

トリアジンチオール蒸着重合膜への光磁場の活用*

鈴木 一孝**、森 邦夫***、叶 榮彬****

真空蒸着法により、各種基板にジアリルアミノトリアジンチオール化合物(DA)の被膜を作製し、その光重合性に及ぼす磁場効果と成膜プロセスにおける磁気利用技術について検討した。1T以下の汎用磁場で成膜する場合、基板により光重合率に磁場効果の違いが見られ、成膜初期の基板への吸着率と関係があることがわかった。また、成膜から光照射という成膜プロセスにおける磁気活用として、特に光照射時に磁場が有効であることが確認された。強磁場を使った場合、基板に影響されず、光重合率は向上することがわかった。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，光重合，バルク超電導磁石

Application of Photo-magnetic Field on Triazine-dithiol Polymerization Thin Films

SUZUKI Kazunori, MORI Kunio and Ye Ronbin

Films of 6-diallylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (DA) were formed on the metal substrates by the conventional vacuum deposition method and were polymerized with ultraviolet irradiation in air. Photo-polymerization yields of the films were investigated using superconducting bulk magnet. The photo-polymerized film was obtained in a good yield using the magnet.

key words : triazine thiol , vacuum deposition , polymerization , superconducting, bulk magnet

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、特に有機化合物による超薄膜化技術(ナノオーダー薄膜作製技術)が注目されている¹⁾。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・配列制御技術の確立が重要なキーテクノロジーである。分子が並ぶことにより、薄くても目的機能が発揮され、重合反応により耐久性ある有機膜が得られやすいなどの有用性のため、多くの有機薄膜研究者がその技術確立に努めている²⁾。著者らもトリアジンチオール誘

導体の分子配向・配列技術として、真空蒸着膜構造におよぼす磁場効果と、得られた被膜の重合性について検討し、その結果を前報で報告した³⁾。鉄基板に汎用磁場を使って被膜作製すると、分子は並らび、そのまま汎用磁場で光重合すると重合率が向上することを明らかにした。本報では鉄以外の金属基板におけるトリアジンチオール蒸着膜に及ぼす磁場効果、膜作製プロセスにおける磁場効果、および強磁場利用効果について調べたのでその結果を報告する。

* 地域共同研究型結集事業

** 化学部(現在 材料技術部)

*** 岩手大学 工学部

**** 財団法人 いわて産業振興センター

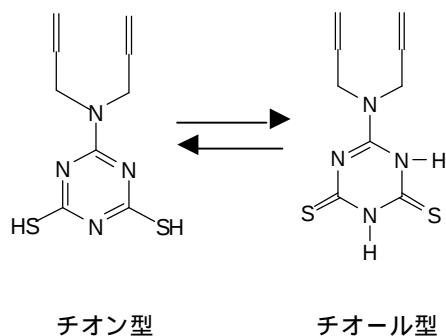


図1 成膜原料の化学構造

2 実験方法

2-1 成膜材料と基板

2mm $\times$ 20mm $\times$ 20mm の鉄板 (機械構造用炭素鋼材 S45C: JIS G 4051 および JIS G 3193 に規定、以後 Fe と略記する。) ステンレス板 (冷間圧延ステンレス鋼板 SUS304-CP: JIS G 4305 に規定、以後 SUS と略記する。) Al 板 (ニラコ[®]製 以後 Al と略記する。) および Ni 板 (ニラコ[®]製、以後 Ni と略記する。) を、1 μ m のダイヤモンド粉を分散したバフで研磨し成膜基板とした。成膜原料はジアリルアミノトリアジンジチオール (DA) 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

蒸着法による成膜は、到達真空度を 5×10^{-4} Paとし、所定の基板温度で、約30分間行った。成膜速度は水晶振動子モニターで約0.02nm/secとした。磁場強度は市販のネオジウム合金磁石 ($\phi 30 \times 5$ mm $\times$ 、表面磁束密度: 0.45T) の直列重ね合わせ数により調整した。表面磁束密度は磁束計 (島津理化器械株式会社 磁束計TM-501) により計測し、磁石1, 2, および3個でそれぞれ約0.45, 0.50, および0.55Tであった。また光重合は、波長切り替

