

走査型プローブ顕微鏡を用いたポリイミド単分子膜の表面観察

横山士吉、柿本雅明、今井淑夫

東京工業大学工学部有機材料工学科、東京都目黒区大岡山 2-12-1

1. はじめに

ポリイミド単分子膜は前駆体高分子のポリアミド酸アルキルアミン塩からLB法を用いて作製することができる。¹ 我々は作製した単分子膜、あるいは累積膜の構造解析を種々の分析手段によって行い、それらの結果をもとに機能性ポリイミド超薄膜作製の試み、および分子配向性などの構造特性と機能性の相関性などについて明らかにしてきた。² 本研究ではこれまでに分子構造の平均的な解釈として行ってきた解析に対して、ポリイミド単分子膜の表面観察を走査型プローブ顕微鏡を用いて行い、局所的な表面構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

図1にポリイミド単分子膜の作製方法を示す。本研究では最終的なポリイミド(2a, b)が生成したときに直線性の高い主鎖構造を持つものを用いた。前駆体高分子(1a)はポリアミド酸と1本鎖の長鎖アルキルアミンを1:2の割合で混合して調整した。一方、前駆体高分子(1b)は複数の炭化水素鎖を持つアルキルアミンを用いて調製を行った系であり、これらの異なる化学構造を持つアルキルアミンを用いて作製した前駆体単分子膜、さらに化学処理により作製したポリイミド単分子膜の表面構造について比較検討を行った。化学処理は前駆体単分子膜を無水酢酸、ピリジン、ベンゼ

