
 解 説 (4)

LB 膜製膜過程の解析

源 間 信 弘・東 実

(株)東芝総合研究所基礎研究所 〒210 川崎市幸区小向東芝町 1

(1990 年 1 月 9 日 受理)

Analyses on the Transfer Process of LB Films

Nobuhiro GEMMA and Makoto AZUMA

 Advanced Res. Lab., Toshiba R & D Center
 1, Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 210

(Received January 9, 1990)

LB 膜の製膜過程における界面の熱力学機構を明らかにするために、累積特性の基礎的な評価実験と理論モデルによる解析を行った。累積比は基板の親水／疎水性及び膜の表面圧に強く依存し、これらの値により 0 から 1 へと急激に変化することが判明した。累積操作における気／液／固、三相界面の状態変化として 4 通りの素過程をモデル化して、界面の熱平衡状態と累積特性を理論的に導いた。この理論モデルから予測される特性は実験結果と極めて良い一致を示し、累積過程が簡単な熱力学原理により記述されることが判明した。さらに様々な分子について、累積操作時の膜／基板界面での表面圧を測定したところ、粘性の高い分子では動的効果により界面での表面圧が低下してしまうことがわかった。この表面圧低下を抑えるような累積操作により、粘性の高い分子でも均一な構造の膜が得られることが可能となった。

1. はじめに

ラングミュアープロジェクト法 (LB 法) は、有機分子の簡便な超薄膜形成法として近年関心を集めている。この方法によれば、分子配列、分子配向、そして、膜厚 (Å オーダー) を自在に制御した有機薄膜の形成が可能となるので、有機材料を利用したこれまでにない新しい応用分野が期待されている。LB 膜分子として、これまでに、直鎖飽和脂肪酸を始めとして、両親媒性を有する機能性色素やポリマー等、多数の製膜分子が合成され、金属、半導体、絶縁体基板上への膜形成が検討されている。さらに基板上に形成した膜に対し、電気的あるいは光学的な物性評価が広範囲に進められてきている。しかし LB 膜の応用ということになると、まだ解決すべき問題が多く、現状では実用段階に至っているとはいえない。

従来 LB 膜は、均一な構造であり、欠陥のきわめて少ない膜であるというイメージを持たれてきた。ところが、SEM や TEM 等の電顕評価や、電気的特性の解析が進むにつれ、LB 膜は決して均一な構造ではなく、多

数の欠陥が存在していることが明らかになってきた¹⁾。

LB 膜の応用上何よりも重要なことは、無欠陥で均一な膜形成を行うことであり、そのためには製膜技術に関しての基本的な問題を解決していくことが必須であると考えられる。

LB 膜の製膜過程に関しては、これまで様々な分子について多くの研究がなされてきた。しかし、ほとんどの研究が、各分子の製膜特性を個別に調べていくという進め方をしており、しかも、経験的な知見を得るのにとどまっているため、製膜の原理、機構といった本質的問題には未解決の点が多く残されている²⁾。製膜の中でもっとも重要なプロセスである、水面上から基板上への膜の transfer についていうと、すべての分子について transfer が完全に行われるわけではないことはよく知られている。基板引き上げ、引き下げのどちらか一方の過程でしか膜が transfer されなかったり、あるいは一度累積された膜が次の過程で剥離してしまう場合もある。このような現象は本質的な問題であるにもかかわらず、どのような要因が関与しているのか、何故起こるのかは明らかでない。

我々は、LB 膜の製膜技術を向上させるためには、個々の分子の累積特性についての各論ではなく、まずは統一的な視点にたって累積機構についての理解を深めることが必要と考え、研究を進めてきた。そして、“なぜ水面上から基板上へ膜が transfer されるのか”という根本的な問題に対して、基礎的な評価実験と熱力学的な理論モデルの構築を行った。その結果、少数の基本パラメータを用いた簡単なモデルにより、LB 膜の累積過程がきわめて見通しよく理解できることが明らかになった^{3,4)}。この知見をもとに、次に我々は分子の種類を変えることにより累積特性にどのような違いが現われ、さらにそれがどのように記述されるかということに着目した。累積操作を行いながら、膜/基板界面での界面力評価を行ったところ、分子種による違いは、基板との界面での膜表面圧の挙動に現われ、それが分子のもつ粘性に起因した動的効果であることが判明した。粘性の高い分子ではこの影響により膜構造に乱れを生ずるが、動的効果を抑えるような累積操作により、きわめて均一な構造の膜が得られることが可能となった⁵⁾。

