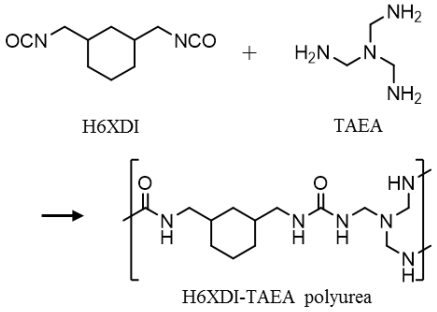
赤外分光/水晶振動子マイクロバランス同時測定による蒸着重合薄膜形成過程の in-situ 観察

In-situ observation of thin film formation during vapor deposition polymerization by simultaneous measurement using IR and QCM techniques.

○野中啓汰 [1]，田中貴章 [2]，辻朗 [2]，松原亮介 [1]，久保野敦史 [1]
Shizuoka Univ. [1], KOJIMA INDUSTRIES CORPORATION [2],
○K. Nonaka[1], T. Tanaka[2], A. Tsuji[2], R. Matsubara[1] and A. Kubono[1]
E-mail: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

[緒言] 蒸着重合法は真空蒸着法を応用した乾式成膜法であり、二種類の二官能性モノマーを加熱蒸発させ、基板上で重合反応することで高分子薄膜を作製する方法である。三官能性のモノマーを使用すると架橋を形成するため、耐熱性などの物理特性が向上することが報告されている[1]。このように、使用するモノマーの組み合わせにより様々な高分子薄膜が成膜可能である[2]が、一般に薄膜の評価は *ex-situ* 測定により行われるため、薄膜の形成過程に関しては未解明な部分が多い。本研究では、水晶振動子マイクロバランス(QCM)による付着量変化と赤外分光(IR)の同時測定による蒸着重合薄膜形成過程の *in-situ* その場観察を試みた。

[実験] 試料はジイソシアネートモノマーとして 1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン（H6XDI）、トリアミンモノマーとしてトリス(アミノエチル)アミン（TAEA）を用いた(Scheme 1)。基板として共振周波 5MHz、金電極の水晶振動子を用い、基板温度を 10℃、蒸発源温度は TAEA を 40℃、H6XDI を 50℃に制御した。薄膜の IR スペクトルは高感度反射(RAS)法を用い、1 分ごとに測定した。



Scheme 1 Polymerization of H6HDI-TAEA polyurea.

[結果・考察] シャッターを開けた時間を 0 min として、IR により測定したカルボニルの吸光度と QCM によりモニタリングした膜厚の時間変化を Figure 1 に示す。シャッターを開けた直後から膜厚は増加しており、ポリ尿素由来のカルボニル伸縮振動(1680-1630 cm^{-1} 付近)のピークも観測された。また、モノマーのピークは観測されなかったことから、重合反応はモノマーが基板に到達した後、ただちに進行することが考えられる。また、膜厚が約 50 nm までは吸光度と膜厚は同様に増加しているが、その後は膜厚に対して吸光度の値が小さくなった。これは、膜厚増加に伴う水素結合性の低下や配向が変化したことによるものであると考えられる。

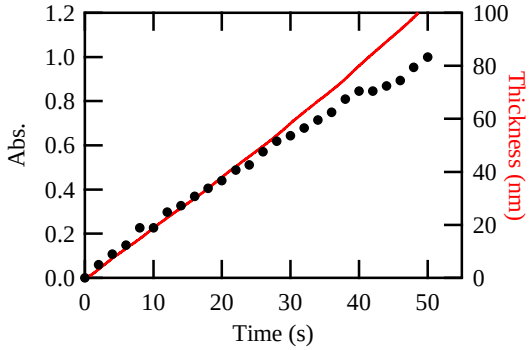


Fig 1 Time evolution of carbonyl (1640 cm^{-1}) peak and thickness of H6XDI-TAEA polyurea.

[Ref.] [1] 熊谷泰輔，菅敬裕，久保野敦史　電気学会論文誌 A　Vol. 130, No. 2 (2010) 186-192.
[2] 飯島正行，高橋善和　応用物理 第 66 巻 第 10 号 (1997)　1084-1088.