

銀基板上に累積したステアリン酸カドミウム LB 膜の 透過電子顕微鏡構造解析

Transmission Electron Microscopy of Cadmium Stearate Langmuir-Blodgett Films on Silver Substrate

高 橋 裕*・宮 内 重 明**・山 田 武 司***・森 実*

石 田 洋 一*・山 本 良 一**・堂 山 昌 男**

Yutaka TAKAHASHI, Shigeaki MIYAUCHI, Takeshi YAMADA, Minoru MORI,

Yoichi ISHIDA, Ryoichi YAMAMOTO and Masao DOYAMA

1. はじめに

累積膜の研究は古くから界面化学の一分野として研究されてきたが、最近これが機能性超薄膜として新たに見直されてきている。このなかで Langmuir-Blodgett 膜¹⁾²⁾ (以下 LB 膜と略す) は基板の上に有機膜を 1 層 1 層累積していくため厚みを分子レベルで調整でき、リソグラフィ、電子デバイス、光デバイスそしてさらにはバイオセンサーとしての応用までが試みられている³⁾。

しかしこれらの機能を発揮させるためには膜が高い分子秩序性をもたねばならず、LB 膜の構造をキャラクターゼーションすることは非常に重要である。

本報においては銀蒸着膜の基板上に累積したステアリン酸カドミウム LB 膜を電子顕微鏡を用いて観察した結果について報告する。従来の電子顕微鏡を用いた研究においては、基板が厚いため直接観察が行えず、LB 膜を基板より剥離させ観察を行った⁴⁾⁵⁾⁶⁾。本研究では、薄い (001) 単結晶 Ag 蒸着膜を基板として用いたため、累積後の状態を基板を付けたままで直接観察することが可能となった。

本報においては

- (1) 直鎖方向からの電子線入射による面内構造の解析 (Ag からの回折斑点を標準試料とした、LB 膜の結晶構造および格子定数の厳密決定)
- (2) Ag (001) 回折による累積膜と基板の配向性の決定
- (3) 基板の欠陥部 (蒸着膜の孔) に累積された LB 膜中の欠陥の観察

を行った結果について報告し、LB 膜の結晶構造を決定する因子について議論する。

2. LB 膜試料の作製

従来の LB 膜の研究においては炭素数が $n=16\sim 22$ の直鎖脂肪酸およびその金属塩についてよく行われ、特に Cd 塩は機械的強度が比較的高いため応用上重要である。

ステアリン酸カドミウム ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Cd}$, 以下 CdSt_2 と略す) は $n=18$ である。

蒸着膜の作製条件は (001) でへき開した岩塩を $7\times 10^{-5}\text{torr}$ の真空中で 255°C に加熱し、Ag を蒸着後ゆっくり冷却した。そして、ガラスの上に Ag 蒸着膜を張り付け岩塩を水で溶かし去り累積基板とした。

引き上げ装置は Lauda 社製のラングミュアトラフで、単分子膜を水面上に展開後、バリアーを圧縮した状態で基板を上下させ、水面上の単分子膜を基板に移し取り、累積を行う装置である。

累積条件は以下のとおりである。

- (1) 温度制御クリーンルーム内で累積
- (2) 展開液 CdCl_2 溶液 $4\times 10^{-4}\text{mol/l}$ (緩衝溶液 KHCO_3 $5\times 10^{-5}\text{mol/l}$, $\text{pH}=6.1$)
- (3) ステアリン酸 $1\times 10^{-3}\text{mol/l}$ (溶剤クロロホルム) を水面上に展開
- (4) 累積温度 17°C , 表面圧 25 dyn/cm
- (5) 累積速度 第 1 層のみ 5 mm/min で引き上げ以降、上昇時 15 mm/min , 下降時 25 mm/min で 40 層累積 (厚さ $\sim 0.2\ \mu\text{m}$)

累積した試料を X 線ディフラクトメーターで評価すると、層間の Cd イオンの間隔は $50.4\ \text{\AA}$ の Y 型構造であった。この膜をカミソリで適当な大きさに切り、水に浮かせてメッシュにすくいとり電子顕微鏡観察を行った。銀基板の観察は JEM-1250 超高压電子顕微鏡 (加速電圧 1000 keV) を、LB 膜の観察は JEOL-100B 電子顕微鏡 (加速電圧 100 keV) を用いた (本学工学部総合試験所設置)。