2. 基本的な累積特性³⁾

水面上から基板上への膜の累積特性は、通常累積比 (ρ) を尺度として特徴づけられている。 ρ は基板上へ移しとられた膜の面積と、水面上での膜の面積変化量との比で定義される量である。 ρ が種々の製膜条件により変化することは、これまでも経験的に知られてきた。しかし、 ρ と製膜条件との対応関係に関して、はっきりとした定量的なデータはほとんど得られていなかった。この対応関係をはっきりさせるために、我々ではできるだけ素性のよい分子や基板を用いて ρ の測定を行った。製膜条件の中では、特に基板表面の親水/疎水性、及び膜の表面圧に注目し、これらを系統的に変化させて ρ の変化を調べた。分子としては、代表的な製膜分子でもあり、粘性の低いステアリルアルコール (S-OH) や、ステアリン酸 (SA) を用いた。又、基板としては、両面を鏡面研磨した Si ウェーハーに対し熱酸化法により表面に SiO_2 を形成したものをを用いた。 SiO_2 表面は親水性を示し、水に対する接触角 (θ_0) は 0° である。基板表面の親水/疎水性制御は、疎水化剤であるヘキサメチルジシラザンの気相雰囲気中での処理により行った。処理時間を変えることにより、 θ_0 の値が 0° から 90° までの基板を用意できた。より疎水的な基板としては、SA を偶数層累積したものをを用いた。この基板については θ_0 の値は 114° であった。

図 1 に、膜の表面圧 (π) は一定で、基板の親水/疎水性、即ち θ_0 を変化させたときの ρ の変化を示した。こ

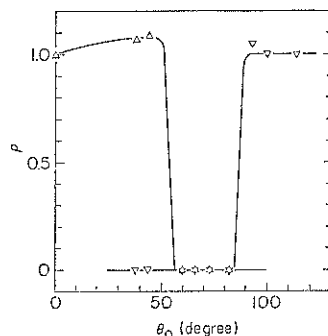


図 1 累積比 ρ の、基板の親水/疎水性に対する依存性 (S-OH, $\pi=30$ dyn/cm)。 Δ : up-stroke, ∇ : down-stroke, θ_0 は水に対する基板の接触角

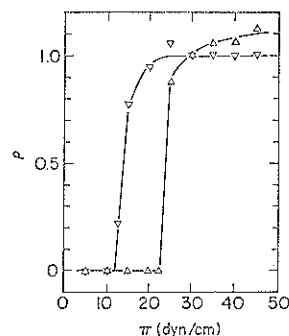


図 2 累積比の膜表面圧依存性 (S-OH)。 Δ : up-stroke $\theta_0=60^\circ$; ∇ : down-stroke, $\theta_0=93^\circ$

の図から明らかにわかるように、 ρ は θ_0 に強く依存する。基板引き上げ操作の場合には、親水的な基板では $\rho=1.0$ と膜は完全に基板上へ transfer される。基板の疎水性が増し、 $\theta_0=60^\circ$ 近傍で急激に $\rho=0.0$ と変化し、膜は全く transfer されなくなる。一方、基板引き下げ操作の場合にはこれとは逆で、疎水的な基板では $\rho=1.0$ であるが、基板の親水性が増し、 $\theta_0 \leq 90^\circ$ では $\rho=0.0$ となる。

図 2 には、 θ_0 を一定にして π を変化させたときの ρ の変化を示す。基板引き上げ操作には $\theta_0=60^\circ$ の基板を、基板引き下げ操作には $\theta_0=93^\circ$ の基板を用いた。図から明らかのように、引き上げ、引き下げ、いずれの場合にも、 π が小さいときには $\rho=0.0$ で膜は全く transfer されない。 π の値がある値より大きくなると、 $\rho=1.0$ と膜は完全に基板上へ transfer されるようになる。

