

トリアジンチオール蒸着薄膜の重合*

鈴木 一孝**, 川村 智***

真空蒸着法により 6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジンジチオール(DB)薄膜を作製し、得られた蒸着薄膜の重合処理について検討した。成膜したDB膜は加熱処理すると熱重合により高分子膜を形成することがわかった。また、成膜時に高い基板温度で成膜したDB膜の方が、低い基板温度で成膜したDB膜よりも熱重合によって高分子になり易いことが高感度反射法FTIR変換赤外分光(FTIR-RAS)分析により明かとなった。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，FTIR-RAS，重合

Polymerization of Triazine-Thiol Organic Thin Films

SUZUKI Kazunori and KAWAMURA Satoshi

The thin films of 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (DB) are formed on a Fe substrate by conventional Vapor Deposition. Deposited DB are polymerized by heating with air. This report is discussed about relationship between polymerization and the temperature of substrate with evaporating. The results have shown that DB formed at high temperature of the substrate are easily polymerized.

key words : polymerization, triazine thiol, ftir-ras

1 緒 言

有機物質は機能原子団を分子中に導入できるので分子設計の自由度が大きく、この物質による薄膜機能材料の創製が期待され、近年多くの薄膜研究者に注目されている。しかしながら、この有機物質の薄膜化に関する研究は比較的新しく、化学構造に対応した最適な作製技術は十分に確立されていない。有機薄膜の創製にはデザインした分子構造をできるだけ保持し、しかも規則的分子配列する超薄膜(数ナノメートル以下の薄膜)形成技術の確立が膜の機能効率化には必要であると考えられる。著者らは、工業への広範な応用が期待できる手法として真空蒸着法に着目し、成膜速度や基板温度変化による成膜条件と得られた膜を構成する有機分子の分子配向および成膜形態の関係について検討し、規則的分子配向配列

薄膜を得るための基礎的な調査結果を報告してある¹⁾。

本報告では先に得られた基礎的知見をもとに、さらに実用化を目指して、蒸着膜を構成する有機分子の重合処理条件について検討した。有機膜は無機・金属膜に比べ機械的強度、ガス透過性等の機能は劣るが、有機分子を重合し、高分子にすることでその機能が向上する特長を有する。高分子膜を作製するには、膜を構成する有機分子に熱や光等の外部エネルギーを加え、その外部エネルギーにより分子間の重合反応を引き起こす必要がある。本研究では特に外部エネルギーとして工業的に簡易に行われている熱処理による重合反応性について検討したので、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2報)

** 化学部

*** 竹内真空被膜株式会社

2 実験方法

2-1 成膜材料と基板

成膜実験に使用した有機化合物は、市販品DBの白色粉末で、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、1000#のエメリー研磨紙で研磨し、その後に1μmのダイヤモンドペーストを分散した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 真空蒸着および熱処理

真空度が 2×10^{-3} Paの条件で、成膜速度を約2.4Å/minとし、基板温度を10, 40℃に設定し、水晶振動式膜厚計でモニターしながら約150Åまで成膜した。得られた蒸着膜を大気雰囲気での熱処理炉で100, 120 および 125℃の各温度で、保持時間は30分の一定として熱処理を行った。

2-3 定性評価

成膜された蒸着膜の定性分析評価は、高感度反射型赤外分光分析法(FT-IR RAS)およびX線光電子分光分析法(XPS)により行った。

3 結果及び考察

3-1 熱処理による重合反応

図1には基板温度を10℃に設定し成膜したDB膜と得られた膜を、100, 120, および 125℃の大気雰囲気中で加熱処理したDB膜のFTIR-RASによるスペクトル変化を示した。同様に図2は基板温度を40℃に設定し成膜したDB膜と得られた膜のFTIR-RASによるスペクトル変化を示した。各基板温度による成膜を熱処理すると120℃以上の加熱温度ではこのピークは消失することから、スペクトルの 1610 cm^{-1} のピークは単分子構造を示すと考えられる。スペクトルの 1580 cm^{-1} は高分子構造を示すピークであり、120℃の加熱温度以上でDB蒸着膜は高分子構造に変化したことを示している。この125℃で熱処理したDB膜をテトラヒドロフラン溶液に溶解し、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により重量平均分子量を測定すると、成膜基板温度によらず、約2万ほどの分子量を持つ高分子が得られていることがわかった。

