

鉄基材へのトリアジンジチオール有機蒸着薄膜作製とその評価

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*

表面をバフ研磨した鉄基材に有機分子(6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジンジチオール)を真空蒸着法により、成膜速度と基板温度を変えて薄膜を成膜した。得られた有機蒸着薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)観察と、高感度反射法フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR RAS)分析から、このチオール基を有する有機分子の鉄基材への成膜形態および配向性が明らかとなった。

キーワード: 真空蒸着法, AFM, FT-IR RAS, 成膜形態, 分子配向

Preparation of Triazine Dithiol Organic Thin Films on a Fe Substrate and it's Evaluation.

SUZUKI Kazunori, TACHIBANA Shyuichi, NEMORI Akira,
KOMUKAI Takashi, SASAKI Hideyuki, ANAZAWA Yasushi,
SASAKI Hideyuki, YOSHIDA Toshihiro and SAKAI Koji

The thin films of 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (DB) are prepared by Vapor Deposition on a Fe substrate treated with buffing. The characteristics of the thin films are investigated using FT-IR RAS and AFM. In this report, the Growth mode and the molecular orientation of the films is discussed. The results have shown that the deposited DB are grown with a lot of molecular cores dispersed on the wide area of Fe surface for low rate of deposition and low temperature of the substrate. As for orientation of DB, the normal orientation to the surface is formed for high rate of deposition and the high temperature of the substrate.

Key words : FTIR-RAS, AFM, Growth mode, Molecular orientations

1. 緒 言

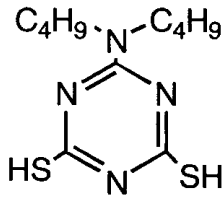
有機物質を機能薄膜として、産業製品に利用しようとする試みは近年活発に行われている。この有機薄膜の成膜原料となる有機分子で成膜される薄膜は、適宜配向制御する成膜技術により、機能を最大限に発揮できることが知られており、この配向制御技術については多くの報告がみられる。¹⁻³⁾ 有機分子による薄膜の作製手法として、溶液中で成膜するウェット系と真空中で成膜するドライ系に大別される。ドライ系の手法としては真空蒸着法が代表的な成膜手法であり、基本的には、真空条件下で有機分子を蒸気化し、基板に薄膜を形

成する手法である。われわれはこの真空蒸着法により今後の産業応用を広げようと考えている。真空蒸着法によって有機化合物の薄膜を作製する技術にも、多くの報告が見られる⁴⁻⁶⁾。その多くはアルカリハライド基板等の高度に表面制御された基板への成膜配向性について議論しているが、一般産業分野では、このような基板を使うことは少ない。

そこで、真空蒸着法により工業材料として使用頻度の高い金属に対し、有機分子による蒸着薄膜(以後有機蒸着薄膜)をさらに多くの工業材料として応用出来るように、薄膜の機

* 化学部

能基の効果を十分に発揮する配向制御成膜する技術を確認する必要があると考えている。



6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール
DB

図1 成膜に使用した有機分子の化学構造

ここで使った有機分子は、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (以下 DB) であり、化学構造を図1に示した。この有機分子は電解重合法等の湿式法により金属基材とチオール基により、化学吸着し易いこと、チオール基によって化学吸着し易いこと、チオール基同志の S-S 結合反応により重合成長し、強固な膜となりやすいこと、機能基であるジブチルアミノ基の効果により主に金属の防蝕剤として応用される等が知られている化合物である⁵⁾。

また、使用した金属基材は工業材料として一般的な鉄である。工業利用への第1段階として、この鉄基材に対する有機分子の蒸着条件についての基礎知見を得るための成膜手法として、成膜速度と基板温度を制御し、有機蒸着薄膜を作製した。得られた有機蒸着薄膜の特性を FT-IR RAS、および AFM により分析し、成膜形態と配向性について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 成膜材料と基板