このように累積比 ρ が π, θ_0 の値により discrete に 0 から 1 へと変化する現象は、S-OH だけでなく SA さらには他の製膜分子についても観測された。この結果は累積過程が界面の熱力学的原理に従っていること、そして、 π, θ_0 が重要な熱力学変数であることを示唆してい

る。この累積の熱力学的機構を理解するために、我々は以下述べるように、界面での素過程をモデル化して理論的な解析を行った。

3. 累積素過程の熱力学的解析⁽⁴⁾

累積に関わるのは、基板と膜との界面における、いわゆる気相/液相/固相、三相界面である。この界面の状態は累積操作に伴い変化する。ここでは累積操作が準静的に行われるものとして、基板は固定してメニスカスが微小に変位したときに起こり得る界面状態の変化を幾つかの素過程として考える。そして各素過程について界面状態変化に対応した自由エネルギー変化を求め、熱力学的に安定な状態を導く。このようにして導かれた状態において、実際の累積操作に対応した膜 transfer の特性を議論する。

今、膜の表面圧が π 、基板/膜界面の接触角が θ という状態を考える。界面の微小変位に関して、図3に示されるように以下の4通りの素過程が考えられる。

- ① 膜がつかずに、メニスカスが Δz 上がる過程
- ② 膜がつかずに、メニスカスが Δz 下がる過程
- ③ 疎水基を基板に向けて膜が transfer され、メニスカスが Δz 上がる過程
- ④ 親水基を基板に向けて膜が transfer され、メニスカスが Δz 下がる過程

各素過程に関する自由エネルギー変化を、 $\Delta G_{nt}\uparrow$, $\Delta G_{nt}\downarrow$, $\Delta G_{tr}\uparrow$, $\Delta G_{tr}\downarrow$ と表わす。ここで添字 nt, tr は、

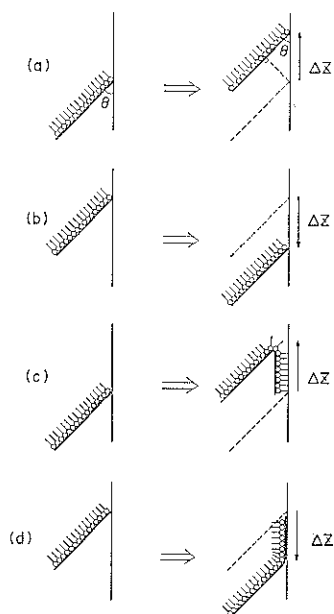


図3 素過程。(a) $\Delta G_{nt}\uparrow$, (b) $\Delta G_{nt}\downarrow$, (c) $\Delta G_{tr}\uparrow$, (d) $\Delta G_{tr}\downarrow$

各々膜の non-transfer, transfer を、又矢印 $\uparrow, \downarrow$ は各々メニスカスの上昇、下降を表わす。

各 ΔG は、次のような表面、界面エネルギーにより表わされる：水表面 (γ_w)、水面上に膜が存在するときの表面 ($\gamma_w - \pi$)、基板表面 (γ_s)、水/基板界面 (γ_{ws})、疎水基表面 (γ_R)、疎水基/基板界面 (γ_{RS})。素過程(1)では、 $(\gamma_w - \pi)$ という表面エネルギーを有した液面が、 $l \cdot \Delta z \cdot \cos \theta$ だけ面積を増加させる (ここで、 l は基板の周囲長)。又基板表面は $l \cdot \Delta z$ の面積分、表面エネルギーが γ_s から γ_{ws} へと変化する。従って $\Delta G_{nt}\uparrow$ は次式で与えられる。

$$\Delta G_{nt}\uparrow = (\gamma_w - \pi) \cdot l \cdot \Delta z \cdot \cos \theta + (\gamma_{ws} - \gamma_s) \cdot l \cdot \Delta z \quad (1)$$

以下同様に、残りの3つの ΔG に関しても次式のように書き下すことができる*。

$$\Delta G_{nt}\downarrow = -\Delta G_{nt}\uparrow \quad (2)$$

$$\Delta G_{tr}\uparrow = (\gamma_w - \pi) \cdot l \cdot \Delta z (1 + \cos \theta) + (\gamma_{RS} - \gamma_s - \gamma_R) \cdot l \cdot \Delta z \quad (3)$$

$$\Delta G_{tr}\downarrow = (\gamma_w - \pi) \cdot l \cdot \Delta z (1 - \cos \theta) \quad (4)$$

