

PDA・L膜の表面構造

山 田 進*

The Surface Structure of PDA monomolecular layer on the water surface

Susumu YAMADA

Abstract

The establishment of a structure evaluation technique in monomolecular layer on the water surface is important to control molecular arrangement in LB films. We construct apparatus for observation of monomolecular films using polarizing and differential interference microscope. Domain structures of 10, 12-pectacosadiynoic acid (PDA: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$) monomolecular layer on the water surface were direct observed. Individual domains which in a state of drift were observed clearly by differential interference microscope. The domain sizes and morphology are strongly dependent on the concentration of spreading solution and method of spreading. The domain sizes increases with increasing concentration of spreading solution. Each domains tightly combined after compression and surface structures are inherited from initial stage. Monomolecular layer on the water surface was polymerized by exposure to UV light. Surface structures after polymerization can observed by polarizing microscope.

1. ま え が き

ジアセチレン誘導体モノマーの結晶に紫外線を照射し重合させると、分子中央部に非局在化した π 電子系を有する高分子が得られる⁽¹⁾。このポリマーは高い抵抗率を有し、半導体的性質を示すこと、またこの重合反応の前後で分子重心がほとんど移動せず、初期の結晶状態が維持されることなどが知られている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。さらに、この誘導体分子は両親媒性のものが得られ、水面上で単分子膜を形成し、そのためLB膜として累積することが可能である⁽⁵⁾。

筆者はジアセチレン誘導体の一つである10, 12-Pentacosadiynoic Acidを用い、これを重合して得られるポリジアセチレン(PDA) LB膜の電気的特性の検討を行っており、石英ガラス基板上に累積したLB膜の表面構造、銅デコレーション法によるピンホール(導電性欠陥)の検出、PDAに対する金属電極材料の評価をおこなってきた⁽⁶⁾⁽⁷⁾。この結果、異方性が極めて大きいで

あろうと予想されるLB膜の電氣的測定をおこなうためには、数ミリ角程度の大きさを持った2次元単結晶を得ることが必要となった。しかしLB膜の構造を制御する一般的な方法は知られていない。このため、基板に累積したLB膜の表面構造に大きな影響を及ぼすと考えられる、累積前の水面上の単分子膜(以下L膜と記す)を観察し、構造制御の可能性を検討した。

水面上のL膜を直接観察する手段は少ない。通常の顕微鏡では数十オングストローム程度の厚さの分子膜を識別することはできず、そのため観察はこれまで蛍光顕微鏡に限られてきた⁽⁸⁾。しかしこの方法は蛍光体分子でなければ適用することが出来ず、一般の製膜分子の場合には蛍光プローブを混入しなければならない。これは不純物となり、本来の膜形態を損なう恐れがある。最近、位相差顕微鏡を用いた直接観察の方法が報告されているが、高度な実験技術を必要とするものである。

筆者は予備実験をおこなった結果、偏光顕微鏡および微分干渉顕微鏡を用い、水槽下部からの反射光を抑える工夫をすることによって、L膜が

* 助教授 電気工学科

直接観察可能であることを見いだした。さらに L 膜の表面構造に影響を及ぼすと思われるパラメータを変え、膜構造を検討した。検討したパラメータは以下のとおりである。

(1) 展開溶媒としてベンゼンを用い、溶液の濃度を変えた場合

(2) 展開する水面の面積を変えた場合

(3) 下層水に加える金属塩として、塩化カドミウム (CdCl_2) を用い、その濃度を変えた場合、および金属塩を添加しない場合

以下、L 膜観察装置の詳細と上記のパラメータを変えた場合の結果などについて述べる。なお以下の文中では簡単のため、10, 12-Pentacosadiynoic Acid モノマーのことも単に PDA と示す。

2. L 膜観察装置

本研究で使用した L 膜観察装置を図 1 に示す。

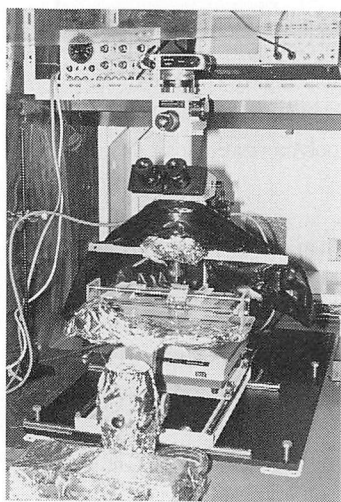


図 1 L 膜観察装置

顕微鏡は落射照明型ノマルスキー微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡が兼用できるもの (OLYMPUS 製) で、鏡筒のレバー操作で検鏡方式を変えることが可能である。顕微鏡は水平二方向へ移動できる台上に設置し、単分子膜展開用水槽は垂直方向に微動可能な別の台上に設置してある。このため水面に振動を与えることなく、水槽の任意の位置を観察することが可能である。水槽には展開した L 膜を圧縮するためのモータによるバリア駆動部、および紫外線照射のための可動ランプハウスなどを備えている。

