

# C<sub>60</sub>を有するポリイミド単分子膜の作製および表面観察

○徐榮秀・寺境光俊・柿本雅明

東工大・工 有機材料工学科

## [はじめに]

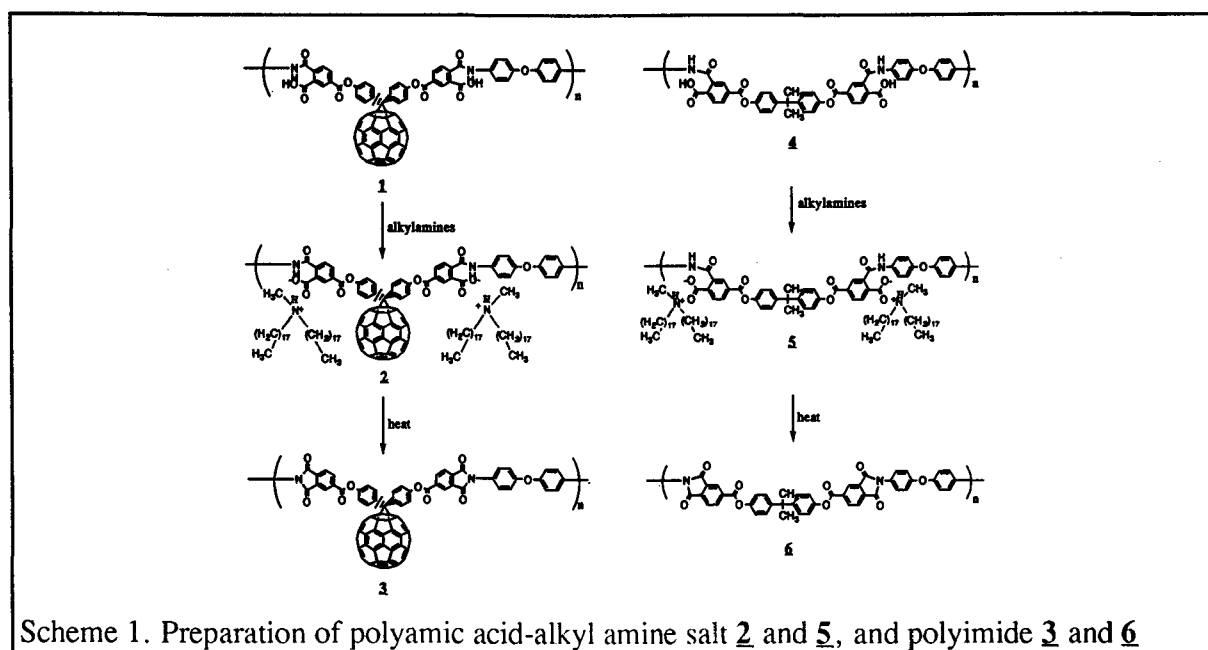
フラーレンが発見されて以来、様々な分野において盛んに研究が行われてきており、フラーレンの物理的性質においては、超電導や非線形光学特性に優れた物性を示すことが数多く報告されている。

一般にフラーレンは、汎用有機溶媒への溶解性が非常に悪いため加工しにくいという欠点があり、その点を克服するため高分子に応用する努力もなされている。高分子に導入したいいくつかの例が報告されているが、低分子あるいは溶解性が低いという欠点がある。

一方、フラーレンの薄膜作製に関しても様々な方法が研究されており、例えば、真空増着膜法およびLB法によるフラーレンの薄膜の作製が報告されている。しかしながら、フラーレンは疎水性の球状分子であるためLB膜の作製に制限がある。我々はフラーレンをモノマー骨格に導入し、LB法を用いることによりポリアミド酸、ポリイミド単分子膜を作製して、その膜の構造および表面観察を行ったので報告する。

## [実験]

C<sub>60</sub>を含むポリイミドの合成：フラーレンにジオール基を導入し、次いでピロメリト酸クロリドと反応させることにより酸二無水物モノマーを合成した。得られた酸二無水物を ODA と溶液重縮合によりポリアミド酸 2 を重合した。ポリアミド酸は 100°C で 1 時間、200°C で 2 時間加熱することにより容易にイミド化された。得られ



Scheme 1. Preparation of polyamic acid-alkyl amine salt 2 and 5, and polyimide 3 and 6

