

パーフルオロトリアジンチオール蒸着膜の重合方法*

鈴木 一孝**、森 邦夫***

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の重合処理方法について検討した。鉄基板に蒸着したFRTD被膜を熱重合すると、熱脱離によって膜厚が薄くなり被膜の歩留まりが悪くなることがわかった。蒸着膜を効率的に重合する方法として紫外光を照射する光重合が最適であることがわかった。光重合した被膜は、撥水性能にも優れ、超撥水性(接触角が150°以上)を示すことがわかった。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，重合

Polymerization of Perfluoroalkyl Triazine-thiol Derivative Thin Film by the Conventional Vacuum Deposition

SUZUKI Kazunori and MORI Kunio

The thin films of perfluoroalkyl-triazine-dithiol derivatives(FRTD) were formed on Fe substrates by the conventional vacuum deposition method. This report is discussed about polymerization method of the films. The results have shown the thickness of FRTD films that are polymerized by heating in air is remarkably decreased as compared with the film of alkyl-triazine-dithiol. It has been clarified that the FRTD polymeric film irradiating by the UV light was obtained in high yield, and gave excellent water repellency.

key words : triazine thiol , vapor deposition , polymerization

1 緒 言

本研究は、多くの工業材料表面を改質する有機超薄膜(異物が付着し難く(防汚)、基材が腐食しない(防食)有機物質を使った数十nm(100万分の1mm)の薄膜)の作製技術開発を目指すものである。薄膜作製原料は岩手大学に端を発するトリアジンチオール化合物である。成膜手法は真空蒸着法を採用した。真空蒸着法による薄膜は、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。有機物質による防汚・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すべく平成9

年度は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))の成膜条件による薄膜作製について検討し、成膜に関する基礎的な知見を得た¹⁾。平成10年度は膜の耐久性を得るために、成膜したDBの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向上することを明らかにした²⁾。平成11年度は、蒸着原料として、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)官能基を有するトリアジンチオール(FRTD)の真空蒸着成膜について検討した³⁾。平成12年度は基板との吸着・接着性能向上するために検討し、Cr表面での特異な挙動について報告を行った⁴⁾。本年度はFRTD被膜の重合処理方法とその特性評価をおこなったのでその結果を報告する。

* 有機超薄膜による金属の防食技術開発(第5報)

** 化学部

*** 岩手大学 工学部

2 実験方法

2-1 成膜材料と基板

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。成膜基板は市販の熱間圧延鋼板 (S45C: JIS G 4051 および JIS G 3193 に規定) を用い、これを $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉でパフ研磨した鉄基板 ($20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$) 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 (JIS C 1602 に規定) によりモニターした (以後るつば温度とする)。成膜前の到達真空度は $4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ であったが、蒸発源温度 115 に設定した時の真空度は $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、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 (満光光学工業所 (株) 製 DVA-36L) により屈折率を 1.47 として算出した。

2-3 重合処理

真空蒸着被膜の重合処理として、熱処理、加圧雰囲気下での加熱による熱重合、UV 照射による光重合について検討した。熱重合は大気雰囲気下で所定の温度に設定し、表示温度が一定となってから 60 分間加熱処理し、その後大気中に取り出して冷却して得た。加圧雰囲気下での熱重合は加熱加圧容器に試験片を入れ酸素ガスを圧力 25kg/cm^2 とし、圧力容器をそのまま所定の温度にて 90 分間熱処理を行なった。このときの容器内は所定温度で、約 60 分間処理されたことに対応する。大気温度まで、冷却後熱重合被膜を取出した。光重合被膜は出力 15W の低圧水銀ランプで得られる UV 光を 30 分間照射して得た。

2-4 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 PHI-5600) 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 $800\mu\text{m}^2$ とし、光電子取り出し角度を 70° 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 4cm^{-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。膜表面の形状は表面形状は市販の AFM (セイコーインスツルメント (株) 製 SPM-500) のタッピングモードにより観察した。

