

パーフルオロアルキル誘導体トリアジンチオール^{*}の蒸着特性^{*}

鈴木 一孝^{**} , 川村 智^{***}

パーフルオロアルキル誘導体トリアジンチオール(FRTD)による真空蒸着薄膜作製について検討した。原料加熱温度による蒸着速度変化について検討したところ、FRTDは原料加熱温度の上昇に伴い蒸着速度が早くなるが、特定の温度からは蒸着速度が低下することがわかった。蒸着速度の低下は、FRTD原料が熱によって重合し、多量体の形成に起因することが、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析により明らかとなった。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，FTIR

Physical Vapor Deposition of the Perfluoroalkyl Triazine-thiol Derivatives

SUZUKI Kazunori and KAWAMURA Satoshi

The thin films of the perfluoroalkyl-triazine-thiol derivatives(FRTD) are formed on Fe substrates by conventional Vapor Deposition. This report is discussed about relationship between evaporation rate and the temperature of furnace, and the time of heating. The results have shown that evaporation rate of FRTD have decreased with increasing temperature of furnace and with increasing time of heating. As for decreasing evaporation rate, it was confirmed that the FRTD is polymerized by heat in the furnace.

key words: , Triazine Thiol, FTIR, Vapor Deposition

1 緒 言

本研究は、多くの工業材料表面に要望される特性薄膜 - 異物が付着し難く(防汚)、基材が腐食しない(防食)数十 nm(100 万分の 1mm)の薄膜作製技術 - 開発を目指すものである。薄膜作製原料は県内技術シーズとも言うべきトリアジンチオール化合物であり、成膜手法は真空蒸着法を採用した。真空蒸着法に代表されるドライプロセスによる薄膜は、膜成分の純度が高いこと、膜の架橋構造を強化し防食性を高めやすいこと、

量産に向いていること、多くの基材に成膜できることなど、多くの優れた特徴があり、工業界での広範な応用が期待できる。有機材料による防汚・防食膜の設計として膜の機能性、耐久性および異種材料である金属との接着技術が要望される。これらの技術確立を目指し平成 9 年度は一般的なトリアジンチオール(ジブチルアミノトリアジンチオール(DB)の成膜条件による成膜状態(分子配向と成膜形態等)について検討し、蒸着法による成膜に関する基礎的な知見を得た¹⁾。平成 10 年度は膜の

* 有機超薄膜による金属の防食技術開発(第 3 報)

** 化学部

*** 竹内真空被膜株式会社

耐久性を得るために、成膜したトリアジンチオール処理条件について検討し、工業的に容易な熱処理により重合が進み耐久性がさらに向上することを明らかにした²⁾。本年度は、より実用化を考慮し、防食あるいは防汚性に優れた膜作製について検討することとした。蒸着原料については、表面エネルギーを小さくするフッ素(パーフルオロアルキル基)官能基が、防汚・防食機能を発揮することが知られており³⁾、今回は岩手大学の協力を得て、不飽和基およびパーフルオロアルキル基を有するトリアジンチオール(以後FRTDと呼ぶ)を使用し、この原料による真空蒸着成膜について検討した結果を報告する。

1 実験方法

2-1 試薬及び材料

FRTD(不飽和基を有するパーフルオロアルキル誘導体トリアジンチオール、融点; 206)をエタノールで再結晶し、減圧下で十分乾燥して使用した。成膜基板は市販の冷間圧延鋼板(JIS G 3141に規定)を用い、これを1 μ mのダイヤモンド粉でバフ研磨した鉄基板(20mm $\times$ 20mm $\times$ 1mm)をアセトン脱脂洗浄したものをそのまま使用した。

2-2 薄膜作製法

蒸発源温度と成膜速度の関係を解明するために、蒸発原料温度は、蒸発原料を入れる石英製クヌーセンセル内に直接接触し、K熱電対(JISC 1602に規定)によりモニターした(以後るつぼ温度とする)。成膜前の到達真空度は 4×10^{-4} Paであったが、蒸発源温度115に設定した時の真空度は 2×10^{-3} Pa、成膜速度は0.03nm/secであった。成膜速度は、基板温度20で得られた被膜の膜厚をエリプソメータ(溝尻光学工業所(株)製DVA-36L)により屈折率を1.47として算出した。

2-3 測定及び評価

鉄基板に成膜したFRTD被膜の化学構造はX線光電子分光分析(XPS:アルバックファイ株製PHF5600)およびFT-IR(日本分光(株)製JASCO-8900)により解析した。XPSの測定面積は800 μ m ϕ とし、光電子取り出し角度を70 $^{\circ}$ とした。XPSスペクトルのケミカルシフトは表面汚染炭素(C-C結合)の束縛エネルギーを基準(285.0eV)として求めた。FT-IRは分解能を4 cm^{-1} とし、100回のスキャンを積算してスペクトルを得た。また、撥水性確認のための接触角測定にはゴニオメーター式接触角測定装置を用いて行った。

