

ジアセチレン L 膜の構造制御

山 田 進*

The structure control of PDA monomolecular layer on the water surface

Susumu YAMADA

Abstract

Large domains of diacetylene compound monomer monolayer at the air-water interface were observed in case of the high concentration solution is spread on water surface. Monolayer was inspected from the upper direction. Furthermore, uniformly oriented large domains of over 20 mm × 5 mm area were commonly observed when the water surface was slowly increased by moving a barrier after the high concentration solution had spread on the small water surface. It is apparent that the restriction of fast surface diffusion of solvent molecules leads to large domains.

1. ま え が き

LB (Langmuir-Blodgett) 膜は 1 分子層づつ累積された有機分子薄膜である。分子オーダーで膜厚を制御できることに加え、多種にわたる有機分子を材料として選ぶことができ、また機能性を備えた部分が膜内で高密度に配列していることなどの特徴を有している。このことを利用して多方面にわたる応用が考えられているが⁽¹⁾⁽²⁾、機械的強度や熱的安定性の点で劣っており、解決策が求められてきた。この手段の一つとして、重合による膜の安定化が提案されている。さらに実用化を考える場合には、ピンホールなどの構造欠陥の制御技術も必要である。

ジアセチレン誘導体モノマーの結晶に紫外線を照射し、トボケミカル重合させると、非局在化した π 電子系を有するポリ・ジアセチレンが得られる。このポリマーは比較的高い抵抗率を示し、半導体的性質を示すこと、大きな光学的異方性を持つことなどで知られ、フォトレジストをはじめ光集積回路用材料などとして期待されている。また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も応用にあたっての利点と考えられる。このモノマー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^{(3)~(7)}。

筆者はジアセチレン誘導体の一つである 10, 12-ペンタコサジイン酸 (10, 12- Pentacosadiynoic Acid) を用いた LB 累積膜の電気的特性の検討を行ってきたが^{(8)~(10)}、再現性のある結果を得るには膜の完全性を向上させる必要がある。また LB 膜の応用を現実のものとするためにも膜の結晶性を制御する技術が不可欠である。

2 次元単結晶状態の LB 膜を得るためには基板に累積する前の水面上の L 膜の状態で構造制御を行う必要がある。しかし L 膜の構造を制御する一般的な方法は知られておらず、そのうえ水面上の L 膜を直接観察する手段は限られている。通常の光学顕微鏡では数十 Å 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⁽¹¹⁾。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。筆者はノマルスキー微分干渉顕微鏡を用い、また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 膜が直接観察可能であることをすでに示したが、今回は L 膜の同一箇所をこれら二つの検鏡手段によって観察比較した結果について述べる。

一方、L 膜の構造制御については困難が多い。

* 助教授 電気工学科

不安定な空気-水界面に数十Åの厚さの単分子層を形成しなければならないこと、分子どうしの凝集力が強いいためそれぞれの分子が単独で存在する時間が短く、一分子層が短時間で形成されるため制御する時間的余裕が無いことなどが理由である。筆者のこれまでの実験で明らかになったことは⁽¹⁰⁾

- (1) ジアセチレン分子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互いに結合するが、個々のドメインの配向は、重合後も保たれる。
- (2) 下層水に添加する塩化カドミウム濃度は 10^{-4} M 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。
- (3) ポリジアセチレン展開時に水面面積を狭く制限し、 10^{-2} M 程度の比較的高濃度の溶液を使うことによってミリメートルオーダーのドメインを形成することが可能である。

これらの結果をもとに、水面上に有機分子溶液を展開する際に、通常とは異なった展開方法を採用することによって、形成されるドメインの配向と大きさを大きく改善することができたので報告する。

2. 装置および実験方法

本研究で使用したL膜観察装置を図1に示す。顕微鏡2台（ノマルスキー微分干涉・偏光顕微鏡および蛍光顕微鏡）と偏光板をそなえた接写装置をそれぞれ水平二方向へ移動できる台上に設置した。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任意の装置で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。なお、接写装置は10mm以上に及ぶ大きなドメイン全体を観察記録するためのものである。水槽本体はアクリル製で $8 \times 25 \times 0.5$ cmである。アクリルはベンゼンなどの有機溶媒に可溶なので、溶液展開の際は水槽上部にテフロン製の棒を載せ、溶媒とアクリルが直接接触することを防いだ。

下層水は、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 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度である。

