

トリアジンチオール の Cr 表面への蒸着構造*

鈴木 一孝**、川村 智***

鉄基板に蒸着した金属 Cr 表面へトリアジンチオールを真空蒸着した薄膜を作製した。蒸着 Cr 表面の大気放置時間による酸化状態と、酸化状態によるトリアジンチオールの蒸着構造について XPS によって検討した。

キーワード：トリアジンチオール，真空蒸着法，xps

The Characterization of Triazine-thiol Derivatives on Cr Surfaces by the Conventional Vacuum Deposition .

SUZUKI Kazunori and KAWAMURA Satoshi

Films of 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (DB) were formed on deposited Cr substrates by the conventional vacuum deposition method. Adsorbed DB were investigated using XPS to examine the influence of substrates on adsorbed gases, and the thickness of oxidized films. The results showed that DB easily formed disulfide bonds and mercaptide bonds on the substrate. The chemical reactions of the substrate occurred with an decrease in the thickness of oxidized film, and the reactions were dependent of the thickness of oxidized film. As for the depositing metal, C, N and S of DB were shown to be bound to the surface by XPS. It is assumed that the adsorption on the surface occurred through the triazine ring.

key words : triazine thiol , vapor deposition , xps

1 緒 言

本研究は、多くの工業材料表面を改質する薄膜 - 異物が付着し難く (防汚) 基材が腐食しない (防食) 数十 nm (100 万分の 1mm) の薄膜 - の作製技術開発を目指すものである。薄膜作製原料は県内技術シーズとも言うべきトリアジンチオール化合物であり、成膜手法は真空蒸着法を採用した。真空蒸着法に代表されるドライプロセスによる薄膜は、膜成分の純度が高いこと、膜の架橋構造を強化し防食性を高めやすいこと、量産に向いていること、多くの基材に成膜できることなどの優れた特徴があり、工業界での広範な応用が期待できる。有機材料による防汚・防食膜の設計として膜の機能性、耐久性および異種材料である金属との接着技術が要望される。これらの技術確立を目指し平成 9 年度は一般的なトリアジンチオール (ジ

ブチルアミノトリアジンチオール(DB)の成膜条件による成膜状態 (分子配向と成膜形態等) について検討し、蒸着法による成膜に関する基礎的な知見を得た¹⁾。平成 10 年度は膜の耐久性を得るために、成膜した DB の処理条件について検討し、工業的に容易な熱処理により重合が進み耐久性がさらに向上することを明らかにした²⁾。平成 11 年度は、蒸着原料として、表面エネルギーを小さくするフッ素 (パーフルオロアルキル基)官能基を有するトリアジンチオールの真空蒸着成膜について検討した³⁾。本年度は被膜の金属への接着性について検討することとした。下地金属として耐食性の良い Cr を選定し、この蒸着 Cr 表面における DB の接着性が大気放置時間によって変化することから、金属 Cr の大気放置時間による化学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 4 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

成膜原料はDB(6-ジブチルアミノ1,3,5-トリアジン2,4-ジチオール)を使用した。基板は市販のガラス基板を温度200とし1時間真空排気加熱した後に、水晶振動子でモニターした膜厚を約30nmとする蒸着クロム(Cr)基板を使った。蒸着したCrはニラコ株製99.9%純度の1~5mm程度の粒状である。成膜後は真空中に放置し基板温度が約25になるまで冷却した後に成膜チャンパーから取り出し、温度23、湿度65%雰囲気の大気中に放置した基板を成膜に供した。

2-2 真空蒸着

大気放置時間の異なる基板をチャンパーに入れ、到達真空度を約 5×10^{-4} Paとし、DBの蒸発源温度は135、この時の蒸着速度は水晶振動子にてモニターしたところ約0.02nm/secであった。基板温度約20の蒸着Cr表面に、約5分間DBを成膜し、モニター膜厚3nmの被膜を得た。

2-3 有機蒸着薄膜の評価・分析

蒸着Cr表面および蒸着膜の化学構造評価は、X線光電子分光分析(XPS)により行った。XPS分析時の真空度は 3×10^{-8} Paで、X線源は単色化AlK α 線とし、出力は150W(14Kv-18mA)とした³⁾。チャージアップ現象による補正は表面汚染炭素のC1s結合のC1sスペクトルを285.0eVとして行った。