次に、(1)~(4)式を、 $x = \pi/\gamma_w$, $y = \cos \theta$ と書き換えて、各々の $\Delta G = 0$ の点を導く。(1), (2)式から、 $\Delta G_{nt}\uparrow = \Delta G_{nt}\downarrow = 0$ の点は次式で与えられる。

$$y = y_0 / (1 - x) \quad (5)$$

但し、 $y_0 = (\gamma_s - \gamma_{ws})/\gamma_w$ であり、これは水/基板接触角の余弦 $\cos \theta_0$ に等しい。又、(3), (4)式から $\Delta G_{tr}\uparrow = 0$, $\Delta G_{tr}\downarrow = 0$ の点はそれぞれ次式により書き表わされる。

$$y = -\{(1 - y_{SR}) - x\} / (1 - x) \quad (6)$$

$$y = 1 \quad (7)$$

ここで、 y_{SR} は、

$$y_{SR} = (\gamma_s + \gamma_R - \gamma_{RS})/\gamma_w \quad (8)$$

により与えられ、基板と疎水基界面が相対する場合の表面エネルギー変化量に関係している。疎水性が強い基板では、 $\gamma_{RS} \sim 0$, $\gamma_s \sim \gamma_R \sim 22 \text{ dyn/cm}$ である**。

界面の熱平衡状態として、 π が与えられたとき、どのような θ が実現するかという問題は、 (x, y) 面内で ΔG が minimum の line を求めることにより解析できる。このようにして求めた状態における膜の累積特性は、基板を準静的に変位させたときに、①~④のどの素過程が起こるかを考えることにより求められる。準静的過程では基板を例えば上昇させたときは、メニスカスは相対的に下降するわけで、 $\Delta G_{nt}\downarrow$ と $\Delta G_{tr}\downarrow$ のどちらがエネルギー的に実現するかを考えればよい。

* 素過程④に関しては、親水基と基板との界面に薄い水の層が介在するという仮定を置いている。

** r_w の値は、 $r_w = 73 \text{ dyn/cm}$ 。

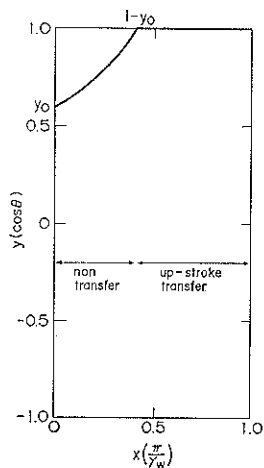


図4 親水性基板の熱平衡状態と累積特性（太線が熱平衡状態を表す）。

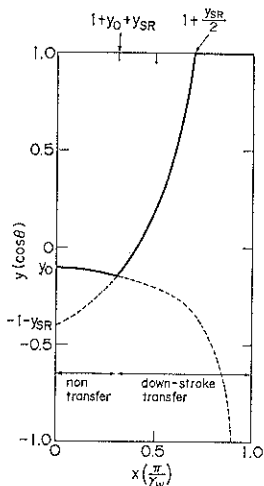


図5 疎水性基板の熱平衡状態と累積特性。

このような議論により得られた、親水性基板の場合の熱平衡状態及び累積特性が図4に示されている。 π が小さいときには、(5)式で与えられる $\Delta G_{nt}=0$ の line が安定な状態であり、この状態では基板上昇、下降操作のいずれの場合も膜は transfer されない。 π が高くなると、(7)式で与えられる $\Delta G_{nt}=0$ の line が安定な状態となり、ここでは基板上昇により膜が transfer される。なお基板の親水性の程度は $y_0(\cos \theta_0)$ の値に反映され、親水性が増すにつれ、膜が transfer される π の領域が広がることがわかる。

疎水性基板の場合の解析結果が図5に示されている。 π が小さいときはやはり $\Delta G_{nt}=0$ の line が安定な状態であり、ここでは膜は transfer されない。 π が高くなると、 $\Delta G_{nt}=0$ の line 上が安定となり、ここでは

