

トリアジンチオール蒸着膜の重合に及ぼす磁場効果*

鈴木 一孝**、森 邦夫***、叶 榮彬****

ネオジウム合金磁石を使って機械構造用炭素鋼材を磁化した基板にジブチルアミノトリアジンチオール化合物(DB)とジオクチルアミノトリアジンチオール化合物(DO)を蒸着し、その熱重合性、光重合性について検討した。その結果、DB は DO に比べ熱重合と光重合方法とで磁場効果は見られなかった。DO は熱重合しにくくなるが、光重合により顕著な磁場効果が確認された。成膜原料の化学構造により磁場効果の影響があることがわかった。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，重合，磁場

Effect of Magnetic Field on Polymerization of Vapor-Deposited Thin Films of the Triazine-dithiol Derivatives

SUZUKI Kazunori, MORI Kunio and Ye Ronbin

Films of Triazine-dithiol derivatives were formed on the metal Fe substrate by the conventional vacuum deposition method in the magnetic field. The films were heated and irradiated with UV light in air. Polymerization yield of the films were investigated using Thickness measurement. The results showed that the DO was easily photo-polymerized as far as the magnetic field was strong.

key words : triazine thiol , vacuum deposition , polymerization , magnetic field

1 緒 言

多くの工業材料の表面改質として、ナノオーダーの超薄膜技術が必要とされている¹⁾。特に有機薄膜による超薄膜化技術が注目されている²⁾。有機超薄膜の機能化として、膜を構成する有機分子の配向・配列制御する技術確立が重要なキーテクノロジーである。著者らは真空蒸着法により、有機分子を配向・配列制御した被膜成膜する技術確立に努めてきたが、従来の方法では有機分子の配向・配列制御する技術には限界があることがわかってきた³⁻⁶⁾。そこで本研究では、ここ数年岩手県内の研究者が進めている磁場に関する研究を活用し、磁場によって有機薄膜を構成する有機分子の膜制御技術の確立をねらいと

し、磁場によるトリアジンジチオール誘導体の成膜性について検討した。ここでは昨今の超伝導ブームを引き起こした数～数十テスラ(T)程度の磁場ではなく、成膜現場で取り扱いが容易な、永久磁石として最も強度が得られるネオジウム合金磁石(0.45T)を使った。磁気処理した鉄基板に成膜したトリアジンチオール蒸着膜を、重合処理方法を変えて処理した場合の重合に及ぼす磁場効果の有無を調べたので、その結果を報告する。

2 実験方法

2 - 1 成膜材料と基板

寸法を 2mmt × 20mm × 20mm とする機械構造用炭素鋼材

* 地域共同研究型結集事業

** 化学部

*** 岩手大学 工学部

**** 財団法人 いわて産業振興センター

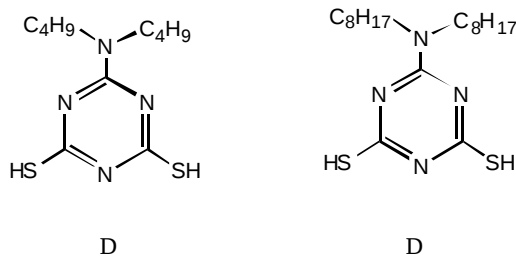


図1 トリアジンチオール誘導体の化学構造

(S45C: JIS G 4051およびJIS G 3193に規定)を、1 μ mのダイヤモンド粉を分散したバフで研磨した成膜基板を使用した。成膜原料はジオクチルアミノトリアジンチオール(DO)とジブチルアミノトリアジンチオール(DB)である。その化学構造式を図1に示す。

2-2 成膜方法と重合方法

成膜は、到達真空度を 5×10^{-4} Paとし、基板温度は所定の温度に設定した後約30分間放置し、成膜速度を水晶振動子でモニターし約0.02nm/secとし、所定の膜厚とした。市販のネオジウム磁石($\phi 30 \times 5$ mm, 表面磁束密度: 0.45T)を使用した成膜の概要は図2に示すとおりである。磁場強度は磁石の直列重ね合わせ数により調整し、得られた基板の表面磁束密度は磁束計(島津理化学株式会社 磁束計TM-501)により計測したところ、磁石1, 2, および3個で基板表面の磁束密度はそれぞれ0.18, 0.23, および0.28Tであった。磁石を取り外した後、得られた被膜の熱重合は、所定の温度に設定した大気雰囲気電気炉に60分間放置した後、大気にて放置冷却して得た。また光重合は、

