

n-アルカン(C24)薄膜の構造と相転移

山口大院理工 ○中谷 俊克・野崎 浩二・山本 隆

【緒言】 サイズが大きく構造が異方的な有機分子の薄膜系では、バルク系とは異なる構造形成がしばしば見られる。例えば、単純な鎖状有機分子である *n*-アルカンはバルク系と薄膜系で異なる結晶相が出現する。*n*-tetracosane(C24)はバルク系では低温での最安定相は三斜晶系相(T相)であるが、薄膜系においては準安定的に斜方晶系相(O相)や単斜晶系相(M相)が出現することがある[1]。このようなソフトマター薄膜系の特有の現象は広い表面・界面によって各結晶多形の自由エネルギーの関係が変化したことによると推測される。この場合、薄膜系とバルク系の境界領域の膜厚がどの程度であり、それが何に支配されているかはとても興味深い。本研究では、鎖状有機分子のモデル分子としてバルク系の多くの物性が明らかにされている *n*-アルカン分子を用いる。厚さの異なる C24 真空蒸着膜を作製し、出現する結晶相と相転移挙動を X 線回折法(XRD)によって調べる。バルク系からの膜厚低下に伴って出現する結晶相や相転移挙動に違いが生じる膜厚領域を把握する。さらに、それらの起源について考察する。

【実験】 試料には、*n*-C₂₄H₅₀(東京化成工業社製 (>99%))を用いた。真空蒸着膜は標準的な真空蒸着装置(ULVAC PVC-260)を用いて成膜した。このとき、成膜時間を変化させることで異なる厚さの C24 薄膜を作製した。膜厚 *d* の測定は原子間力顕微鏡(S II SPI3800N)を用いて行った。カミソリで薄膜に傷をつけ、その断面から膜厚を見積もった。出現する結晶相は試料水平型 X 線回折装置(Rigaku UltimaIV)を用いて測定した X 線回折(XRD)プロファイルから同定した。

【結果と考察】 Figure 1 に膜厚の異なる C24 薄膜の XRD プロファイルを示す。膜厚が薄い場合は、O 相の Bragg 反射(O004)のみ観測されているが、膜厚が厚い場合は、T 相の Bragg 反射(T002)や M 相の Bragg 反射(M002)も観測されている。このように、C24 薄膜に出現する結晶相は膜厚によって異なる。

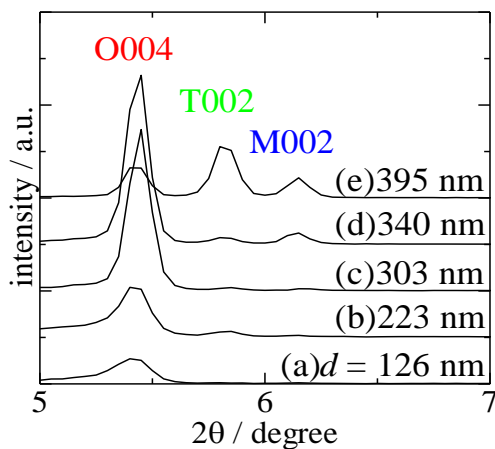


Figure 1 Thickness dependence of XRD profiles of as-grown C24 thin films with thickness of (a) 126 nm (b) 223 nm (c) 303 nm (d) 340 nm (e) 395 nm

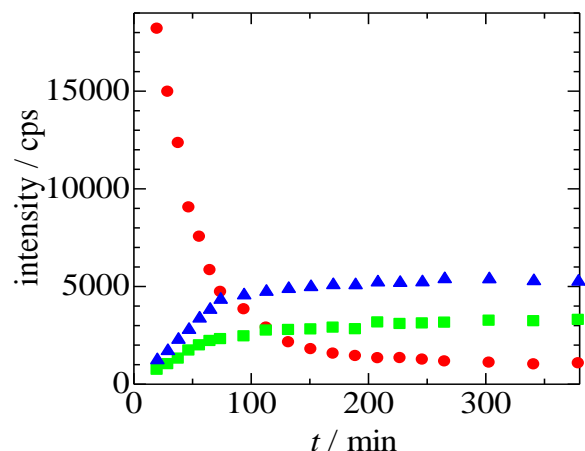


Figure 2 Time evolution of O004(●), T002(■), and M002(▲) Bragg intensities of the C24 thin film with thickness of 340 nm after the film preparation.