試薬は和光純薬製で、再精製せずに使用した。溶媒はベンゼンである。展開溶液の濃度は 10^{-2} Mとした。下層水には金属塩として塩化カドミウムを 2.5×10^{-4} M 溶かし、ジアセチレンの

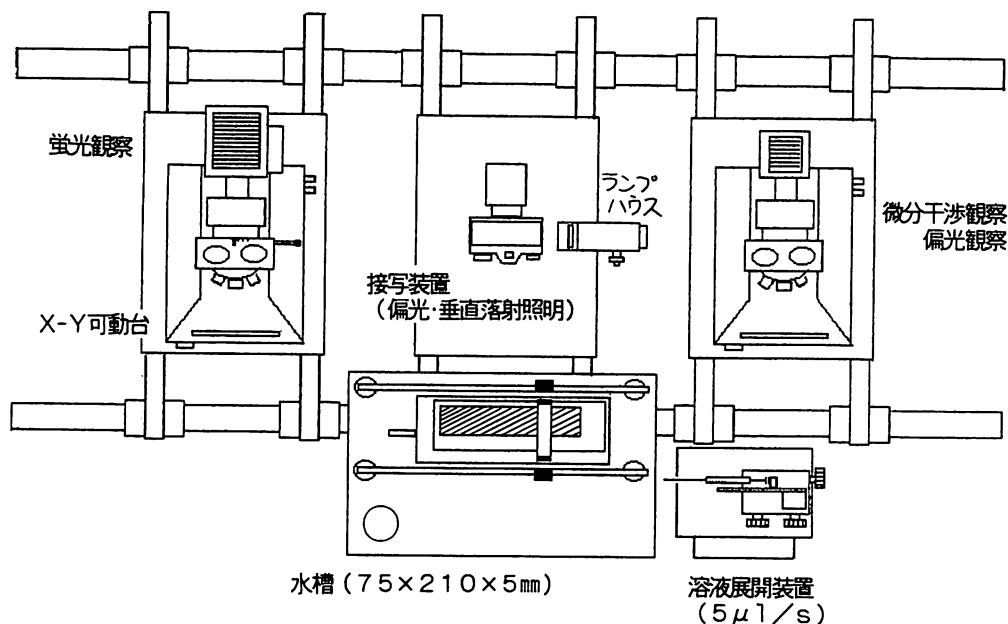


図1 L膜観察装置（平面図）

カドミウム塩単分子層を L 膜として形成した。pH 調整は炭酸水素カリウム (KHCO_3) でおこなった。事前の LB 膜累積実験により、pH 7 以上では得られる累積膜に析出微粒子が発生したので今回の実験では pH 6.7~6.9 程度に設定した。

清浄な水面を設定した後、ジアセチレンのベンゼン溶液を滴下するが、これまでに行われてきた溶液滴下は手動で行われるため、必ずしも同一条件下での展開とは言えなかった。このため、本実験ではマイクロシリンジを XYZ 可動ステージにとりつけ、先端が水面にわずかに接触した後、モーター駆動によってシリンジのピストンを動かし、約 $1 \mu\text{l}/\text{秒}$ の割合で水面に展開することができるようにした。

3. 蛍光・微分干渉法による観察

微分干渉観察が水面上 L 膜の形態観察に有効であることはすでに報告したが、ここでは蛍光観察による像との対応を確認した。

図 2(a), (b) に蛍光観察とノマルスキー微分干渉観察による、L 膜上の同一部分の観測結果を示す。試料は $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ のステアリン酸カドミウム塩から得られた L 膜である。蛍光プローブとして Rhodamine B Octadecylester を溶質分子数の 1% 加えた。溶液展開後、圧縮していく過程の表面構造を観察したもので、固体膜に近い状態である。蛍光プローブ分子はステアリン酸に比べて大きいいため、ステアリン酸が二次元に配列しドメインを形成していく過程でドメイン外に排除されることがわかる。二つの観察方法で、表面構造は対