成膜実験用有機化合物は、市販品三協化成 (株) 製の商品名 Zisnet DB 白色粉末をそのまま使用した。成膜基板は市販冷間圧延鋼板 (SPCC 材: 厚さ 2mm, 20mm×20mm) とした。基板表面仕上げは、800# のエメリー研磨紙、および 1000# のエメリー研磨紙で研磨し、最後に 1μm のダイヤモンドペースト分散バフ研磨布で研磨した。その後、アセトンおよびメタノールの順でそれぞれ 10 分間超音波洗浄を行い試験基材とした。

2.2 真空蒸着

有機蒸着装置の概略を図2に、実験手順を表1に示す。成膜前のチャンバーの真空度が 4×10^{-8} Pa の雰囲気になった後、成膜速度による成膜形態と配向性を評価するために、基板温度を -20℃ に設定し、蒸発源ヒーターを 45℃、55℃ および 65℃ に設定し、水晶振動式膜厚計で読み取った値が約 150 Å まで成膜した。

基板温度による成膜形態と配向性を評価するため、成膜前の真空度を 4×10^{-8} Pa とし、成膜速度を約 2.4 Å/min (蒸発源温度を 50℃ とし、基板温度を -20℃、10℃ および 440 に設定し、水晶振動式膜厚計でモニターしながら約 150 Å まで成膜した。

表1 成膜準備手順

1. 基板をホルダーへ装着。
2. 基板を成膜室へ投入。
3. 基板を 200℃、1hr 熱処理。
4. 成膜室内壁を室温冷却。
5. 成膜前の真空度を に設定。
6. 条件設定・成膜。

2.3 有機蒸着薄膜の分析・評価

成膜形態の観察には原子間力顕微鏡 (Digital Instrument 社製の Nano Scope III) を使い、タッピングモードにより、10μm 角の領域を測定した。成膜された蒸着膜の定性分析および配向性評価は、FT-IR RAS により行った。FT-IR RAS は日本分光 (株) 製の FT/IR-8900 の偏光反射測定装置 PR-500 型 (高感度反射分光法) を用いた。入射角 80° で偏光子により、入射面に平行な光 (p 波) を入射し、スキャン回数を 100 回とし測定した。また、蒸着薄膜の膜厚は、溝尻工業 (株) 製のエリプソメトリーにより屈折率を 1.64 として求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 成膜速度

蒸発源温度 45℃、50℃、55℃、および 65℃ の成膜速度変化を図2に示す。成膜速度 (Å/min) はそれぞれの蒸発源温度で 15 分間成膜した試験片をエリプソメトリーで膜厚を測定し求めた。その結果、それぞれの成膜速度は 1.6、2.4、23.4、および 208.8 Å/min であり、蒸発源温度に対し 2 次元的な比例関係にあると考えられる。

3.1.1 成膜速度と成膜形態

成膜速度を 1.6、23.4 および 208.8 Å/min と変えた場合の成膜形態を AFM により観察した結果を図3に示す。この得られた有機蒸着薄膜の膜厚はエリプソメトリーにより測定したところすべて約 150 Å である。成膜速度が遅いほど、基材に均一に成膜するが、成膜速度が速くなるに従い、膜の凹凸が、徐々に助長され、蒸着した核分子が大きく島状に成長することがわかる。また、成膜速度変化による有機蒸着薄膜の FT-IR RAS 定性分析スペクトルを図4に示す。各々のスペクトルを比べると、ピーク位置は同じであり蒸着分子構造に違いが見られないことがわかる。

以上より、成膜速度と成膜形態の関係は蒸着プロセスに帰すると説明できる。すなわち、蒸着プロセスは蒸発分子が基材へ吸着されると、基材表面で拡散し、蒸着分子の核形成が起こり、この核がさらに拡散し膜を形成するといわれている⁷⁾。成膜速度が遅いと、蒸発分子数は少なく、表面拡散の自由度が高くなるため、小さな核形成が支配的となり、均一分散した膜が得られ易いと言える。逆に成膜速度が高くなると蒸発する有機分子数が多くなり、蒸着する有機分子の表面拡散自由度が小さくなり、拡散より分子間力凝集による大きな核形成が支配的になると考えられる。

