末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成における新規触媒の研究

佐々木 映徳* 犬間 萌恵子* 大竹 忠*
小川 一文** 須崎 嘉文**

Study of Novel Catalysts for Formation of a Chemically Adsorbed Monomolecular Film with a Molecule Terminal Alkoxy Silane

by

Teruyoshi SASAKI*, Moeko INUMA*, Tadashi OHTAKE*,
Kazufumi OGAWA** and Yoshifumi SUZAKI**

Organotin compounds used as catalysts for the production of chemically adsorbed monomolecular films suffer from adversely affects on the environment and toxicity. In this study, we attempted to form a chemically adsorbed monomolecular film using a terminal alkoxy silane adsorbents and a chlorosilane compound as a novel catalyst replacing the organotin compound. Since the chlorosilane compound has high activity, it is possible to form a monomolecular film in a short time. Also, since it does not remain in the adsorbed base material, it can be expected to be applied to a wide range of applications. Therefore, we tried to form a chemically adsorbed monomolecular film from the terminal alkoxy silane adsorbent by comparing the conventional organosuccinic system with the chlorosilane-based catalyst as the catalysts. At that time, the activities were compared under the equivalent amount of active groups and the equal weight of the catalysts. On the water drop contact angle measurement results, the contact angle of 90 ° was obtained by using the chlorosilane type catalyst in a shorter time, indicating that the activity of the chlorosilane type catalysts was higher than that of the conventional catalysts. Also on FT-IR RAS spectra measurement, since the similar peak intensities were exhibited by 180 minute adsorption with the conventional catalyst and 60 minute adsorption with the chlorosilane type catalyst. This indicate that the activity of the chlorosilane type catalysts were higher than that of the conventional organotin catalyst. If the concentration was further reduced in order to reduce the generation amount of the hydrochloric acid which was a severe problem, the reaction promoting effect was weakened, and an effect comparable to the conventional organotin catalyst was not obtained. However, it was confirmed that tetrachlorosilane (TCS), which is a representative of a chlorosilane compound, is useful for preparing a chemically adsorbed monomolecular film using the terminal alkoxy silane adsorbents as a reaction accelerator in terms of shortening the preparation time and reducing residual tin on the substrate.

Key words:

Chemical adsorbent, Catalysts, Chlorosilane type

1 緒 言

化学吸着単分子膜 (Chemically Adsorbed Monolayer; CAM) は、ガラスや繊維製品などの多種多様な材料表面に適用でき、優れた機械的強度、化学的・熱的安定性を持つことから注目されている技術である。吸着剤分子の機能部位の種類を変えることにより、撥水・撥油性や防汚・抗菌性・導電性などの各種機能を付与できる。従来、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜を形成するには、触媒として有機スズ系化合物が用いられてきた。この利点として、吸着時に有害な気体が発生しないため通常実験雰囲気中で吸着可能なことや、比較的穏やかに反応するため、配向性の良い製膜が可能であることが挙げられる。一方、このような有機スズ化合物は、環境に対する悪影響から欧州を中心として規制されつつあることや、残留した微量のスズの毒性のため、応用範囲が制限されるなどの欠点がある¹⁾。そこで、有機スズ化合物に代わる新

規触媒に必要な条件には、環境に対する負荷が低いこと、製膜時間が短時間ですむこと、優れた分子配向性を持つ製膜が可能などが挙げられる。これらの条件を満たす新規触媒の実用性が認められれば、末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜の応用範囲も広がり、各種用途で利用されることが期待できる。

そこで本研究では、有機スズ化合物に代わる新規触媒として、クロロシラン系化合物を用いた末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜の形成を試みた。

クロロシラン系化合物は、活性が高いため短時間で単分子膜の形成が可能であることや、吸着基材に残留しないことから、幅広い用途への応用が期待できる。一方、クロロシラン系化合物を新規触媒として実用化するには、吸着時に塩酸が発生するため出来るだけ濃度を低減することや、従来の単分子膜に対して分子配向性や密度が劣らないように調製することなどの課題がある。

† 原稿受理 平成30年 7月31日 Received July 31, 2018

©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 香川大学大学院 工学研究科材料創造工学専攻 〒761-0396 高松市林町
Kagawa University, Hayashi-cho, Takamatsu 761-0396.