L 膜表面圧はピストン油を用いて設定した。こ

のため、連続的な表面圧を測定することはできないが、数種類のピストン油を用いることによって固体膜状態を確認することが出来る。

水槽はアクリル製で深さの違う 2 種類を用意し、その大きさは① $8 \times 25 \times 0.3 \text{ cm}$ (底面は石英ガラス) ② $8 \times 25 \times 2 \text{ cm}$ である。落射照明の反射光を少なくし、観察時のコントラストを上げるため、黒く艶消し塗装したアルミ板を水槽の底に設置した。底面が石英ガラスの水槽は位相差観察にも使用できるが、PDA・L 膜についてこれまでのところ位相差検鏡よりも微分干渉と偏光による検鏡方法がコントラストの点で優れている。

3. 実験方法

水槽・バリアなどの下層水に直接触れる部分はガラス洗浄液で洗浄し、水道水で十分すすいだ後、イオン交換水・蒸留水でゆすいだ。下層水として使用した水はイオン交換樹脂で前処理し、さらに活性炭・イオン交換樹脂を通し、その後 1 回蒸留した純水で、導電率は $1 \mu \text{ S/cm}$ 程度である。

PDA は和光純薬製で、再精製せずに使用した。溶媒のベンゼンはクロマトグラフ用のものである。下層水には金属塩として塩化カドミウムを溶かし、PDA カドミウム塩の単分子層を L 膜として形成した。pH 調整は炭酸水素カリウム (KHCO_3) でおこなっている。これまでの PDA・LB 膜累積実験により、pH が 7 以上だと、得られる LB 累積膜に析出微粒子が発生することが分かっており、このため今回の実験では pH 6.7~6.9 程度に設定した。

調整した下層水を満たす水槽には、2 枚のテフロンバリアがあらかじめ、接して置かれている。下層水を満たした後、水面の汚染を除くためにバリアを左右に広げ、清浄な水面を得ることが出来る。水面に PDA のベンゼン溶液を必要量滴下する。滴下はマイクロシリンジを用い、最小 $5 \mu \text{ l}$ を滴下することができる。

滴下後の膜状態は主として微分干渉顕微鏡による観察を行い、その膜を圧縮して固体膜にし、紫外線により重合した後の膜構造は偏光顕微鏡による観察をおこなった。重合前の固体膜状態の観察はどちらの検鏡方法によっても明瞭に観察することは出来なかった。これは、固体膜状態ではドメインどうしが密に接触するため、単分子層の段差が消失し、微分干渉検鏡では検出できず、さらに重合前のモノマー状態では光学的異方性が十分に

現れないため偏光による観察でも十分なコントラストを得られないためである。

4. L膜の表面構造

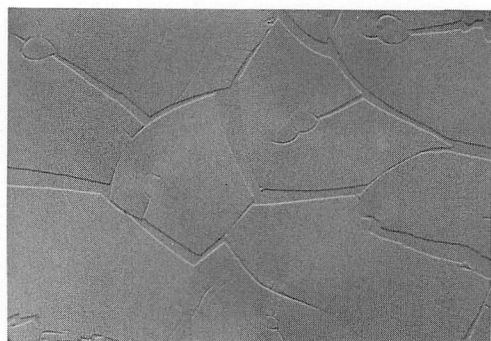
PDAのベンゼン溶液を水面上に展開し、表面構造を観察した。一般に、十分広い面積に展開された両親媒性分子は水面上に横たおしになって、2次元の気体膜を形成するとされている。しかしPDA分子の場合は十分広い水面に展開した場合でも展開直後に分子どうしが集合したドメインを形成することがわかった。ドメインは溶液を展開し、溶媒蒸発後ただちに形成されるようである。この傾向は展開溶液濃度を変えた場合、下層水の塩化カドミウム濃度を変えた場合、展開方法を変えた場合に共通して観察され、さらにステアリン酸カドミウム分子を展開分子とした場合にも観察

されたことより、L膜共通の現象であることが予想される。

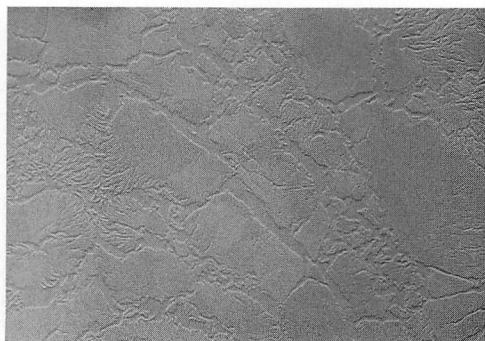
PDAの場合、水槽に展開したL膜の構造が水面の場所によって均一ではなかった。マイクロシリンジで溶液を滴下した水槽中央部分には比較的大きいドメインが観察され、水槽周辺部ではドメインは細かくなった。以下の観察は水槽中央部の代表的な構造を観察したものである。なお重合には256 nmの紫外線ランプを用いた。

