

有機ケイ素・鉄複合超微粒子の気相作製と形態制御

(東邦大院理* 千葉大工**) 阿部巧輔* 石倉仁美** 高橋 正* 森田 浩**

【序】金属を含む超微粒子はサイズをそろえて集積させると、高密度な磁気記録材料となりうる。超微粒子の作製法として液相法がよく知られているが、超微粒子を気相中で作製すると、新規な化学種を微粒子中に固定したり、表面に光化学反応性をもたせることができるなど、液相中の反応よりいくつかの利点があることから、我々は気相中で微粒子を作製する新規なプロセスを開発をおこなっている⁽¹⁾。

有機金属化合物である $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、紫外光を吸収して光化学反応を開始し、気相中で結晶状の微粒子を沈積する⁽²⁾。紫外域に吸収を持たない有機ケイ素化合物である Allyltrimethylsilane (ATMeSi) との混合気体に紫外光を照射すると、結晶状の沈積物と超微粒子が作製でき、さらに二硫化炭素(CS_2)を加えた三成分系気体試料からは微粒子のみが作製できた。三成分系試料からの沈積物の形態は ATMeSi と CS_2 の分圧に依存し、外部磁場の影響も受けた。微粒子形成反応過程を気体の FT-IR スペクトルとモニター光 (He-Ne レーザー光) の散乱光強度の測定結果から解析した。

【実験】ATMeSi(東京化成)、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (関東化学 純度 >95%)、 CS_2 (関東化学 純度 >99%) 各液体は真空ラインで凍結、脱気、解凍をそれぞれ 3 回繰り返した後、真空蒸留を行い精製した。それぞれの蒸気を ATMeSi、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 CS_2 の順に真空ライン (背圧 6×10^{-5} Torr (1 Torr = 133.3 Pa) 以下) を用いて気体セルに封入した。気体セルに高圧水銀灯 (Ushio UM-452 450W) の 313nm 光 (フィルター-UV29 + UVD33S) を主に照射し、 CS_2 と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を励起させ反応を開始させた。

微粒子形成過程を観測するため、モニター光 (He-Ne レーザー光 UNIPHASE 1103P, 633nm) の微粒子による散乱光強度を計測した。磁場 (1T ~ 5T) は冷凍機直冷式超電導磁石 (Toshiba TM-5SP) で印加した。生成物の分析に SEM (JEOL JSM-6060)、FT-IR (NICOLET NEXUS 400FT-IR) を使用した。

【結果と考察】

ATMeSi (10Torr)、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2Torr)、 CS_2 (10Torr) の混合気体に主に 313nm の光を照射した結果、平均粒径 $0.35 \mu\text{m}$ のやや黄色がかった茶色の超微粒子が作製できた (Fig.1)。

また、気体セルの内径を 35mm から 20mm と小さくすると超微粒子の粒径が $0.35 \mu\text{m}$ から $0.26 \mu\text{m}$ へと小さくなり、光化学反応時間で粒径が制御できることを見出した。(Fig.2)

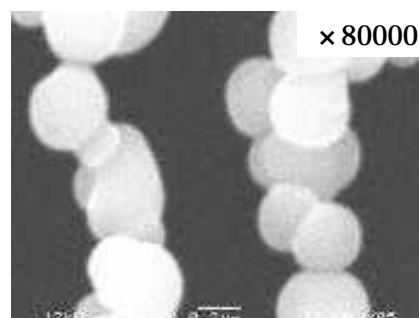


Fig.1. ATMeSi (10Torr)、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (2Torr)、 CS_2 (10Torr) の混合気体に光照射し作製した超微粒子の SEM 像写真

Fig.3A に ATMeSi (10Torr)、Fe(CO)₅ (2Torr)、CS₂ (10Torr)の混合気体から作製した生成物の SEM 像写真を示す。生成物は球形の超微粒子であったが、CS₂ の分圧を 5Torr 減らすと生成物はところどころ膨らんだ薄膜状になり (Fig.3B)、CS₂ の分圧を変化させるだけで、形態が大きく変化することを見出した。

生成物の FT-IR スペクトルを Fig.4 にしめす。610 cm⁻¹,573 cm⁻¹ に(Fe-CO)、2003 cm⁻¹,2037 cm⁻¹ に (C O)と Fe(CO)₅ 由来のピークが、また、1253 cm⁻¹ 856 cm⁻¹ には ATMeSi のトリメチルシリル基に帰属できるバンドが観測でき、複合超微粒子が作製できたことがわかった。また、CS₂ の分圧を減らすと(Fig3.B) 995cm⁻¹、1160cm⁻¹ のピークがなくなる変化が見られ、わずかだが化学構造が変化することがわかった。