3 実験結果及び考察

3-1 熱重合

鉄基板に約 200nm 成膜した FRTD 被膜を大気中で 120 から 180 まで 10 間隔で熱処理した FTIR-RAS チャート図 1 に示す。加熱温度が 160 までは 1601cm^{-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、170 以上では単分子構造を示す 1601cm^{-1} のトリアジン環ピークは消え高分子構造を示す 1550cm^{-1} にシフトしていることがわかる。FRTD は加熱により重合し、その重合開始温度は 170 付近であることがわかった。しかしながら吸光度は徐々に小さくなっていることから被膜の熱脱離が熱重合と同時に起こっていることが考えられる。そこで加熱による被膜の膜厚変化を調べた。図 2 に FRTD と従来のアルキル鎖を有するトリアジンチオール DB の加熱による膜厚変化を示す。DB は約 110 から熱脱離が始まり、DB では約 140 から膜厚減少が見られない。FTIR により DB は 130 から重合していることから、重合に伴い熱脱離は抑制されていることがわかった。一方、FRTD では約 110 から熱脱離が始まるものの、約 140 での膜厚は、数 nm と、ほとんどの蒸着分子は脱離し、ほぼ単分子程度の残留であることがわかった。FRTD は熱重合反応より、熱脱離反応が優先することを示唆している。このことは従来のトリアジンチオールでは可能な熱重合は、FRTD では困難な処理技術であることを示唆する。

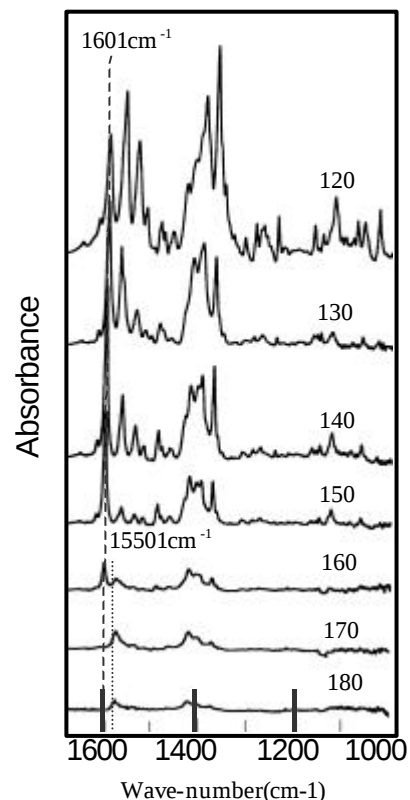


図 1 熱処理温度による FRTD 被膜の FTIR-RAS チャート

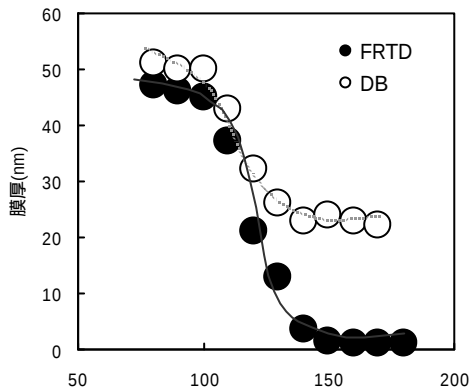


図2 FRTD と DB 被膜加熱温度による膜厚変化

3 - 2 加圧熱重合

次に、加熱による熱脱離を抑制し、より効率的な熱重合反応が起こることを期待し、雰囲気を加圧することとした。加圧する雰囲気ガスは酸化反応を促進させると考えられる酸素を用いた。図3には酸素にて 25kg/cm^2 に加圧雰囲気下で加熱した FRTD 被膜の膜厚変化を示す。大気および加圧雰囲気共に、約 110 から膜厚減少し始め、約 140 における膜厚変化に差が見られ、大気条件に比べ、加圧雰囲気条件での膜厚残存量が大きいことがわかる。加圧によって雰囲気に多く存在する酸素ガスに活発化する熱運動 FRTD 分子が衝突することによって、熱脱離を抑制していると考えられる。加圧された酸素ガスでは熱重合効率は思わしくないことがわかった。しかしながら、FRTD 被膜の熱脱離を抑制する物質を被覆等することによって熱脱離をおさえ、効率的な熱重合を引き起こす処理方法があることを示唆する有用な結果であると考えられる。

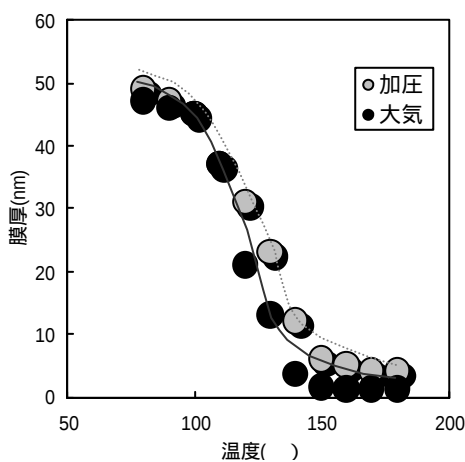


図3 雰囲気による FRTD 被膜の加熱温度による膜厚変化

3 - 3 光重合

熱以外の重合手法として、光照射も有効である。ここでは 15W 出力の低圧水銀ランプによって得られる UV 光を照射した。図4に照射時間による膜厚変化を示す。UV 照射による膜厚減少は確認されないことがわかった。この被膜を FTIR にて解析すると照射 10 分程度で重合構造を示すことが確認される。さらに、15 分間 UV 照射した被膜を THF に浸漬すると、被膜の溶解は見られなかった。トリアジンチオール化合物は 3 次元架橋すると THF (テトラヒドロフラン) に不溶となることが知られており、UV 照射 15 分程度で高度に重合反応した被膜が得られることがわかった。