4-1(1) PDA溶液濃度を変えた場合

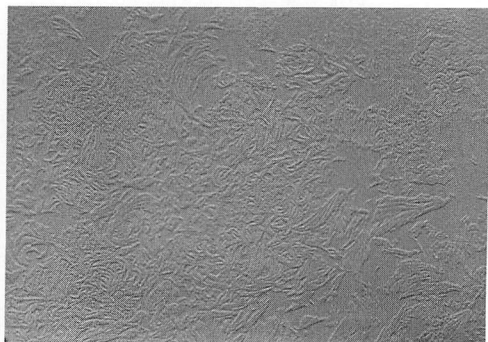
ベンゼンを溶媒としてPDA濃度を 1×10^{-4} mol/l から 1×10^{-2} mol/l まで変えた場合の結果を図2に示す。重合前のL膜である。いずれの濃度においても展開する水面の全表面積に対するPDA分子の量が同じ比率になるように設定した。本実験では、PDAが固体膜状態となったと



(1) PDA 濃度 1×10^{-2} mol/l



(2) PDA 濃度 5×10^{-3} mol/l



(3) PDA 濃度 1×10^{-3} mol/l



(4) PDA 濃度 1×10^{-4} mol/l

図2 PDA濃度を変えた場合のL膜構造(微分干渉)写真横方向の長さ2 mm
(固体膜状態の面積の2倍の水面に展開したとき)

溶 媒: ベンゼン

下層水: CdCl_2 濃度 2.5×10^{-4} mol/l

pH 6.87 (KHCO_3)

23.8°C

きに占める面積の2倍の水面に展開している。従って濃度の低い溶液ほど狭い水面に多量の溶液が滴下されていることになる。表面構造には明らかな違いが認められ、ドメインの大きさはPDA濃度が高いほど大きくなっており、ドメイン周辺も直線的となり、2次元単結晶領域が形成されていることを示している。これは、PDA分子を溶かした溶媒が水面に滴下された後、清浄な水面を拡散しながら蒸発する際の運動が非常に激しいため、この分子運動でドメイン形成が妨げられる結果、PDA濃度の低いものは大きなドメインを形成できないのであろうと推測される。

4-1(2) 展開表面積を変えた場合

図3(1)、(2)はともに $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のPDA溶液を展開したL膜表面構造を示す。下層水は同じで、図3(1)は展開後にちょうど固体膜状態と

なるよう水面の面積を小さく制限したもので、一方図3(2)は(1)の2倍の面積の水面に展開したものである。表面状態にはかなりの違いがみられ、展開表面積を狭く制限したほうが表面の状態は均一となる。このことは溶媒分子の運動する面積を制限することが大きなドメインを形成できることを示しており、4-1(1)の結果とあわせてみると溶媒分子の運動がドメインの大きさを支配する大きな要因であることがわかる。

現在、展開水面面積を制限し、高濃度のPDA溶液を用いることによって数ミリメートル角のドメインを形成することができており、図3(3)に示す。これは固体膜まで圧縮し、紫外線重合をおこなった後の表面である。しかしこのドメインは内部が完全に均一ではなく、すじ状の構造が確認され、ドメイン内部で分子配列方向が完全にそろってはいないことを示している。



図3-1) 展開水面面積を制限した場合
PDA濃度: $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

