

LB 膜製膜装置の試作

山 田 進*

Fabrication of Langmuir-Blodgett Films Depositing Apparatus

Susumu YAMADA

Abstract

Langmuir Blodgett (L-B) films have been of particular interest because their thicknesses can be controlled down to a few Å with good uniformity. These films have been applied to MOS transistors, solar cells, photosensitizers, gas sensors and recently, it is expected to molecular electronic devices. However, it is difficult to depositing successive defects-free monomolecular layers. Author fabricated apparatus for deposition of LB films on purpose to study the condition for epitaxial deposition and morphology. Barrier movement for compression on the surface films was computer controlled so that controll of deposition conditions were more flexible. The surface pressure balance was equipped with position-sensitive detector (PSD), allowing the film pressure to be kept constant within about 0.5 mN/m during the deposition of the film with no optimize.

1. ま え が き

水に不溶性の、ある種の有機化合物は水面上で単分子膜を形成することは良く知られている。例えば長い炭化水素鎖のような大きな疎水基の一端に、カルボキシル基などの適当な強さの親水基を備えた構造の分子は、その親水基が水面に接し、疎水基が空中に飛び出す形で水面上に展開する。このような単分子膜は、適当な表面圧をかけることによって固体膜の状態にし、ガラスや金属などの基板上に一層ずつ累積させることができる¹⁾²⁾。

Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) として知られているこの累積膜は、厚さが 1 分子のオーダーで制御出来る卓越した方法であることに加え、膜内で分子が高度の配向を持ち、二次元の結晶に類似した構造を持っていることなどから、界面現象や生科学の研究に利用されてきた。

この単分子膜において、最近多くの新しい成膜物質が発表され³⁾⁴⁾⁵⁾、電気・電子材料としての LB 膜の有用性が認識されてきている。特に環状ある

いは鎖状の π 電子系を組み込んだ機能性単分子膜は金属から半導体に至る多様な電気的特性を示し、トランジスタ、光電変換材料、メモリ材料、センサーなどへの応用が期待されている⁶⁾。しかしこれらの応用を目的とした研究は近年始められたものであり、LB 膜の多様な機能に対する説明は十分なものとは言えない。機構解明が進まない理由の一つは、完全性の高い LB 膜を再現性良く作製することの困難さにあると考えられる。

筆者はフタロシアニン LB 膜の基礎的な物理的特性を検討しようとしているが、まず完全性の高い薄膜を得ることを目的として、製膜装置を作製した。

ここではコンピュータ制御による LB 膜製膜装置の試作とその性能評価について述べる。

2. LB 膜製膜の原理

適当な強さの親水基と疎水基を有する分子を水面上に展開すると薄く広がって単分子膜を形成する。分子が低い密度で水面に展開しているときには系は気体膜の状態にあり、この段階では分子は水面に横たわっているものと考えられている。こ

* 助 手 電気工学科

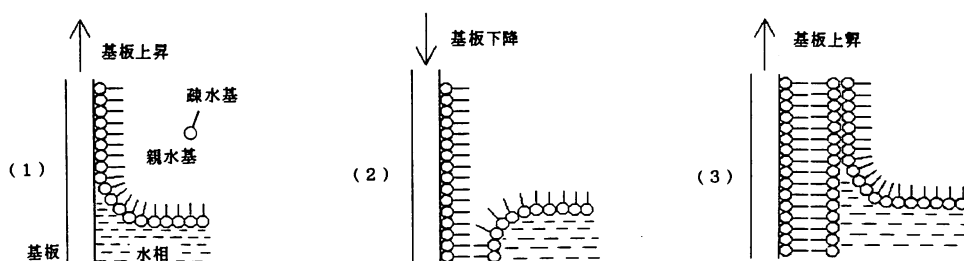


図1 単分子膜の累積法

のとき分子の占有面積と表面圧の間には二次元の状態方程式が成り立つ。表面圧を増加させていくと系は液体膜をへて固体膜の状態へと移行する。固体膜の状態では弾性や剛性などの性質を示すようになる。

図1に示すように、固体膜の状態に保った水面を垂直に横切るように、ガラスなどの基板をゆっくり上下させてやると、基板の表面が親水性になっているため、まず上昇の行程で一層目が形成され、次の下降の行程で二層目が形成される。この手続きを繰り返していくことにより、多層累積膜が形成される。LB膜には累積方法により3種類のタイプの膜があるが、上に述べたものはY膜と呼ばれ、最も安定性が高く、応用上注目されている。また累積にあたっては、基板の表面処理に極度の完全性が要求されることが過去の研究者により明らかにされている。