Figure 2 に $d = 340 \text{ nm}$ の C24 薄膜の O004、T002、M002 反射強度の成膜終了直後からの経時変化を示す。時間経過に伴って、O004 が減少し T002、M002 が増加していることから、O 相から T 相、M 相への相転移が起きていることがわかる。真空蒸着法の場合、系が非平衡状態のまま成膜が進行するので、成膜後すぐの状態は平衡論には支配されず速度論に支配されやすい。したがって、一旦、成長速度の速い O 相に秩序化し、その後、時間をかけて T 相もしくは M 相に相転移すると考えられる。

Figure 3 に各膜厚の C24 薄膜における O 相の体積分率 W_0 の経時変化を示す。 W_0 の計算に必要な各相の結晶構造因子は、過去の論文から原子座標を予想し計算した[2][3][4]。膜厚が厚い場合は、 W_0 は素早く減少するが、薄い場合はゆっくり減少している。したがって膜厚によって相転移速度は異なる。

C24 薄膜における固相転移は、核生成と成長によって進行し、一次核生成律速であると仮定した場合、Figure 3 の O 相の体積分率の経時変化は $W_0 = W_0' \exp(-Vt)$ に従う。 W_0' は成膜直後の O 相の体積分率、 V は相転移速度、 t は成膜直後からの経過時間である。上記の式で Figure 3 を表し、求めた相転移速度 V を、各膜厚に対してプロットしたグラフを Figure 4 に示す。膜厚が薄いほど相転移速度 V は遅い。一次核生成律速の場合、相転移速度は各結晶相の自由エネルギーの差に支配される。したがって、膜厚が薄くなるほど O 相と T 相や M 相の自由エネルギーの差が小さいと推測される。さらに、Figure 4 のプロットから外挿すると、膜厚 100 nm で相転移速度がゼロとなることから、膜厚 100 nm 以下では O 相が最安定相であることが推測される。今後、相転移速度の解析方法をさらに検討し、C24 薄膜における結晶多形の出現メカニズムについてさらに詳しく調べる。

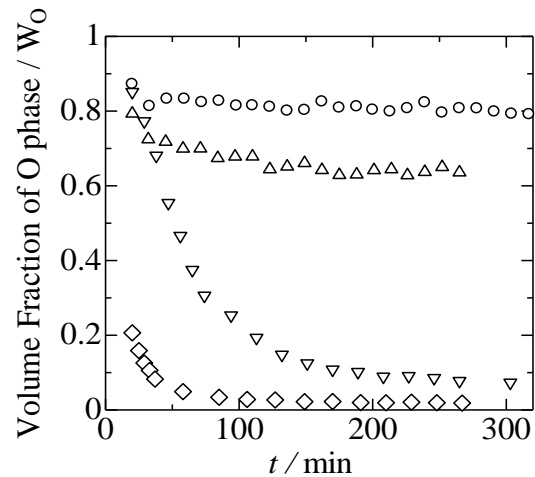


Figure 3 Time evolution of volume fraction of O phase (W_0) of the C24 thin film with thickness of 126 nm (○), 223 nm (△), 340 nm (▽), and 395 nm (◇).

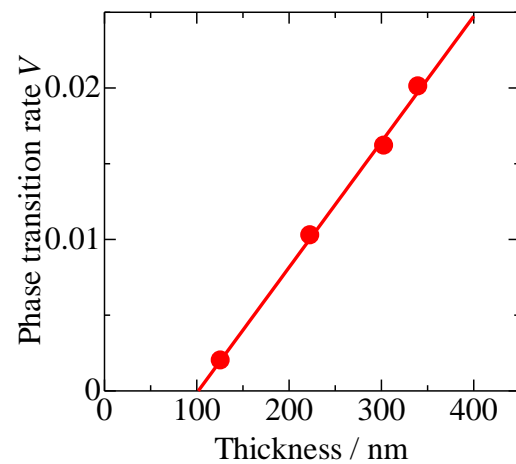


Figure 4 Thickness dependence of phase transition rate of O phase of C24 film.

[Reference] [1] T. Nakatani, et al. Polymer Preprints, Japan (2011). Vol. 60(2), 3306

[2] P. W. Teare, Acta Cryst. (1959). 12, 294

[3] S. C. Nyburg, A. R. Gerson, Acta Cryst. (1992). B48, 103-106

[4] H. M. M. Shearer, Acta Cryst. (1956). 9, 379