** 香川大学 創造工学部先端マテリアル科学コース 〒761-0396 高松市林町
Kagawa University, Hayashi-cho, Takamatsu 761-0396..

本研究では、これらの課題を克服し、新規触媒を実用化することを目的とした。

2 シランカップリング反応による CAM

無機基材表面に有機被覆を施すために実用的に用いられている方法に、シランカップリング処理がある²⁾。この方法は、有機シラン($\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$)が酸化物表面の水酸基と反応し、共有結合によって有機シラン分子が固定化される反応である、この処理は、酸化シリコン、酸化チタン、ITO、マイカ、酸化アルミニウム、ガラス、酸化スズ、酸化ゲルマニウムなどの多種多様な酸化物材料表面の化学修飾に用いられているほか、シリコン、チタン、アルミニウムなどの金属材料にも SAM を形成することができる。

Fig. 1 (a)に示した化学吸着分子を例とすれば、反応部位のメトキシシリル基は、溶液中の水分と脱アルコール反応し、シラノール基に変化する。その後、基板上的のヒドロキシル基と脱水縮合反応し、基板表面と共有結合する。³⁾この過程で、化学吸着剤分子同士の相互作用と架橋反応によって、化学吸着剤分子が密に集合し、配向した化学吸着単分子膜(CAM)が形成される。基板が化学吸着剤分子によって被覆され、基板表面の反応サイトがなくなると、それ以上の反応は起こらないため、単分子膜が形成された時点で止まる。

この製膜過程において、触媒は脱アルコール反応を誘発し、その後起こる脱水縮合反応により固液界面の水分を取る働きをすることによって単分子膜形成の際の固—液界面での反応を促進させる役割を担っている⁴⁾。例えば、Fig. 1(b)に示した化学吸着分子を用いる場合には、化学吸着単分子膜の形成過程は、Fig. 2 示される。

3 実験方法

触媒濃度を、従来の触媒の添加量に対して反応基の数が等量になるように調製した場合と、濃度が等しくなるように調製した場合の 2 つの条件で実験を行い、単分子膜の形成について比較検討した。

3・1 触媒の反応基数を等量に調製した

Octachlorotrisiloxane (ODS)単分子膜の形成

1. Table2～5 に示す条件で化学吸着液を調製した。
2. スライドガラス基板を有機洗浄し、純水で濯いだ後、 O_2 プラズマ処理(条件：Table 1)を行い親水化した。
3. 調製した化学吸着液に親水化処理を施したスライドガラス基板を、5, 10, 30, 60, 120, 180 分間浸漬した。
4. 引き上げた後、脱水クロロホルムで 5 分間超音波洗浄を行った。
5. 24 時間以上サンプルケース内に保管した。
6. クロロホルム、アセトン、エタノールで 5 分間超音波洗浄し、純水でリンス洗浄した。
7. 水滴接触角測定^{2), 5)}と FT-IR RAS (高感度反射法) スペクトル測定⁵⁾で単分子膜の形成状態を評価した。評価には配向性確認のため偏向角 90° 、単分子膜の密度確認のため偏向角 45° で検討した。

3・2 触媒を同濃度に調製した ODS 単分子膜形成

1. Table2, 6～8 に示す条件で化学吸着液を調製した。
2. スライドガラス基板を有機洗浄し、純水ですすぎ洗った後、 O_2 プラズマ処理(条件：Table 2)を行い親水化した。

Fig.1 (a)Organosilane Molecules
(b)Organic silane Molecules used in this study.

Fig. 2 CAM formation scheme using organosilane molecules.

Table 1 O_2 Plasma processing conditions.

gas	flow	RF power	Back Press	time
O_2	12sccm	250W	10Pa	1min

Table 2 Adsorption conditions using NS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	Dibutyltin diacetylacetonate(NS) (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	76 μL

Table 3 Adsorption conditions using TCS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	Tetrachlorosilane (TCS) (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	38 μL

Table 4 Adsorption conditions using HCDS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	Hexachlorodisiloxane (HCDS) (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	25 μL

Table 5 Adsorption conditions using OCTS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	Octachlorotrisiloxane (OCTS) (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	19μL

Table 6 Adsorption conditions using TCS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	TCS (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	76μL

Table 7 Adsorption conditions using HCDS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	HCDS (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	76μL

Table 8 Adsorption conditions using OCTS as a catalyst.