3. 表面圧測定

不溶性単分子膜の表面圧 π は清浄な水面の表面張力 γ_w と単分子膜で覆われた水面の表面張力 γ との差として次式により定義される²⁾。

$$\pi = \gamma_w - \gamma \quad (1)$$

LB膜の作製に当たってはこの表面圧の大きさを適当に保ち、水面に展開された単分子膜を固体膜の状態に保っておくことが必要である。LB膜が研究され始めた頃はこの目的のためピストン油が用いられた。たとえばオレイン酸を水面上に展開すると常に一定の平衡拡張圧 29.5 (mN/m) を保つことを利用して、たるませた細いナイロン糸などで水面を二分し、一方には目的の単分子膜を展開し、もう一方の水面にはオレイン酸を滴下し、ナイロン糸に加えられる平衡拡張圧がそのまま単分子膜に加えられることを利用したものである。この方法は簡便であるが、ピストン油で決まる表面圧し

か加えることが出来ない。

別な方法として、水面上に移動可能なフロートを浮かべ、プーリーを介した軽いおもりにかかる重力によって単分子膜に一定の圧力を加える方法もよく利用されている。この方法はおもりを変えることにより任意の表面圧を与える点で優れており、筆者は最初この方法を採用して種々の予備実験を行い、実際に成膜実験も試みた。しかし水面上を移動するフロートの端から、展開分子が僅かに漏れることや、フロートの移動を常に滑らかに保つ手段について十分信頼性のある方法を見つけることが出来なかった。

最終的に本研究で採用した方法は吊り板を利用する方法である。この方法は、親水性の固体板を水中に吊した場合、板に働く力 F が次式で表されることを利用している²⁾。

$$F = mg + 2\gamma(w+t)\cos\theta - \rho_w g w t h \quad (2)$$

ここで m は吊り板の加重、 g は重力加速度、 γ は表面張力、 θ は板と水面の接触角、 ρ_w は水の密度、 w , t は吊り板の幅と厚さ、 h は水中に浸かっている部分の長さである。

通常は吊り板が完全に濡れている状態を維持しながら測定するので $\cos\theta = 1$ となる。

単分子膜の存在によって表面圧が ΔF だけ変化したとすると次式が成り立つ。

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(w+t) - \rho_w g w t \Delta h \quad (3)$$

となる。ここで F を一定にして Δh を測定すれば次式により表面圧を測定することが出来る。

$$\pi = -\Delta\gamma = -\frac{\rho_w g w t}{2(w+t)} \cdot \Delta h \quad (4)$$

本実験では F を一定に保つため天秤を用いた。また Δh を測定する際、天秤に機械的な外力を与えないよう、光学的な手段を採用した。これにより、 h が変化するときの F の変化を完全に無くすることが出来る。

Δh は天秤のアームの変位に直接比例しているため、この変位量を測定すればよい。このため天秤の中央指針に軽い金属の遮光板を取り付け、上方からの光を遮って、下方に置かれた POSITION-SENSITIVE DETECTOR (PSD HAMA-MATSU S1353) にあて、光電流を測定することによって変位量を測定した。PSD の有効受光面長は 34 mm で、位置分解能は $7\mu\text{m}$ である。可動遮光板と照明ランプの配置、および PSD 自体の非直線性のため PSD 出力はアーム変位に対して比例関係にない。この非直線性は 5 次の最小 2 乗多項式によりコンピュータで補正し、表面圧を求めた。

装置は 100 mN/m 程度までの表面圧が測定可能で、 0.02 mN/m の感度を有するが、ノイズのため実際の分解能は 0.06 mN/m 程度である。

4. LB 膜製膜装置

図 2 に作製した装置の概略を示す。水槽は 5 mm 厚の透明アクリル製で $500 \times 180 \times 7\text{ mm}$ の大きさである。表面圧測定のため、および基板を上下動させるため、水槽内中央に深さ 30 mm の、周囲より深い部分がある。

水槽を水平に保つため、上下微動装置を脚部分に設け、また床からの振動を防ぐため 3 段の防振ゴムを設けた上に設置した。

作動中の表面圧、目標表面圧との偏差、1 分子当りの占有面積、バリア移動距離、などは CRT 上に表示し、必要に応じてリアルタイムでグラフ化し、実験条件の把握ができやすい構成となっている。