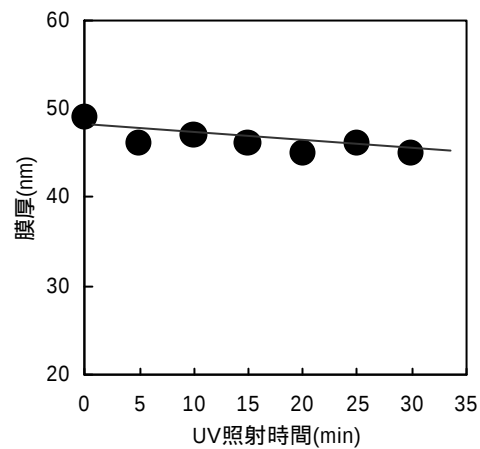


図4 UV 照射時間による FRTD被膜の膜厚

3 - 4 各種重合処理による被膜特性

FRTD 被膜の重合処理として光照射が最も有用であることが確認できた。ここでは光照射被膜の特性評価として水に対する接触角測定結果を示す。接触角が大きいと、表面エネルギーが小さく水に濡れにくいことを示し、腐食の1要因としての水との接触を防止できることを示す。図5に FRTD 被膜の接触角測定結果を示し、比較として各種重合被膜の測定結果も併記する。ここで未処理は基材鉄表面を示す。鉄表面の接触角より全ての被膜の接触角が大きく、大気加熱、加圧加熱、UV 照射の順で大きくなることがわかった。UV 照射被膜においては 154° と超撥水性を示すこともわかった。



図5 各種重合処理した FRTD被膜の接触角

超撥水性を示す原因を追求することは更なる性能向上の考察として役立つと考えられる。そこで、化学的評価として表面の化学構造を XPS により調査し、物理的評価として表面形態を AFM により調査した。図 6 には、各種重合処理を行なった FRTD 被膜の C1s ピークを示す XPS スペクトルを示す。接触角が大きくなるに従い、表面エネルギーの小さな第3級フッ素官能基のピーク強度が相対的に増加していることがわかった。

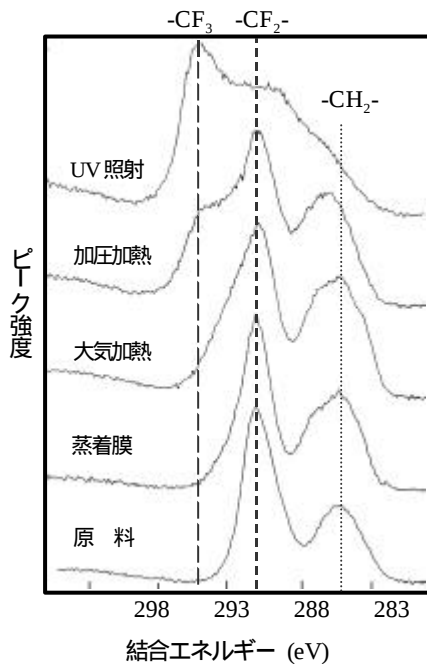


図6 FRTD 被膜の C1s ピークを示す XPS スペクトル

接触角が大きくなすなわち撥水性が発揮される原因の一つとして、表面の化学効果が発揮されていることを示唆している。

4 結 言

FRTD 真空蒸着法により被膜を作製し、その重合処理方法について検討した。重合処理としては熱重合、加圧熱重合および光重合方法について検討した。その結果、真空蒸着被膜の重合処理の中で、UV 照射による重合処理方法が最も被膜の歩留まりがよく、超撥水表面形成する手法であることがわかった。また、この被膜が超撥水機能を発現する原因も解明された。

本研究は平成 13 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) 鈴木一孝, 川村 智: 岩手県工業技術センター研究報告, 7, (2000)
- 4) 鈴木一孝, 川村 智: 岩手県工業技術センター研究報告, 8, (2001)