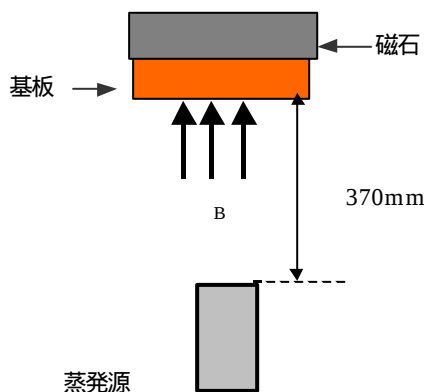


図2 成膜の概要

照射距離を60mmとし、市販の波長切り替え型ハンディUVランプ(井内盛栄堂株製: SLUV-8 高圧水銀ランプ)によって得られる紫外光を照射し重合被膜とした。

2-3 有機蒸着薄膜の評価・分析

膜厚測定はエリプソメーターを使い、DO被膜の屈折率を1.59、DBのそれを1.64とし、5回の計測の算術平均値から求めた。被膜形態は、原子間力顕微鏡のタッピングモードにより観察を行った。被膜の重合率はメタノール溶媒に24時間浸漬した前後の膜厚をエリプソメトリーにより計測して残存率から算出して求めた。

3 実験結果及び考察

3-1 膜厚

真空蒸着時の被膜形成過程に磁場効果が見られるとすると、膜厚にも何らかの影響があると考えられる。図3はDOとDBとを磁場強度を変えたFe基板に水晶振動子でモニターし約20nm成膜した被膜を作製してその膜厚をエリプソメーターで計測した結果を示した。DB被膜では磁場強度に関係なく膜厚変化が見られない。一方DOでは、基板の磁場強度と伴に膜厚が薄くなる傾向にあることがわかる。この結果は、分子鎖の長い置換基が存在するDO分子において何らかの磁場効果があることを示している。磁場により分子配向・配列して成膜し、分子密度が高くなっているために膜厚が小さく計測されたと考えられる。この分子鎖の長いDO分子において、磁気処理した基板を使うことにより分子配向・配列したとするならば、分子間力により見かけの平衡蒸気圧は低くなり、基板からの熱脱離も起こりにくくなると推測される。そこで磁場の有無による熱脱離性を調べることにした。

3-2 熱脱離性

鉄基板表面の磁場強度を0.23Tとした場合と無磁場の場合で蒸着成膜時に基板加熱して得られた被膜の熱脱離性を調べた結果を図4に示す。DB被膜の場合、基板加熱温度が40前後から熱脱離が起こり、膜厚が減少することがわかる。80前後からは熱脱離も起こりにくいと考えられ、膜厚減少もほぼ平衡状態となることがわかる。磁場によるDB被膜の膜厚変化に違いはなく、磁場の影響はないと考えられる。一方、磁場強度による膜厚変化で違いがみられたDOの場合、基板温度が60前後から膜厚の減少が見られる。磁場の影響により膜厚減少の挙動が異なり、磁場雰囲気成膜した場合の方が無磁場の場合に比べて、膜厚減少が小さいことがわかる。また、図5にはDO被膜の基板加熱によって変化する被膜形態をAFMにて観察した結果を示す。基板温度が60の場合、無磁場で成膜した被膜では基板上での熱脱離あるいは拡散運動により分子凝集したドメインが見られるが、磁場中で成膜した場合では大きな被膜形態の乱れがないことがわかる。