2 結果及び考察

3-1 FRTDの成膜

3-1-1 蒸着速度

るつぼ温度()と蒸着速度(nm/s)の関係を図1に示す。蒸発源温度は蒸発源内に直接熱電対を挿入し、蒸発源温度が100に到達した時点から測定を開始し、5分間隔で蒸発源の

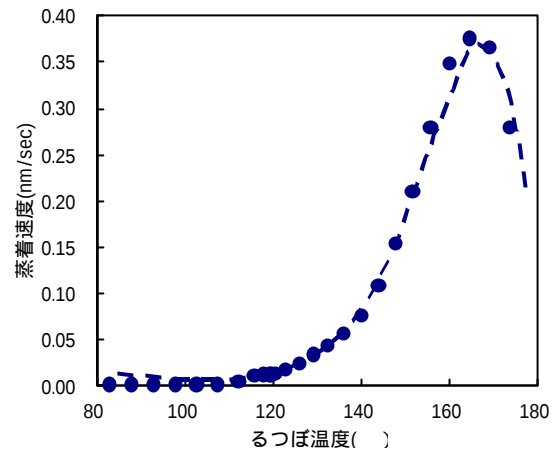


図1 FRTDの蒸発曲線

るつぼ温度を5 $\text{ }^{\circ}\text{C}$ づつ上昇させながら、水晶振動子を用いて計測した。その結果、蒸発源温度110から蒸発し始め、約135前後から急激に蒸着速度は速くなる。一般的に真空蒸着法による蒸着速度は、原料の融点前に昇華により蒸着開始し、融点前後に異なるパラメーターを有し、指数関数的に蒸着速度が速くなることが知られている⁴⁾。FRTDの融点は206であることから、融点より約70 $^{\circ}\text{C}$ 低い温度で昇華による蒸着挙動を示すことがわかった。また、蒸発源温度が165において成膜速度が最大(0.38nm/s)値を記録しそれ以上の温度になると成膜速度が低下することがわかる。またFRTDは加熱によって一度蒸着速度の低下が起こった後に、冷却し再び加熱しても、最初の原料加熱による成膜速度と挙動が異なり成膜速度が遅く、165付近でも蒸着が起こり難い事が確認される。

この加熱温度による蒸着速度変化は、原料に原因があれば加熱時間によっても蒸着速度に影響することが考えられる。そこで各るつぼ温度による加熱時間と蒸着速度変化の関係を図2に示す。るつぼ温度を120、130、140および150に設定

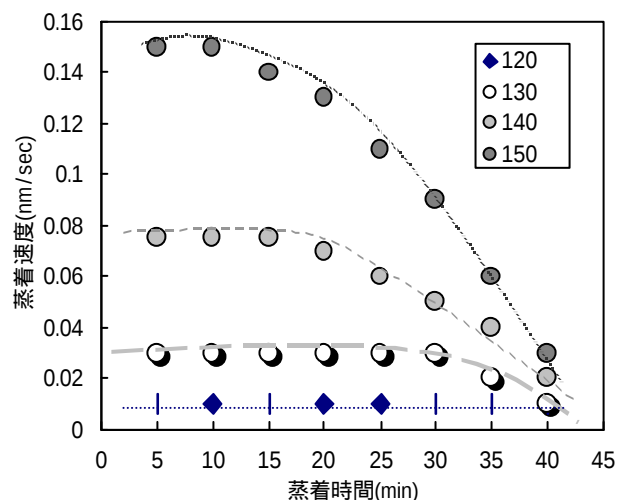


図2 各るつぼ温度による蒸着時間と蒸着速度の関係

パーフルオロアルキル誘導体トリアジンチオール誘導体の蒸着特性

し、温度が一定となってから 40 分間の成膜を 5 分間隔で水晶振動子を用いて計測した。るつぼ温度 120 °C では 40 分間では蒸着速度の変化はなく、0.01nm/sec であった。130 °C 以上のるつぼ温度では、蒸着時間により、蒸着速度の低下が起こることがわかる。130 °C では当初 0.03nm/sec の蒸着速度は 35 分後には速度の低下が見られ 0.02nm/sec となる。るつぼ温度 140 °C では当初 0.08nm/sec の蒸着速度は 25 分後には 0.07nm/sec と低下し、その後 5 分間隔で約 0.01nm/sec の低下を示す。さらにるつぼ温度 150 °C では 15 分後に蒸着速度の低下が見られ、当初 0.15nm/sec が指数関数的に低下し 40 分後には 0.04nm/sec となる。るつぼ温度を一定とした場合の蒸着時間による蒸着速度は、るつぼ温度の上昇に伴い、蒸着速度は短時間で低下し、設定るつぼ温度が高いほど急激に低下しやすいことがわかった。真空加熱温度もしくは加熱時間により原料 FRTD に、何らかの化学変化が起こっていると考えられる。

