

トリアジンチオール誘導体の蒸着重合に及ぼす電場効果*

鈴木 一孝**、藤原 真希**

各種金属基板にトリアジンチオール誘導体を蒸着すると重合膜が得られる。この蒸着重合を促進するために、電場環境で蒸着する薄膜作製法について検討した。その結果、電場方向、電場の強度が蒸着重合の促進に効果があることを明らかにした。

また、蒸着重合に及ぼす基板材質、および官能基の種類・分子鎖長の諸条件の影響から、電場環境での反応メカニズムも提案することが出来た。

キーワード：トリアジンチオール誘導体、蒸着重合、電場効果

Effect of an electric field on the deposition polymerization of Toriazine dithiol derivatives

SUZUKI Kazunori and FUJIWARA Maki

The evaporation polymerization of Triazine dithiol derivatives (TT) on metal substrates under the electric field is investigated. The evaporation polymerization yield of TT films can be enhanced by increasing strength of voltage on the anodic metal substrates. It is found that polymerization yields are influenced by the material of substrates and the chain length of functional group of TT under an electric field, and its mechanism is discussed.

key words : triazine dithiol, vapor deposition, epoxy resin, release mold

1 緒 言

数ナノレベルの超薄膜によって目的の機能を維持あるいは向上するには、分子を配向する、あるいは配列する技術が重要である。分子配向あるいは分子配列した数ナノオーダーの高分子薄膜は、防食性^{1),2)}、分子接着性^{3),4)}、金型の離型性⁵⁾、2次電池や電解コンデンサーに代表される電極機能性^{6),7)}、あるいはエレクトロクロミックや有機半導体のような有機エレクトロニクス^{8),9),10)}など、広範囲な産業利用が期待される。また、金属表面への高分子膜形成法として、高分子材料の蒸着¹¹⁾やモノマーの蒸着重合¹²⁾、あるいはモノマー蒸着後に重合する方法¹³⁾が知られている。特に金属表面にモノマーを蒸着しながら重合(蒸着重合)する成膜技術は、簡単に分子制御された薄膜を大量生産ができるナノテクノロジーとして期待されている。このような、ナノ薄膜作製に適した有機化合物は、(1)金属基板に結合するチオール基を有し、(2)分子間相互作用によって自発的秩序性が発揮できる長鎖のアルキル基等の官能基を有することが報告されている³⁾。6-アルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは、この条件を満足する有機化合物であり、チオール基により金属表面に化学結合し易いこと、アルキルアミノ基等により分子配向が期待されること、あるいは

2つのチオール基が、他の分子との間で重合反応し、強固な膜を形成しやすいという特徴がある^{4),5)}。

著者らは、これまでこの典型的な含硫黄含窒素複素環化合物であるトリアジンチオール誘導体を、真空蒸着法によって金属基板表面に被膜形成し、蒸着重合に及ぼす諸因子の影響について明らかにしてきた^{14),15),16)}。基板として用いた鉄表面の酸化初期過程に形成するオキシ水酸化鉄(1分子の化学吸着水を有する三二酸化鉄)上のトリアジンチオール誘導体は、化学吸着水を脱離し、三二酸化鉄により1電子還元され、チオラート中間体を形成した後、チールラジカルを生成する。引き続きラジカル反応によりジスルフィド結合形成、またはメルカプチド結合を形成することを明らかにした。

この知見から、例えば、物理的に有機化合物と基板の界面で電子を移動することができれば、基板表面での酸化・還元反応による蒸着重合を促進すると考えられる。本報では、基板とチャンバー間に電圧を印加しながらトリアジンチオール誘導体を蒸着し、蒸着重合を促進する電場の効果について検討したのでその結果を報告する。

* ものづくり基盤技術集積促進事業

** 材料技術部

2 実験方法

2-1 蒸着材料と基板

蒸着原料は 6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DA)、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DB)、6-ジヘキシルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DH)、および 6-ジオクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DO) である。それぞれエタノールで再結晶し、減圧下で十分乾燥して使用した。基板は市販のフェロ板（浅沼商会（株）製ハードクロムめっきしたステンレス鋼板 $t=0.4\text{mm}$ 、 $50\times 50\text{mm}$ ）を、アセトンによる超音波脱脂洗浄を 10 分間行った後に、10%塩酸に 10 分間浸漬し、さらに 10%水素化ホウ素ナトリウム水溶液に 10 分間浸漬し、その後、純水で洗浄し乾燥して、蒸着に供した。