トリアジンチオール蒸着膜の重合に及ぼす磁場効果

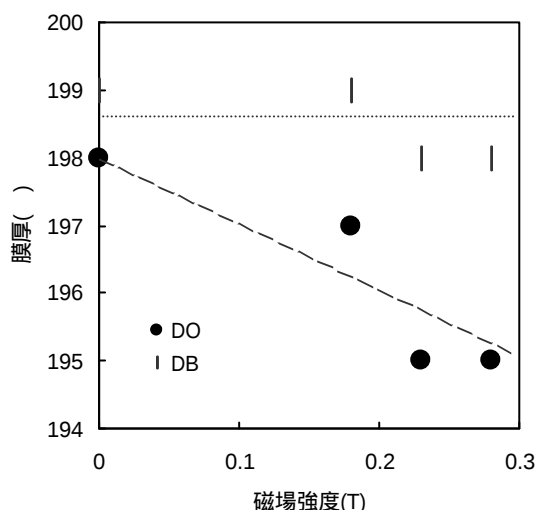


図3 有機蒸着膜厚に及ぼす磁場効果

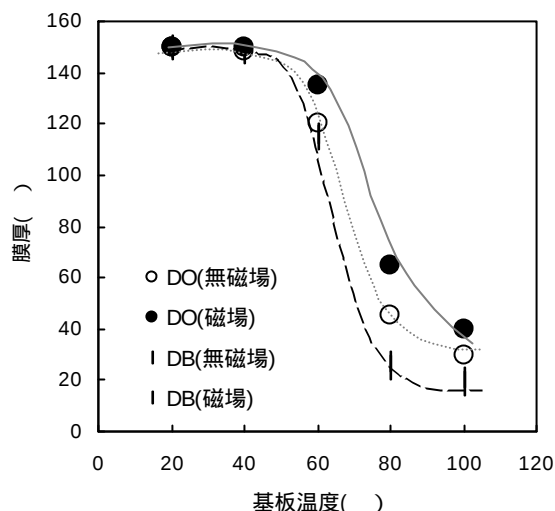


図4 DB と DO の基板温度の膜厚変化に及ぼす磁場効果

これらの結果は、磁場雰囲気中で成膜した場合、被膜を構成する分子の熱運動が起こりにくいこと、あるいは熱脱離が起こりにくいことを示唆している。この分子運動性や熱脱離性の違いは、有機分子の配向性と関係があり、配向・配列、結晶性がよいため、分子運動、熱脱離に要するエネルギーが高いことに起因すると考えられる。

真空蒸着法により得られた被膜が磁場効果により分子の配向・配列、あるいは結晶性が向上したならば、分子間反応する官能基間も近接し、被膜の重合率にも影響すると考えられる。そこで次に磁場中で成膜した被膜を重合反応させ、その重合率を調べることとした。ここでは重合処理方法として熱重合と光重合の反応率について調べることにした。

3-3 熱重合

鉄基板表面の磁場強度を0.23Tとした場合と無磁場の場合で蒸着成膜した後、温度設定した大気雰囲気中の電気炉で熱重合した被膜の重合率を調べた結果を図6に示す。DBとDOとで共に加熱温度が80℃以上で、温度上昇に伴い重合率が高くなっていることがわかる。DBとDOとで重合率の変化に違いが見られる。加熱温度の上昇に起因して重合率の上昇はDB被膜の方が大きいことがわかる。またDBは磁場中で成膜した被膜の方が重合率の上昇が早く、120℃前後でほぼ100%の重合率を示す。一方、DOでは無磁場の方が磁場中で成膜した被膜に比べて、重合率の上昇が大きくなっていることがわかる。磁場中で得られたDO被膜は100℃前後では無磁場で得られた被膜より重合率が高いものの、その後温度上昇に伴い、重合率は逆転し、無磁場で得られた被膜の方が重合率が高いことがわかった。

この結果は、磁場で得られた被膜では分子の配向・配列が起こっており、分子鎖の短いDBでは反応までの熱拡散距離が小さく

でも、反応することが可能であったためと説明される。DOの場合も磁場で得られた被膜が比較的低温で重合しやすいことから、配向・配列した領域での重合反応が起こっていることを示唆していると考えられる。しかしながら分子間力による凝集分子を形成しやすい分子鎖の長いDOでは、反応基(ここではチオール基)間が近接するまでの熱拡散にエネルギーを要するため、無磁場の被膜に比べて、加熱温度により、重合が起こり難くなったと説明される。