次に微粒子形成過程における磁場効果を確認するために、分圧を一定にし(ATMeSi 10Torr + Fe(CO)₅ 2Torr + CS₂ 10Torr) 外部磁場を印加しながら光照射を行った(0T ~ 5T)。沈積した生成物はいずれも球形の微粒子だった。また、磁場を印加するにつれて粒径が大きくなることもわかった。

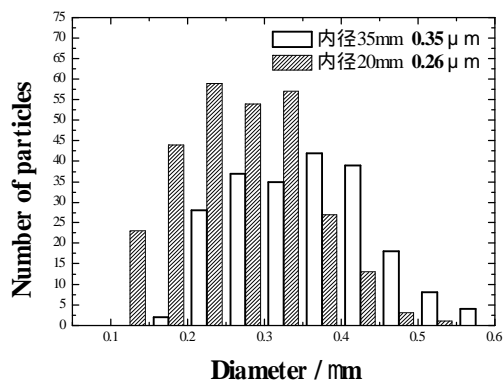


Fig.2. ATMeSi、Fe(CO)₅、CS₂の混合気体に光照射し作製した超微粒子の粒径分布 (内径 35mm,20mm)

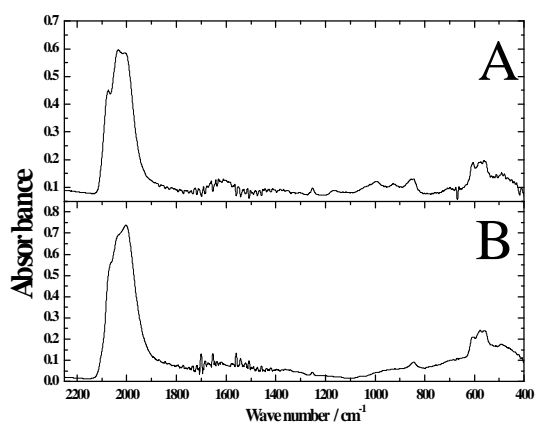


Fig.4. A: ATMeSi (10Torr) + Fe(CO)₅ (2Torr) + CS₂ (10Torr)、B: ATMeSi (10Torr) + Fe(CO)₅ (2Torr) + CS₂ (5Torr) それぞれの混合気体に光照射し作製した超微粒子の FT-IR spectra

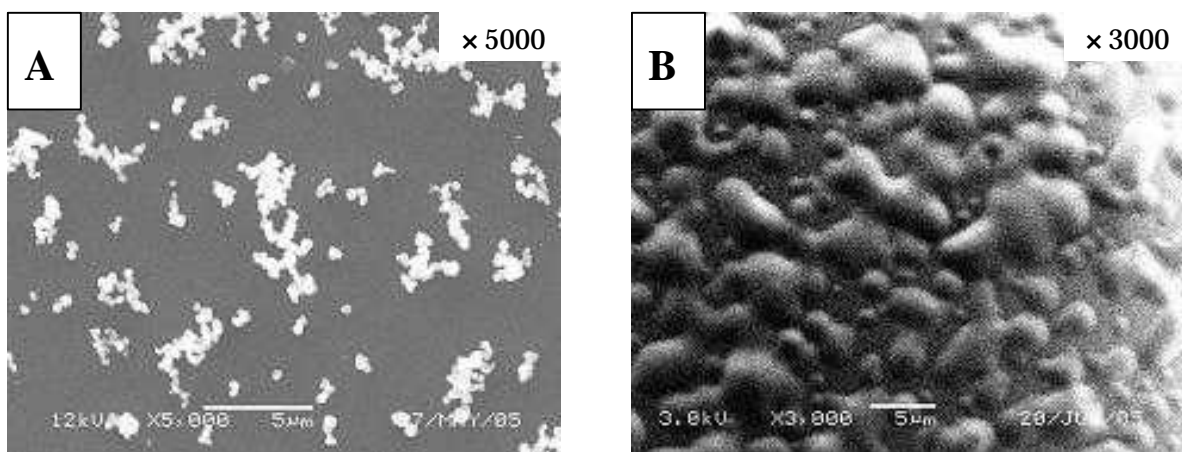


Fig.3. A:ATMeSi (10Torr) + Fe(CO)₅ (2Torr) + CS₂ (10Torr)、B: ATMeSi (10Torr) + Fe(CO)₅ (2Torr) + CS₂ (5Torr) それぞれの混合気体に光照射し作製した超微粒子の SEM 像写真

References

- (1) H.Morita, J.Photopolym.Sci.Techonol. 12(1995) 95.
- (2) H.Morita,H.Okamura,and H.Ishikawa,TML Annual Report Supp.(2003)263