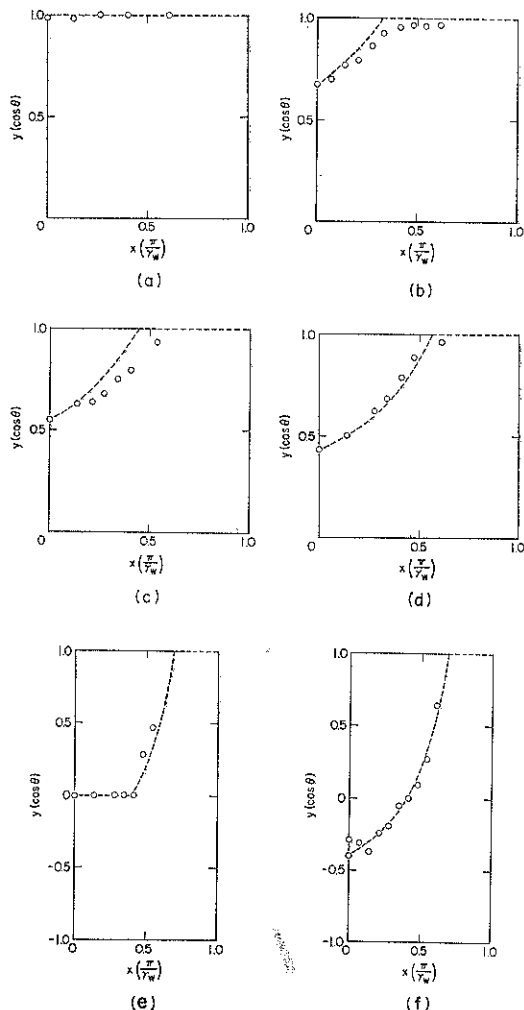


図6 基板静止時の $(\pi/\gamma_w, \cos \theta)$: S-OH
(a) $\theta_0=0^\circ$, (b) $\theta_0=47^\circ$, (c) $\theta_0=56^\circ$, (d) $\theta_0=64^\circ$, (e) $\theta_0=90^\circ$, (f) $\theta_0=114^\circ$
点線が理論モデルから予想される特性。白丸が実験結果。

基板下降により膜が transfer される。

このような理論モデルから予想される特性と実験結果を比較してみる。図6は、S-OH, SiO₂/Si 基板を用いた系で、基板静止時に π を変えながら θ の値を測定した図である。親水的な基板から、疎水的な基板まで、6種類の基板について測定したが、いずれも理論予測と実験結果とはよい一致を示していることがわかる。図7は親水性基板を上昇させたときの累積特性の結果である。黒丸が累積比 $\rho=1.0$ で膜が transfer される状態を、白丸が $\rho=0.0$ で transfer されない状態を示す。理論モデルから予想された $y=1$ の line 上で、実際に膜が transfer されていることがわかる。基板上昇時には $\cos \theta$

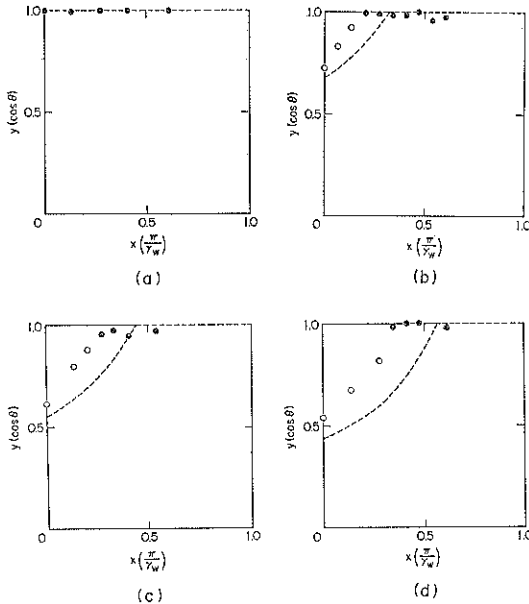


図 7 基板上昇時の $(\pi/\gamma_w, \cos \theta)$: S-OH, 親水性基板。(a) $\theta_0 = 0^\circ$, (b) $\theta_0 = 47^\circ$, (c) $\theta_0 = 56^\circ$, (d) $\theta_0 = 64^\circ$, 白丸は $\rho = 0.0$, 黒丸は $\rho = 1.0$ 。