2-2 トリアジンチオール誘導体の真空蒸着および光重合

蒸着は、前報²⁾に従い、蒸着室の到達真空度を $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、基板温度を 20°C に、成膜速度を約 0.02nm/sec に調整を行った。

電場での蒸着機の概要を図 1 に示す。基板ホルダーを陽極あるいは陰極とし、チャンバーを対極として所定の電位を印加した。整流器は三社電機株式会社製の HKD-1530B を使い、電位は 1V 単位で制御され、最大 15V まで印加できる。電位を印加した基板に水晶振動子式膜厚計によりモニターしながら、シャッターにより制御し、目的の膜厚とする被膜を得た。

2-3 評価・分析

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-) にて検討を行った。X線源には単色化 $\text{Al}(\alpha)$ 線 ($h\nu=1486.6\text{eV}$) を使用し、出力 $14\text{kv}-18\text{mA}$ とした。スペクトルの取り込みは 0.125eV/step 、光電子のパスエネルギーは 58.7eV とした。測定面積は $800\mu\text{m}\phi$ とし、光電子取り出し角度を 45° とした。

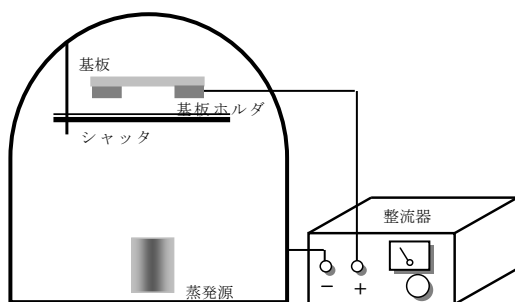


図1 電場蒸着の概要

スペクトルのケミカルシフトは表面汚染炭素 (C-C結合炭素) の束縛エネルギーを基準 (285.0eV) として求めた。基板の表面形状は、原子間力顕微鏡 (セイコーインスツルメント株式会社 SPA-500) を用いて、タッピングモードにより観察した。カンチレバーは、フォースコンタクトが 14N/m 、周波数が 141Hz の SI-DF20 を用いて行った。

蒸着重合率 (a) は式 1 により、成膜直後 (b) とメタノール洗浄後 (c)、それぞれの膜厚をエリプソメトリにて計測し、その膜厚変化を百分率で算出して求めた。

$$a(\%) = (c/b) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

3 実験結果及び考察

3-1 電場強度と方向の影響

これまで、電場中での有機化合物の蒸着膜構造への影響についての報告は知られていない。そこで、まずは蒸着重合に及ぼす電場効果として、電場の強度およびその方向の影響について検討した。

図2は基板を陽極、あるいは陰極として 0、5、10 および 15V の電位印加しながら、基板に 10nm 蒸着したトリアジンチオール DA 被膜の蒸着重合率を調べた結果を示す。DA モノマーはメタノールに溶解するが、重合すると不溶となる。ここで用いた蒸着重合率は、メタノールに対する不溶化率として用いた。