る。

単分子膜を展開し、累積膜を成膜する際は水槽の右端に位置するバリアを静かに移動させ、1 分子当りの占有面積を変えていく。同時に表面圧を測定し、固体膜の状態を保つようバリアの動きを制御する。機械的振動を極力避けるため、バリア移動装置および基板駆動装置には DC モータを用いた。特に基板上下動部分は自在継ぎ手によって振動をある程度吸収しつつ回転を伝達し、マイクロメータ式に基板を上下運動させる構造としている。

パルスモータは制御性は優れているが、駆動時に機械的振動を伴うので、このような用途には適していないと思われる。これらの駆動系は動作中の移動量をコンピュータに入力し設定値に制御する。水槽に導入する水は別に設けた給水装置から行き、排水はアスピレータを使って行った。

装置全体は水面に落ちる油分を含んだほこりなどを避けるため、ビニールクロスの箱のなかにおさめ、また可動部分は蒸気圧の低い真空グリースで潤滑をはかった。

π -A 曲線測定

単分子膜を累積する際、表面圧—1 分子当りの占有面積のグラフ (π -A 曲線) を測定することは、固体膜を保つための表面圧や膜の崩壊、および水温、pH などの諸パラメータと展開単分子膜との関連を確認するうえで不可欠である。

試作した装置で、ステアリン酸およびそのカドミウム塩について π -A 曲線の測定を試みた。測

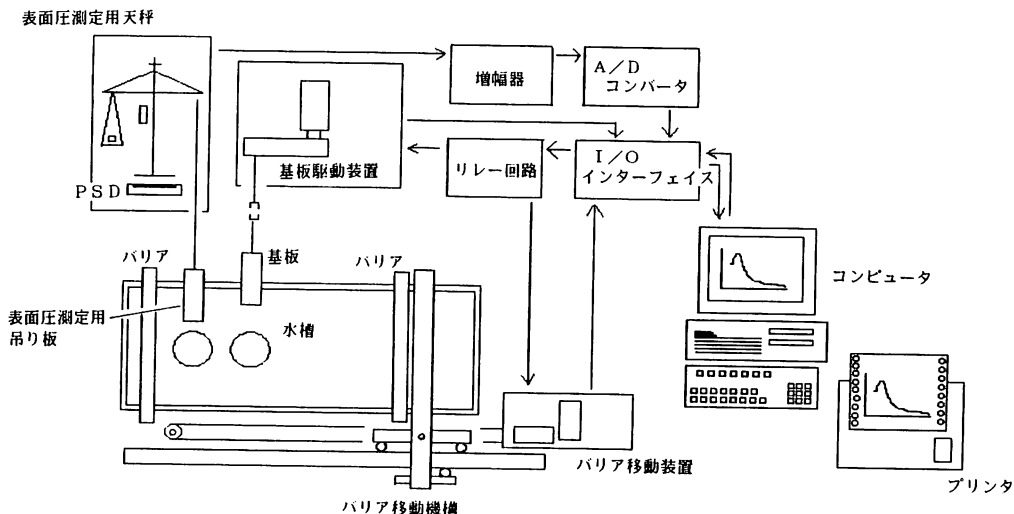
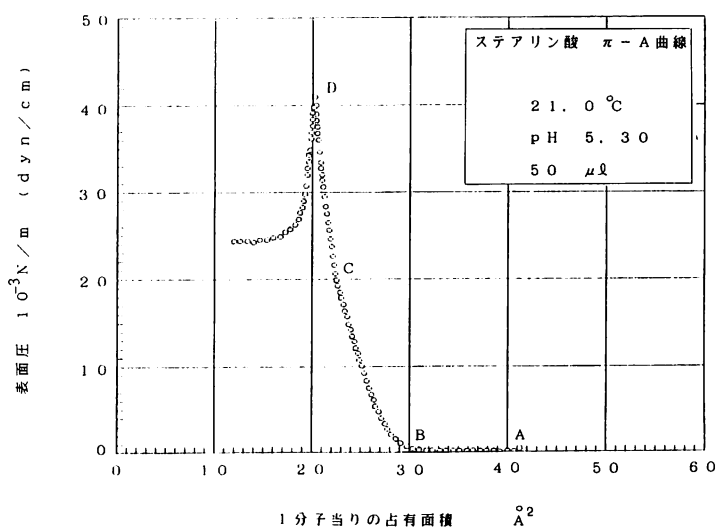
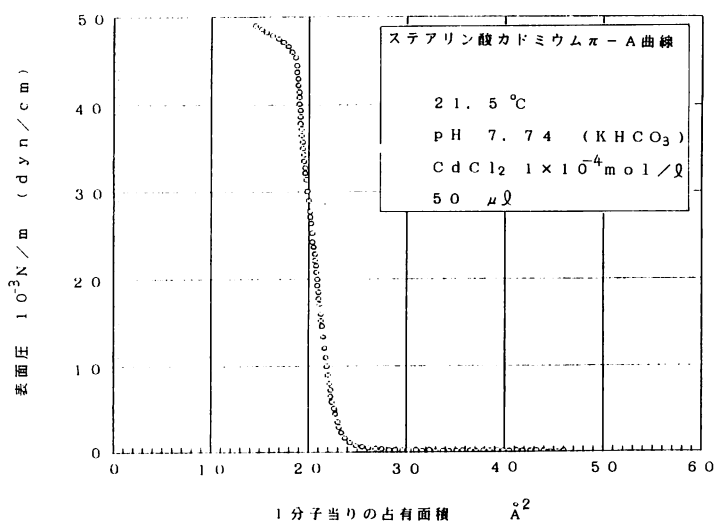