応しているが、微分干渉像では蛍光顕微鏡では識別できない、不純物によると考えられる表面残留物なども検出している。

ポリジアセチレンについても同様の実験を行ったが、この場合は蛍光プローブがドメイン内に取り込まれたままで、圧縮の過程でも排除されることはなかった。

微分干渉像は単に表面の凹凸部の勾配を示すにすぎないが、蛍光プローブを混入する必要がなく、L 膜の構造観察において有効な手段であることが確認できた。

4. L 膜の表面構造

ジアセチレン分子は水面に展開された後、低い表面圧でもドメイン構造をとることがわかっている。このドメインはそれぞれが単一の配向を持った 2 次元単結晶状態であると思われ、その大きさは展開溶液の濃度が高いほど大きくなる傾向を示すことも確認されている。このことから、ジアセチレン分子は水面上に展開され、溶媒であるベンゼンと共に水面上を急激に拡散し、そして溶媒分子が蒸発する過程での激しい分子運動によって結晶化が阻害されているのではないかと考えられる。このことを裏づけるように、展開水面の面積を狭く制限することによっても大面積のドメインが得られている。本研究では溶液展開後の製膜分子および溶媒分子の急激な表面拡散を緩和する目的で、最初の展開水面面積を狭くしておき、展開後にバリアを移動して所定の面積まで拡張する方法をとった。そしてこのような溶液展開方法と通常行

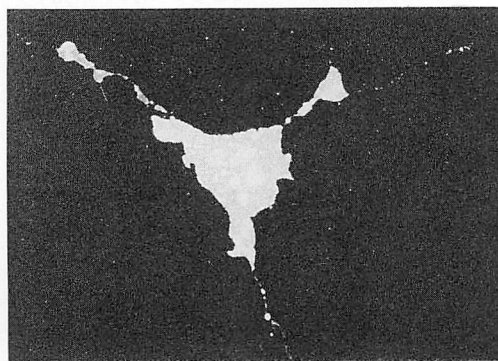


図 2(a) 蛍光像

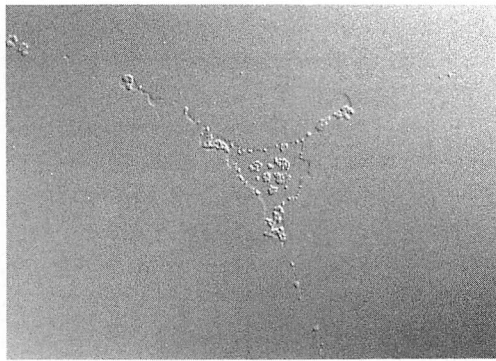


図 2(b) 微分干渉像

製膜分子はステアリン酸 (濃度: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 溶媒: ベンゼン), 蛍光プローブは C_{18}RhB で、展開溶液中に $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 添加した。下層水は CdCl_2 を $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 加え、 KHCO_3 で pH 6.8 に調整した。溶液 $5 \mu\text{l}$ を $7.5 \times 12 \text{ cm}$ の水面に展開後、圧縮していく過程における L 膜である。蛍光像は G 励起 (530 nm) による。写真横方向の長さ 2 mm

われる広い水面に展開する方法を比べてドメインの配向や大きさを比較検討した。

図3(a)にジアセチレンのベンゼン溶液 $5\ \mu\text{l}$ を水面中央部で展開し、重合した表面構造を示す。

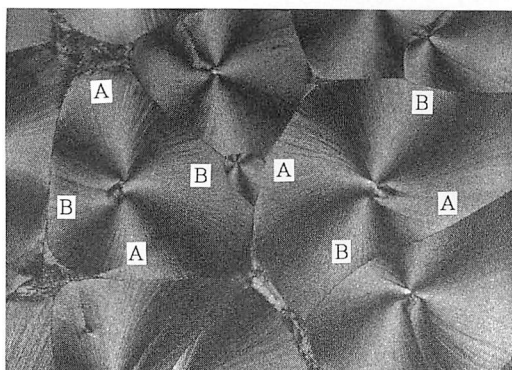


図3(a) 重合後のL膜構造、写真横方向の長さ2 mm
溶液を水面中央部で展開した場合。
図上AとBの領域は同じ配向を持っている。

溶媒が蒸発した後、水面全体が固体膜で覆われるように水面面積を $7.5 \times 8\ \text{cm}$ に設定したので、展開後の圧縮は行っていない。展開後、6ワットの紫外線ランプ (256 nm) を約3 cmの距離から20分間照射し重合させている。球晶のような形態をもつドメインの集合がみられる。図3(a)はポラライザーとアナライザーを直交させた、クロスニコル状態での観察結果であるが、マルターゼクロスと呼ばれる暗い十字の帯が観察されている。このことから結晶光軸が同心円状に並んでいるか、あるいは円の中心から放射状に伸びているかのどちらかであるという結論が得られるが、中心から伸びるすじ状の構造が観察されることから、この場合は放射状に配向していることが予想される。マルターゼクロスの配置はすべての球晶状構造において同一ではなく、図のAとBがそれぞれ同じ配向であることが色によって確認できる。このことは配向がらせんを描いているとすることで説明されている⁽¹²⁾。実際、図の二つの球晶状構造の放射状のすじ構造はらせんを描いており、互いに逆方向にねじれていることが確認できる。