3. 観察結果および LB 膜の結晶構造の決定

3.1 基板の観察結果

岩塩 (001) 面単結晶を加熱して Ag を蒸着すると、(001) 面 Ag 単結晶がエピタキシー成長する。この蒸着膜の観察結果を図 1 に掲げる。

図 1 (a) は膜面に対してほぼ垂直に電子線を入射した場合の明視野像で、電子線回折図形から (001) 面単結晶であることがわかる。

*東京大学生産技術研究所 第 4 部

**東京大学工学部

***日本大学理工学部

研究速報

この図で回折斑点が<110>方向にストリーク状にのびるまたは extra spot が現れているのは試料中にマイクロツインを含むためである⁷⁾。図1(b)にマイクロツインからの回折波で撮影した暗視野像を掲げる。

しかし、このような基板中の欠陥はLB膜の累積においては大きな影響を与えない。つまり、双晶が表面にぬけ出ている部分はわずかであり、回折図形が試料全域にわたって変化しないため、この基板上に累積されたLB膜は(001)面Ag単結晶上に累積されたとみなしてよい。(ただし、数100Å程度の凹凸はある)

3.2 電子線回折によるLB膜の結晶構造の解析

図2にLB膜を累積した試料の明視野像を示す。LB膜のコントラストはCdからの散乱により生じるため、数十層の累積膜は銀蒸着膜上ではAgからのコントラストが強すぎて見えない。ところが、薄い蒸着膜は多孔質であり孔の部分にLB膜の存在を認めることができる。

しかし、この図においては電子線照射によりすでにCdSt₂の構造は分解している。つまり、電子線回折の観察から照射直後は明瞭な回折を示すが徐々に弱くなり約3秒後に消える。これは電子線照射による加熱効果よりむしろCdイオンをはじきとばすためと考えられる⁹⁾。このため回折斑点の撮影においては迅速な操作が必要である。

図3に電子線回折の結果を示す。図3(a)において正方形のパターンはAg(001)からの、アーク状にのびた

スポットがCdSt₂からの回折である。図中、透過波のほかにAgの回折スポットを中心としたアーク状の回折もみられるが、これはAgとCdSt₂の2重回折効果による。

図3(a)はAgからの回折斑点のようすから基板に対してほぼ垂直に電子線を入射して回折を行った場合である。CdSt₂からの回折は広角度にわたってアーク状にのびているが、かなりの広範な領域(~100μm以上)にわたって一定の回折斑点を示す。

図4は図3(a)のネガフィルムをさらに高感度のそれに焼き直し、CdSt₂からの回折を強調した写真である。この図は六方晶を示すように見えるが、右図に示すとおり底心斜方格子(orthorhombic)の指数付けが適当であり、6回対称に見えるのは膜の構造が互いに60°回転したtextureよりなるためと考えられる。そして、Agの200反射を標準にして格子定数を求めると

$$a = 4.93 \pm 0.11 \text{ \AA}, \quad b = 7.52 \pm 0.20 \text{ \AA}$$

となり(表1)、G.B.Russell et al¹⁰⁾がRHEEDより決定した結晶系および格子定数と良く一致する。そしてこの構造は[200]と[110]のなす角度が56.8°、[110]と[110]の角度が66.5°より六方晶がわずかにひずんだものであるともみなせる。

これに対して、図3(b)は[200]_{Ag}軸まわりに約11°傾けた場合の電子線回折図形でありLB膜の回折は回転軸に沿った部分しか現れない。試料傾斜により傾けた部分の回折が現れなくなることから、Cdイオンは基板に対して平行に配列していると考えられる。

3.3 孔の部分の観察結果

LB膜の累積において、基板の欠陥は累積膜中に伝播すると考えられる。本実験の場合においては蒸着膜中の孔が最も重大な欠陥である。そこで、この部分の観察を詳細に行った。

図5(a)は孔の部分に観察されるLB膜の代表的な組織の明視野像および電子線回折図形である。像はLB膜のイメージを強調するように撮影したため、銀基板の部分は何も写っていない(逆に銀基板のほうを強調するとLB膜のイメージがとんでしまう)。この付近からの電子