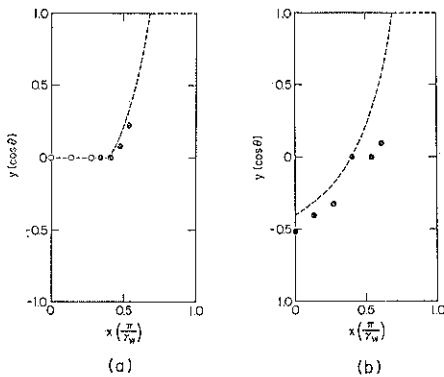


図 8 基板下降時の $(\pi/\gamma_w, \cos \theta)$: S-OH, 疎水性基板。(a) $\theta_0 = 90^\circ$, (b) $\theta_0 = 114^\circ$

の値が多少理論曲線よりも上へずれるが、これはメニスカスが基板に引きずられて上がるためである。この効果により、本来膜が transfer できないような π の領域でも、膜が transfer されていることがわかる。図 8 は疎水性基板を下降させたときの実験結果であり、理論予測とよい一致を示している。

このように、膜の累積過程に対するこの理論モデルは $\pi, \cos \theta$ といった単純化されたパラメーターにより記述されるが、実験結果を正しく予測できることからきわめて妥当なモデルであるといえる。更にここで得られた知見から、膜の累積過程では、基板の親水/疎水性とともに、膜/基板界面における表面圧が重要な役割を果たし

ており、製膜性改善のためにはこれらの基本パラメーターの制御が大切であるといえる。

4. 分子粘性による動的効果⁵⁾

このように水面上から基板上への膜の累積機構は、きわめて簡単な熱力学原理により記述されることがわかった。それでは、すべての LB 分子の累積特性が、このような理論モデルだけで説明できるのかというと、状況はそれほど単純ではない。従来から経験的に知られているように、分子の種類により累積特性は大きく異なり、統一的な記述は難しいように思われる。しかし、機能を有した様々な分子について構造の制御された膜を得るためには、個々の分子に対して条件を抑えるといった錬金術的なやり方ではなく、分子種による違いをもたらしている要因は何か、どのようなことを考慮することにより統一の見方ができるかということを解明していくことが重要と考えられる。

通常の LB 装置による累積操作では、基板から離れた場所にモニターを置き、そこでの π の値が一定となるようにバリアー圧縮を制御して行っている。この操作の背景には、膜/基板界面での π の値が、モニターにより測定されている π と一致しているという前提がある。理論解析により示されたように、膜/基板界面での π の制御こそ累積に重要であり、この前提が正しいか否かを確認する必要がある。このようなことから、我々は実際の累積操作時における基板のところの π の値 (π_{sub}) を、様々な分子について測定した。

π_{sub} の測定は、基板に対してかかる力から重力、浮力を補正することにより行った⁵⁾。基板としては、接触角が 0° の親水的な SiO_2/Si 基板を用い、この基板を引き上げながら測定を行った。種々の分子について π_{sub} の測定を行ったところ、S-OH, SA といった粘性の低い分子では、 π_{sub} 値は、基板を動かしても静止時の値と変わらない。ところがステアリン酸 Al(SA-Al) のような粘性の高い分子では、基板を動かし始めるとともに π_{sub} の値は減少し、やがて静止時の π から、ある値、 $\Delta\pi$, だけ低いところで、定常状態となってしまうことが判明した。SA-Al の場合、Al 濃度を増すと粘性が高くなるが、高い Al 濃度の場合には、 π_{sub} の値がほとんど 0 dyn/cm という低い値になってしまうことも確認された。この $\Delta\pi$ は、SA-Al に限らず、色素を含む種々の LB 分子についても観測された⁶⁾。又、 $\Delta\pi$ が生ずるような分子について、canal 法で粘性係数の測定を行ったところ、 $\Delta\pi$ の大きさと分子の粘性係数の大きさとが対応していることが確認された。このように、分子種による累積特性の違いをもたらす一つの大きな要因が、分子粘

