

ナノレベルの封止構造による有機単分子膜の耐熱性向上に関する研究

Improvement of thermal resistance of organic monolayers by nano-level sealing structures

東大院工¹, 九大総理工², 九大先導研³, [○](M2)三田村 紗江¹, 根北 翔², 小野 起¹, 細見 拓郎¹, 劉 江洋¹, 田中 航¹, 高橋 綱己¹, 奥山 哲也², 波多 聰², 柳田 剛^{1,3}

Eng., The Univ. of Tokyo¹, IGSES., Kyushu Univ.², IMCE., Kyushu Univ.³, [°]Sae Mitamura¹, Sho Nekita², Takeshi Ono¹, Takuro Hosomi¹, Jiangyang Liu¹, Wataru Tanaka¹, Tsunaki Takahashi¹, Tetsuya Okuyama², Satoshi Hata², and Takeshi Yanagida^{1,3}

E-mail: t-hosomi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】機能性有機材料の熱的不安定性は、その実用化において依然として重大な制限となっている。保護層の導入による耐久性向上が模索されているが、従来の保護層は通常 μm から mm の厚さを必要とするので、ナノスケールで有機分子を効果的に補強できる保護層の設計指針は発展途上である。本研究では、ALD 法を用いてナノワイヤー上の nm 厚の金属酸化物膜に有機単分子膜 (SAM) を内包し、有機膜の耐久性に与える影響を評価した。また、保護層の厚さ、組成、粒径を系統的に調べることで、分子劣化の主要因と、効果的な保護に必要な条件を特定した。

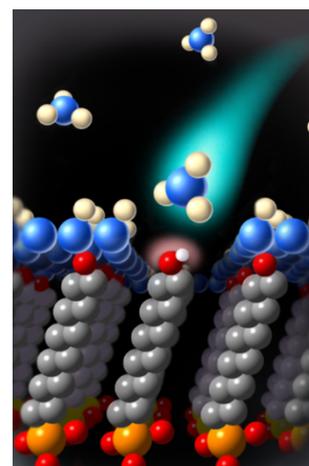


Fig 1. The concept of this study

【実験方法】水熱合成法により Si 基板上に作製した単結晶酸化亜鉛ナノワイヤを 12-Hydroxydodecyl phosphonic acid (12HDPA) の 0.1 mM THF 溶液に浸漬し、12HDPA の SAM 膜を形成させた。この SAM 膜上に種々の金属酸化物前駆体を用いて ALD を行い、金属酸化物による分子封入層の形成を行った。作製した試料は、デジタルホットプレートで加熱処理を行い、赤外分光スペクトル測定による SAM 分子の定量評価を行った。同様の耐久性調査を O_2 プラズマ存在下でも行った。さらに、作成したサンプルの 4D-STEM 観察を行い、本封入構造の結晶性評価を行った。

【結果および考察】SAM の熱分解の主な原因は酸素による攻撃であり、分子保護には酸素のアクセスを遮断することが重要であると明らかになった。ALD を用いて金属酸化物を成膜することで、「分子密封」構造を得ることが可能になり、試験した金属種の中では Al_2O_3 が保護層として優れた性能を示した。4D-STEM 測定の結果、この優位性は、アモルファス状層の形成によることが示された。RF スパッタリングなどの従来の蒸着技術では、100 nm 以下のスケールの保護効果はほとんど見られなかったが、われわれが提案した直接原子層蒸着法では、大気中で 300°C 、2 時間という過酷な条件下でも大きな保護効果が得られた。

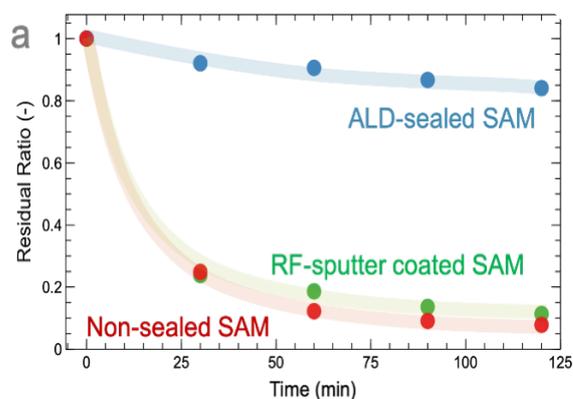


Fig 2. The thermal durability of sealed-SAM