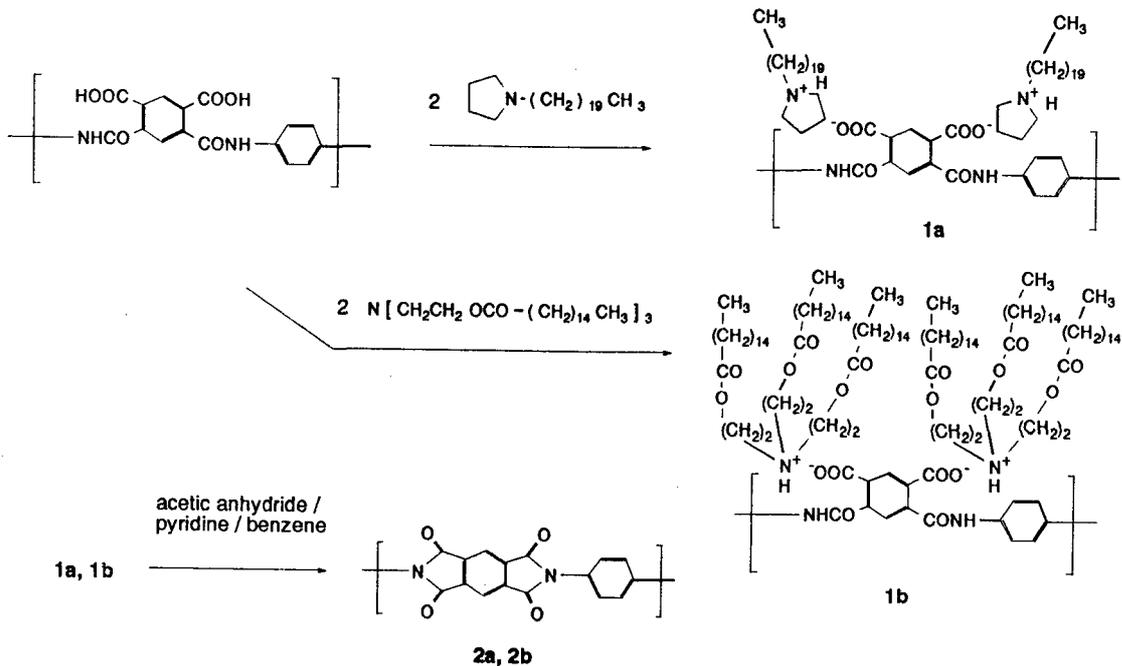


図1 ポリアミド酸前駆体単分子膜とポリイミド単分子膜の作製、

ンの混合溶液中で行った。表面像の観察は原子間力顕微鏡（AFM）を用いて室温、空气中で測定を行った。単分子膜は洗浄したシリコン基板上に作製し測定試料とした。

3. 結果と考察

図2 a, bに前駆体単分子膜（1 a）、および（1 b）のAFM測定の結果を示す。図では $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の走査のトポグラフィーを示しており、用いたアルキルアミンの構造によって明らかに異なる表面形態が観察された。つまり1本鎖構造のアルキルアミンを用いた場合にはAFM中に多くの相分離したドメイン形成が確認され表面形態の均一な単分子膜を作製することはできなかった。この相分離形態はアルキルアミンがポリアミド酸と塩形成をするよりも自己凝集する傾向がありドメインを形成することを示しており、図1中の構造（1 a）で示した様なカルボン酸基とアミン基の塩形成は不完全であると考えられる。一方、3本鎖構造のアルキルアミンを用いた場合には、図2 bに示すようにAFM像は広い範囲でほぼ均一でありアルキルアミンが密に凝集した単分子膜表面が観察された。表面の均一な単分子膜形成を示す前駆体単分子膜（1 b）を用いてその断面構造を検討したところアルキルアミン/ポリアミド酸/基板の膜構造が観察された。図3は大きな負荷を探針にかけたAFM操作によって得られた断面プロファイルであり、図3 a中で示される分子ステップはアルキ

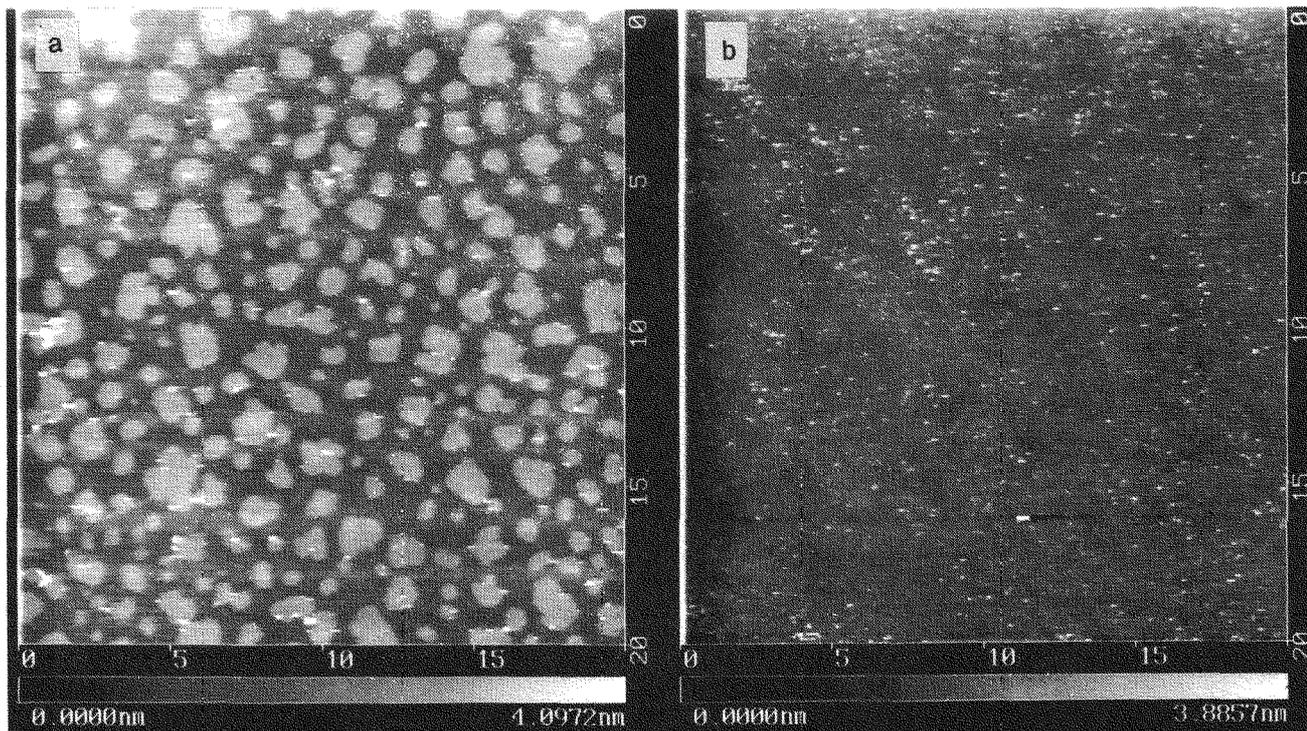


図2 前駆体単分子膜のAFM像（ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ）。（a）1本鎖構造のアルキルアミンを用いて作製した前駆体単分子膜（1 a）中のドメイン形成、（b）3本鎖構造のアルキルアミンを用いて作製した前駆体単分子膜（1 b）の均一表面形態。

