

第 64 回応用物理学会春季 学術講演会に参加して

馬場 稔也

Toshiya BAMBA

電子情報学専攻修士課程 1年

1. はじめに

私は、2017年3月14日から17日の期間にパシフィコ横濱で開催された「第64回応用物理学会春季学術講演会」に参加し、有機分子・バイオエレクトロニクスのセッション(12.1作製・構造制御)で、題目「オクタデシルホスホン酸自己組織化単分子膜の熱特性評価」の発表を行った。

2. 背景

自己組織化単分子膜(SAM: Self-Assembled Monolayer)は、基板を目的分子の溶液に浸すと自発的に形成される膜である。有機分子が試料に化学吸着し、厚さ1-2ナノメートルの有機分子の配向がそろった単分子膜が形成できる。SAMは高い配向性と安定性をもち、末端官能基によって様々な機能を導入できる利点がある。

有機分子が固体表面に吸着、結合して形成されるSAMは、その作製の簡便さと用途の広さから注目されている。従来のシラン系やチオール系の単分子膜の成膜には1~24時間という長時間が必要であった。しかし、オクタデシルホスホン酸(OPA: OctadecylPhosphonic Acid)-SAMsは極めて短時間(一例として数秒)で、単分子膜形成が可能という特徴を持つ。本研究では、短時間で成膜できるOPA-SAMsの熱特性評価を行った。

3. 実験方法

Si基板(P型100)上に抵抗加熱蒸着装置を使用して約1 μm 厚のAl薄膜を形成した。UV洗浄を10分間行った後、ディップコート法を用いて、Al薄膜上にOPA-SAMsを形成した。基板をディップ

コート溶液に浸漬させた際、引き上げ速度を1[mm/sec.]とした。OPA単分子膜の熱特性評価は、加熱温度を100, 200[$^{\circ}\text{C}$]、加熱時間を0, 10, 20, 30, 60, 120, 180分間とし、室温に戻してから水滴接触角を測定した。

200[$^{\circ}\text{C}$]で加熱した各試料は、臨界表面張力を算出した。臨界表面張力を算出する方法には、Zisman Plot法を用いた。本手法は、それぞれ既知の表面張力をもつ液体を用い、滴下直後の固体表面とのなす角(接触角 θ)を実測する。液体の表面張力をx軸とし、 $\text{COS}\theta$ をy軸にプロットすると右肩下りの直線が得られる。この直線が $Y=1$ ($\theta=0$)となるとき表面張力を臨界表面張力 γ_c として算出する。

バナジン酸ビスマス(BiVO_4)の下地膜として単分子膜を用い、単分子膜の有無による BiVO_4 表面形状の変化を走査型プローブ顕微鏡(SPM: Scanning Probe Microscope)を用いて評価した。

4. 実験結果および考察

浸漬時間を10~1800[sec.]とした試料の水滴接触角測定を行った。各浸漬時間の接触角の値を比較すると、浸漬時間が変化しても接触角の値は変化しないことがわかった。Fig. 1の結果から、OPA-SAMsが60[sec.]以内で基板上に高密度に成膜されていると考えられる。

加熱温度、加熱時間に対する水滴接触角の変化をFig. 2に示す。100[$^{\circ}\text{C}$]加熱では0~180分施しても、水滴接触角の変化はなかった。200[$^{\circ}\text{C}$]加熱では、60分以降に水滴接触角が大きく減少し、180分加熱後には47[$^{\circ}$]となり疎水性が大きく低下した。

200[$^{\circ}\text{C}$]で加熱したOPA-SAMsの臨界表面張力の変化をFig. 3に示す。加熱時間の増加に伴って、臨界表面張力が23[mN/m]から28[mN/m]へ増加した。