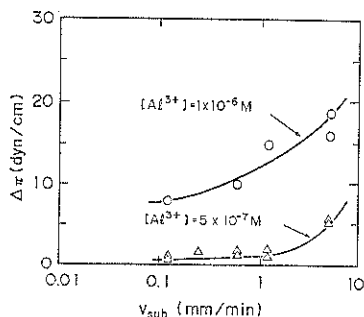
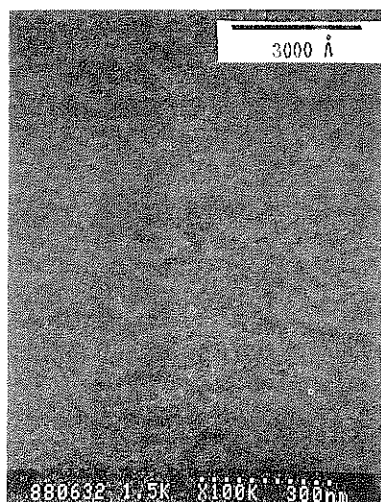
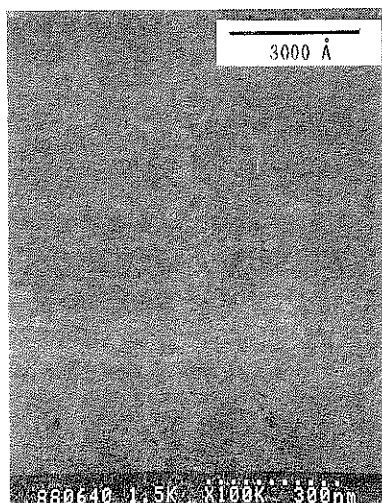


図 9 $\Delta\pi$ の基板速度依存性。



(a)



(b)

図 10 SEM 観察による表面構造の $\Delta\pi$ による変化:
SA-Al. (a) $\Delta\pi = 21$ dyn/cm ($\pi_{\text{sub}} = 0$ dyn/cm),
(b) $\Delta\pi = 3$ dyn/cm ($\pi_{\text{sub}} = 18$ dyn/cm)

性による $\Delta\pi$ の存在であることが明らかとなった。

π_{sub} の値は、基板上に transfer される膜の分子密度を反映しており、 $\Delta\pi$ を抑え、制御された π がきちんと基板にかかるような累積操作が必要となる。 $\Delta\pi$ と製膜条件との対応をいろいろ調べると、 $\Delta\pi$ を減少させるためには、図 9 に示されるように基板の引き上げ速度を低下させること、トラフサイズを減少すること、バリアーによる圧縮を片側からでなく両側から行うことなどが有効であることがわかった。このような操作により $\Delta\pi$ の値をきわめて低くしたようにして形成した膜を SEM で観察したところ、 $\Delta\pi$ が大きいまま形成した膜に見られる表面の凹凸がほとんどなくなり、きわめて均一な膜になっていることがわかる (図 10)⁷⁾。このように粘性の高いような分子でも、界面の制御をきちんと行うことにより、均一な構造の膜を形成することが可能なのである。

5. おわりに

以上、LB 膜の製膜過程に対し、実験、理論両面から進めてきた研究について紹介した。製膜技術をより一層向上させるためには、ここで述べてきたような製膜の原理に基づいた製膜手法の改善とともに、分子合成による製膜分子の構造最適化が重要と考えられる。そのような地道な研究の積み重ねがあってこそ、LB 膜の実用化が可能となるのではないかと考えている。

文 献

- 1) N. Uyeda, T. Takenaka, K. Aoyama, M. Matsumoto and Y. Fujiyoshi: *Nature* **327**, 319 (1987).
N. Gemma, K. Mizushima, A. Miura and M. Azuma: *Synthetic Metals* **18**, 809 (1987).
- 2) G. L. Gaines Jr.: *Thin Solid Films* **68**, 1 (1980).
- 3) S. Egusa, N. Gemma and M. Azuma: *J. Phys. Chem.* (in press).
- 4) 源間信弘, 江草 俊, 東 実: 信学技報 OME 87-31 (1987).
- 5) T. Nakayama, S. Egusa, N. Gemma, A. Miura and M. Azuma: *Thin Solid Films* **178**, 137 (1989).
- 6) K. Naito, T. Iwakiri, A. Miura and M. Azuma: *Langmuir* (in press).
- 7) T. Nakayama, N. Gemma, A. Miura and M. Azuma: *Thin Solid Films* **178**, 477 (1989).