ルアミン層に相当すると考えられ、ステップの高さ 2.7–2.9 nm が実測された。この値は赤外吸収スペクトル法により LB 膜中のアルキルアミンの傾き角などを考慮して概算した計算値 2.3 nm とほぼ一致した (図 3 c 中のモデル図参照)。さらに図 3 b はアルキルアミンの下地層として基板表面を均一に覆っているポリアミド酸の分子ステップを示しており、同様にして得られたポリアミド酸の膜厚は約 0.8 nm であった。ここで観察されたアルキルアミン表面 (図 3 a) とポリアミド酸表面 (図 3 b) の均一な形態は、用いたアルキルアミンの特徴的な化学構造によるものと考えられ、複数のアルキル基は密な分子間凝集を可能にし、さらに比較的大きな分子占有面積を持つポリアミド酸主鎖に対してもこのアルキルアミンは十分補填することが可能と考えられる。

次に図 2 で示した前駆体単分子膜をイミド化したときの A F M 測定の結果を示す。前駆体単分子膜で観察された結果と同様に、用いたアルキルアミンの構造によりイミド化後に表面形態に大きな違いが観察された。図 4 a は前駆体単分子膜 (1 a) をイミド化処理したのち得られた結果であるが、この処理により前駆体単分子膜中 (図 2 a) 中で観察されたドメイン部は溶出し、多数のドメイン跡として明確にポリイミド単分子膜中に残ることが明らかとなった。図 1 で示すようにイミド化反応過程では不溶性の高分子主鎖が化学反応を起こす一方、アルキルアミンは反応溶液中に容易に溶解すると考えられるので、図 2 a でアルキルアミンの特異的な自己凝集構造として観察されたドメイン部は途