図3に成膜時の基板温度を変えて成膜したDB膜とこの膜

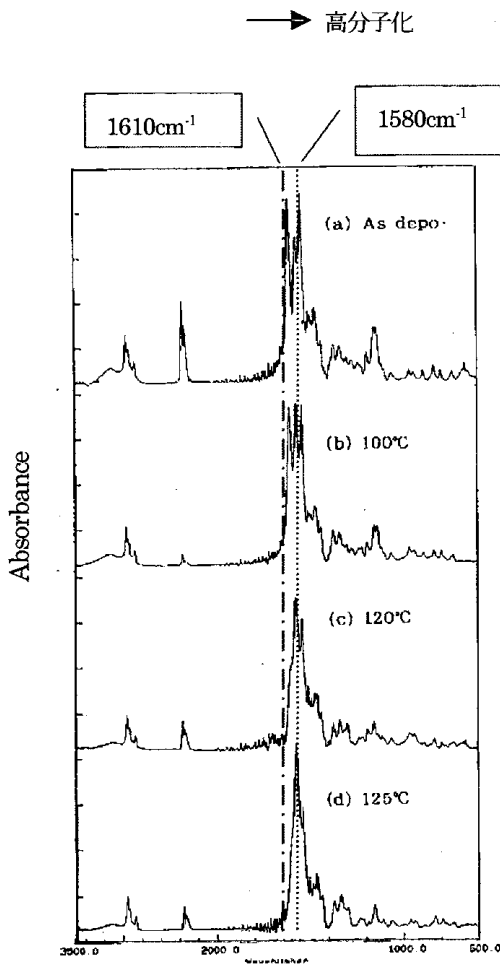


図1. 熱処理温度変化によるFT-IR スペクトル
成膜基板温度: 10℃

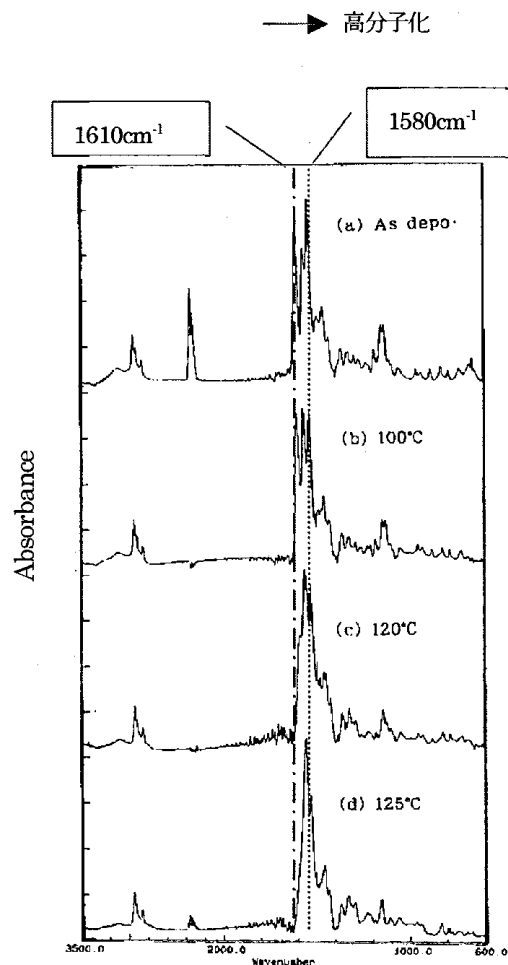


図2. 熱処理温度変化によるFT-IR スペクトル
成膜基板温度: 40℃

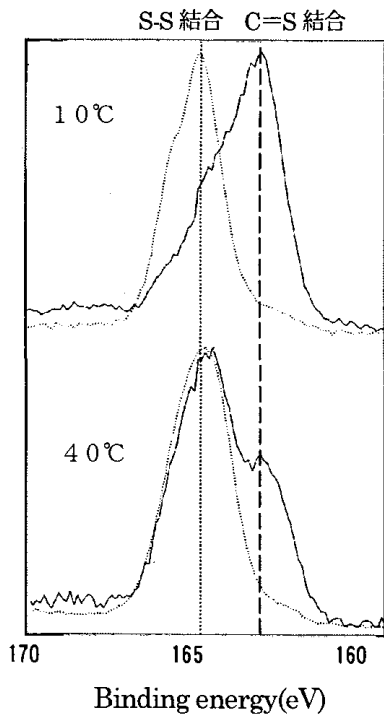


図3 成膜基板温度による熱処理前後DB膜のS 2p軌道電子の結合エネルギーを示すXPSスペクトル
熱処理前(実線), 熱処理後(点線)

を125°Cで加熱処理した後のS 2p軌道電子のXPSスペクトルを示した。図の上側に示したスペクトルは成膜基板温度が10°Cとした場合を、下側は40°Cとした場合のものを示す。また、それぞれ実線が成膜したままの熱処理前のスペクトルであり点線が熱処理後のスペクトルである。

成膜基板温度によらず熱処理前のDB膜には単量体のチオール(S-H結合)もしくは互変異性体のチオン基(C=S結合)を示す162.4eV(ここでは以後チオン基とする)とジスルフィド結合(S-S結合)を示す164.8eVのピークが見られる。基板温度が10°Cにて成膜したDBには、40°Cにて成膜したDBに比べ、チオン基(C=S結合)を示す162.4eVのピーク比が大きい。