)1wt%(c)5wt%(d)10wt%

### 3. 3 PVDF フィルムの結晶構造評価

作製した膜の結晶構造を確認するため FT-IR による測定を行った。作製した PVDF フィルムを 10mm×10mm の大きさに切り取った後、FT-IR を用いて透過法にて測定を行った。図 10 に Octaisobutyl POSS を添加した膜の FT-IR の測定結果を示す。800cm<sup>-1</sup> の Si-O の結合に起因するピークが添加率 5、10wt% の膜において、ブロードに出現している。SEM 像でも確認したが、10.0% 添加すると膜表面を POSS が完全に覆ったような状態になるためこのように Si-O のピークが出現したと考える。また、PVDF の結晶構造に関してはどの添加率の膜もブランク膜とピーク位置が変化していないことから構造変化が起きているとは考えにくい。図 11 に Isooctyl POSS を添加した膜の結果を示す。こちらの膜においても PVDF 由来のピーク位置に変化はなく POSS が直接 PVDF の結晶構造に影響を与えないことが示唆された。

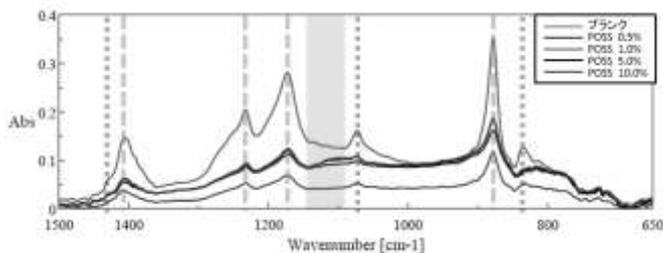


図10. Octa Isobutyl POSS を添加したPVDF膜(裏面) FT-IR測定結果

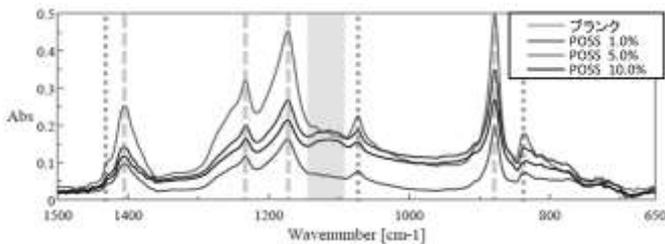


図11. Isooctyl POSS を添加したPVDF膜(裏面) FT-IR測定結果

### 4. まとめ

本研究では、PVDF に有機・無機ハイブリッド材料である POSS を添加し PVDF フィルムの耐摩耗性向上を目指した。側鎖の異なる 3 種類の POSS を用いて膜を成膜し、表面形状・耐摩耗性を評価した。アルキル基を持つ POSS を添加した場合、PVDF との親和性がないため膜の表面は POSS の凝集によって平滑にはならずデバイス用フィルムとして使用するには厳しいものとなった。しかし、耐摩耗性の面では Isooctyl を 10wt% 添加した膜以外において耐摩耗性が向上するといった結果が得られており、Si-O 結合を主鎖にもつ POSS を添加することの有用性はあることが示唆された。フッ素系の側鎖を持つ Trifluoropropyl POSS を添加した膜では、表面に欠陥ができることはなく、平滑な膜が成膜できていると判断できた。耐

摩耗性の面では、0.1wt% 添加するだけでブランク膜よりも摩擦力が 80% 以上低下し、耐摩耗性を飛躍的に向上させることに成功した。しかし、デバイス用フィルムに応用するには、膜厚の制御と透明度の確保が必須であり、この技術を確立する必要がある。今後の方針としては、成膜方法の検討、乾燥過程における雰囲気・温度を制御して透明で平滑なフィルム作製を目指す。

### 【参考文献】

- 1) Hybrid Plastics, Inc. HP より引用  
<http://www.hybridplastics.com/products/catalog.htm>