たポリアミド酸の数平均分子量は GPC の測定から求めた結果 6000 であった。

ポリアミド酸-長鎖アルキルアミン塩および薄膜の作製: DMAc とベンゼン(1:1 by volumn) に溶かした 0.5mM のポリアミド酸と長鎖アルキルアミン (*N,N*-dioctadecylmethylamine) を 1 : 2 の割合で混合することによりポリアミド酸アミン塩を作製した。レパランス高分子 5 として Bisphenol-A-酸二無水物と ODA を重合反応させることにより得られた(Scheme 1)。

基板としてシリコンや石英、フッカカルシウムを用い Y-type の LB 膜を作製した。イミド化は減圧下、160°C で 3 時間加熱して行った。得られた膜のイミド化は IR で確認し、単分子膜の表面観察は AFM を用いて行った。

### [結果および考察]

ポリアミド酸-長鎖アルキルアミンの  $\pi$ -A の結果を図 1 に示した。レファレンスポリアミド酸 5 は従来の結果とほぼ同じであるが  $C_{60}$  を含むポリアミド酸 2 の場合は比較的小さい極端面積が得られた。その原因としてはレファレンスポリアミド酸に比べ  $C_{60}$  を含むポリアミド酸はクリープ構造であると予想される。

石英基板に作製した  $C_{60}$  を含むポリアミド酸の UV 吸収スペクトラの結果を図 2 に示した。205, 230, 340 nm 付近に極大吸収が観察され、それぞれの極大吸収は溶液での結果と同じであった。累積数が多くなるにつれ極大吸収が直線的に増加することから LB 膜が規則的に累積されると思われる (Fig. 2 の inset)。

ポリイミド前駆体として用いた 42 層のポリアミド酸アルキルアミン塩の LB 膜 ( $CaF_2$  基板) は IR で 1724, 1662  $cm^{-1}$  付近にカルボン酸およびアミドのカルボニルに由来する吸収が観察されたが、熱イミド化した後にはアミドのカルボニル吸収がなくなり、1780  $cm^{-1}$  付近にイミドの非対称カルボニルに由来する吸収が現れた。

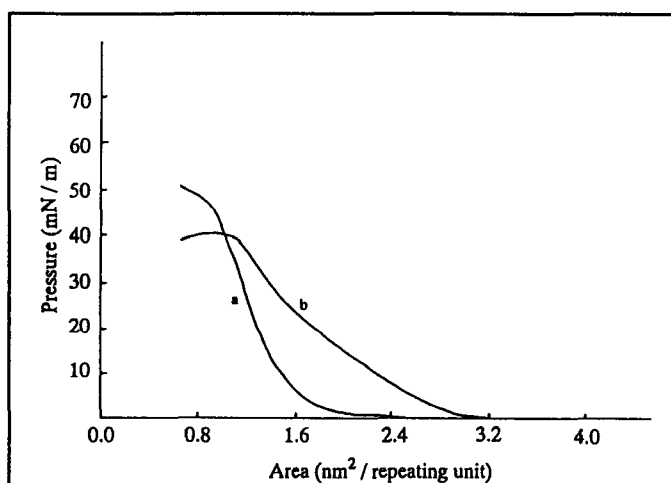


Figure 1.  $\pi$ -A isotherms of the polyamic acid long alkyl amine salt 2 (a), and 5 (b)

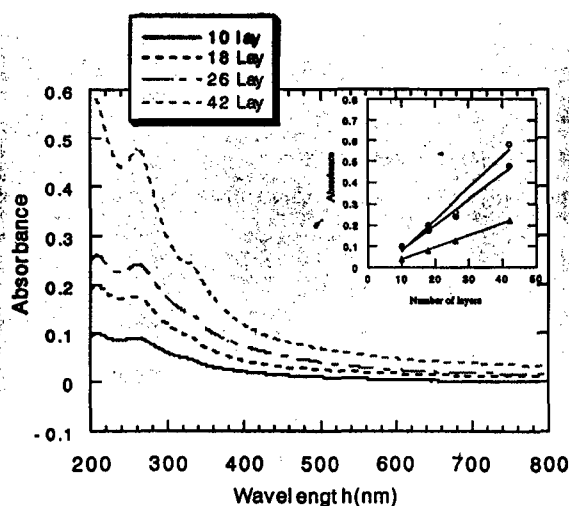


Figure 2. UV-vis spectra of LB films on quartz plate (inset : Optical absorption at 208 nm (○), 261 nm (●) and 340 nm (▲) vs number of LB layers)

