

視斜角入射 X 線回折 (GIXD) による有機超薄膜の
二次元相転移現象の解析

**Analyses of Two-dimensional Phase Transition of
Organic Ultrathin Films
by Grazing Incidence X-ray Diffraction**

高原 淳^{a,b}、古賀智之^a、穂坂 直^b、秋永隆宏^b

本田幸司^b、安武重和^b、佐々木園^c、坂田修身^c

Atsushi Takahara^{a,b}, Tomoyuki Koga^a, Nao Hosaka^b, Takahiro Akinaga^b

Koji Honda^b, Shigekazu Yasutake^b, Sono Sasaki^c, Osami Sakata^c

^a九州大学先導物質化学研究所、^b九州大学大学院工学府

^c高輝度光科学研究センター

^aInstitute for Materials Chemistry and Engineering, ^bGraduate School of Engineering

Kyushu University, ^cJASRI

有機シラン超薄膜の相転移現象を大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU を使った視斜角入射 X 線回折 (GIXD) 測定に基づき評価した。試料としては有機シラン単分子膜を用いた。種々の温度における有機シラン単分子膜の GIXD 測定より、単分子膜の長方晶から六方晶への相転移現象と結晶格子の熱膨張を観測した。

The two-dimensional phase transition behaviors of organosilane monolayer on the substrate were studied by glazing incidence X-ray diffraction (GIXD) measurement at BL13XU of SPring-8. Temperature dependence of GIXD profiles of *n*-docosyltrichlorosilane monolayer revealed the rectangular to hexagonal crystal phase transition and thermal expansion behavior of crystal lattice.

緒言

有機シラン単分子膜は長鎖疎水基の末端に反応性の高い-SiX₃(X=Cl, -OCH₃)基を有する単分子膜で、基板に対して強い相互作用を有する。このため、有機シラン単分子膜は極めて高い熱的、化学的、力学的安定性を有す

るナノ薄膜であり、摩擦・摩耗制御、超薄絶縁膜、バイオインターフェースなどの機能材料への応用が期待されている。

本研究では、長鎖アルキルシラン単分子膜の分子鎖凝集構造の温度依存性を GIXD 測定により評価した。

実験

大規模放射光施設 SPring-8 の BL13XU ビームラインにおいて *n*-docosyltrichlorosilane [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{SiCl}_3$, DOTS] 単分子膜の温度可変条件下での視斜角入射 X 線回折(GIXD)測定を行った。DOTS は減圧蒸留により精製した。DOTS 単分子膜試料は、水面キャスト法^{1,2)}を用いて調製した(DOTS-W)。試料の加熱は JASRI で作製された加熱ステージを用いて行った。X 線の波長 λ は $\lambda=0.1277$ nm とした。X 線入射角は、試料表面の X 線全反射臨界角 $\text{ca. } 0.12^\circ$ 以下の角度である 0.10° とした。更に、放射光により発生したオゾンによる試料の酸化分解を低減するため He 雰囲気下で測定した。²⁾X 線回折プロファイルのフィッティングはローレンツ関数を用いて行った。

結果および考察

Figure 1 はそれぞれ DOTS-W 単分子膜の GIXD 測定プロファイルの温度依存性である。面内方向の波数ベクトル q_{xy} は $q_{xy} = 4\pi\sin\theta/\lambda$ で定義した。Figure 2 に GIXD 測定の結果より見積もられた DOTS-W 単分子膜の二次元結晶格子の温度変化を示す。灰色の点は、膜面に直交する方向から見たドコシル基である。長方晶相の楕円形のドコシル基は分子軸に垂直な方向から見たメチレン鎖の平面ジグザグ構造であり、六方晶相の円形のドコシル基は分子鎖熱運動性が活性化して等方的になったドコシル鎖を表している。温度の上昇に従い長方晶の結晶格子の(11)面と(20)面に起因する回折が、六方晶の(10)面間隔に対応する回折へ変化した。小椎尾らは温度可変条件下での電子線回折測定により、Langmuir-Blodgett 法を用いて調製した *n*-octadecyltrichlorosilane

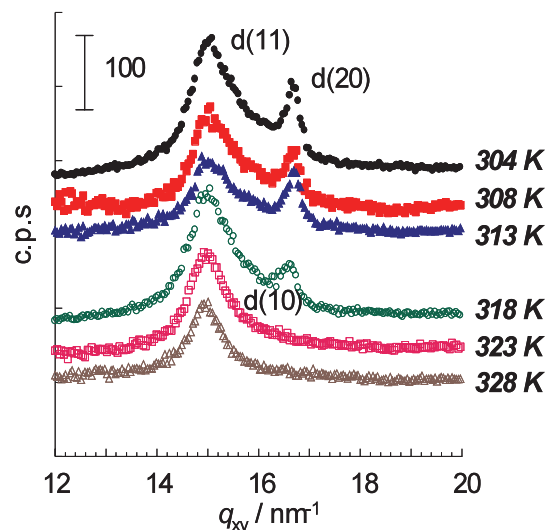


Figure.1 Temperature dependent GIXD profiles of DOTS-W monolayer on the Si-wafer substrate surface at 304, 308, 313, 318, 323, and 328 K