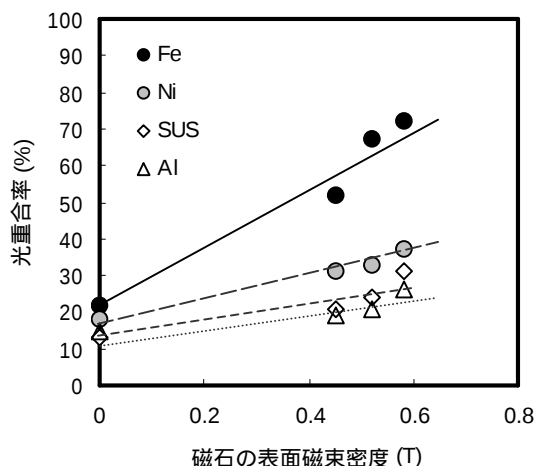


図2 DA光重合の磁場強度依存性

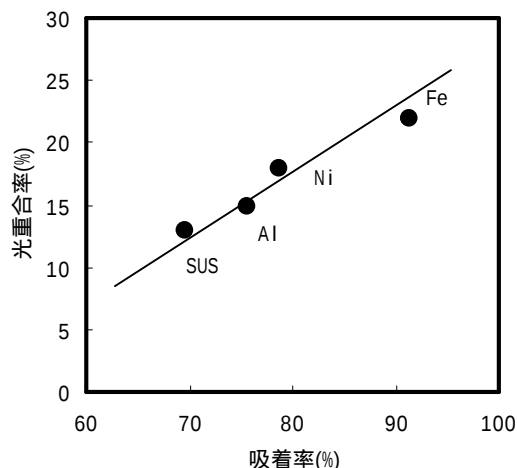


図3 各種基板へのDA吸着率と光重合

え型ハンディUVランプ (井内盛栄堂[®]製: SLUV-8) を用いて、紫外線照射距離を60mmで行った。

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、屈折率を1.674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した。被膜の重合率はメタノール溶媒に24時間浸漬前後の膜厚をエリプソメーターにより計測し、残存率から算出した。

3 実験結果及び考察

3-1 光重合に及ぼす基板の影響

強磁性の鉄(Fe)、ニッケル(Ni)基板および非磁性のアルミニウム (Al) およびステンレス (SUS) 基板に磁場強度を変えて成膜および光照射した被膜の光重合率を調べた結果を図2に示す。磁性、非磁性に関わらずどの基板を使っても、磁場の影響に差はあるものの重合率は高くなり、磁場効果があることがわかる。しかしながら Fe 基板ほどの顕著な効果が見られないことがわかった。基板と光重合に及ぼす磁場効果との関係を明らかにするために、基板への DA 蒸着膜の化学吸着性と光重合率の関係を調べた。各基板に水晶振動子でモニターしながら、DA を 3nm 成膜し、各基板へ実際に吸着した膜厚をエリプソメーターで測定し、吸着確率 (吸着率) を算出した。その吸着率と光重合率の関係を図3に示す。Fe > Ni > Al > SUS の順で吸着率が高く、光重合率もその順で高くなっており、吸着率と光重合率には密接な相関関係があることが確認できた。この結果は基板への吸着率が高い被膜では光重合率は高くなることを示唆する。結晶成長理論により考察すると、基板に化学吸着した核分子に表面拡散した分子が吸着し、島 (分子凝集体) を形成しやすくなったと考えられる。分子凝集体に対し、

磁場効果が発揮されやすいことが知られていることから、形成した分子凝集体は磁場効果により近接して並んだ分子構造を有し、光重合しやすい被膜を形成したと考えられる。この結果から、最も吸着率の低いステンレス表面に対し、吸着性の高い表面処理を施すことによって、磁場効果が発揮されると考えられる。このステンレス表面の前処理方法については、並行して行われる研究により徐々に明らかになりつつあり、この確認は今後の課題とする。

3 - 2 成膜プロセスにおける磁場効果

本研究における膜作製プロセスは蒸着と光重合処理に大別され、蒸着成膜中における磁場効果として基板表面への吸着率が重要な要因であることが明らかにされた。次にどのプロセスが光重合に対し、磁場効果が発揮されるのかについて調べることにした。図4は鉄基板に作製したDA膜の紫外光照射時間に対する重合率の関係を調べた結果を示す。無磁場で成膜および光重合した被膜、無磁場で成膜して磁場中で光重合した被膜、磁場中で成膜して無磁場で光重合した被膜、および磁場中で成膜および光重合した被膜について調べた結果である。尚、磁石の表面磁束密度は磁束計で計測すると0.5Tを示した。