一般に、ポリアミド酸アルキルアミン塩の単分子 LB 膜には長鎖アルキルアミンの凝集に起因する凸状ドメインが観察される。図 3 にはレファレンスポリアミド酸およびポリイミドの単分子 LB 膜の AFM 像を示した。

シリコン基板に作製した  $C_{60}$  を含むポリイミド前駆体単分子 LB 膜の AFM では平坦な表面が観察されたが、FFM では島状ドメインが見られた。FFM の結果により前駆体単分子 LB 膜には異なる組成のドメインが存在することがわかった (図 4. a,b)。  $C_{60}$  を有するポリアミド酸アルキルアミン塩の場合、長鎖アルキルアミンの凝集体の高さと  $C_{60}$  を有するポリアミド酸の高さがほぼ同じであるため凸状のドメインが観察されなかったと考えられる。実際、熱イミド化させた後の単分子 LB 膜の AFM 像では凹状ドメインが観察されており、その深さはおよそ 1.8 nm であった (図 4. c)。

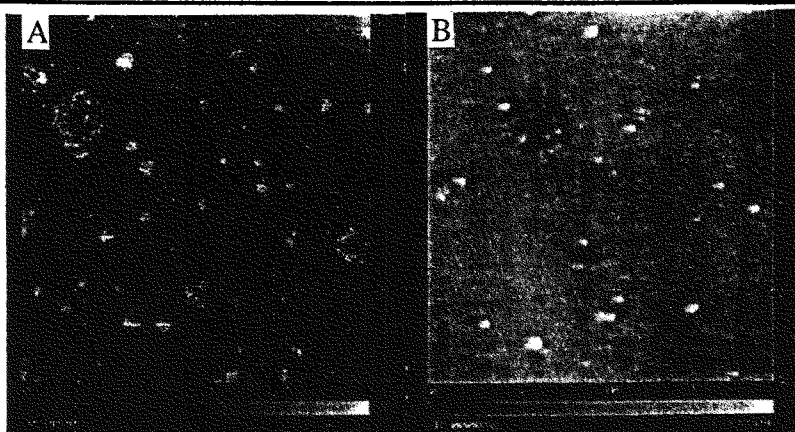


Figure 3. AFM images of precursor polyamic acid 5 (a) and polyimide 6 LB film ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ )

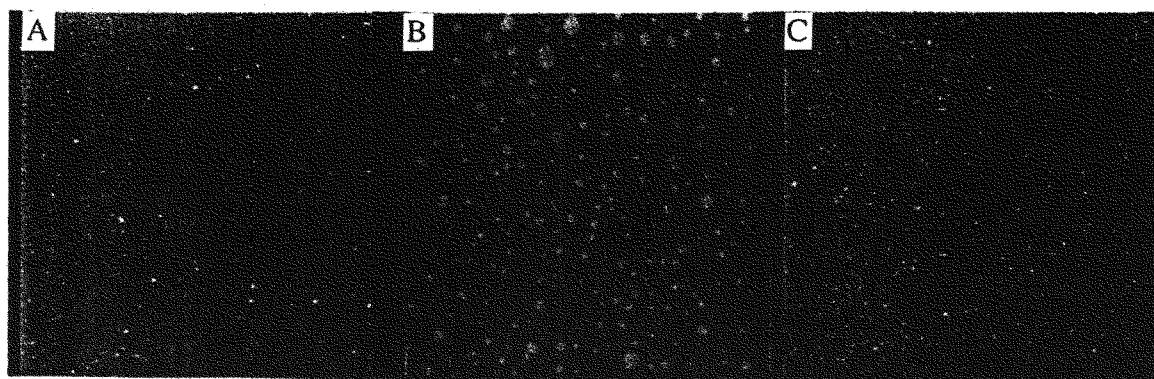


Figure 4. AFM (a) and FFM (b) images of precursor polyamic acid 2, and AFM image (c) of polyimide 3 LB film on silicon substrate ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ )

AFM 像の凹状の深さから予想されるポリイミドはクリープ構造であり、これは  $\pi$ -A の結果より予想したことが一致している。

以上の結果から膜状における  $C_{60}$  を含むポリイミドの予想される構造を図 5 に示した。長鎖アルキルアミンの凝集の高さと  $C_{60}$  を含むポリイミドの高さが同じであるた