以上の結果から、200[$^{\circ}\text{C}$]加熱において、加熱時間が長くなると、OPA-SAMsの酸化が示唆された。

溶媒	浸漬時間			
	10[sec.]	60[sec.]	600[sec.]	1800[sec.]
アニソール				
エタノール				
水				

Fig. 1 溶媒と浸漬時間に対する接触角

加熱温度 (°C)	加熱時間 (分)						
	0	10	20	30	60	120	180
100							
200							

Fig. 2 加熱時間の変化による接触角

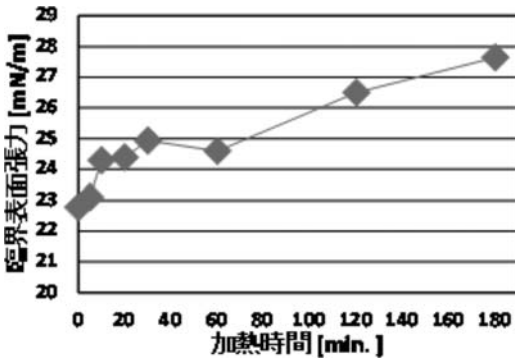


Fig. 3 加熱時間の変化による臨界面張力

次に Al 薄膜上に化学吸着された単分子膜上に金属酸化物薄膜の一種であるバナジン酸ピスマス (BiVO_4) を成膜した。作製した試料 ($\text{BiVO}_4/\text{OPA-SAMs}/\text{Al}/\text{Si}$) の SPM を用いた評価を行った。OPA-SAMs の成膜条件は、溶媒：アニソール、溶質：オクタデシルホスホン酸、モル濃度：1 [mM]、浸漬時間：60 [sec.] で成膜を行った。比較のために、単分子膜を吸着させない試料 ($\text{BiVO}_4/\text{Al}/\text{Si}$) も作製した。評価した結果を Fig. 4 に示す。1 [μm] 角範囲で評価した、単分子膜の有無による算術平均粗さ (Ra) と平均粒径の変化を Fig. 5 に示す。

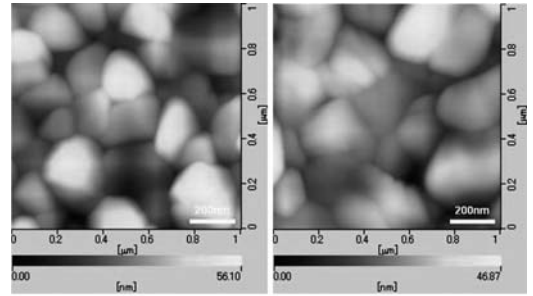


Fig. 4 単分子膜の有無による BiVO_4 の SPM 像

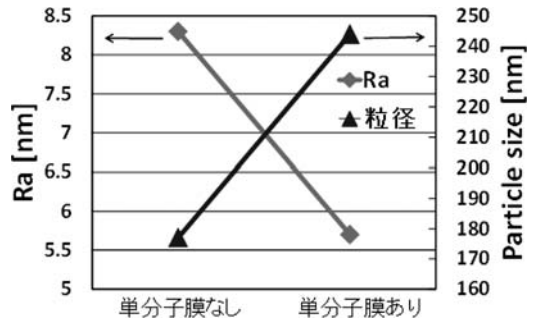


Fig. 5 単分子膜の有無による粒径と Ra の変化

Fig. 4, 5 の結果より、単分子膜なしの BiVO_4 表面の平均粒径が 177 [nm]、Ra が 8.3 [nm] であった。一方、単分子膜ありの BiVO_4 表面の粒径が 244 [nm]、Ra が 5.7 [nm] であった。以上の結果から、 BiVO_4 の下地に単分子膜を成膜したことで、平均粒形が大きくなり、また Ra が減少していることを確認した。

5. 謝辞

本講演会に参加し、発表を通じて多くの方々から貴重なご意見をいただきました。今回の経験を今後の研究に活かし、精進していきたいと思ひます。

最後になりましたが、今回の発表にあたりご指導をしていただいた山本先生、番先生に深く感謝いたします。