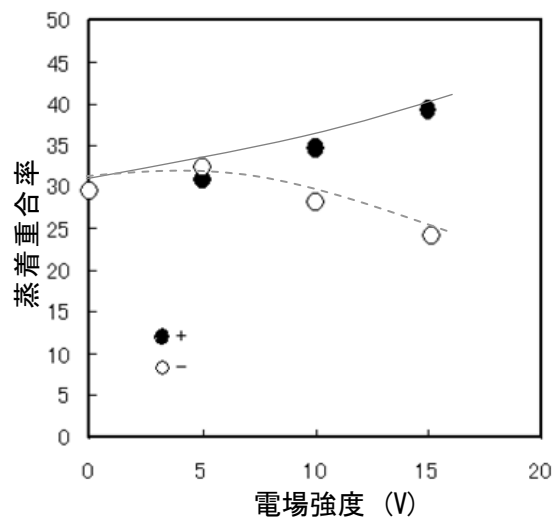


図2 基板の電場方向による蒸着重合率

基板を陰極とした場合の蒸着重合率は 0V で約 30%、5、10、15V でそれぞれ約 33、27 および 25% であった。陽極とした場合では 5、10、15V でそれぞれ約 31、35 および 40% の蒸着重合率であった。以上から、5V 程度では電場の方向の違いは見られなかったが、10V 以上で蒸着重合に及ぼす電場の影響が見られた。基板を陰極とした場合、10V 以上では、蒸着重合率は陰極では小さく、陽極では大きくなる傾向が見られた。すなわち、基板を陽極とし、電場強度を強くするに伴い、蒸着重合を促進する効果があると考えられる。今回の実験で用いた整流器は最大で 15V の印加電圧であったが、さらに強くした場合の電場効果に興味を持たれる。

また、図3は電場強度を 15V とし、電場方向の違いによるメタノール洗浄後の被膜および無電場の被膜の XPS スペクトルの S2p ピークを示す。

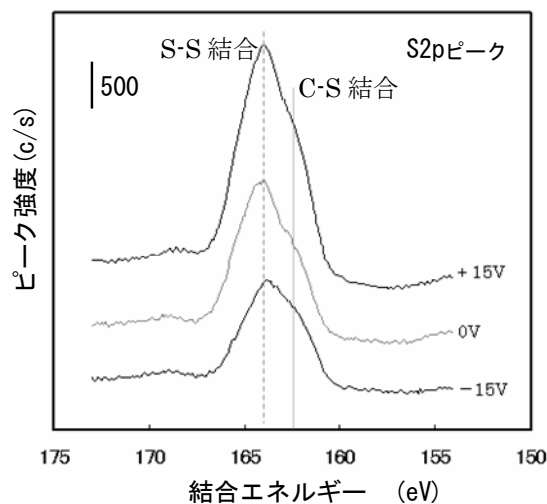


図3 電場方向によるDA膜のXPSスペクトル

このスペクトルの 164.4eV はチオール基が重合したジスフィド結合 (S-S 結合) を示し、163.5eV はアリル基にチオール基が付加して生成する C-S 結合を示す。どのスペクトルでも 164.5eV にピークがあるとともにその低エネルギー側 (163.5eV) にショルダーが見られた。従って、メタノール洗浄して残留した被膜は重合膜であって、その重合構造は、S-S 結合および C-S 結合を有することがわかった。また、ピーク高さは、重合膜が多く存在することを示す。基板を陽極とした被膜では、陰極とした場合および無電場の場合に比べて、相対的にピークが高く、蒸着重合率が高かった。以上から、基板を陽極とする電場では蒸着重合が促進され、重合膜が生成しやすい環境であることを示唆し、S-S 結合および C-S 結合による、架橋重合被膜が得られやすいことがわかった。

ここまでの結果から、陽極基板表面での蒸着重合メカニズムは以下のとおりと考察した。すなわち、基板にトリアジンチオール分子が衝突した際、酸化クロム基板の酸素にトリアジン環由来の N-H 基の水素が付加し、次いで基板表面から C=S 基の S 原子に電子が移動し、チオラートアニオン中間体を生成する。その後すぐに、チイラジカルを生成しこのチイラジカルがカップリングしダイマー形成する。ここまでは、これまで提唱する蒸着重合のメカニズムである¹⁶⁾。電場環境下では、基板表面に生成したチオラートアニオンは、陽極基板表面に引き寄せられ、あるいは基板からの脱離が抑制され、表面での分子濃度が高くなる。チオラートアニオンの分子濃度が高くなることに起因し、引き続き反応するラジカル生成とその分子間の衝突確率が高くなって、蒸着重合が起り易くなったと考えられる。従って、陽極表面に生成したチオラートアニオンが外部電場に影響され、蒸着重合が促進されたと推測される。

3-2 基板材質の影響

図4には、基板を陽極とし、電位を 15V の条件で、基板の種類による蒸着重合率の変化について調べた結果を

示す。

基板ホルダーを陽極として 15V 印加した電場環境と、ホルダーに絶縁材を置いてその上の基板に蒸着した電場なしの環境下で、2 つのサンプルを同時に、モニター膜厚を 30nm として蒸着した試料を準備し、メタノール洗浄前後の膜厚変化から算出した結果である。