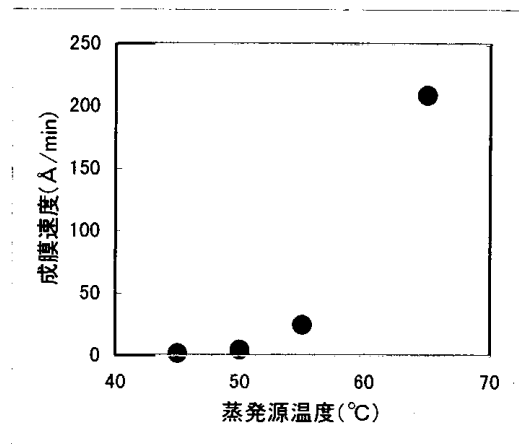


図2 蒸発源温度と成膜速度の関係

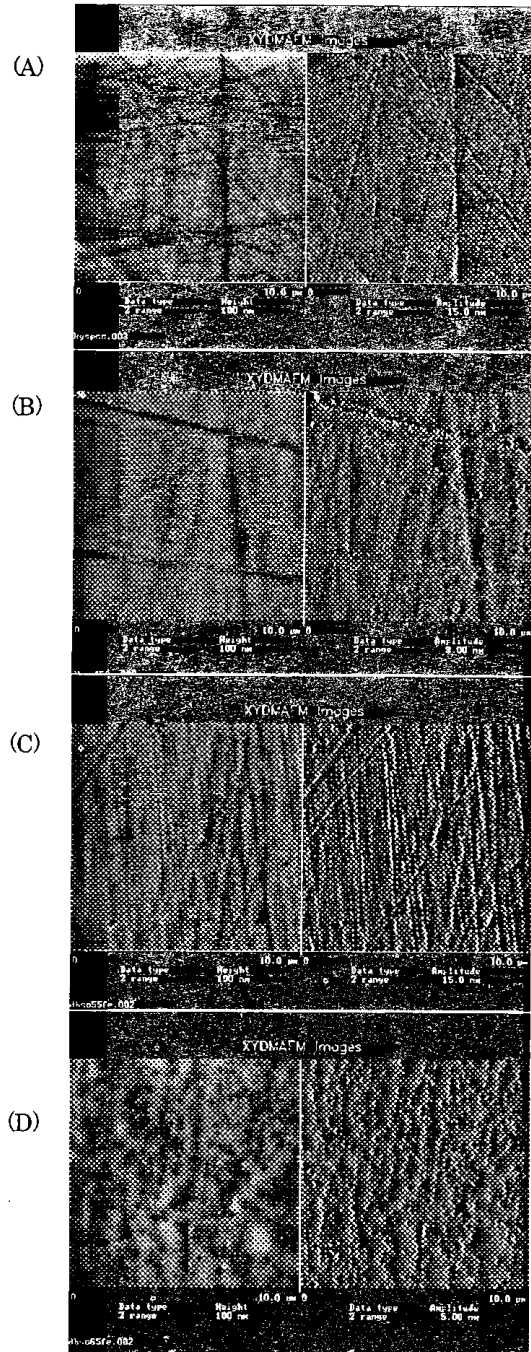
3. 1. 2 配向構造

蒸着した有機化合物の分子配向性は FT-IR RAS により解析出来る⁸⁻⁹⁾。たとえば図4に示す FT-IR RAS スペクトルの特定波数の吸収強度に違いが見られるが、これは何らかの配向性の変化を示唆している。

