

ステアリン酸カドミウム LB 累積膜の作製

山 田 進*

The Preparation of Cd stearate Langmuir-Blodgett Multilayers

Susumu YAMADA

Abstract

Monomolecular layers and Langmuir Blodgett multilayers have been of particular interest because their thicknesses can be controlled down to a few Å with good uniformity.

Author fabricated apparatus for deposition of LB films on purpose to study the condition for epitaxial deposition and morphology. Surface pressure balance was equipped with position-sensitive detector, allowing the film pressure to be kept constant within ± 0.1 mN/m during the deposition. Subsequent experiments, which will be discussed in this paper, have shown that the deposition of Cd stearate LB multilayers on the glass substrate. The techniques of depositing successive multilayers of Cd stearate is described. The structures of multilayers have been studied using the x-ray diffraction technique.

1. ま え が き

LB (Langmuir-Blodgett) 膜として知られている単分子膜累積方法は厚さが1分子層のオーダーで制御できる優れた薄膜形成法である¹⁾²⁾。この方法によって得られた膜は、膜内で分子が高度の配向性を持ち、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各種の研究が行われてきた。また最近は多くの新しい製膜物質が発表され、電気・電子材料としての有用性が認識されてきている³⁾⁴⁾⁵⁾。しかし欠陥の制御技術はまだ確立されておらず、また有機分子を構成材料としているため、熱に弱いことや機械的な強度不足などが問題点としてあげられている。

筆者はLB膜の基礎的な物理特性を評価するため、高感度の表面圧測定装置を備えた製膜装置を試作し、ステアリン酸カドミウムの水面上単分子膜について π -A曲線などを測定してきた⁶⁾。その結果や装置の詳細については先の報告で述べたが、ここではその後の装置の改良点および多層累積膜の製膜実験結果などについて述べる。

2. 装 置

本研究で使用した装置の概略は基本的に前回述べたものと同様であるが、一部に改良を加えた。単分子膜を水面に展開する際の、表面積可変用バリアを駆動させる直流モータは、以前はリレー回路からの信号による on・off 制御であったが、新しく D/A コンバータを加え、コンピュータからの信号出力に比例したスピードでバリアが移動する形式とした。このため目標表面圧付近での制御性を向上させることが出来た。この変更とあわせて、制御プログラムに検討を加えた結果、膜累積時の表面圧変動を ± 0.1 mN/m 程度におさえることが可能となった。装置改良前の表面圧変動は ± 0.5 mN/m 程度である。また水槽全体を断熱材の箱に収め、冷却装置をとりつけた。これは現在並行して実験を行っている TDA (10-12 Tricosadiynoic Acid) の LB 膜を製膜するためのものである。水槽周囲に冷却水を流す方法も試みたが、水面と基板との温度差がはげしく、不都合があった。

図1に装置概略を示す。図2にステアリン酸カドミウム LB 膜累積時の表面圧変動の様子を示す。膜累積中はコンピュータの CRT 上にこのようなグラフを描かせて表面圧変動などの実験条件