図 2 LB 膜製膜装置概略図

グラフ 1 ステアリン酸 π -A 曲線グラフ 2 ステアリン酸カドミウム π -A 曲線

定手順は次の通りである。

まずあらかじめ水槽を洗剤、流水、蒸留水などで十分洗浄した後、蒸留水を水槽の上端から僅かに盛り上がった状態になるまで供給する。このままでは水面に汚れなどが存在している可能性があるため、2本のバリアを始めは横に接触させて水面上に配置し、次にバリアを左右に広げて水面を掃引していくと清浄な水面が得られる、クロロホルムに $5 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ の濃度で溶かしたステアリン酸をデジタルマイクロピペットにより $50 \mu\text{l}$ 水面に滴下するとクロロホルムは速やかに蒸発して、ステアリン酸が水面に展開する。

右側のバリアは水面掃引のあと、移動機構に固

定し、そのまま左方へ静かに移動させることにより表面圧が加えられていく。

ステアリン酸カドミウム単分子膜に対しての測定の際には、水槽に供給する蒸留水に $1 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$ の CdCl_2 を溶かし、さらに KHCO_3 で pH 7.74 に調整して用いた。この場合、ステアリン酸は水面に展開後、反応してカドミウム塩となる。

結果をグラフ 1, 2 に示す。グラフ 1 のステアリン酸の場合についてみると A から B までは気体膜の状態、B から C のあいだが液体膜、C から D に至る部分が固体膜となっていることがわかる。40 mN/m 以上の表面圧では膜の崩壊が急激に起こり、それ以上圧縮しても表面圧は増大しない。一

方ステアリン酸カドミウムは液体膜の部分がほとんど観測されず、気体膜からいきなり固体膜へ相転移を起こしている。また崩壊も比較的ゆっくり進むようである。これらのグラフにおいて、固体膜状態のときの直線部分を $\pi \rightarrow 0$ に補外した極限面積は炭化水素鎖の断面積を表わしている。

LB膜を累積させる実験では13層のステアリン酸カドミウムをガラス基板上に累積させた。うまく累積されているかどうかは基板と水面との接触角を観測することによって確認できる。累積中の表面圧変動は0.5 mN/m程度であった。現在は基礎的データを収集している段階であり、基板上下移動はキーボードからの入力により、動作中任意の時点で行っている。X線回折などによる累積膜の評価はまだ行っていない。

6. あ と が き

LB膜を累積させるうえで最も重要なパラメータである表面圧が、本装置により精度良く制御でき得る可能性が明らかとなった。化学天秤とPSDを組み合わせた測定方法は感度も高く、十分実用的である。制御方式は比例制御を採用しているが、

プログラム中の設定事項の最適化により、表面圧変動をより少なく抑えることは可能である。また現在はPSDの有効受光面長の半分しか使用しておらず、より薄い吊り板の使用により表面圧測定の分解能を向上させることが出来ると考えている。

本装置の試作、評価にあたって実験の便宜を計っていただいている本校電気工学科近藤 繁教授、工業化学科橋本 久徳講師に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935).
- 2) 「新実験化学講座18」丸善 (1975).
- 3) P. S. Vincett: Thin Solid Films, 68 (1980) 135-171.
- 4) S. Baker, M. C. Petty, G. G. Roberts and M. V. Twigg: Thin Solid Films, 99 (1983) 53-59.
- 5) Kazufumi Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. Vol 27, No. 5, May, 1988, pp. 855-860.
- 6) 福田清成・杉 道夫・雀部博之: 「LB膜とエレクトロニクス」CMC出版 (1986).

(昭和63年11月29日受理)