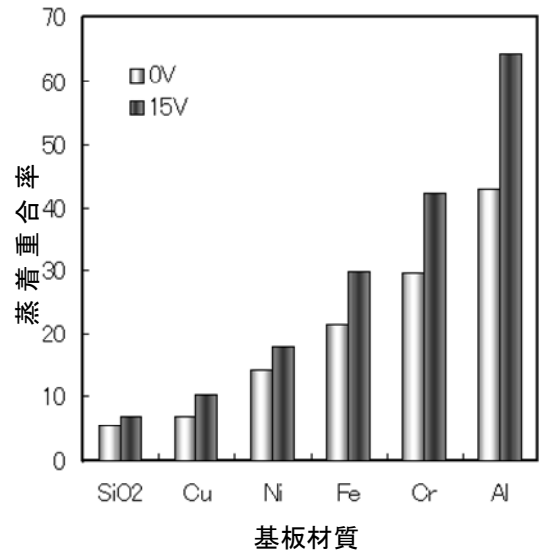


図4 基板材質による電場有無での蒸着重合率

その結果、基板によって蒸着重合に違いが見られ、無電場環境では、蒸着重合率は Al が 42.9、Cr が 29.6、Fe が 21.4、Ni が 14.3、Cu が 6.9、および SiO₂ が 5.6% であった。従って、Al > Cr > Fe > Ni > Cu > SiO₂ の順で蒸着重合しやすいことがわかった。また、電場環境では、Al が 64.3、Cr が 42.4、Fe が 29.9、Ni が 17.9、Cu が 10.3、および SiO₂ が 6.9% であった。電場の有無によっても差異が見られ、どの基板でも電場では蒸着重合率が高いことから、電場効果があることがわかった。それぞれの基板での蒸着重合率の差は、Al、Cr、Fe、Ni、Cu および SiO₂ でそれぞれ 21.4、12.8、4.7、3.6、3.4、および 1.3% であった。この結果は、蒸着重合に関与しやすい基板ほど、電場で重合率が高くなっていることを示し、電場によって重合促進の効果が得られ易いと言える。

図5には、上記基板の中で代表的な Al、Cr および Cu 基板表面におけるメタノール洗浄後の蒸着膜の AFM 像を示す。観察範囲は 3μm で、蒸着前の基板と無電場、有電場で得られた蒸着重合膜の表面形態を並べて示す。黒色から白色に変化するほど凸部であることを示し重合膜の生成を示唆する。この白色の粒子状生成物が多いほど重合膜が多く生成し、粒状生成物が大きいほど重合度の高い被膜であることを示す。Cu 基板では他の基板に比べて、粒子状生成物が少なく、重合膜が成長し難かった。この基板では、電場の方が比較的その量が多く、また粒子が大きいことから、重合膜が成長しやすいことがわかった。Cr 基板では、Cu 基板より粒

子状生成物が多く、特に電場では基板全面に生成していることから、重合膜の膜付着あるいは膜成長しやすいことがわかった。Al 基板ではさらに粒子状生成物が、他の基板に比べて多く、さらに、電場ではその形状が大きかった。Al 基板の表面では、重合膜が他の基板に比べ付着・成長し易く、電場では重合度が高い被膜が生成しやすいことが、AFM からも観察することができた。

以上から蒸着重合しやすい基板では、被膜の付着が多く、基板への被膜成長促進に電場が影響することが AFM でも観察できた。

これらの結果は、前項で提案した電場効果のメカニズムを支持し、生成したチオラートアニオンが電場に引き寄せられ、蒸着重合を促進したと考えられる。

3-3 原料の分子構造の影響

基板材質の影響と同様に、生成したチオラートアニオンが電場によって、基板表面に濃縮し、ラジカル重合するのであれば、分子構造を変えてもその効果は見られると考えられる。

そこで、トリアジンジチール誘導体の官能基であるアルキルアミノ基の分子鎖長による電場効果の影響を調べた結果を図 6 に示す。Cr 基板に、炭素鎖数が 3 個のジアリルアミノ基 (DA)、4 個のジブチルアミノ基 (DB)、6 個のジヘキシルアミノ基 (DH)、および 8 個