* 助教授 電気工学科

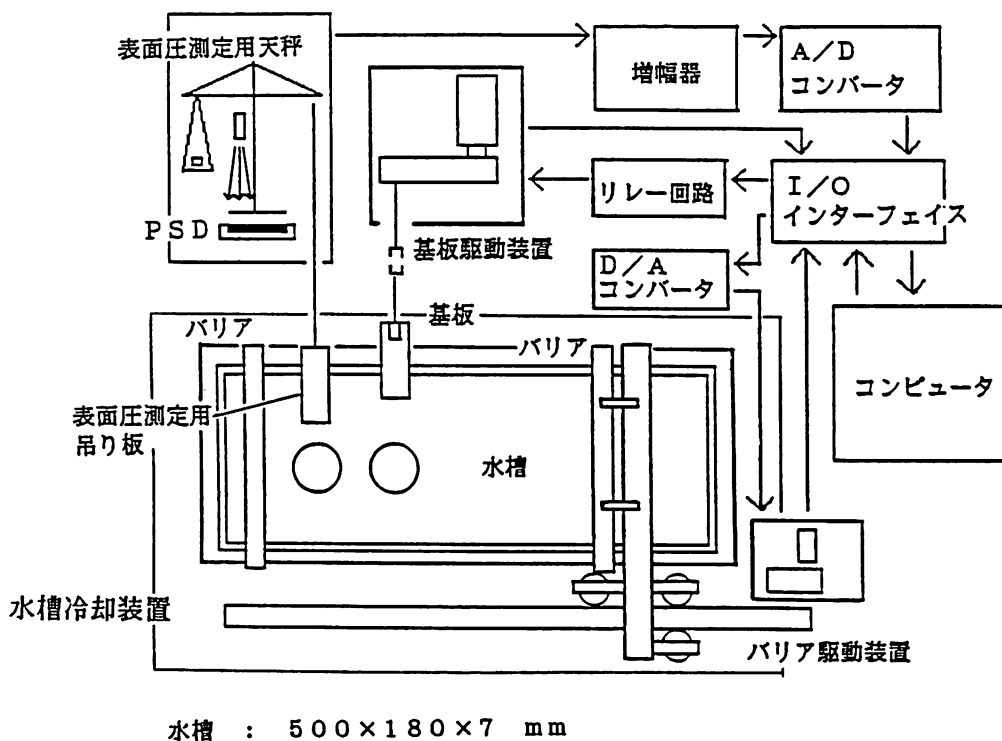


図-1 LB膜製膜装置概略図

ADMIN= 524
 AD Average 524.6
 Surface Pressure= 24.8303
 A-Work A =-.169651

OFFSET= .79 (div)
 Working surface pressu

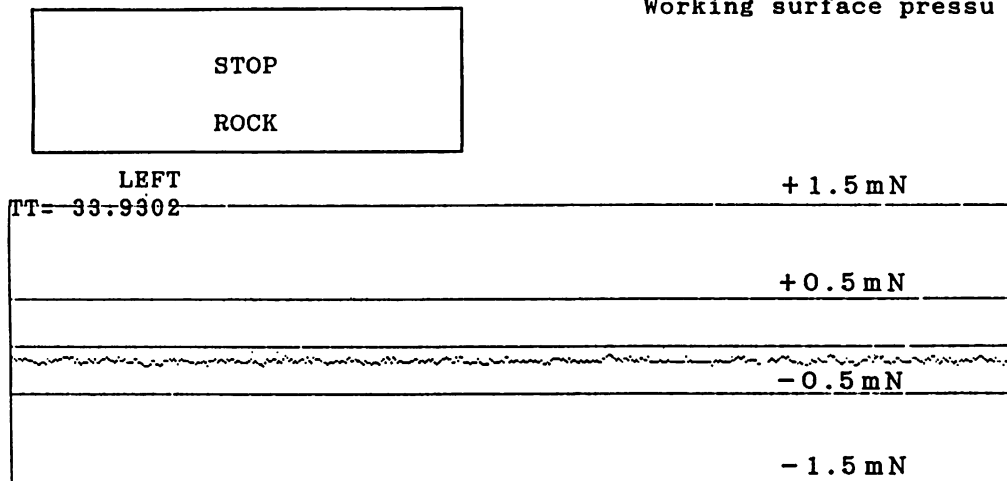
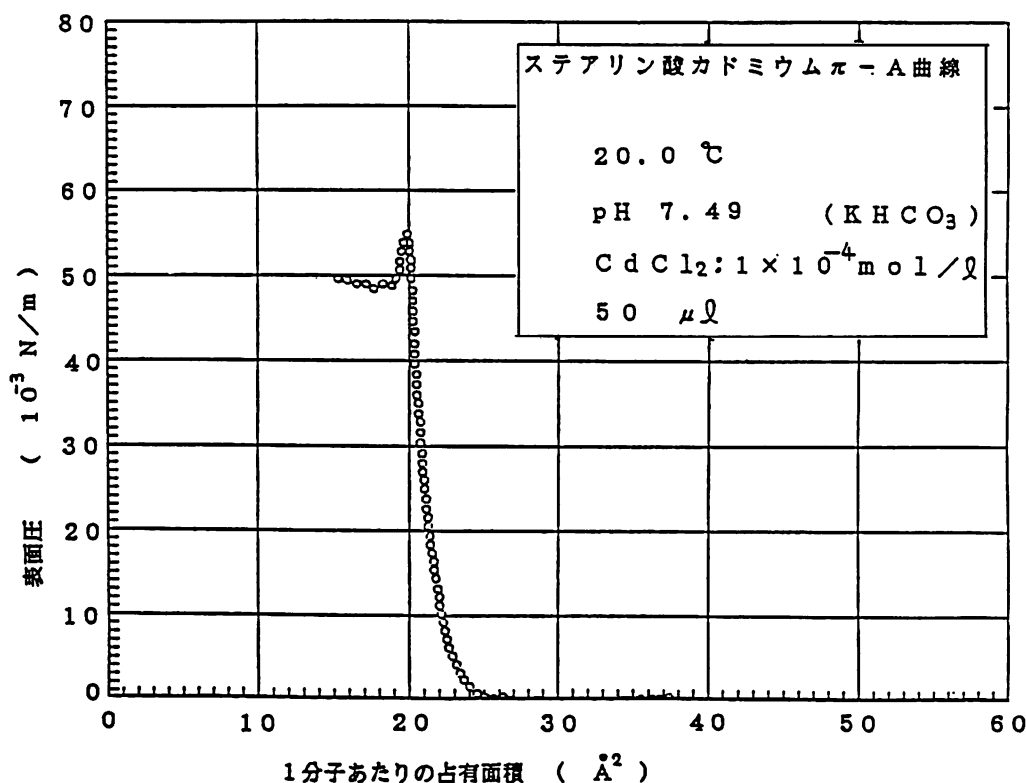