このことは、基板温度が低い状態で成膜した方が、より膜を構成する分子に単量体が多く存在することを示していると考えられる²⁾。また、ここで確認されたS-S結合成分は重量平均分子量測定結果から2量体程度の低分子であった。基板温度を高く設定すると2量体を形成し

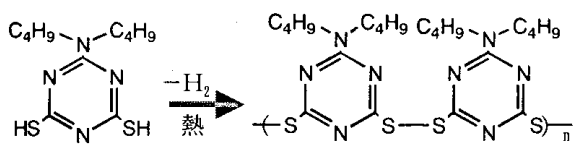


図4 DB蒸着膜の熱重合

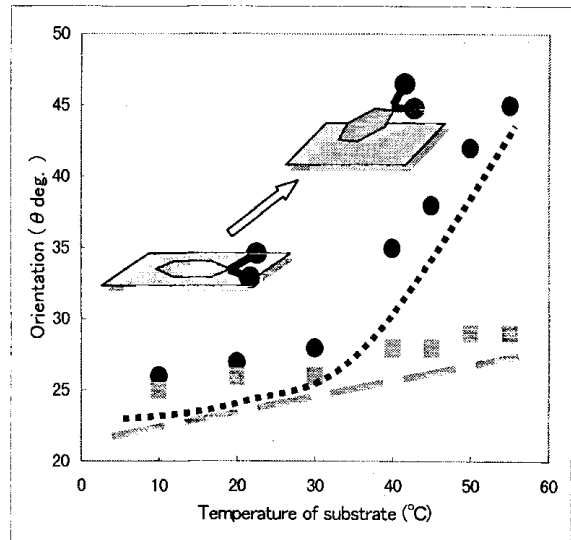


図5 基板温度による蒸着DBの基板に対する分子配向
..... : C-H伸縮振動
----- : C=N伸縮振動

やすいと考えられる。

一方、熱処理後のDB膜は成膜時の基板温度に関係なく単量体を示すチオン基(C=S結合)のピークは消えて、ジスルフィド結合(S-S結合)を示す164.8eVにケミカルシフトしていることが確認される。熱処理によって図4に示すとおりDB分子のチオール基同士の脱水素化反応を引き起こし、縮合重合反応によりDBは高分子化したと考えられる。

3-2 蒸着時の基板加熱による分子配向と熱重合

図5に基板温度を変えて成膜したDB分子の基板に対する分子配向を示した。図の実線はトリアジン環に基因するC=N伸縮振動の基板に対する配向角度を示し、点線は機能基であるジブチル基に基因するC-H伸縮振動の基板に対する配向角度を示す。基板温度の上昇に伴いDBは基板に対し垂直方向に立つように配向し、特にジブチル基は基板温度に対し、40°C付近を変極点とし2次元的に配向変化することがわかる。