	Chemicals	concentration	amount
Solvent	Aqua solvent G-21	Undiluted	50mL
Adsorbent	Octadecyltrimethoxysilane (Dehydrated chloroform dilution)	0.1M	2.5mL
Catalyst	OCTS (Dehydrated chloroform dilution)	0.01M	76μL

3. 調製した化学吸着液に親水化処理を施したスライドガラス基板を, 5, 10, 30, 60, 120, 180 分間浸漬した。
4. 引き上げた後, 脱水クロロホルムで 5 分間超音波洗浄を行った。
5. 24 時間以上サンプルケース内に保管した。
6. クロロホルム, アセトン, エタノールで 5 分間超音波洗浄し, 純水でリンス洗浄した。
7. 水滴接触角測定と FT-IR RAS スペクトル測定で評価した。評価には配向性確認のため偏向角 90°, 偏向角 45°で検討した。

4 結果と考察

4・1 実験 3・1 節の水滴接触角測定結果

触媒の反応基数を等量に調製した吸着液を用い, ODS 単分子膜を形成した各サンプルの水滴接触角測定結果を

Table 9 Water drop contact angle measurement results.

Catalyst	Adsorption time (min)	Avg. C.A.(°)	S.D.
NS	5	39.6	1.5
	10	46.1	1.2
	30	57.8	1.4
	60	74.2	0.8
	120	87.4	0.9
	180	94.2	0.8
TCS	5	60.3	2.6
	10	84.3	1.7
	30	96.2	0.6
	60	96.2	0.8
	120	98.0	0.6
	180	92.7	1.4
HCDS	5	82.1	0.6
	10	89.0	0.8
	30	95.4	0.8
	60	95.7	0.6
	120	95.9	1.0
	180	95.9	1.0
OCTS	5	78.1	2.2
	10	84.5	2.3
	30	91.8	1.4
	60	97.0	0.5
	120	97.3	0.7
	180	96.4	0.8

それぞれ Table 9 に示す。水滴接触角の変化より, クロロシラン系化合物は, ネオスタン U-220 (Dibutyltindiacetylacetonate: NS) と比較して反応速度が速く, 30 分の吸着時間で 90°以上の水滴接触角を示した。

4・2 実験 3・1 節の FT-IR RAS スペクトル

触媒の反応基数を等量に調製した吸着液を用い ODS 単分子膜を形成した各サンプルにおける, 偏光角 90°および 45°の FT-IR RAS スペクトルを Fig.3 に示す。また, 各サンプルにおける, 偏光角 90°および 45°の $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度変化を Fig. 4 に示す。FT-IR RAS スペクトルから, NS サンプルは, 吸着時間の経過に伴って偏光角 90°における $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が上昇した。Tetrachlorosilane (TCS) サンプルも同様の傾向を示したが 60 分の吸着時間で急激に $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が上昇し, NS よりも短い吸着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる。一方, Hexachlorodisiloxane (HCDS) と Octachlorotrisiloxane (OCTS) サンプルは, 短時間の吸着時間で $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから, 活性がより高いことが確認された。

Fig. 3 FT-IR RAS spectrum with polarization angles of 90 ° and 45 °.

実験 3・1 節の各サンプルにおける、偏光角 90°および 45°の $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度変化を Fig. 5 に示す。

FT-IR RAS スペクトルから、NS と TCS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏光角 90°における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇しており、NS と TCS サンプルは、同様の分子配向性を持つ単分子膜が形成されていると考えられる^{7), 8)}。一方、HCDS と OCTS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏光角 45°における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が偏光角 90°における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度よりも高い値を

示し、分子が傾いた状態で吸着されていると考えられるため、分子配向がそろっているとは限らない。

FT-IR RAS スペクトルから、NS サンプルは、吸着時間の経過に伴って偏光角 90°における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇した。TCS サンプルも同様の傾向を示したが 60 分の吸着時間で急激に $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇し、NS よりも短い吸着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる。一方、HCDS と OCTS サンプルは、

短時間の吸着時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから, 反応性がより高いことが確認された.

4・3 実験 3・1 節の水滴接触角測定と FT-IR RAS スペクトルの関係性

NS に比べて, 反応基数を等量に調製したクロロシラン系化合物を触媒として吸着を行った場合, 短時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が増加していることが確認でき, その上昇とともに水滴接触角も高くなっていることが確認できた.