図-2 ステアリン酸カドミウム膜累積時の表面圧変動

(膜累積時の CRT 画面をコピーしたもの、下方 5 本の直線のうち中央の線が 25 mN / m の表面圧を示している)

図-3 ステアリン酸カドミウム π -A 曲線

をモニタしている。

図3は本装置により測定したステアリン酸カドミウムの π -A曲線である。前回報告したものとより崩壊表面圧が高くなっており、より安定な単分子層が形成されていることがわかる。

3. 累積膜作製および検討

ステアリン酸カドミウムについての多層累積膜の作製を試みた。手順は以下の通りである。

ステアリン酸を 5×10^{-3} mol/l 含んだクロロホルム溶液を水面上にデジタルマイクロピペットで滴下し、あらかじめ水中に溶かしてある塩化カドミウムと反応させ、カドミウム塩の単分子層を形成する。水温は19～20℃、pHは炭酸水素カリウムで7.7に調整した。

LB 累積膜は、累積基板を水面上の単分子膜を横切って上下させることによって得られる。ここで用いた基板はガラスで、表面が親水性である。したがって基板をあらかじめ水中に配置し、まず上に移動させることによって、親水性のカドミウ

ム原子側が基板に付着し、1層目を形成する。つぎに空气中に引き出された基板を一定時間保持し、乾燥させる。この時点で表面は飽和炭化水素鎖で覆われ、疎水性となっている。その後基板を水中に沈めることによって、疎水基どうしがとなりあわせた形で2層目が形成される。このような手順を繰り返してY膜と呼ばれる多層累積膜が得られる。1層目は水中から引き出すときに形成されるので、全体の層数は奇数となる。うまく膜がついているかどうかは、パリアの移動速度、基板-水面の接触角を観察することによって判断できる。

基板および表面圧測定用吊り板はアルコール、アセトン、市販のガラス洗浄液、濃硫酸の重クロム酸過飽和溶液などで洗浄したのち、純水で超音波洗浄し、乾燥させたものを用いた。熱湯で希釈したガラス洗浄液中で超音波洗浄することが効果的と思われる。最終洗浄は実験開始直前に行った。膜累積中に次の膜がうまくつかなくなってしまうことがあったが、累積膜の間に取込まれた水が十分に乾燥されなかったことが主要な原因であった。累積時の表面圧を25 mN/mに設定して、現

在のところで31層の累積膜が得られている。さらに層数を増やすことも可能であると思われるが、単分子を水面上に展開する表面積に限度があるので、さらに多層にするためには、新たに水面をバリアで掃引し、分子を補給しなければならない。本装置はプログラムにより自動で多層累積膜を形成することが可能であるが、今回は空気中での基板の保持時間を肉眼で検討しながらおこなったので、基板上下動は手動操作でおこなった。

31層の累積膜は肉眼では白っぽく見え、光学顕微鏡による観察では $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の構造は認められなかった。

得られた累積膜のX線回折の結果を図4に示す。 $L=2\sim 11$ までの(OOL)面の回折ピークが観測されたが、半値幅などから判断して非常に層

間隔のそろった良質の膜が得られていることがわかる。 $L=1$ の回折ピークはその 2θ の値が0度に近すぎるため、観測できなかった。 2θ が30度付近で見られるピークは飽和炭化水素鎖の炭素-炭素間距離に起因するものである。この結果からカドミウム原子層間距離は $50.44\text{ }\text{\AA}$ 、分子の軸に沿った方向での炭素-炭素間距離は $2.95\text{ }\text{\AA}$ と求められた。