図6は、成膜時に基板に対し垂直配向性を示す分子と基板に平行配向性を示す分子の熱重合反応性について調べた結果であり、基板温度を10および40°CとしたDB蒸着膜を120°Cの温度で熱処理したFTIRチャートの1800~1400cm⁻¹波長範囲を示した。単分子構造を示す1610cm⁻¹のピークは基板温度が低い方がピークは高く、基板温度が高い方がそのピークはほとんど見られない。このことは基板温度を高くして成膜した膜の方が高分子になり易く、基板温度を低くして成膜した方が高分子になり難いことを示す。

この原因は、基板温度が低い条件で蒸着した分子は基板に

→ 高分子化

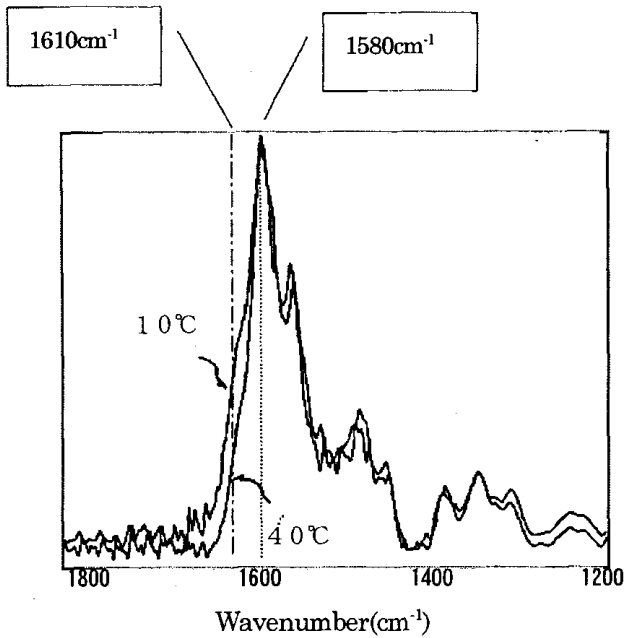


図6 成膜基板温度による120°C熱処理後DB膜のFTIR-RASスペクトル

平行配向性を示し、基板温度が高いと蒸着した分子は基板に垂直配向を示すことと関係があると思われる。すなわち、熱重合はチオール基同士の脱水素反応によるものであり、重合反応が起こるためにまずは分子会合が必要である。熱処理により蒸着分子の分子運動は活発化し、分子振動→分子の並進運動→分子の歳差回転運動する。このように熱処理により成膜分子は熱エネルギーを運動エネルギーに変換し、激しい分子運動によって分子会合が起こり、その結果重合反応を引き起こすと考えられる。基板温度が高い条件で得られた基板に垂直に配向する分子は、分子運動によるエネルギー損失が少なく熱エネルギーを効率的に反応エネルギーとして変換し易い。従って成膜時に基板に垂直配向する方が、熱処理により重合反応が起こりやすく高分子化しやすいと考えられる。

4 結言

真空蒸着法により基板温度を変えて作製したDB膜を、大気中で熱処理を行った。成膜時の基板温度によらず熱処理によりDBは高分子となることがFTIR-RASおよびGPCにより確認できた。高分子反応はDBのチオール基による脱水素化縮合重合反応であることがXPSにより推定された。また、成膜時に基板温度の高い方が熱処理により高分子になり易く、基板温度の低い方が高分子になり難いこともFTIR-RASにより明らかとなった。

真空蒸着法で得られたトリアジンジチオール薄膜は、熱処理により容易に高分子膜となりやすいことがわかった。トリアジンチオールを使った蒸着膜は、膜強度の向上や腐食媒体の進入を保護する機能膜として、工業レベルで実用的な技術であると考えられるので、この被膜の機能評価を今後実施する予定である。

謝辞

本研究にご助言頂いた岩手大学 工学部 応用分子化学科の森邦夫教授、材料物性科の吉本則之講師に感謝します。

本研究は平成10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: 岩手工技七研報, 5, p71 (1998)
- 2) 鈴木一孝, 前原秀雄, 吉本則之: 真空 42, 3 p107 (1999)