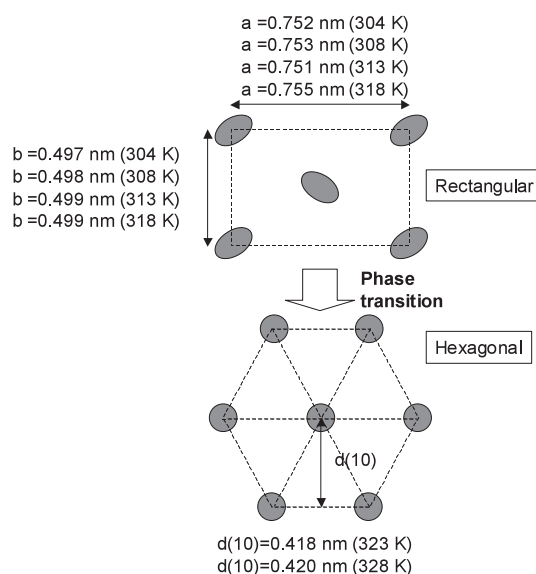


Figure.2 Schematic representation of change of the crystalline lattice of DOTS-W monolayer with increasing of temperature. (Filled gray circle denote s the docosyl group of DOTS molecule.)

[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, OTS] 単分子膜が温度の上昇に伴い長方晶相から六方晶相へ相転移することを報告している。³⁾従って、温度可変 GIXD 測定で観測された GIXD プロファイルの変化は、DOTS-W 単分子膜の結晶格子の温度の上昇に伴う長方晶相から六方晶相への相

転移を示していると考えられる。

DOTS-W 単分子膜の長方晶相の a 、 b 軸の長さの温度変化を評価した。結晶格子の線熱膨張係数 α は、 $\alpha = \varepsilon / (T - T_0)$; $\varepsilon = (L - L_0) / L_0$ (L , L_0 : 温度 T 、及び T_0 における結晶格子の長さ) を用いて定義した。 a 、 b 軸の線熱膨張係数 α はそれぞれ $\text{ca. } 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、及び $\text{ca. } 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であった。これは、ポリエチレン(PE)の斜方晶の線熱膨張係数 α ($1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)⁴⁾ と良い対応を示していた。一方、DOTS-W 単分子膜では六方晶相の(10)面間隔の増大が観測された。これは、分子熱運動性の増大に伴う DOTs-W 単分子膜の六方晶相の結晶格子の熱膨張に起因すると考えられる。さらに a 、 b 軸の対角線のなす角 φ の角度変化の温度依存性を示す。測定温度範囲において φ の値はほとんど一定であった。 φ が一定であることは a 、 b 軸の熱膨張率が等しいこと、したがって結晶格子が相似形を保って熱膨張していることを意味している。PE の斜方晶も同様な熱膨張挙動を示すことが知られている⁴⁾。以上の結果より、DOTS-W 単分子膜の結晶格子の熱膨張、及び相転移挙動は PE のそれと同じ傾向を示すことが明らかとなった。

参考文献

- 1) K. Kojio, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1(2001).
- 2) T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Langmuir*, **21**, 905(2005).
- 3) K. Kojio, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir*, **16**, 9314(2000).
- 4) K. Iohara, K. Imada, M. Takayanagi, *Polymer J.*, **4**, 232(1973).

論文発表状況・特許状況

- [1] T. Koga, M. Morita, H. Ishida, H. Yakabe, S. Sasaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Langmuir*, **21**, 905(2005).

学会発表

- [1] 古賀智之、森田正道、石田英臣、矢可部公彦、佐々木園、坂田修身、大塚英幸、高原 淳、第 18 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、鳥栖(2005). (ポスター発表)
- [2] 古賀智之、本田幸司、森田正道、佐々木園、坂田修身、高原 淳、九州シンクロトロン光研究センター・応用物理学会九州支部合同シンポジウム、鳥栖(2005). (ポスター発表)

キーワード

・有機超薄膜

固体表面と化学的相互作用により容易に吸着する活性な官能基を片末端に有する長鎖疎水性化合物が、基板表面に化学吸着、あるいは物理吸着することにより形成される単分子膜。例として、メルカプト基-金基板表面、及び Si-X 基($X = \text{Cl}, \text{OCH}_3$)と Si-OH 基修飾表面間の化学的相互作用により金基板表面に形成されるアルカンチオール単分子膜、有機シラン単分子膜がある。