

# *n*-アルカン薄膜系の多形挙動と動的構造変化解析

山口大理 池本一輝 山口大院理工 野崎浩二・山本 隆

**【緒言】** 薄膜系は、広い表面・界面に起源を発する特異な性質を示すことがある。例えば、薄膜系ではバルク系とは異なる分子配列がしばしば見られる。炭素数  $n = 26$  のアルカン(以下 C26)はバルク系では三斜晶系(以下 T 相)が最安定結晶相として出現する。薄膜においては斜方晶系(以下 O 相)や単斜晶系(以下 M 相)が出現する。さらに、成膜直後に O 相であった薄膜は、成膜後室温で放置すると、時間経過に伴って徐々に M 相に変化することも明らかにされている。薄膜系の特徴は系の薄さに伴う広い表面・界面の存在によるものであり、膜厚の増加に伴ってその状況は変化する。そこで、本研究では C26 の真空蒸着膜を作製し、薄膜に出現する結晶相の膜厚依存性を X 線回折法によって調べ、薄膜としての性質が変化する系の特徴的な厚さを求めた。さらに、真空蒸着終了後に経時的に進行する分子再配列のメカニズムを X 線回折法によって調べた。

**【実験】** 試料には、 $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$  (東京化成工業社製 *n*-hexacosane (>99.0%))を用いた。基板にはポリイミドフィルム(宇部興産製 18mm×18mm×0.05mm)を使用した。真空蒸着は標準的な真空蒸着装置(ULVAC PVC-260)によって行った。真空ベルジャ内の気圧を  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下に保ち、基板温度 40°C、蒸着源温度 80°C に制御し、蒸着時間を変化させることで異なる厚さの膜を成膜した。成膜終了後は、基板の冷却とベルジャ内の大気圧への開放を 1 時間程度かけておこなった。蒸着膜の X 線回折法による分析は試料水平型多目的 X 線回折装置(Rigaku Ultima IV)を使用し、薄膜基板に垂直な方向の分子配列を調べる Out of plane 測定と薄膜面内の分子配列を調べる In-plane 測定を行った。蒸着膜の膜厚は原子間力顕微鏡(SIINT SPI3800)を用いて測定した。

**【結果】** Out of plane 法によって測定した C26 蒸着膜の X 線回折パターンでは 00 $l$  ブラッグ反射(単分子層の積層長周期反射)のみが観測された。これは結晶の  $c^*$  軸(分子軸はおおよそ  $c$  軸に平行)が基板に対して垂直であることを示しており、得られた蒸着膜は分子がおおよそ基板に垂直ないわゆる“垂直配向”状態であることを意味する。蒸着膜の Out of plane プロファイルでは 3 系統の長周期反射が観測された。これらの長周期期間隔は、それぞれバルクでの O、T、M 相の長周期期間隔と一致する。Fig.1 は各相の X 線 00 $l$  長周期反射(O004, T002, M004)の積分強度比を蒸着膜の膜厚に対してプロットしたものである。膜厚 600 nm 付近を境にして、それよりも薄い場合は O 相、厚い場合は M 相の出現が支配的である。

Fig.2 は蒸着後すぐの C26 蒸着膜と 1 週間後の蒸着膜の X 線 In-plane プロファイルである。蒸着直後は O 相の 110, 020 反射が見られたのに対して、1 週間後は M 相の 020 反射のみが観測された。成膜直後は O 相であった蒸着膜を 1 週間、室温にて放置すると、O 相は M 相に変化した。1 週間後の M 相の In-plane プロファイル反射で M020 のみしか観測されないことより、O 相から M 相の経時変化は基板に対する分子の  $a$  軸方向への傾斜を伴う分子末端の秩序化によって特徴づけられることがわかった。固相薄膜内における分子の動的な構造変化が観測され、その実態が明らかになった。

Fig.2 の結果から、Fig.1 に示される出現多形の膜厚依存性は、蒸着初期に形成した O 相が、蒸着中時間経過に伴って逐次 M 相に変化するためであると考えられる。一方で、薄膜の厚さの増加に伴って、蒸着時に直接形成される分子配列が O 相から M 相に変化することが原因であるとも考えられる。今後、さらなる実験を進め、多形出現の膜厚依存性について検証する。

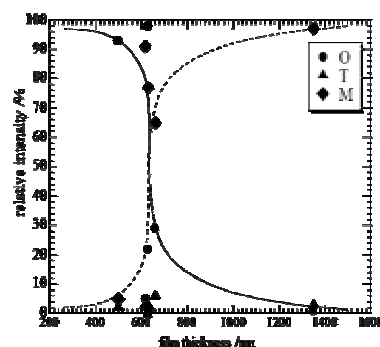


Fig.1 Relative intensities of the O004, T002, and M004 Bragg reflections of the C26 evaporated film vs. film thickness.

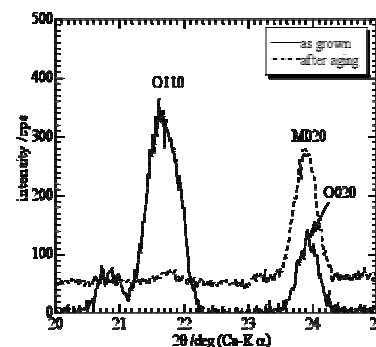


Fig.2 Xray In-plane diffraction patterns of the as-grown thin C26 film and that after aging in a week.