基材に対する垂直方向(Z軸)の配向性について、FT-IR RAS のデータと、KBr 錠剤法により測定したデータから、各吸収ピーク強度を簡易的な計算式 (1)¹⁰⁾により計算して求めることができる。式(1)に示した I_{RAS} は FT-IR RAS により測定された DB 蒸着膜の吸収ピーク強度であり、 I_{KBr} は蒸着前の原料を KBr に分散し透過法で測定した吸収ピークの強度である。また、 ϕ は基材に対する垂直方向から基材へ向かう分子の配向角度を示すものである。

$$I_{RAS} / 3 I_{KBr} = \cos^2 \phi \quad (1)$$

図5に、蒸発源温度を 50°C とし、基板温度を -20°C で成膜時間 15 分間とした DB 蒸着膜の FT-IR RAS と KBr 錠剤で透過法により測定した FT-IR スペクトルを示した。それぞれのピークで吸収強度に違いが見られ、透過法で測定した FT-IR 無配向分子の点線スペクトルに対し、FT-IR RAS で測定した



(測定領域: 10 μm 角)

図3. 成膜速度変化による DB 蒸着膜の AFM 像:

- (A); 蒸着前の基板
- 成膜速度 (B) 1.6 Å/min; (C); 23.4 Å/min
- (D); 208.8 Å/min

蒸着膜の実線スペクトルでは吸収強度比が小さいところがある。その吸収強度が小さくなる構成分子の配向性は、基材に対し水平配向性を示すことが推定できる。

実際に式(1)を使って、図4に示した FT-IR RAS スペクトルから成膜速度を変えて、成膜された DB 蒸着分子の配

向計算を行った結果を表2示した。この DB 分子はトリアジン環と機能基としてジブチルアミノ基およびチオール基から構成される。表2の計算結果は、C-N 伸縮と C=N 伸縮振動のトリアジン環に基因するピーク、及び CH₂、CH₃ のジブチルアミノ機能基に基因するピークは共に成膜速度が速くなるに従い、基板に対し、垂直配向性を示している。このことは、成膜速度が高くなるに従い、蒸発分子が多くなり、蒸発中に分子間力等により平面分子が積層状の多分子を形成し易く、過冷却度（この実験では基板温度を 20℃とし、冷却度が大きい。）により徐々に水平配向性を示すという従来の報告¹¹⁾とは異なる結果である。

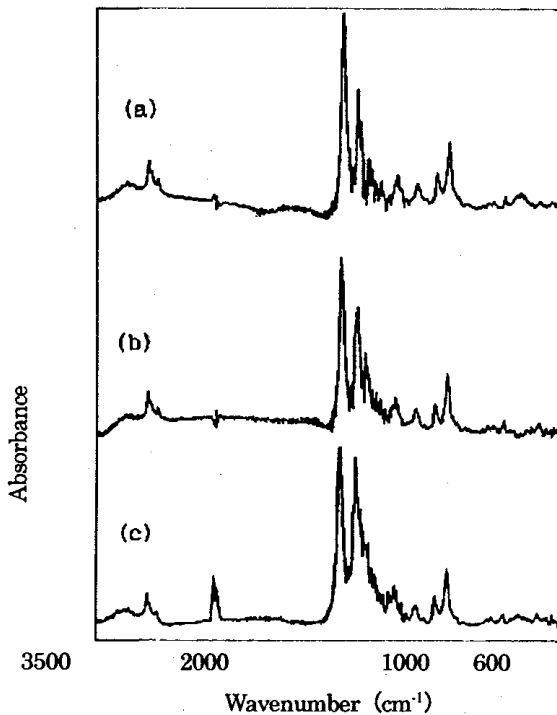


図4 蒸発源温度変化により成膜された DB 蒸着膜の FT-IR RAS スペクトル : (a); 1.6Å/min, (b); 23.4Å/min, (c); 208.8Å/min

これは、蒸着分子が積層した多分子状態であると推測され、基板に対し水平配向よりも垂直配向の方が積層多分子の配向としてより自然であり、より安定であろうと考える。

3. 2 基板温度

3. 2. 1 基板温度と成膜形態

成膜速度を 2.4Å/min、蒸着基板温度を-20、10、40℃とし、成膜膜厚が約 150Åとなるようにそれぞれ約 15分間成膜した DB 蒸着膜の AFM 像を図7に示した。また、定性分析として図8に FT-IR RAS スペクトルを示した。