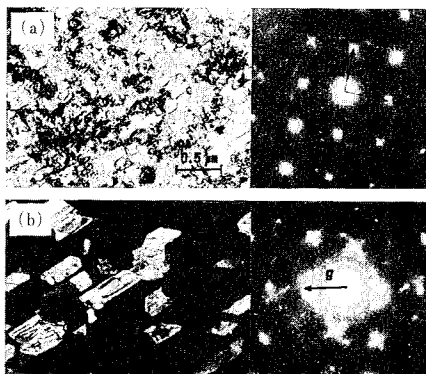


図1 (001) 銀蒸着膜基板の組織

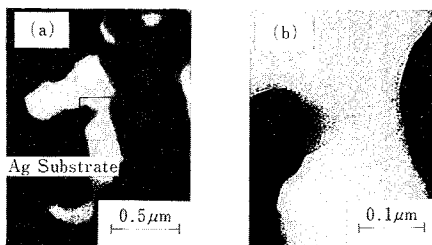


図2 40層累積したCdSt₂LB膜の明視野像

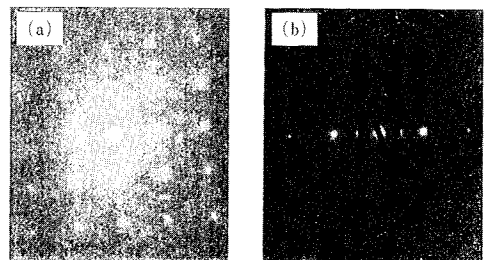


図3 LB膜の電子線回折写真

線回折をとると回折斑点は基板上のそれより広角度でリング状になり、配向性はランダムに近くなる。

ところが孔の部分の電子線回折をとると、図 5 (b) に示されるパターンが得られることがある。リング状に広がることは図 5 (a) と同じであるが、図 5 (a) または基板上の回折図形 (図 3) と比較してスポット状である。このことは孔の部分において比較的大きな単結晶領域があり、それらが (001) 配向したドメインを形成していることを示す。そしてこの場合も同様にほぼ Ag (001) から電子線を入射しているため、Cd イオンは基板に対して平行に配列している。

このような大きなドメインを形成する理由としては、孔の部分においては基板または周囲の CdSt₂ からの強い拘束を受けずに累積が可能であるためと考えられる。つまり、強い拘束を受けないため累積膜中の欠陥 (空孔、転位) が回復する活性化エネルギーが低く、容易に再配列して、刃状転位のならび (小角粒界) とこれにより隔てられた比較的大きなサブグレインに分解するためであると考えられる (ポリゴナイゼーション)。このことから基板および累積条件を適当に選ぶことにより、単結晶に近い LB 膜が得られる可能性があると考えられる。

図 5 (c) は累積膜内に析出を伴う場合の明視野像である。この領域からの電子線回折をとると、6 回対称の明瞭なスポットが得られ、電子線に対して安定である。Ag の 200 回折を標準として格子面間隔を決定すると、透過波に最も近い斑点の格子面間隔距離は 4.60 Å であり、Ag からの回折では説明できない。また、この析出をカドミウム塩 (CdCl₂, Cd(OH)₂, CdOHCl, CdO) またはカリ

表 1 電子線回折より得られた格子面間隔距離

Indices	Calculated d values (Å)	Measured d values (Å)
110	4.12	4.10
020	3.75	3.70
200	2.46	2.47
130	2.23	2.25
220	2.06	2.06

ウム塩 (K₂CO₃, KHCO₃) と考え、ASTM カードと照会したところ一致するものがなく、現在この物質の同定はできていない。

このように、基板の乱れた部分に累積された LB 膜の構造は基板上とはかなり異なり、欠陥が多く存在する。

4. 考 察

3.2 において LB 膜中の Cd イオンの配列を決定したが、2 価の Cd イオンの原子半径が 0.97 Å であることから前述の orthorhombic 構造において Cd イオンは互いに分離している (約 2.6 Å の隙間がある)。したがって、この結晶構造は脂肪鎖により決定されていると考えられる。

脂肪鎖 (-CH₂)_n- のジグザグ構造を鎖方向から見ると、ほぼ長方形で近似できる (図 6 (b))。したがって、鎖方向をそろえて充填を行うと、図 6 (c) に示す orthorhombic の構造が比較的 closed-pack な構造である⁹⁾。Kitaigorodski は適当な原子間距離および原子半径を仮定して計算を行い

$$a = 4.96 \text{ \AA}, \quad b = 7.40 \text{ \AA}$$

の格子定数を得ている¹⁰⁾。

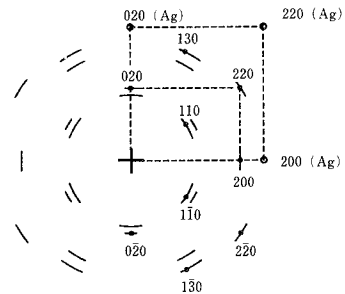
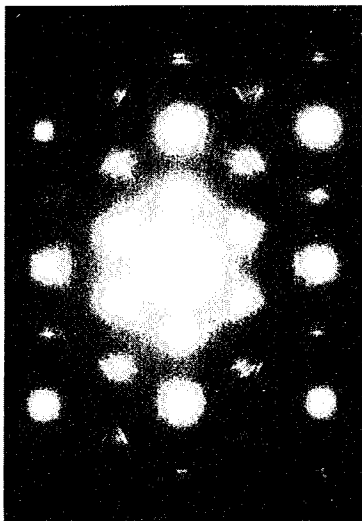