図4の結果から、磁場中で成膜した被膜は紫外光照射しなくても、重合率が数%であり、メタノールに溶解しない重合生成物ができていることがわかった。また、磁場中で成膜および光照射した被膜が最も重合しやすく、無磁場で蒸着および紫外光照射した被膜が重合し難く、光重合率に磁場効果があることが確認される。そこで、蒸着と光照射プロセスのどちらにより磁場効果があるか検討した。紫外光照射初期では磁場中で成膜するプロセスが重合しやすいが、長時間の紫外光照射後は逆転し、光照射時に磁場印可した方が重合しやすいことがわかる。

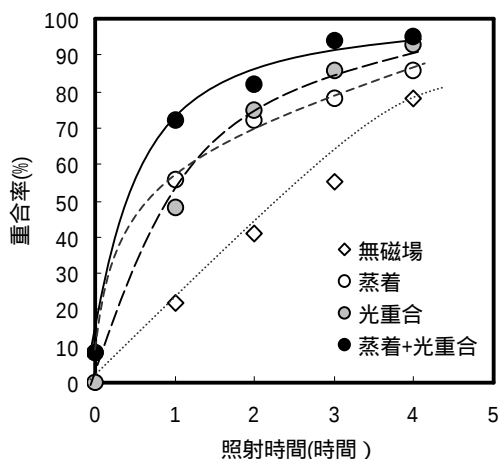


図4 膜作製プロセス毎の磁場活用効果

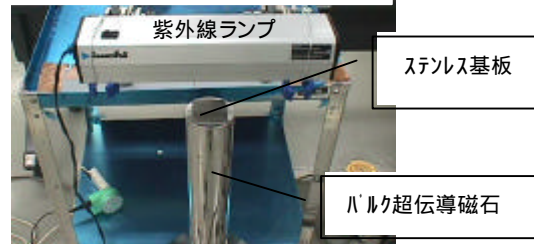
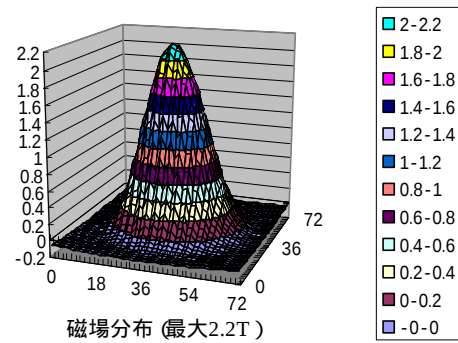


図5 バルク超伝導磁石を活用した実験の様子と磁場分布

どちらのプロセスでも磁場効果があり、磁場活用プロセスでの差は明確ではない。蒸着と光照射における重合に及ぼす磁場効果はそれぞれ異なる機構であると考えられる。すなわち、成膜時の効果は分子配向に寄与し、反応基が近接する分子の並びによって光照射初期に重合反応しやすくすると考えられる。一方光照射時の磁場効果は、分子を並べる効果とともに酸素（酸素は常磁体）の拡散、閉じ込め等により酸化重合を促進すると推測される。事実、酸素の少ない真空中では重合速度が遅くなることが確認されている。

3 - 3 強磁場によるステンレス表面の光重合

基板がステンレスの場合、汎用磁場(1T以下)では磁場効果が顕著でなかったが、様々な基板に対して光重合反応を促進する技術開発が、実用化には必要である。

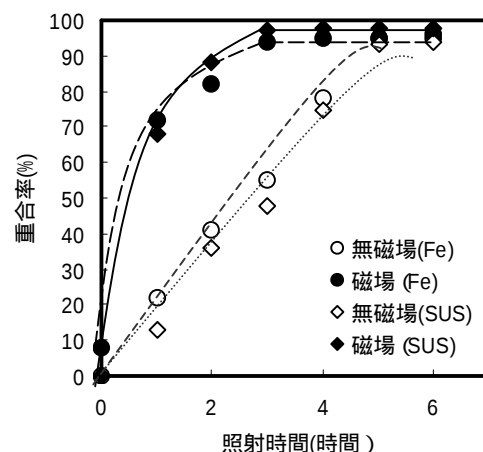


図6 SUS基板における強磁場活用効果

ここでは磁場活用の一例として、磁場強度を強くした場合の効果について検討することとした。前項の結果から、成膜と光照射のどちらでも磁場効果が期待できること、および実用化を考慮した場合、成膜中に強磁場印可することは困難であると判断されることから、光照射時の強磁場活用について検討することとした。図5にはDA蒸着膜を強磁場中で光照射実験した様子を写真で示した。また強磁場印可に使用したバルク超伝導体の磁場分布も示した。使った磁場は中心で最大に磁場強2.2Tを示し、外周で0Tとなる勾配があった。このバルク超伝導体表面に前処理したSUS基板を置き、紫外線を照射した。この実験により得られたDA重合膜の照射時間に対する重合率を調べた結果を図6に示す。バルク超伝導体を使った強磁場を活用した場合、照射時間は3時間ではほぼ100%の重合率となることがわかった。無磁場における鉄基板とSUS基板両者では、重合率が約100%となるのに紫外光照射に5時間を要したが、このように光照射処理工程だけを強磁場環境とした場合でも、鉄表面の汎用磁場の場合と同等の効果があることがわかった。