AFM の結果から、基板温度を変えた場合も、蒸着源温度を変えた場合と同様に、低温度ほど、基板に均一分散された状態で成膜することがわかる。しかしながら、高温度基板と

高速度成膜の場合では有機蒸着膜の表面形態は異なり、高温度基板の方が、同じ島状成長を示すものであるが、島の状態が小さく、その大きさが均一分散された状態で成膜されていることがわかる。また、FT-IR RAS の結果は、成膜速度変化と同様に、蒸着分子の構造には違いが見られないことを示唆するものである。

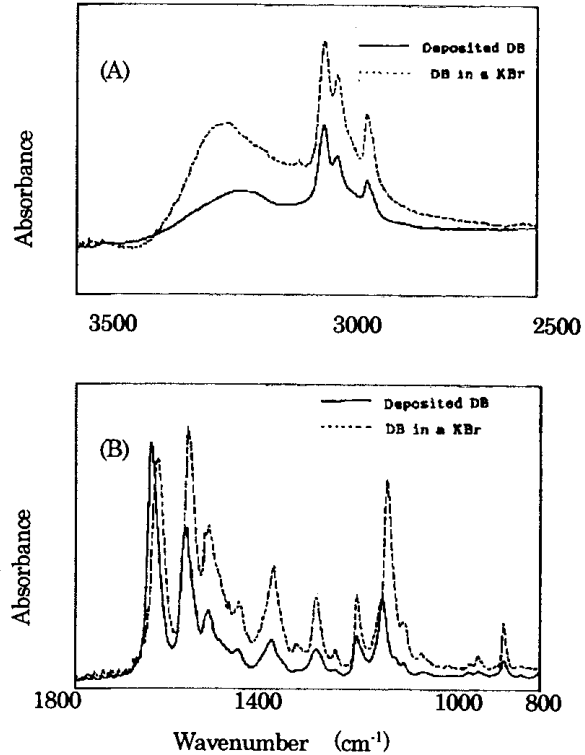


図5 DB 蒸着膜の FT-IR RAS スペクトル (実線) と DB の KBr 法による FT-IR スペクトル (点線) (A); 高波長スペクトル, (B); 低波長スペクトル

ここでは成膜速度を 2.4Å/min 設定したが、この場合蒸発分子は少なく、蒸着分子は単分子的に基板に吸着し、基板上での成膜形態は成膜過程の再蒸発・拡散の違いにより異なる。この基板上での分子運動を支配するのは基板温度である。

低温度基板温度の場合、再蒸発・拡散は起こりにくく、基板全面に均一分散し、単層状に成膜する。一方、高温度基板の場合、小さな核の再蒸発、拡散による分子同志の衝突により凝集し易く、成膜形態は島状成長になり易い¹⁰⁾。

3. 2. 2 基板温度と配向構造

つぎに成膜分子の配向性について議論する。表2と同様に、FT-IR RAS のスペクトルから計算し、蒸着分子の基板温度変化による配向角度の計算結果を表3にまとめた。高温度基板温度ほど、蒸着分子は基板に対し、垂直配向し易いことがわかる。しかしながら、蒸発源温度変化の場合ほど配向性に大

きな変化はない。これは、上記したように蒸着源温度変化では、蒸着分子は多分子的に成膜成長し、基板温度変化の場合では単分子的に成膜成長することに関係があると考えられる。すなわち、基板温度変化の場合、単分子的に基板に吸着し、吸着した分子は、基板との相互作用より、有機分子同志の分子間力が支配的であり、基板に水平配向するより垂直配向した薄膜が得られやすい。また、トリアジン環の配向に比べ、機能基であるジブチルアミノ基の変化が大きいことは興味ある結果である。鎖状分子と環状分子の蒸着による配向構造が