3 結果及び考察

3-1 大気放置時間によるクロム表面の化学変化

蒸着Crの大気放置時間によってDB被膜の接着強度が変化し、その原因を明らかにすることは、金属と有機分子の接着機能性を向上させる手掛かりになると考えられ、興味を持たれる。そこで、蒸着Cr表面の大気放置による化学構造変化と蒸着したDB分子の化学構造との関係を調べることとした。図1には大気放置時間によって変化する蒸着Cr表面のCr2pのXPSスペクトルを、図3にはO1sのXPSスペクトルをそれぞれ示す。図2のCr2pのXPSスペクトルにおいて、574.3eVは金属Crのピークを示し、576.8eVは金属酸化物(Cr-O結合)を示す。スペクトルは順に大気放置の経過時間を示し、時間経過に伴い、Cr酸化物を示すピークが金属Crのピークに比べて、相対的に強くなっていることから、時間経過に伴い酸化被膜が形成されていると考えられる。

また、図3のO1sのXPSスペクトルにおいて、530.5eVは金属酸化物(Cr-O結合)のピークを示し、531.5eVは水和物(Cr-OH結合)を示すピークである。大気放置時間の経過に伴い、水和物を示すピークが酸化被膜のピークに比べて、相対的に強くなっていることから、時間経過に伴い吸着水が増加していると考えられる。