この事実は FRTD の真空蒸着膜を作製するための原料取り扱い上重要なことである。るつぼ温度 120 °C 以下で成膜管理を行えば問題ないが、抵抗加熱方式で行う成膜現場等においては温度管理が非常に難しい。温度管理の不備によって、蒸着速度が変化することは均一な被膜（均一な品質）を得るために、避けなければならない。成膜管理については今後の課題とし、次になぜこのような蒸着速度変化が起こるかについて検討した。

3-1-2 真空加熱による FRTD 原料の化学変化

3-1-2-1 不溶化率

真空中での原料加熱により蒸着速度が変化する原因を調査するために、熱履歴の異なる FRTD 原料についてその特性調査を行った。

るつぼに 0.1g 原料を入れ、るつぼの真空加熱温度を 110、120、130 および 140 °C に設定し、温度一定となってから 40 分保持した後の原料を準備した。それぞれ 0.2mmol づつ計量し、メタノール 30ml に 2 日間放置し溶解した。溶解液を濾過し、不溶物を乾燥、計量し不溶化率を求めた。原料の真空加熱温度と不溶化率の関係を図 3 に示した。真空加熱温度 110 °C ではメタノールにすべて溶解したが、120 °C では不溶化率 7.2%、さらに温度の高い 130 °C では 15.6%、140 °C では 27.8% と真空加熱温度を高く設定するに従い、不溶化率が指数関数的に高くなることがわかった。トリアジンチオールは、原料の多量体化に伴い、アルコールに不溶化することが知られており⁵⁾、加熱により成膜原料の不溶化率の向上は多量体の形成を示唆すると考えられる。

3-1-2-2 化学構造

図 4 は、各温度で真空加熱した FRTD 原料の 4600 ~ 400cm⁻¹ 範囲の FT-IR チャートである。FRTD の化学構造を確認するために、(a) は蒸着前の原料、(b) はるつぼ温

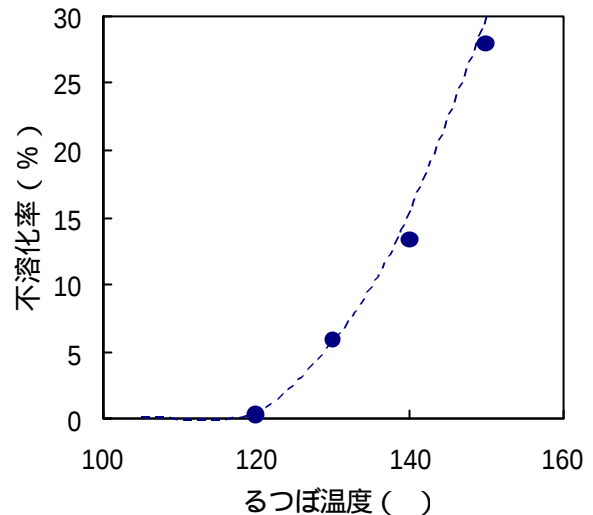


図 3 るつぼ温度による FRTD 原料のメタノールに対する不溶化率

度 120 °C に加熱した後の原料、(c) は 130 °C、および (d) は 140 °C に真空加熱した原料の内メタノール不溶解物の FT-IR チャートを示す。横軸の赤外吸収波数の 1250、1210 および 1153 cm⁻¹ はパーフルオロアルキル基を示すピークである。また、1648cm⁻¹ は不飽和基に起因する C=C 伸縮振動、1610cm⁻¹ と 1488cm⁻¹ はチオン型構造に起因するチオアミド基 (-NHC=S) の N-H 変角振動、1555cm⁻¹ はチオール型構造を示すトリアジン環に由来する C=N 伸縮振動を、1125cm⁻¹ はチオンに起因する C=S 伸縮振動、458 cm⁻¹ はチオール基の S-H 伸縮振動をそれぞれ示す。加熱前の原料 (a) と、120 °C に真空加熱後の原料 (b) では変化が見られない。120 °C の真空加熱では原料の化学構造変化がないことがわかった。(a) および (b) では 1610cm⁻¹ の単分子構造を示すトリアジン環のピークがみられるが、るつぼ温度 130、および 140 °C の原料(それぞれ(c)、(d))では単分子量体を示す 1610cm⁻¹ のトリアジン環ピークの消失が確認される。また、チオール基を示す 462cm⁻¹ のピークは加熱前に確認できたが、加熱後の不溶解物には消失することもわかった。このことからるつぼ温度 130、140 °C では FRTD のチオール基が化学結合し、ジスルフィド結合 (-S-S-結合) を形成した多量体になっていると考えられる。また、1648cm⁻¹ の不飽和基の吸収も真空加熱により消失していることが確認され、不飽和基も多量体化に関与していると考えられる。