Fig. 4 Comparison of $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ adsorption peak intensity with increasing adsorption times.

Fig. 5 FT-IR RAS spectra of 180 min adsorption samples at polarization angle of 90° .

Table 10 $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ absorption peak position and intensity of the 180-minute adsorption sample.

		NS	TCS	HCDS	OCTS
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	Peak position (cm^{-1})	2924	2924	2927	2924
	Peak intensity ($\times 10^{-4}$)	7.3	6.5	3.3	4.0
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	Peak position (cm^{-1})	2854	2854	2854	2854
	Peak intensity ($\times 10^{-4}$)	3.7	3.0	1.1	1.6
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2/\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$		2.0	2.1	3.1	2.6

Table 11 Water drop contact angle measurement results.

Catalyst	Adsorption time (min)	Avg. C.A.($^\circ$)	S.D.
NS	5	39.6	1.5
	10	46.1	1.2
	30	57.8	1.4
	60	74.2	0.8
	120	87.4	0.9
	180	94.2	0.8
TCS	5	87.1	1.1
	10	92.1	1.2
	30	95.1	0.8
	60	99.8	0.7
	120	98.6	0.7
	180	100.2	0.7
HCDS	5	96.9	0.6
	10	101.3	1.7
	30	108.3	0.8
	60	108.5	3.4
	120	113.6	2.1
	180	120.8	1.1
OCTS	5	98.3	0.9
	10	100.1	1.1
	30	106.0	1.6
	60	118.4	1.1
	120	118.7	1.8
	180	120.2	0.4

4・4 実験 3・1 節の水滴接触角測定結果

実験 3・2 節の水滴接触角の測定結果を, Table 11 に示す. 水滴接触角変化より, 実験 2-3 と同様に, クロロシラン系化合物は NS と比較して反応速度が速く, TCS については 10 分, HCDS と OCTS については 5 分の吸着時間で 90°以上の水滴接触角を示した.

4・5 実験 3・2 節の FT-IR RAS スペクトル

実験 3・2 節の各サンプルにおける, 偏光角 90°および 45°の FT-IR RAS スペクトルを Fig. 6 に示す. また, 各サンプルにおける, 偏光角 90°および 45°の $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度変化を Fig. 7 に示す.

FT-IR RAS スペクトルから, NS サンプルは, 吸着時間の経過に伴って偏光角 90°における $\nu_{as}CH_2$ 吸収ピーク強度が上昇した. TCS サンプルも同様の傾向を示し

Fig. 6 FT-IR RAS spectrum with polarization angles of 90 ° and 45 °.

Fig. 7 Comparison of $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ adsorption peaks intensity with increasing adsorption times.

Fig. 8 FT-IR RAS spectra of NS 180 min and TCS 60 min adsorption samples.

Table 12 180 min of NS and 60 min adsorption sample of $\text{TCS}\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ and $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ absorption peak positions and intensity.

		NS	TCS
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	Peak position (cm^{-1})	2924	2922
	Peak intensity ($\times 10^{-4}$)	7.3	7.0
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	Peak position (cm^{-1})	2854	2852
	Peak intensity ($\times 10^{-4}$)	3.7	2.8
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2/\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$		2.0	2.5

たが 60 分の吸着時間で急激に $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が上昇し, NS よりも短い吸着時間で高配向性の単分子膜が形成されている可能性が考えられる. 一方, HCDS と OCTS サンプルは, 短時間の吸着時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が高い値であったことから, 反応性がより高いことが確認された. また, 偏光角 90° および 45° の $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピ

ーク強度が OCTS の 120 min のみ似た値を示しているのが良い配向性を示していると考えられる.

また, NS の 180 分吸着サンプルと TCS の 60 分吸着サンプルの偏光角 90° における $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ および $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク位置と強度を Fig.8 に示す.

Figure.8 の FT-IR RAS スペクトルを比較すると, 同様のスペクトルが確認できた. このことから, TCS を用いた場合, NS を用いる場合の 3 分の 1 の吸着時間で同程度の単分子膜が形成できる.

4・6 実験 3・2 節の水滴接触角測定と FT-IR RAS スペクトルの関係性

クロロシラン系化合物触媒を NS と同濃度に調製した場合でも, NS に比べて, 短時間で $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 吸収ピーク強度が増加していることが確認できた. また, その上昇とともに水滴接触角も高くなっていることが確認できた.