ポリジアセチレンは上に述べたような球晶状構造をとって結晶化し、ドメインを形成することが確認できたが、水面の中央で溶液を展開した場合には同時に多くの箇所でも結晶化が起り、大きなドメインは得られない。またたとえ放射状の構造

を大きくできたとしても2次元単結晶薄膜を得ることはできない。しかし、実験中、図3(b)のような構造が観察された。これは水面中央に展開した溶液がレンズ状の液滴になり、その部分から広がった構造の先端部である。このことより、球晶状の結晶化がまず起こり、その部分が移動するにしたがって特定の配向方向が優勢となり、供給源からジアセチレン分子を加えられて帯状の成長が起こっていると考えられる。

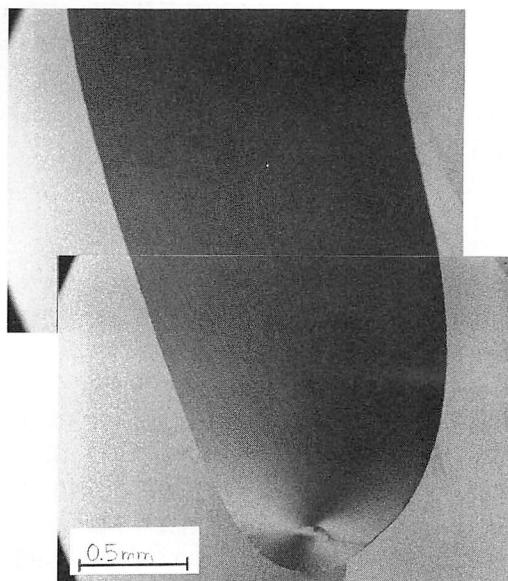


図3(b) 重合後のL膜構造
特定の配向へ選択的に成長している。

5. ドメインの構造制御

以上の実験結果より、大きな2次元単結晶ドメインを実現するためには、結晶化初期の段階における球晶状構造の数を制限し、またそれを移動させるなどの手段で特定の配向を作り出すことを考慮すればよいことになる。結晶核の数を少なくすることは、バルク単結晶では種結晶の使用などによって実現しているが、L膜については有効な手段は見つからなかった。水面上の尖った構造などは効果がなく、現段階では展開水面の面積を小さく抑えることで実験をおこなった。

実験は、図4に示すようにまずバリアを右に寄せておいて幅2～3 mm程度の水面に溶液を展開し、それからバリアを移動させて所定の表面積まで広げる方法でおこなった。バリア移動速度は約7 mm/secで、機械的振動を避けるため、水槽外部におかれた可動磁石を用いて動かしている。最終的

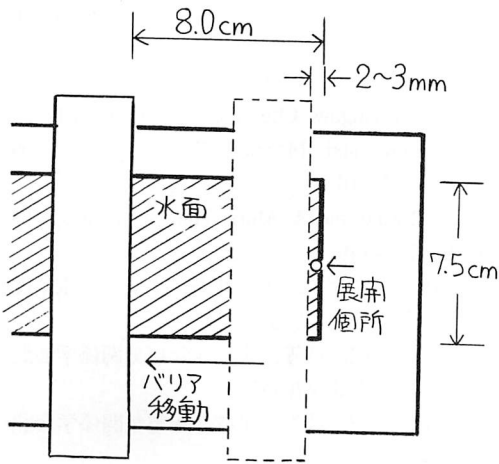


図4 溶液展開方法

な水面の面積は展開分子が固体膜状態で全水面を覆うように設定した。しかしジアセチレンが微細な結晶となり、水面にわずかに残ることもあった。図5に得られたL膜を示す。バリアは右から左