以上より、原料加熱温度を高く設定するに従い、メタノールに不溶な原料物質が増加し、このメタノールに不溶な成分は原料 FRTD の多量体であることがわかった。FRTD 原料の重合反応による多量体形成は、真空加熱温度 130 °C 以上で起こることがわかった。

4 結 言

不飽和基を有するパーフルオロ誘導体トリアジンチオールを鉄基材に蒸着し、るつぼ温度変化、および温度一定とし蒸着時間変化による蒸発速度を水晶振動子により計測した。その結果、加熱温度の上昇により蒸着速度は指数関数的に速くなるが、やがて蒸着速度は低下することがわかった。また、原料の長時間の加熱によっても、蒸着速度は遅くなることがわかった。この速度低下は原料 130 以上の加熱により起こることが明らかとなった。るつぼ温度による蒸着速度の低下は、るつぼ内 FRTD 原料の多量体形成が原因であることが FT-IR により明らかとなった。

謝 辞

本研究にご助言頂いた岩手大学工学部 応用化学科の森邦夫教授、平原英俊助手に感謝いたします。

本研究は平成 11 年度特定産業集積活性化支援強化事業により実施した。

文 献

- 1) 鈴木一孝, 橘 秀一, 根守 章, 小向隆志, 佐々木英幸, 穴沢 靖, 佐々木秀幸, 吉田敏裕, 酒井晃二: 岩手県工業技術センター研究報告, 5, 71 (1998)
- 2) 鈴木一孝, 川村 智: 岩手県工業技術センター研究報告, 6, 61 (1999)
- 3) 山辺正顕, 松尾仁: フッ素系材料の開発, (株)シーエムシー, p135 (1997)
- 4) 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志: 有機超薄膜エレクトロニクス, 培風館, p157 (1993)
- 5) 鈴木一孝, 前原秀雄, 吉本則之: 真空, 42 (3), 107 (1999)

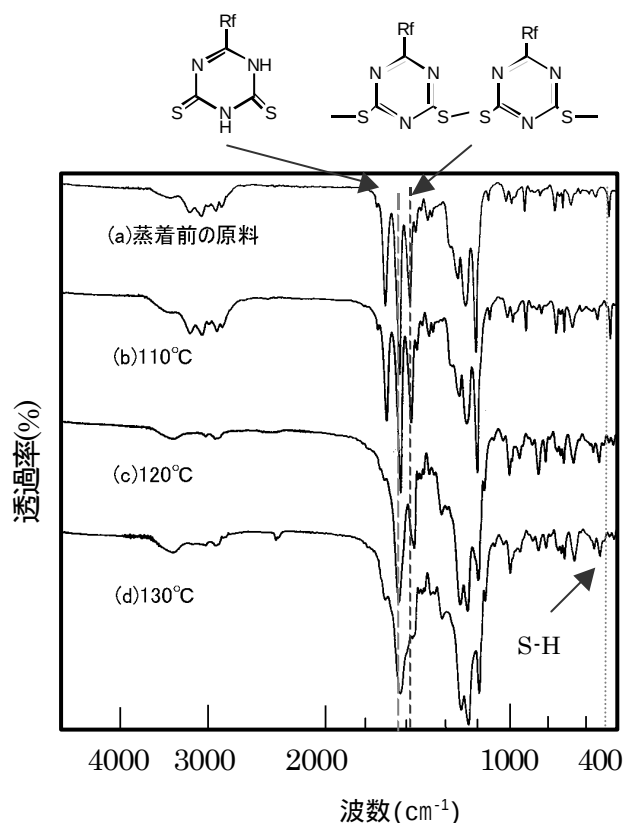


図4 るつぼ温度による FRTD 原料の FT-IR

有機物の平衡蒸気圧は一般に分子量の増加に伴って低下することから、多量体の平衡蒸気圧は単量体よりも低く、多量体ほど加熱温度を高く設定しなければ蒸発しない。真空中での原料加熱温度の上昇に伴う蒸着速度の低下は、るつぼ内での原料の多量体の形成が原因であり、平衡蒸気圧の高い多量体の形成が蒸着速度の低下を引き起こしたと考えられる。