4・7 触媒濃度の比較検討結果

①クロロシラン系触媒の濃度を低減し, 単分子膜吸着の際に発生する塩酸の量を抑えるため, 反応基数を等量にした実験では, 反応促進効果が弱まり, 従来触媒に匹敵する効果を得ることはできなかった. ②一方, 反応基数を等量に調整したときよりも触媒を同濃度に調製したクロロシラン系化合物を触媒として吸着を行った場合の方が, 短時間で単分子膜が形成できた.

5 結論

本研究では, 従来触媒であるネオスタン U-220H(NS)に代わる新規触媒として 3 種類のクロロシラン系化合物を検討した.

触媒濃度を, 従来の触媒の添加量に対して反応基数が等量になるように調製した場合と, 濃度が等しくなるように調製した場合の 2 つの条件で実験を行い, 単分子膜の形成状態について比較検討した. その結果, テトラクロロシラン(TCS)は, 従来の触媒を用いた場合と同様, またはそれ以上に優れた撥水性の分子配向性を持つ単分子膜の形成が可能であることが確認できた. ヘキサクロロジシロキサン(HCDS)とオクタクロロトリシロキサン(OCTS)は, 反応は速いが, 自身が持つシロキサン結合によって分子が凝集し, 分子配向性の良い単分子膜が得られていないようである. クロロシラン系化合物は, 分子内のケイ素(Si)が単分子膜形成に影響を与える可能性があり, 塩素(Cl)の反応促進作用と共に架橋剤としての役割を果たすのではないかと考えていた. 本来の触媒の「特定の化学反応の反応速度を速める物質で, 自身は反応の前後で変化しないもの」という定義から考慮して, HCDS と OCTS については架橋剤の役割が強いと考える.

一方, 課題であったクロロシラン系化合物を用いて吸着するときに発生する塩酸の発生量を低減するために触媒濃度をさらに抑えると, 反応促進効果が弱まり, 従来触媒に匹敵する効果を得ることはできなかった. しかしながら, 形成時間の短縮と, 基材における残留スズ低減という点において, クロロシラン系化合物である TCS は,

末端アルコキシシラン系化学吸着単分子膜形成に有益な
反応促進剤としての役割を果たすことが確認できた。

参 考 文 献

- 1)O. Wada, S. Manabe, H. Iwai and Y. Arakawa, “Recent Progress in the Study of Analytical Methods, Toxicity, Metabolism and Health Effects of Organotin Compounds”, Jpn. J. Ind. Health, Vol. 24, pp. 24-54(1982)
- 2) I. Tsuji, Y. Ohkubo and K. Ogawa, “Study on Super-Hydrophobic and Oleophobic Surfaces Prepared by the Chemical Adsorption Technique”, Journal of the Surface Science Society of Japan, Vol. 59, No. 1, pp. 38-42 (2008)
- 3)H.Sugimura and O.Takai, Boundary, Vol. 4 pp. 51-55 (1999)
- 4)T. Tada, H. Noriyasu, Y. Kawamura, Y. Ohkubo, K.Ogawa, “Development of a Water- and Oil-repellent Treatment for Silk and Cotton Fabrics with Fluoroalkyl-trimethoxysilane”, Journal of Textile Engineering, Vol. 55, No. 1, pp. 13-21(2009)
- 5)T. Fukumoto and K. Ogawa, “Controlling the Marching Velocities of Capillary Meniscus in the Channel of the Chemical Chip by Surface Energy Control”, Journal of the Surface Science Society of Japan Vol. 59, No. 1, pp. 52-62 (2008)
- 6)H. Hoffmann, U. Mayer, A. Krschanitz, “Structure of Alkylsiloxane Monolayers on Silicon Surfaces Investigated by External Reflection Infrared Spectroscopy”, Langmuir, Vol. 11, No. 4, pp. 1304-1312(1995)
- 7)K. Ogawa, N. Mino, Y. Azuma and T.Ohmura, “Studies of Molecular Alignments of Monolayers Deposited by a Chemical Adsorption Technique”, Langmuir Vol. 7 No. 7, pp. 1473-1477(1991)
- 8)T. Ohtake, N. Mino and K. Ogawa, “Effect Hydrocarbon Chain Length on Arrangement of Chemically Adsorbed Monolayers”, Langmuir, Vol. 8, No. 9, pp. 2081-2083(1992)