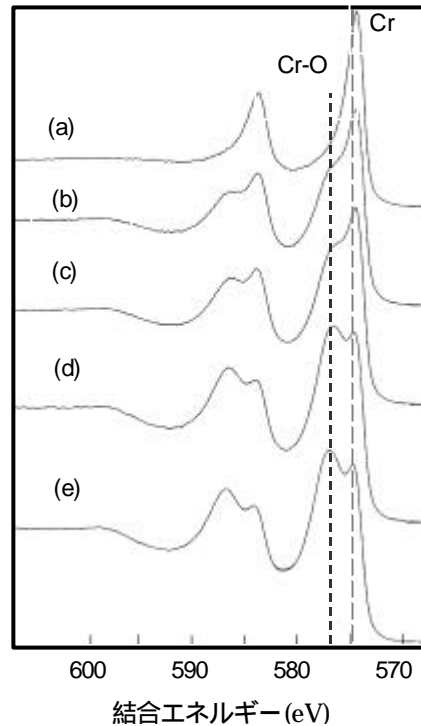


図1 蒸着Cr表面の大気放置時間によるCr2pのXPSスペクトル：(a)蒸着まま、(b)0.5hr、(c)24hr、(d)72hr、(e)96hr。

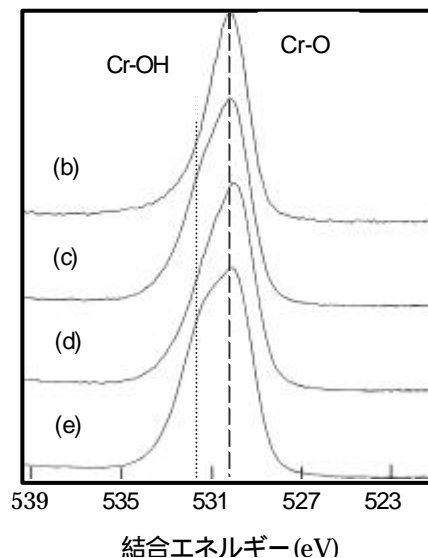


図2 蒸着Cr表面の大気放置時間によるO1sのXPSスペクトル：(b)0.5hr、(c)24hr、(d)72hr、(e)96hr。

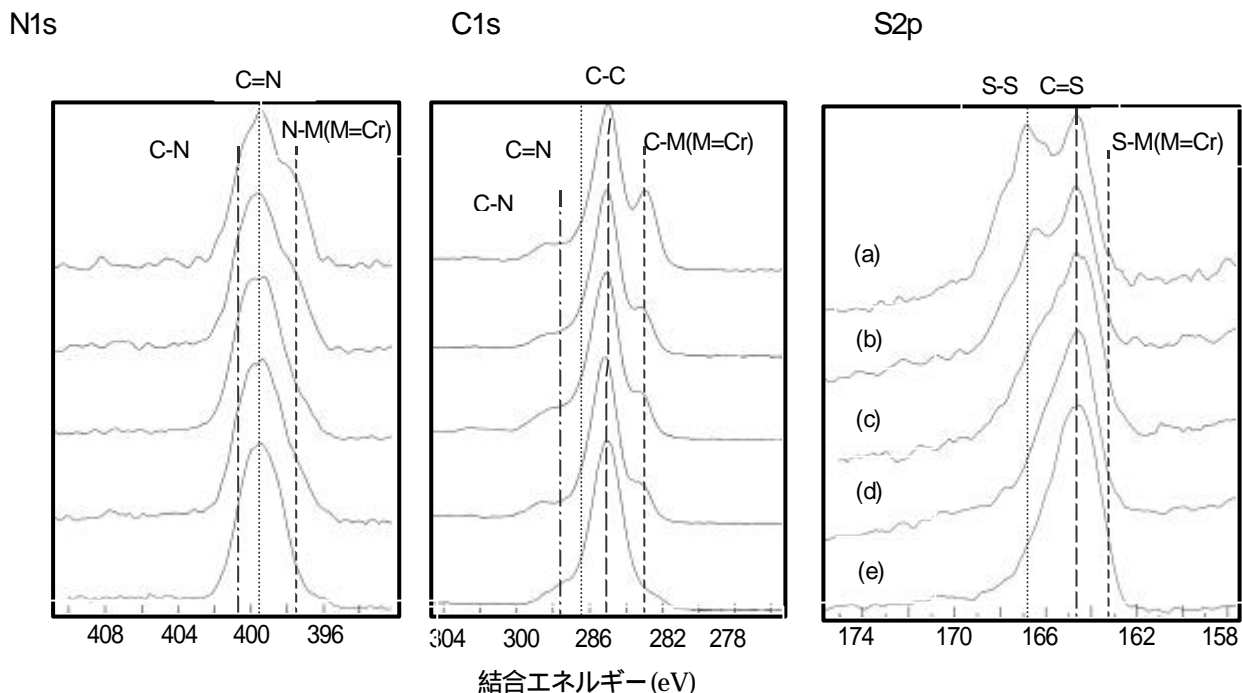


図 3 大気放置経過時間による蒸着 Cr 表面へ 3nm 蒸着した DB 被膜表面の S2p、C1s、および N1s の XPS スペクトル：(a)蒸着まま、(b)0.5hr、(c)24hr、(d)72hr、(e)96hr.

また、図 3 の O1s の XPS スペクトルにおいて、530.5eV は金属酸化物 (Cr-O 結合) のピークを示し、531.5eV は水和物 (Cr-OH 結合) を示すピークである。大気放置時間の経過に伴い、水和物を示すピークが酸化被膜のピークに比べて、相対的に強くなっていることから、時間経過に伴い吸着水が増加していると考えられる。蒸着した Cr 表面を大気中に放置すると、放置時間に伴い酸化被膜が形成され、酸化被膜には吸着水も増えることが明らかになった。金属表面の吸着水の影響について著者らは、これまで Fe 基板表面で、蒸着トリアジンチオール被膜の酸化反応を促進する効果があることを明らかにした⁴⁻⁵⁾。Cr 表面でも同様の反応が起こっているとすると、放置時間が長いほど、吸着水が多く、蒸着 DB 被膜の酸化反応が促進されていると考えられる。そこで次ぎに、大気放置時間の異なる Cr 表面に DB を蒸着し、その被膜構造を調べることにした。

3 - 2 クロム表面への DB の吸着化学構造

図 3 には、大気放置経過時間による蒸着 Cr 表面へ 3nm 蒸着した DB 被膜表面の S2p、C1s、および N1s の XPS スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは上から順に蒸着まま、0.5、24、72、および 96 時間大気放置した Cr 表面に蒸着した DB 被膜の XPS スペクトルを示す。S2p の XPS スペクトルにおいて、161.8eV は金属 Cr との結合 (S-Cr 結合) を、162.4eV は蒸着原料状態として単分子構造を示すチオン結合 (C=S 結合) を、164.5eV は分子間の酸化反応による