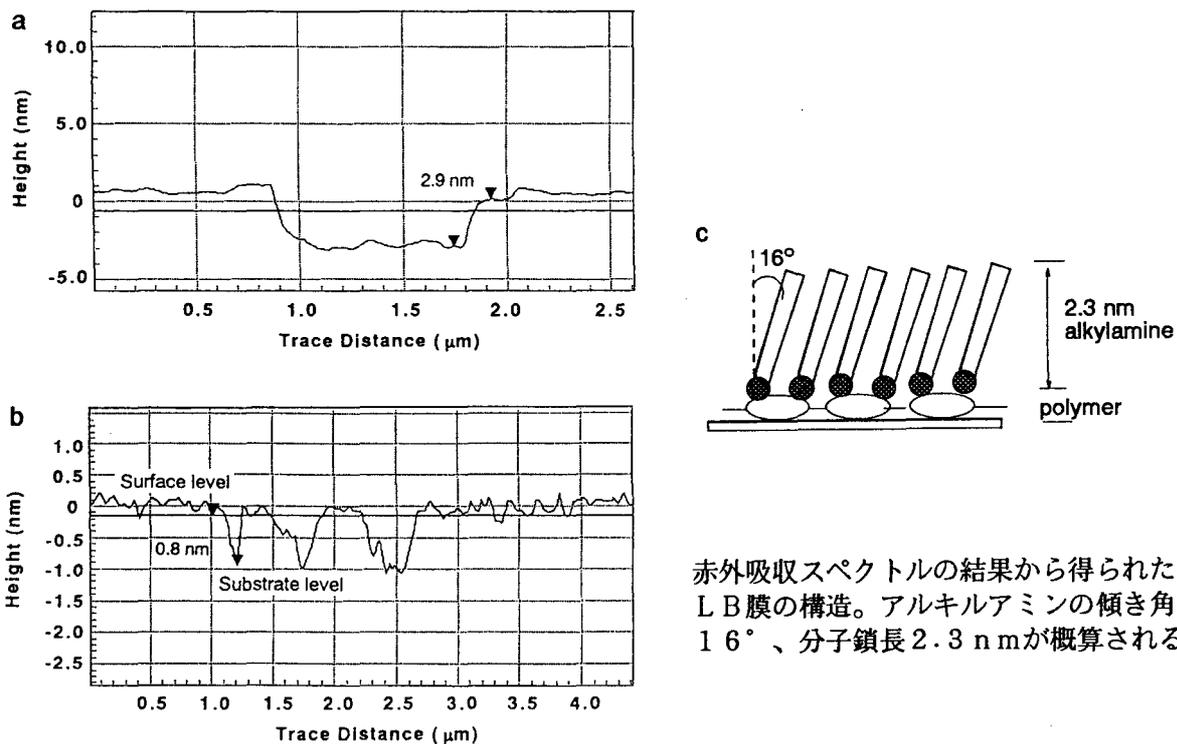


図 3 前駆体単分子膜 (1 b) の断面プロファイル。(a) アルキルアミン、(b) ポリアミド酸の分子層のステップ、(c) 単分子膜の断面モデル図

中の反応過程で溶出したものと考えられる。また、アルキルアミンの凝集したドメイン部の形態変化は熱的にイミド化処理 (< 300 °C) を行ったときも観察することができ、特にアルキルアミンの融点付近 (60 °C) から崩壊が観察されはじめ 100 °C 程度の熱処理後には図 4 a で観察されたときと同様のドメイン跡として膜中に現れ、イミド化反応が完結した後 (300 °C) も大きな変化は観察されなかった。これはポリイミド単分子膜が極めて高い耐熱性を示すためである。一方、広い範囲で均一な単分子膜形成が観察された前駆体単分子膜 (1 b) を処理して得られたポリイミド単分子膜 (2 b) の AFM 像 (図 4 b) では図 4 a で観察されたようなアルキルアミンの溶出による表面形態の変化は観察されず、基板表面は広い範囲でポリイミドで覆われていることが明らかとなった。以上の結果はポリイミドの単分子膜形成が前駆体単分子膜中で用いたアルキルアミンの化学構造の影響を大きく受けていることを示しており、本研究で得られた単分子膜表面像、およびこれらの変化の詳細を AFM の優れた分解能によって明らかにすることができた。

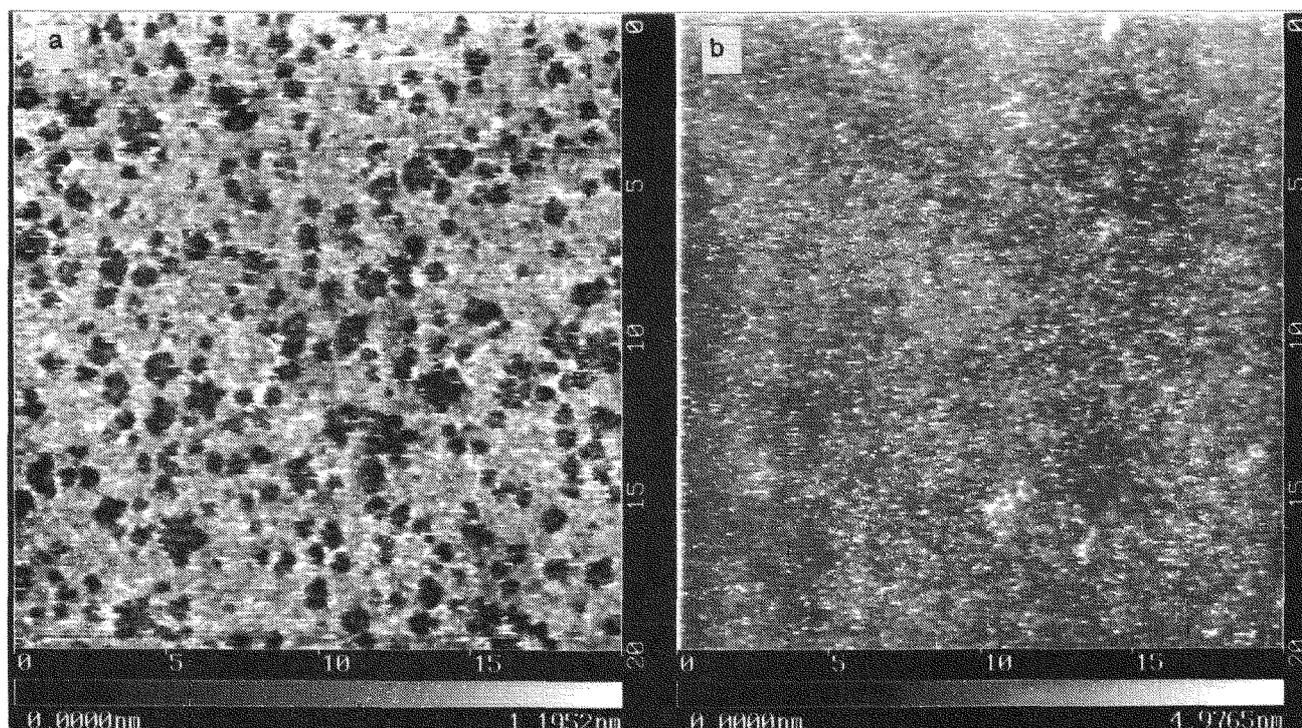


図4 ポリイミド単分子膜の AFM 像 ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$)。 (a) 1 本鎖構造のアルキルアミンを用いて作製したポリイミド単分子膜 (1 a) 中のドメイン跡、 (b) 3 本鎖構造のアルキルアミンを用いて作製したポリイミド単分子膜 (1 b) の均一表面形態。

参考文献

1. M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, and T. Hino, Chem. Lett., 395 (1986), M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, and T. Hino, Chem. Lett., 823 (1996)
2. S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, Langmuir, 9, 1086 (1993), S. Yokoyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, Langmuir, 10, 4594 (1994), S. Yokoyama, T. Yamada, K. Kajikawa, M. Kakimoto, I. Yoshio, H. Takezoe, and A. Fukuda, Langmuir, 10, 4599 (1994)