のジオクチルアミノ基 (DO) を原料とするトリアジンジチオール誘導体を 10nm 蒸着した被膜の蒸着重合率である。

無電場では、DA、DB、DH および DO の蒸着重合率は、それぞれ約 30、27、32、および 39%と DA を除けば官能基の分子鎖長に比例して蒸着重合率が高くなっていた。DA については他の分子に比べて不飽和基を有するために、化学反応し易く、従って分子鎖は短いにも関わらず、重合率が高かったと説明できる。

また、無電場環境で得られた被膜において、分子鎖長と蒸着重合率の相関については、長鎖のアルキル基ほど、分子間相互作用によって自発的秩序性が発揮できることから、蒸着で生成したチオラートアニオンから生成したチルラジカルは、その分子間で容易にジスフィド結合も生成しやすいと説明できる。一方、電場環境で蒸着すると、DA、DB、DH および DO の蒸着重合率は、それぞれ約 42、37、35 および 39%であった。無電場に比べて電場での蒸着重合率は大きく、その差は約 12、10、3 および 0%であった。それぞれの化合物での蒸着重合率は、同等以上であり、電場による重合促進効果はあると考えられる。しかしながら、分子鎖長に伴い重合率の差は小さくなり、その効果は徐々に小さくなっていった。

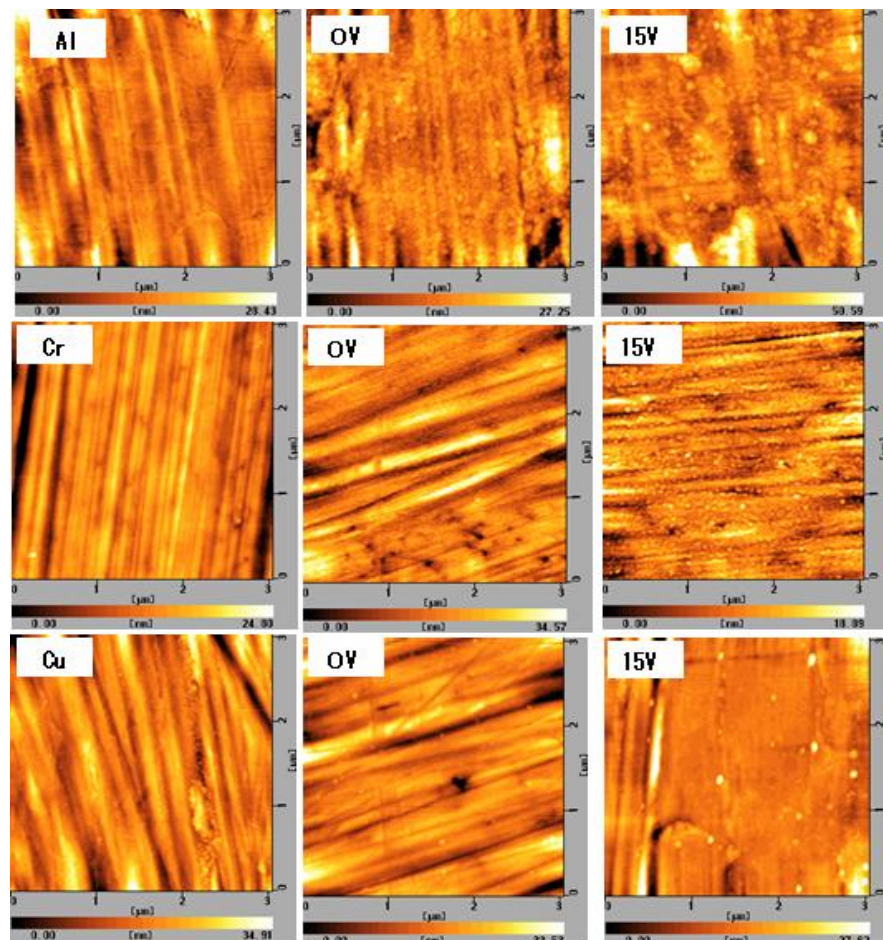


図5 基板材質による蒸着重合膜を示す AFM 像

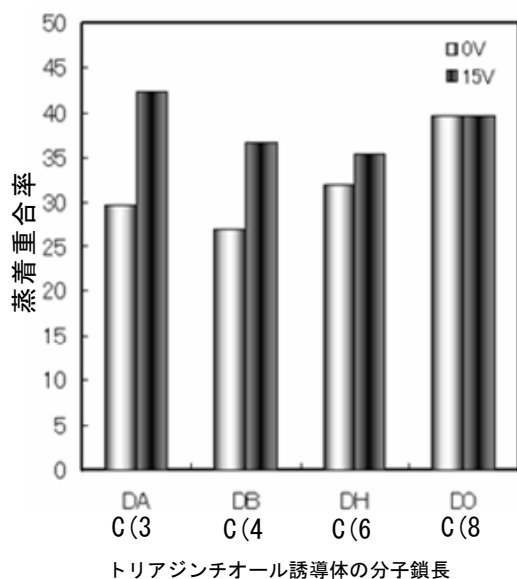


図6 トリアジチオール誘導体の分子鎖長による電場効果

基板に影響されて生成したチオラートアニオンは電場によって基板表面に引き寄せられ、分子密度の増大にともなって、衝突、再結合する。電場によって引き寄せられた分子の中で、分子の向きが異なる場合、長鎖の分子ほど、立体障害等で再結合し難いと考えれば、これまで提案する電場による重合促進効果を矛盾無く説明できる。

すなわち、長鎖の官能基によって秩序配列する DO 膜は、基板の酸素の影響により生成したチオラートと引き続き生成するチイルラジカルによって、分子間で近接していることからジスルフィド結合を形成し、容易に重合し易い。しかしながら電場環境下では、チオラート構造は基板の方向に向きを変えようとするが、分子鎖が長く、分子間の立体障害により分子反転は困難であり、電場効果が得られない。しかしながら、分子鎖が短いと電場により分子反転しやすく、チオラートに引き続き生成するチイルラジカル間の衝突によって、ジスルフィド結合形成が容易であったと考えられる。DA の場合はアリル基への付加反応も起こることから、電場によって重合がより促進され易かったと考えられる。

4 結 言