図 4 LB 膜の電子線回折の指数付け

研 究 速 報

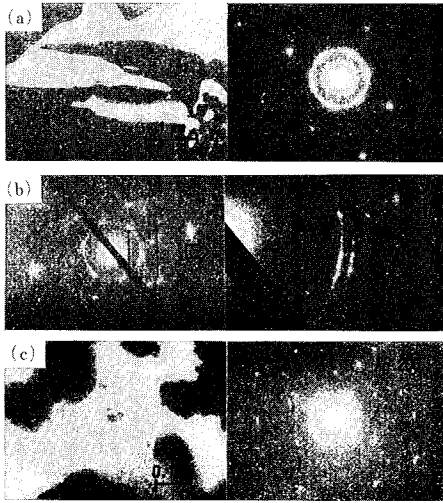


図 5 孔の部分の明視野像

この格子定数が CdSt₂LB 膜のそれにほぼ一致することから、直鎖脂肪酸は closed-packed な構造をとると結論される (計算値と実測値の差は測定誤差, モデルで仮定した原子間距離, 原子半径の妥当性および脂肪鎖の端のカルボキシル基の影響と考えられる). Cd イオンは電荷中性の条件からこれ以上単位面積当たりの密度を増すことができない. このことから Cd イオンは上下の層を結合するだけで CdSt₂ の結晶構造の決定には寄与していないと考えられる.

5. ま と め

銀 (001) 単結晶膜上に累積した CdSt₂LB 膜を電子線回折で調べ、以下の結果を得た.

(1) Cd イオンは基板に対して平行に配列し, $a = 4.93 \text{ \AA}$, $b = 7.52 \text{ \AA}$ の orthorhombic な規則構造をなす.

(2) この構造は脂肪鎖の最密充填により説明でき、

CdSt₂LB 膜はほぼ理想的な packing 状態にある.

しかし図 3~図 4 より明らかなように複数個の texture より構成され、回折がアーク状にのびていることから構造はかなり乱れている. これは図 6 のような結晶構造にたいして格子欠陥が導入されやすいためである.

つまり、図 6 の構造はわずかにひずんだ六方晶とみなせるため、互いに 60°回転した微結晶を用いて充填を行ってもかなり densed-packed な構造が得られる. したがってこのような構造は力学的に安定であり、6 回対称の異方性をもつ組織を形成する.

また、アーク状にのびる現象は次のモデルで説明でき

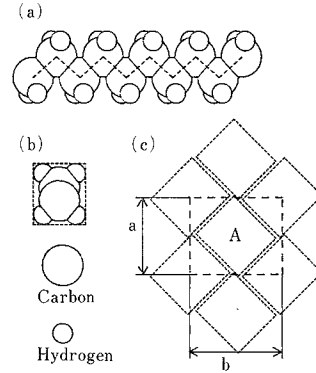


図 6 脂肪鎖のジグザグ構造および充填⁹⁾

る. 図 6 の構造において分子 A を 180°回転させるとジグザグ鎖の向きが反転するため原子が重なる所が生じ、分子どうしに斥力が働く. このため格子が歪み、このような点欠陥の歪の集積により累積膜中に刃状転位が導入される. この欠陥が格子面内に多数導入されると結晶方位は面内で徐々に回転し、回折斑点はアーク状にのびる (これらのモデルについては次報で詳しく述べる).

このようなことから、LB 膜の構造解析において電子顕微鏡を用いて分子レベルの格子欠陥の解明が今後の大きな課題である.

最後に電子線回折写真のプリントにあたっては本研究所の映像技術班に援助していただいたことに感謝します.

(1987 年 1 月 23 日受理)

参 考 文 献

- 1) K.B.Blodgett : J. Am. Chem. Soc., **57** (1935), 1007.
- 2) K.B.Blodgett and I.Langmuir : Phys. Rev., **51** (1937), 964.
- 3) G.G.Roberts : Adv. Phys., **34** (1985), 475.
- 4) L.H.Germer and K.H.Stokes : Phys. Rev., **55** (1939), 648.
- 5) J.F.Stephens and C.Tuck-Lee : J. Appl. Cryst., **2** (1968), 1.
- 6) I.R.Peterson and G.J.Russell : Phil. Mag., **A 49** (1984), 463.
- 7) P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan : Electron Microscopy of Thin Solids, Butterworths, London, (1965), p 141.
- 8) G.J.Russell, M.C.V.Petty, I.R.Peterson, G.G.Roberts, J.P.Lloyd and K.K.Kan : J. Mater. Sci., **3** (1984), 25.
- 9) W.G.Moffatt, G.W.Pearsall and J.Wulff (永宮 監訳) : 物質の構造, 岩波書店, (1980), p 64.
- 10) A.I.Kitaigorodski : Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York, (1961), p 181.