A. Matsuda らは11層のステアリン酸カドミウム累積膜などについて直線状の単位構造モデルを仮定し、予想されるX線回折強度の理論計算を行っている⁷⁾⁸⁾。彼らが実験で得た累積膜のX線回折強度の測定値は筆者が得たものとはかなり異なる部分もあるが、同様な計算をおこなってみた。

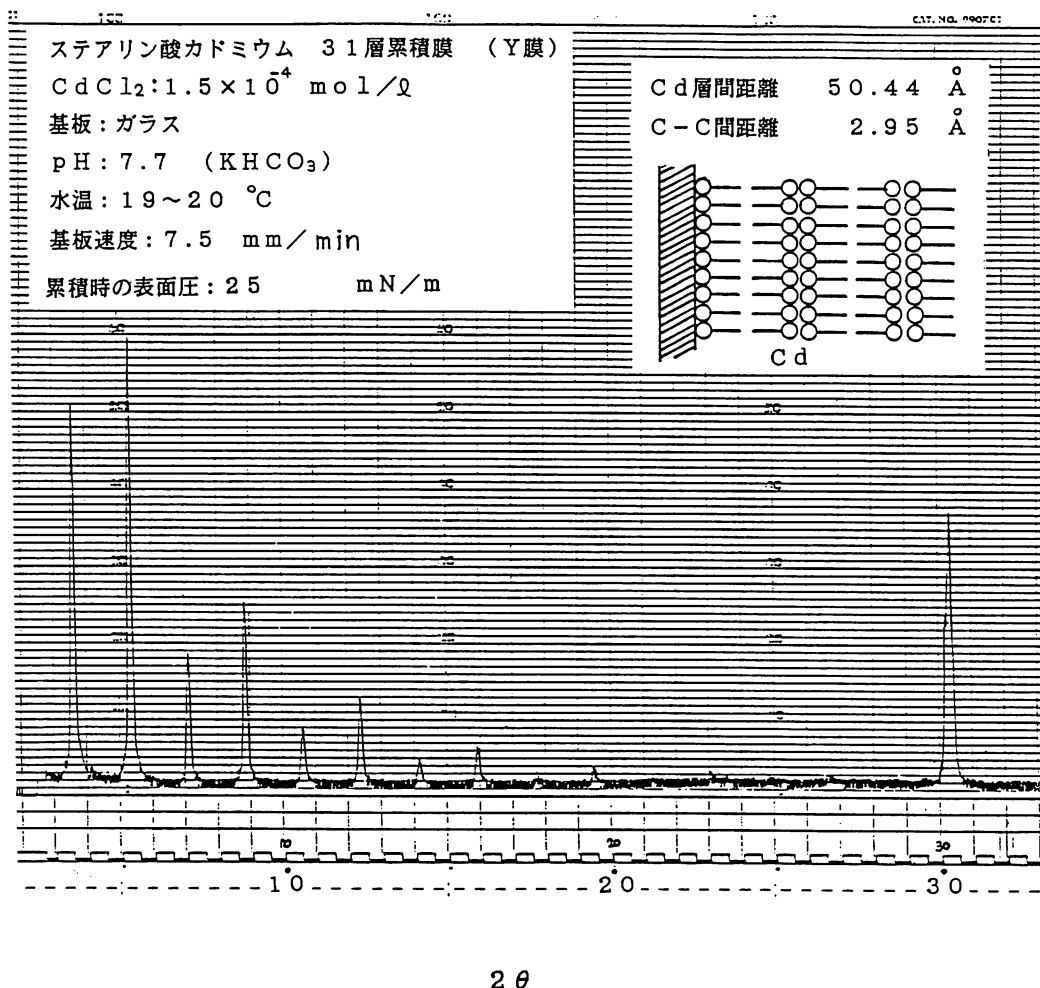


図-4 ステアリン酸カドミウム X線回折結果

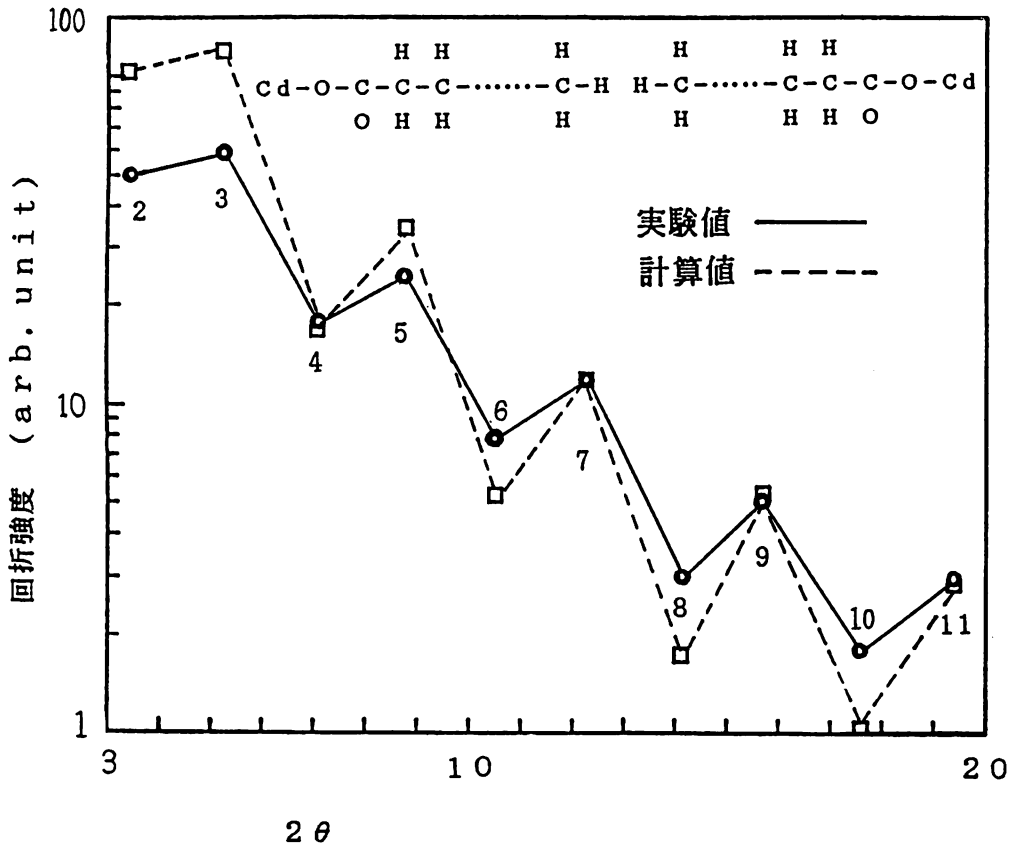


図-5 X線回折強度
(プロット点わきの数字は回折の次数を表わす)

図5はステアリン酸カドミウムの2分子が疎水基側を隣合わせた形で1次元に並んだ構造を仮定し、得られる(OOL)のX線回折強度を計算したものである。直線上に並んだすべての原子間の距離は同じであるとし、炭素原子に結合した水素原子などの位置は付属している炭素原子と同じ場所であるとしている。それぞれの位置に配置された各原子の原子散乱因子から分子散乱因子を求め、これにローレンツ偏向因子を考慮して相対強度を求めた。カドミウムは2本の飽和炭化水素鎖にまたがっていると考えられるので、原子散乱因子を半分にして計算した。また $\sin \theta / \lambda$ に対する水素原子の原子散乱因子は0.9に固定して計算した。実測値と計算値は傾向がよく似ており、特に 2θ の高い側では比較的良好な一致を示しているが、低次の回折強度にかなりのずれが見られる。となり合った二つの分子間に炭素原子1個分のスペースを設けたり、逆に炭素原子1個分のスペースを取り去ったりして計算したが、実測された相対強度

により近づくことは出来なかった。分子が基板の上に垂直に配向しているとは限らないので、それらを考慮したより現実的なモデルが必要と思われる。

水面上単分子膜の面積が減少した量だけ、基板に単分子層が堆積したかどうかを検討したが、100%に近い値が得られただけで、正確には計算できなかった。これは基板と水面の接触角のため、基板上で分子膜が堆積する境界をはっきりと決められなかったためである。

4. あとがき

試作した装置で、31層のLB累積膜を作製することができた。X線回折の結果などをみると、結晶学的には高度に配向した状態であることがわかる。また原子間隔も通常の結晶と同程度に揃ったものである。しかし膜の微小な欠陥は評価しておらず、今後SEMなどによる観察や電気的特性

を検討する必要がある。

本研究にあたり、測定装置などの使用の便宜をはかっていただいている室工大 野村滋教授、また装置作製を手伝っていただいた本校電気工学科卒業生の本間啓則氏に感謝致します。

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) 山田：苫小牧工業高等専門学校紀要第24号
- 7) 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)
- 8) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, and S. Iizima : Journal of Applied Physics, Vol. 48 , No 2, February 1977

(平成元年11月29日受理)