真空蒸着法でトリアジチオール誘導体の薄膜を作製し、蒸着重合に及ぼす電場効果について調査した。その結果、電場方向、電場の強度、基板材質、および官能基の種類、分子鎖長に影響され、蒸着重合は、促進されることを明らかにした。

また、電場によって蒸着重合が促進されるメカニズムも提案することが出来た。

文 献

- 1) K.L.Moloznik, G.L.Briant, J. Corros. Sci. **35**, 331(1979)
- 2) J.Kupper, H.Erhaut, and H.Grabke J. Corros. Sci. **21**, 227 (1981)
- 3) W.Hartweck, H. Grabke, J. Surf. Sci. **89**, 174(1979)
- 4) C.Reinartz, W.Furteth, and W.Stramann, J. Anal. Chem. **353**, 657 (1995)
- 5) 森 邦夫, 平原英俊, 大石好行, 日本化学会誌, **4**, 281 (2000)
- 6) M.A.Reed, C.Zhou, C.J.Muller, and T.P.Burgin, J.M.Tour, Science, **278**, 252 (1997)
- 7) A.Yamada, Synth. Mat., **18**, 821 (1987)
- 8) M.Sato, M.Iijima, and Y.Takahashi, J. Appl. Phys. **33**, 1721 (1994)
- 9) G.Horowitz, Solid State Commun., **72**, 381 (1988)
- 10) M.Watanabe, R.Ikezawa, K.Sanui, and N.Ogata, Macromolecules, **20**, 968 (1987)
- 11) 上田裕清, 芦田道夫, 日本接着学会誌, **28**, 2, 78 (1992)
- 12) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫, 真空, **28**, 5, 200 (1985)
- 13) M.Sato, M.Iijima and Y.Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 1721 (1994)
- 14) 鈴木一孝, 森邦夫, 吉本則之, 清水健司, 高分子論文集, **57**, 5, 282 (2000)
- 15) 鈴木一孝, 森邦夫, 清水健司, 吉本則之, 高分子論文集, **58**, 1, 22 (2001)
- 16) K. Mori, K.Suzuki, K.Shimizu, and Y.Oishi, Langmuir, **18**, 24, 9527 (2002)