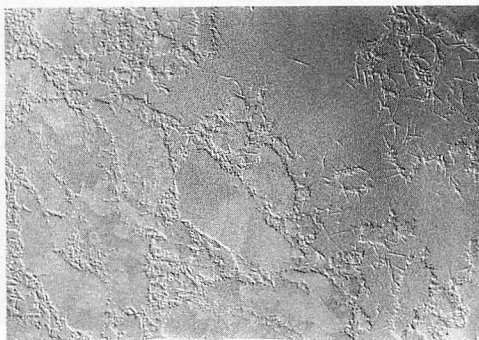


図3-2) 左図の2倍の面積に展開
PDA濃度: $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

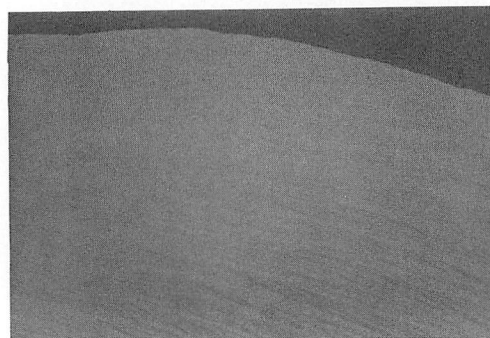


図3-3) 重合後のL膜(偏光)
PDA濃度: $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

図3 展開する水面の面積を変えた場合、および重合後のL膜。写真横方向の長さ2mm

4-1(3) 下層水塩化カドミウム濃度を変えた場合
下層水にあらかじめ溶かし込んで、PDAを金属塩分子とするために、塩化カドミウムを用いて

いるが、その濃度を変えた場合のPDA・L膜の観察結果を図4に示す。図には金属塩を加えない場合の結果も示した。塩化カドミウムを添加しな

図4-(1) CdCl₂ 添加しない場合 (重合前)図4-(2) CdCl₂ 添加しない場合 (重合後)図4-(3) CdCl₂ 濃度 1×10^{-4} mol/l (重合後)図4-(4) CdCl₂ 濃度 1×10^{-3} mol/l (重合後)図4 下層水 CdCl₂ 濃度を変えたときのL膜表面構造。写真横方向の長さ2mmPDA 濃度 : 5×10^{-3} mol/l

溶媒 : ベンゼン

表面圧 : 15 mN

下層水 : pH 6.82 (KHCO₃)
25.0℃

いときには図4(1)に示すように展開後に厚いドメインが形成され、さらに紫外線で重合後は図4(2)に示すような状態となる。これはカドミウム塩、つまり金属塩でない時の分子同志の凝集力がたいへん大きいことを示す構造であるが、一般に金属塩でない状態では親水基の電气的反発力が遮蔽されないとされており、それならば塩化カドミウムを添加しないときのほうが水面に一樣に広がるのが予想されるが、結果は逆となった。このばあいにはまた重合前のL膜の状態で、すでにかなりの旋光性を示しており、金属イオンがついていないほうが3重結合部付近の分子どうしの結合が強いことを示している。なお塩化カドミウム濃度を変えても膜状態はほとんど変わらないことが分かった。(図4(3), (4)) これは 10^{-4} mol/l程度の濃度でも水面の単分子膜を金属塩とするに十分な量だからである。

5 ま と め

本研究ではPDAモノマーのベンゼン溶液を水面上に展開した結果得られるL膜について、次のようなことが明らかになった。

(1) 反射微分干渉、反射偏光顕微鏡による直接観察が可能である。重合前の構造は微分干渉、重合後は偏光による観察が適していた。

(2) PDAは水面に展開した直後に凝集し、ドメインを形成する。このドメインは水面を圧縮するにしたがってお互いに結合しするが、個々のドメインの形態は固体膜になっても、重合しても残る。

(3) 塩化カドミウム濃度は 10^{-4} mol/l程度の量を入れてある限り、ドメインサイズに影響を及ぼさない。しかし、全く添加しなければ単分子膜は形成されない。

(4) PDA展開時に水面面積を狭く制限し、

10^{-2} mol / l 程度の比較的高濃度の溶液を使うことによって数ミリメートル角程度の大きさのドメインを形成することが可能であるが、ドメイン内部にすじ状の構造が見られる。

より積極的に表面構造を制御しようと、電界の印加、熱処理などを試みているが、現在までのところ効果は確認できていない。なお、熱処理については宮野がドメイン面積の増大をすでに確認している。

今後は蒸発速度の遅い溶媒を使用したり、溶液展開方法をもっとゆっくり行い、結晶成長核を人為的に導入するなどのことを行うつもりである。

また水面上で確認したドメインを基板上に累積する装置も完成しており、膜累積もあわせて行ないたい。

6. 謝 辞

本研究をおこなうにあたり、実験について全面的に協力をいただいている本校電気工学科5年繁在家学君と榎本徹也君に感謝致します。また日頃御指導いただいている、北大工学部武笠先生、八田先生に感謝致します。

参考文献

- (1) Gunter Lieser, Bernd Tieke and Gerhard Wegner. Thin Solid Films 68, (1980) 77-90
- (2) Brend Tieke and Gunter Lieser. J. colloid Sci, Vol.83, 230 (1981)
- (3) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegel, and H. Ringsdorf, Angew. Chem. Vol.15 (1976)No12
- (4) F. Kajzar and J. Messier, Thin solid Films, 99 (1983) 109-116
- (5) 福田. 杉. 雀部, 「LB膜とエレクトロニクス」 CMC 出版
- (6) 山田. 左文字. 八田. 武笠, 平成3年電気関係学会北支部連合大会論文集227
- (7) 山田. 八田. 武笠, 平成4年電気関係学会北支部連合大会論文集125
- (8) Olympus Microscope Review 91, No20
(平成4年11月30日受理)