表2 蒸発源温度変化による成膜 DB 分子の特徴ピークの配向角度計算結果

ピーク波数 (cm^{-1})	ピークモード	配向角度 (ϕ°) 蒸着源温度		
		45°C	55°C	65°C
2960	CH3 C-H 伸縮	62	60	55
2934	CH2 C-H 伸縮	63	61	54
1610	NHCS N-H 変角	53	52	53
1540	C=N 伸縮	67	62	54
1435	CH2 挟み振動	65	63	54
1365	CH3 挟み振動	67	65	57
1275	N-C 伸縮	68	63	54
1140	C=S 伸縮	67	65	65

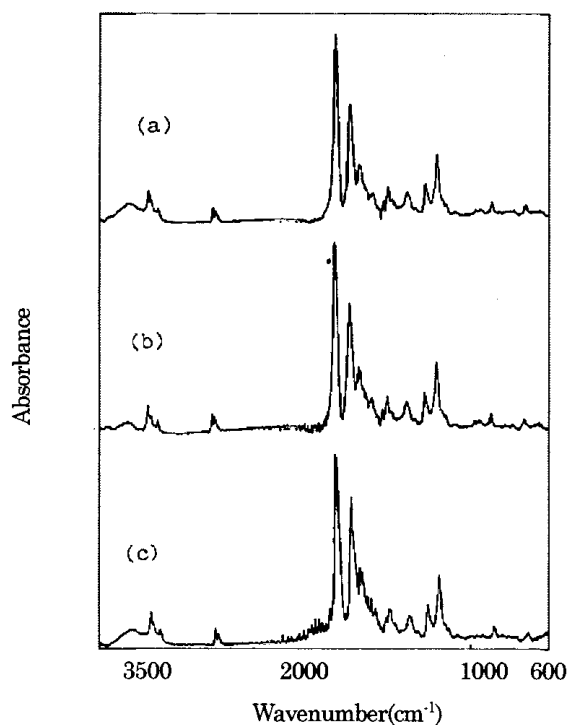
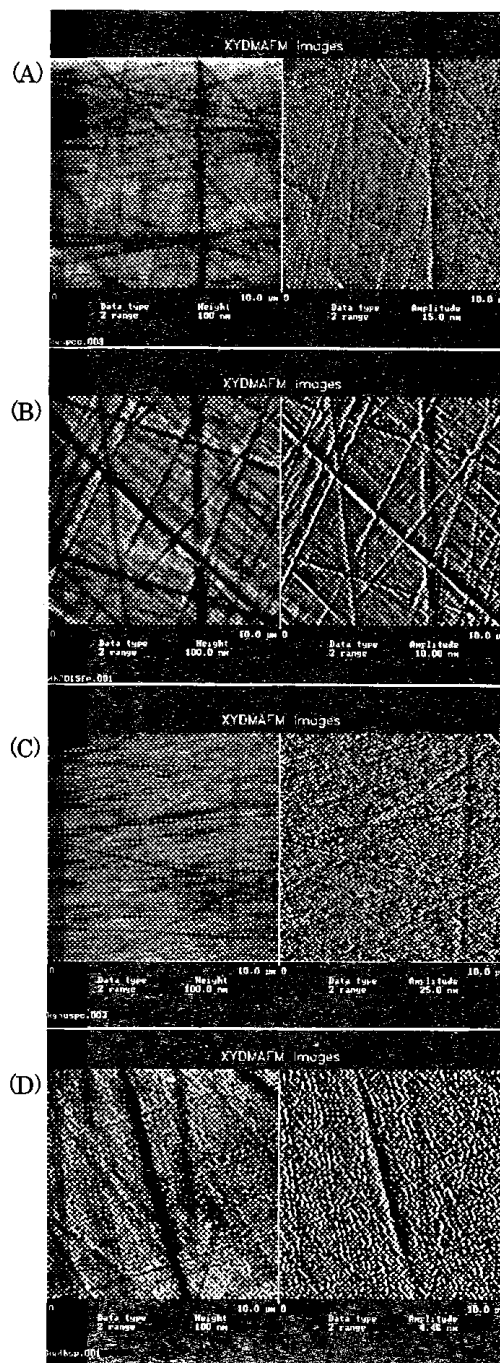