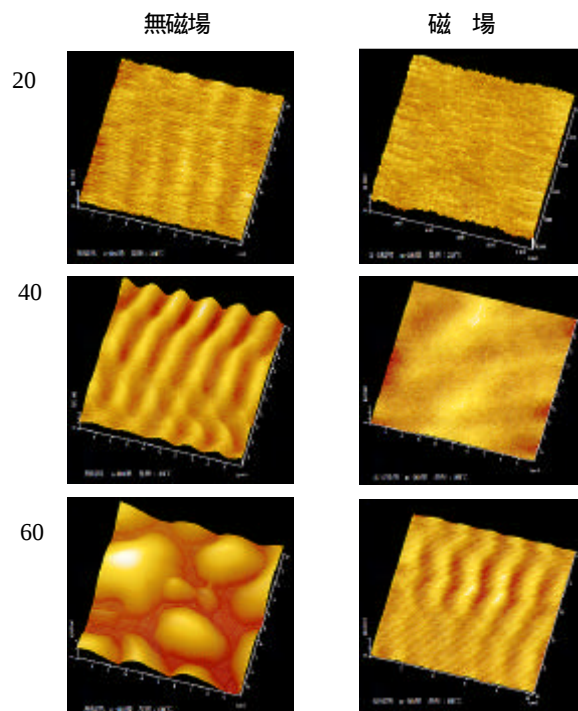


図5 真空蒸着中の基板加熱における磁場効果を示す DO 被膜の AFM 像

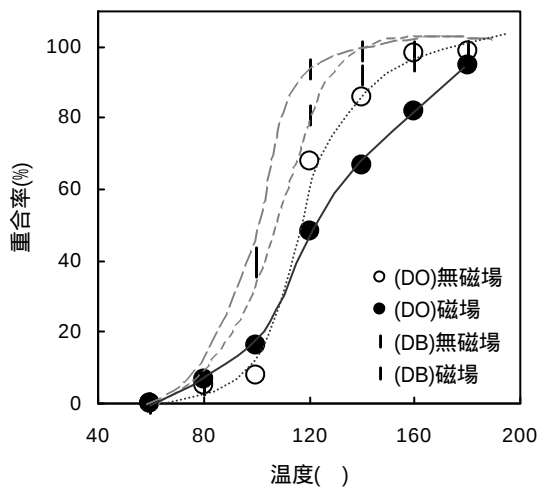


図6 DB と DO の熱重合に及ぼす磁場効果

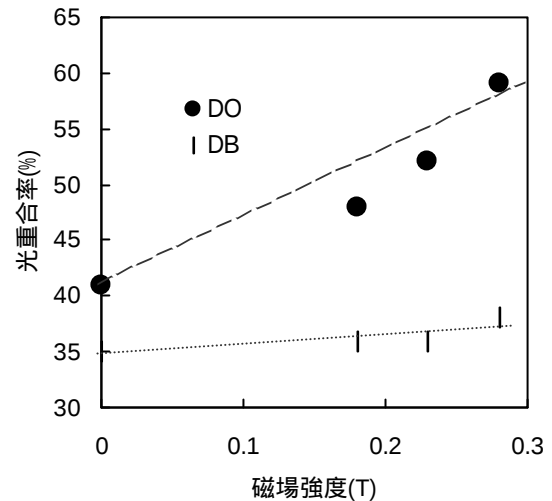


図7 磁場強度による光重合率

3 - 4 光重合

熱重合の場合、熱脱離と重合反応が競争的であり、被膜の歩留まりが悪く、実用的な手法ではないと結論される。そこで次に光重合について検討することとした。図7は磁場強度を変えて得られたDBとDO被膜に高圧水銀ランプで得られる紫外(UV)光を照射して得られる光重合膜の重合率を調べた結果である。光重合率は磁場強度が強くなるに伴い、DBでは大きな変化は見られないが、DOでは無磁場で41%であったのが、磁場強度に伴い46、52、62%と重合しやすくなっていることがわかった。重合効率の向上は、熱重合とは異なり、分子の拡散が考えられないことから、磁場による分子配向・配列性に起因すると考えられる。DO被膜においてUV照射による重合被膜に、磁場効果が確認された。

4 結 言

トリアジンチオール化合物としてDOとDBを使い、磁場中で得られた蒸着被膜と無磁場で得られた蒸着被膜とを作製し、その被膜の膜厚、熱脱離性、熱重合および光重合について調べた。DBは熱重合では、磁場効果が見られるものの、磁場の有無にかかわらず膜厚、熱脱離および光重合に影響されることがわかった。DO被膜では、磁場強度により膜厚が小さくなること、熱脱離しにくくなること、熱重合しにくくなること、光重合しやすくなることなど、磁場により被膜特性が変わることがわかった。これらの結果から、成膜原料の化学構造により

真空蒸着法による有機薄膜の特性に磁場の影響があることがわかった。磁場活用は、真空蒸着法による有機薄膜の実用化への新たな手法としての期待がもてることが示された。

本研究は平成13年度岩手県地域結集型共同研究事業により実施した。

文 献

- 1) 有機超薄膜作製技術調査専門委員会編，電気学会技術報告，2，420，(1992)
- 2) 矢部明，谷口 雄，増原 宏，松田宏雄，培風館，有機超薄膜入門，(1995)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 鈴木一孝，川村 智：岩手県工業技術センター研究報告，7，(2000)
- 6) 鈴木一孝，川村 智：岩手県工業技術センター研究報告，8，(2001)