め凸状ドメインが観察されないが(a)、イミド化された後はアルキルアミンの凝集の位置が凹状ドメインとして観察されると思われる(b)。

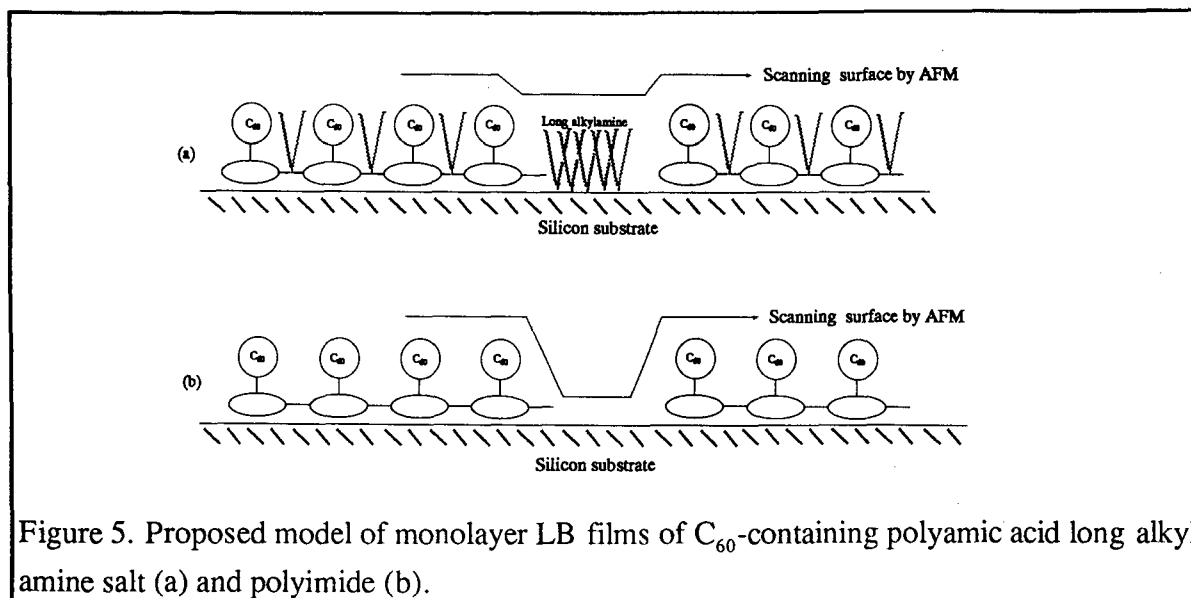


Figure 5. Proposed model of monolayer LB films of C<sub>60</sub>-containing polyamic acid long alkyl amine salt (a) and polyimide (b).

## References

- [1] C. Jehoulet, A. J. Bard and F. Wudl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 5456 (1991)
- [2] C. Chen, S. P. Kelty and C. M. Lieber, *Science*, **253**, 886 (1991)
- [3] Z. Iqbal, R. H. Baughman, B. L. RamaKrishna, S. Khare, N. S. Murthy, H. J. Bornemann and D. E. Morris, *Science*, **254**, 826 (1991)
- [4] R. Rella, P. Siciliano and L. Valli, *Thin Solid Films*, **243**, 367 (1994)
- [5] X. Zhang, R. Zhang, J. Shen and G. Zou, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 373 (1994)
- [6] X. Shi, W. B. Caldwell, K. Chen and C. A. Mirkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 11598 (1994)
- [7] Y. Seo, M. Jikei, M. Kakimoto and Y. Imai, *High performance Polymers*, **9**, 205 (1997)
- [8] M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino, *Chem. Lett.*, 395 (1986)
- [9] M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino, *Chem. Lett.*, 823 (1986)
- [10] M. Kakimoto and Y. Imai, *Macromol. Symp.*, **98**, 1123 (1995)
- [11] Y. Nishikata, A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama and M. Fujihira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1772 (1989)
- [12] Y. Nishikata, A. Morikawa, M. Kakimoto, Y. Imai, K. Nishiyama and M. Fujihira, *Polymer J.*, **22**, 593 (1990)
- [13] Y. Xu, J. Guo, C. Long, Y. Li, Y. Liu, Y. Yao and D. Zhu, *Thin Solid Films*, **242**, 45 (1994)
- [14] T. Yuba, M. Kakimoto, Y. Imai and M. Shigeno, *Chem. Lett.*, 1635 (1993)
- [15] S. Yokoyama, M. Kakimoto, Y. Imai, T. Yamada, K. Kajikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Thin Solid Films*, **273**, 254 (1996)