図6. 蒸着基板温度変化により成膜された DB 蒸着膜の FT-IR RAS スペクトル : (a); -20°C, (b); 10°C, (c); 40°C

異なることが知られており、¹²⁾、金属基材に対し、鎖状分子は垂直配向性を示し、環状分子は基材に平行配向性を示す。2つの機能基から構成される DB 有機分子の場合は、垂直配向性が強く、鎖状基と環状基の配向支配は、鎖状基の効果が支配的であると考えられる。



(測定領域: 10 μm 角)

図7. 蒸着基板温度変化による DB 蒸着膜の AFM 像 : (A); 蒸着前の基板
蒸着基板温度 (B); 20°C (C); 10°C (D); 40°C

表3. 蒸着基板温度変化による成膜 DB 分子の特徴ピークの配向角度計算結果

ピーク波数 (cm^{-1})	ピークモード	配向角度 (ϕ°) 蒸着基板温度		
		-20°C	10°C	40°C
2960	CH3 C-H 伸縮	61	60	57
2934	CH2 C-H 伸縮	62	58	55
1610	NHCS N-H 変角	53	53	52
1540	C=N 伸縮	65	62	59
1435	CH2 挟み振動	62	63	54
1365	CH3 挟み振動	63	65	57
1275	N-C 伸縮	66	63	58
1140	C=S 伸縮	67	65	65

4. 結 言

蒸発源温度を変えて蒸着したトリアジンジチオール成膜形態は、温度を低くした場合は、鉄基材上全面に均一に分散して成膜する。一方、温度を高く設定して蒸着したトリアジンジチオールは、鉄基材上に不均一な大きさの島を形成し成膜する。その配向構造は、温度が高い場合には基材に対し、トリアジン環とジブチルアミノ基は垂直配向性を示し、温度が低い場合には基材に平行配向性を示す。

鉄基材の温度条件を変えて蒸着したその成膜形態は、温度が低い場合、基材全面に表面の凹凸起伏を小さくするように均一に分散し成膜するが、温度が高い場合、一定の凹凸起伏で、基材に均一に分散し成膜する。その配向構造は、温度が高い場合には鉄基材に対し、垂直配向性を示し、トリアジン環よりも、ジブチルアミノ基の方がより垂直配向性が大きい。また、温度が低い場合には、トリアジン環とジブチルアミノ基は基材に平行配向性を示す。

謝 辞

本研究にご協力、ご助言頂いた岩手大学 工学部 材料物性工学科の吉澤正人教授、吉本則之講師、同博士過程前期在学中の前原秀雄君に感謝いたします。

本研究は平成9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) 矢部, 谷口, 増原, 松田共著; 有機超薄膜入門, 倍風館
- 2) 斎藤, 雀部, 筒井; 有機電子材料, オーム社
- 3) 入山啓治; 有機超薄膜, 産業図書
- 4) 奥居徳昌; 表面 Vol.26 No.10, 695 (1988)
- 5) 上田, 柳, 芦田; 表面 Vol.31 No.10, 758 (1993)
- 6) 八瀬 清志; 新素材 Vol.12 76 (1992)
- 7) 森邦夫; トリアジンチオールによる金属の高速表面処理に関する研究(技術開発事業報告書) (1993)
- 8) Ivan V Markov; Crystal Growth For Biginners World Scientific (1996)
- 9) 谷山 明・薄木智亮; 表面科学 Vol.16, No.5, 320 (1991)
- 10) D.L.Allara, R.G.Nuzzo; Langmuir Vol.1, No.1, 52 (1985)
- 11) 久保野 敦史, 奥居徳昌; 化学工業, Vol.3, 40 (1992)
- 12) 上田裕清, 芦田道夫; 日本接着学会誌, Vol.28, No.21, 78 (1992)