ジスルフィド結合 (S-S 結合) をそれぞれ示す。C1s の XPS スペクトルでは、283.8eV は金属 Cr との結合 (C-Cr 結合) を、285.0eV は官能基や表面汚染炭素に起因する C-C 結合を、286.3eV はチオール構造に起因する C=N 結合を 287.4eV はチオン構造に起因する C-N 結合をそれぞれ示す。また、N1s の XPS スペクトルでは 397.4eV は金属 Cr との結合 (N-Cr 結合) を、399.0eV にチオール構造に起因する C=N 結合、401.0eV にチオン構造に起因する C-N 結合を示す。DB を構成する全原子が Cr 表面との化学吸着を示唆することから、蒸着 Cr 表面の DB はトリアジン環が Cr 表面に対し、平行に吸着配位し、環内の電子によって化学吸着していると考えられる。トリアジン環に起因する N や C の Cr 表面に対する化学吸着を示すピークは S による Cr 表面への化学吸着結合を示すピークに比べて、大きい事が確認でき、チオレート結合 (S-Cr 結合) よりトリアジン環による化学吸着反応が起こり易いと考えられる。また、このトリアジン環に起因する N や C の Cr 表面に対する化学吸着を示すピークは、大気放置時間の経過に伴い、徐々に相対的に小さくなること、S-M 結合ピークは大気放置時間に関係無く変化が小さいことが確認できる。また、S2p の XPS スペクトル変化に着目すると、ジスルフィド結合 (S-S 結合) も、大気放置時間の経過に伴い、他のピークに比べて相対的に減少することも確認される。このことから酸化被膜成長の小さい蒸着 Cr 表面に蒸着した DB はトリアジン環による化学吸着性が強いと共に、ジスルフィド結合による重合反応も同時に起

こり易いと考えられる。大気中に放置した経過時間に伴い成長するCr酸化被膜への吸着構造は変化し、ジスルフィド結合による重合反応は起こりにくくなる。また、Cr表面へのトリアジン環による化学吸着構造はチオール基による化学吸着構造へと変化することがわかった。その反応モデルを図4に示す。

4 結 言

蒸着Cr表面に真空蒸着法によりDB被膜を作製し、その表面構造と蒸着Crの大気中への放置時間によるDB被膜の化学吸着構造の関係について検討した。その結果、大気放置時間により蒸着Cr表面の酸化被膜が成長することがわかった。酸化被膜の成長の異なるCr表面に蒸着したDBの化学構造は、酸化被膜の薄い表面にはトリアジン環により吸着し、酸化被膜が厚くなるとチオール基により化学吸着することがわかった。

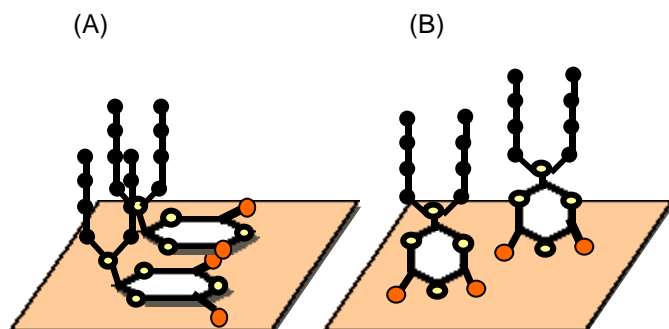


図4 大気放置時間経過によるDB分子の吸着モデル

(A) 蒸着Cr表面への吸着モデル、

(B) 大気放置した蒸着Cr表面への吸着モデル

本研究にご助言頂いた岩手大学工学部 応用化学科の森邦夫教授、平原英俊講師に感謝いたします。

本研究は平成12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, 橋 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)
- 2) 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)
- 3) 鈴木一孝, 川村 智: 岩手県工業技術センター研究報告, 7, (2000)
- 4) 鈴木一孝, 森 邦夫, 吉本則之, 清水健司: 高分子論文集 Vol.57, No.5, 282 (2000)
- 5) 鈴木一孝, 森 邦, 清水健司, 吉本則之: 高分子論文集 Vol.58, No.1, 22 (2001)