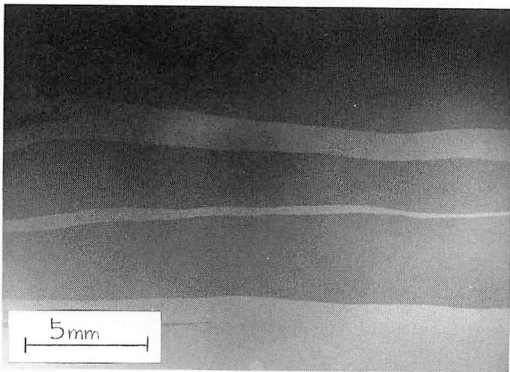


図5 バリア移動により選択的成長をしたL膜構造（重合後）

方向へ移動させた。帯状に伸びたドメインのサイズが大きいため、顕微鏡では構造全体を記録することができず、通常の接写装置に垂直落射照明装置を取り付けたもので記録した。偏光顕微鏡と同様に偏光板を2枚取り付けてあるが、偏光用の光学系ではないのでコントラストが悪く、また視野全体に均一な落射照明を行うことは出来なかった。複数回の実験をおこなったが、20mm×5mm程度の長く伸びたドメインは常に得ることが出来た。この帯状のドメインの先端部には図6に示すような構造が多数見られる。複数のすじ状ドメインが集まって一つの大きなドメインを形成する場合もあり、また単独のドメインがその幅を広げて大きな

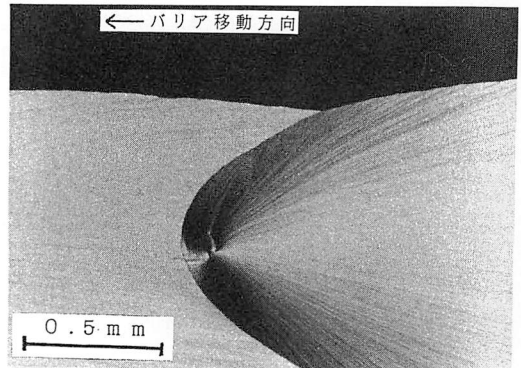


図6 帯状ドメインの先端部（重合後）

ドメインとなることもある。初期の段階で形成された球晶状の構造がバリアの移動とともに動き、同時にある特定の配向が支配的に成長したことがわかる。球晶状構造が移動するときには、進行方向の側には製膜分子が供給されないだろうから、その逆の側の配向が支配的になることは予想できる。長いドメイン内には平行なすじ状の周期的構造がわずかに見られ、完全な均一の状態ではないことが確認された。結晶核から数mm離れた部分では、らせん構造はほぼ完全に消滅しているが、偏光顕微鏡下で明暗に観察されるそれぞれの帯状ドメインは、その起源である球晶状構造のらせん構造の偏光観察における明暗の部分に対応しているものである。

6. ま と め

溶液展開後に水面をバリアで拡大する方法によってL膜を選択的に成長させ、帯状の大面积ドメインを形成することが出来た。このような単一ドメインは従来の展開方法では得ることができなかったものである。水面を広げる方法はすでに報告された手段であるが⁽¹²⁾、このような効果は報告されていない。今回は高濃度溶液を使用し、非接触でバリアを駆動させるなどにより、この方法がL膜構造制御の有力な手段の一つになることが確認できた。しかし現段階では分子配向や成長核の数を人為的にコントロールすることはできていない。なお、球晶状構造の中心部にはジアセチレンの3次元微小結晶と思われるものが存在している場合が多く見られ、これが成長核となっているのならば、何等かの方法でその数を制限できると思われる。現在1cm角程度の2次元単結晶領域は容易に得られるが、分子レベルでどの程度の

完全性を持つかについては、電子線回折などの方法で検討する必要がある。

7. 謝 辞

本研究は、財団法人道央テクノポリス開発機構の受託研究として資金援助を受けて行われており、ここに感謝致します。また日頃御指導いただいている、北大工学部武笠教授、八田助手に感謝致します。

参考文献

- (1) P. S. Vincett, G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, 68 (1980) 135-171
- (2) 福田. 杉. 雀部, 「LB 膜とエレクトロニクス」 CMC 出版
- (3) Gunter Lieser, Bernd Tieke and Gerhard Wegner, *Thin Solid Films* 68, (1980) 77-90
- (4) Brend Tieke and Gunter Lieser. *J. colloid Sci*, Vol 83, 230 (1981)
- (5) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegele, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* Vol. 15 (1976) No 12
- (6) F. Kajzar and JMessier, *Thin solid Films*, 99 (1983) 109-116
- (7) K. Miyano and A. Mori, *Thin Solid Films*, 168 (1989) 141-149
- (8) 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
- (9) 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
- (10) 山田. 八田. 武笠, 平成 5 年電気関係学会北支部連合大会論文集100
- (11) Olympus Microscope Review, 91, No 20
- (12) D. Day and J. B. Lando, *Macromolecules* 1980 13, 1478-1483

(平成 5 年11月29日受理)