図7には無磁場で成膜して2.2Tの強磁場で2時間光照射したDA重合膜と無磁場で同じ2時間光照射したDA重合膜、比較として光重合しないDA蒸着膜、および原料のFTIRスペクトルを示す。無磁場の場合は重合反応が不充分であり、モノマーに起因する 1605cm^{-1} と重合構造を示す 1556cm^{-1} と2本のピークが観察されるが、強磁場で光照射した膜は重合構造を示す1本のピークとなっていることが確認できた。強磁場での2時間の照射ではFTIRスペクトルのピークが、1本となり完全に重合したように思われるが、図6の重合率は85%ほどであった。これは2時間の照射では、溶剤に可溶性低重合体が残存することに起因すると考えられる。

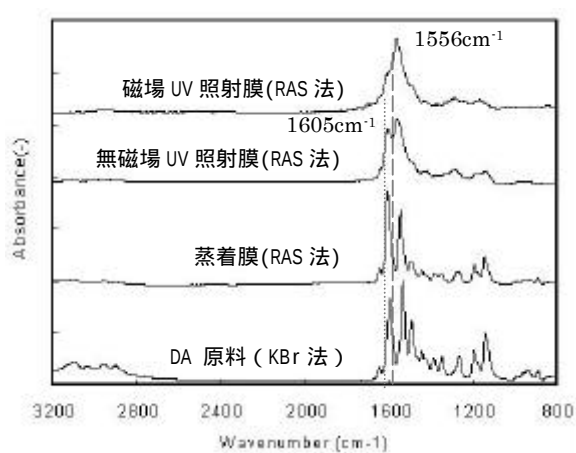
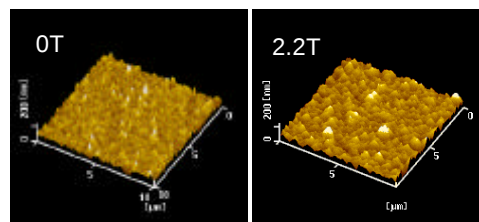


図7 SUS基板における磁場効果を示す
FTIR スペクトル

SUS



Fe

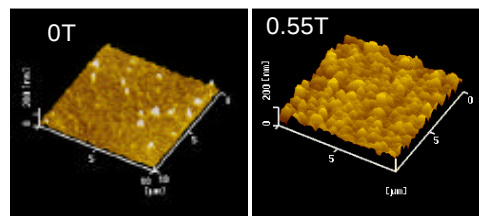


図8 ステンレス基板への強磁場効果を示す DA
光重合膜の原子間力顕微鏡像

さらに、図8に無磁場および0.5TでFe基板に成膜および光照射したDA膜と無磁場および光照射時のみ2.2Tの磁場中で処理した被膜の原子間力顕微鏡像を示す。SUS基板で光照射時のみ強磁場で処理した場合でも、無磁場の被膜とは異なり、汎用磁場で処理したFe基板のDA膜と同様に、磁場中で作製した被膜には、分子凝集したような島状形態も見られた。このように汎用磁場では効果が小さい基板の場合でも、紫外光照射時に強磁場を活用することにより、重合反応に対し、磁場効果を示すことが確認できた。

4 結 言

真空蒸着法により、各種基板にジアリルアミノトリアジンチオール化合物(DA)の被膜を作製し、その光重合性に及ぼす磁場効果と成膜プロセスにおける磁気利用技術について検討した。1T以下の汎用磁場で成膜する場合、基板により光重合率に磁場効果の違いが見られ、成膜初期の基板への吸着率と関係があることがわかった。また、成膜から光照射という成膜プロセスにおける磁気活用として、特に光照射時に磁場が有効であることが確認された。強磁場を使った場合、基板に影響されず、光重合率は向上することがわかった。

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, 森邦夫, 叶 榮彬: 岩手県工業技術センター研究報告, 9, (2002)