

ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩単分子膜の基板への累積機構

桐蔭横浜大工 ○浜屋次郎・若山信行

東工大工 寺境光俊・柿本雅明

1. 緒言

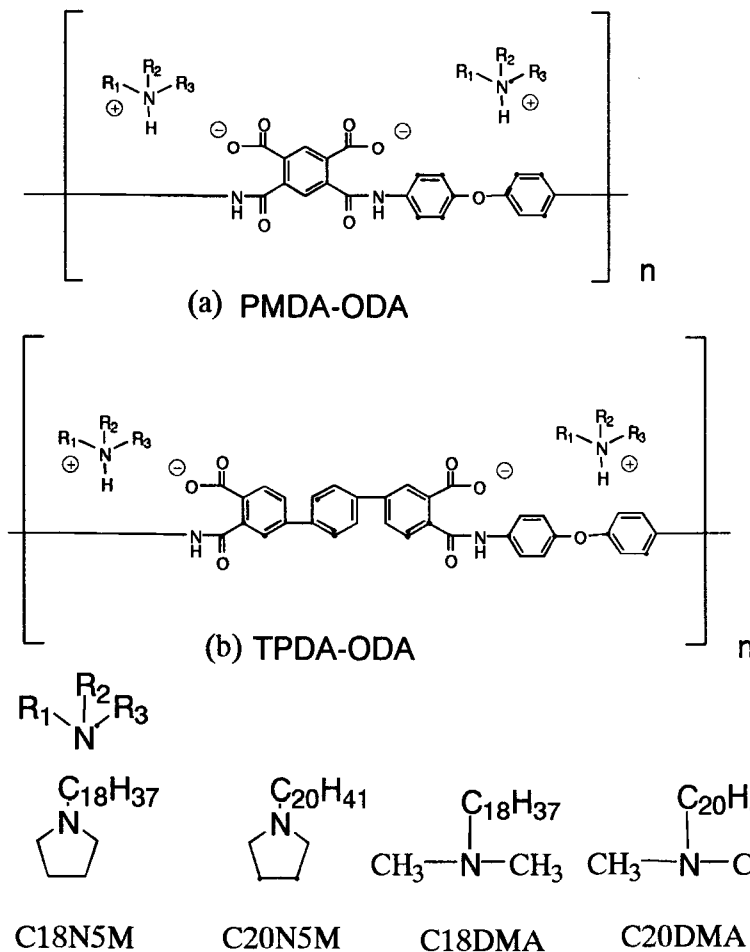
ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の Langmuir (L) 膜を水面上から基板に累積する場合、水面上の膜の形態が累積された基板の膜にも反映されると考える。今回はその累積機構についてシリコン基板の膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像から考察する。AFM の結果からポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の膜を累積させるとき、膜圧によってその累積機構に変化が生じることが分かった。

2. 実験

2種類のポリアミド酸のうち1つと4種類の長鎖アルキルアミンのうち1つをそれぞれ1 mM ベンゼン/ジメチルアセトアミド (1 : 1) の溶液でそれぞれ

1 : 2 で混合させることによって展開用ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の溶液を調製した¹⁾。

Langmuir-Blodgett (LB) 製膜装置 (日本レーザー電子 NL-LB240S-MWC) を用い、親水性のシリコン基板に展開用ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩溶液から作製したL膜を累積させた。この膜の観察には原子間力顕微鏡 (AFM) (セイコー電子工業 走査型プローブ顕微鏡 SPA300) を用いた。



3. 結果と考察

ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の π -A 曲線を Fig.1 に示す。これより、ジメチルアミン誘導体の長鎖アルキルアミンとピロリジンの誘導体の長鎖アルキルアミンの場合では明らかに π -A 曲線が違っていた。この原因は塩になっているほうがドメイン構造をとるよりもがさばっていて、ジメチルアミン誘導体の方がピロリジン誘導体の場合よりも塩のまま

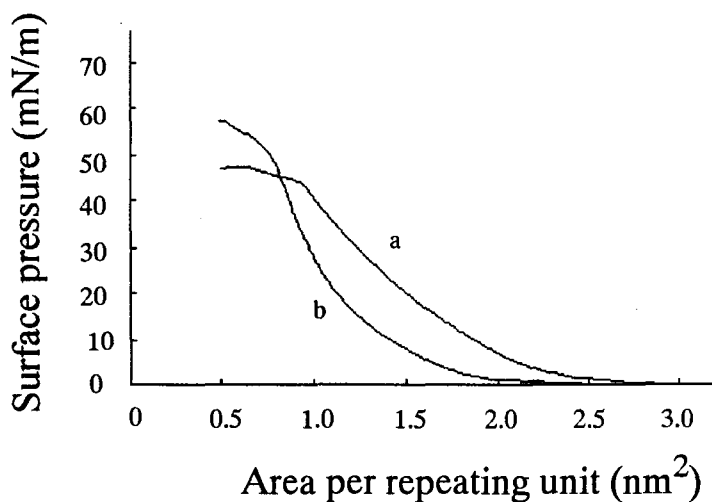


Fig.1 Comparison of isotherms. (a) TPDA-ODA+C18DMA. (b) TPDA-ODA+C18N5M.

でいられやすいからだと思います。C18N5M を長鎖アルキルアミンとして用いた場合、累積させる膜圧によって AFM 像が異なった。23 mN/m (Fig.2a)と 14 mN/m で累積させた場合、C18N5M のドメインは凸状であった。しかし、17.5 mN/m で累積させた場合、凹状であった(Fig.2b)。

凸状のドメインは C18N5M の凝集したもので、凹状のドメインは凝集した C18N5M が抜けたものである。ドメインの外側の海の部分はポリアミド酸又は

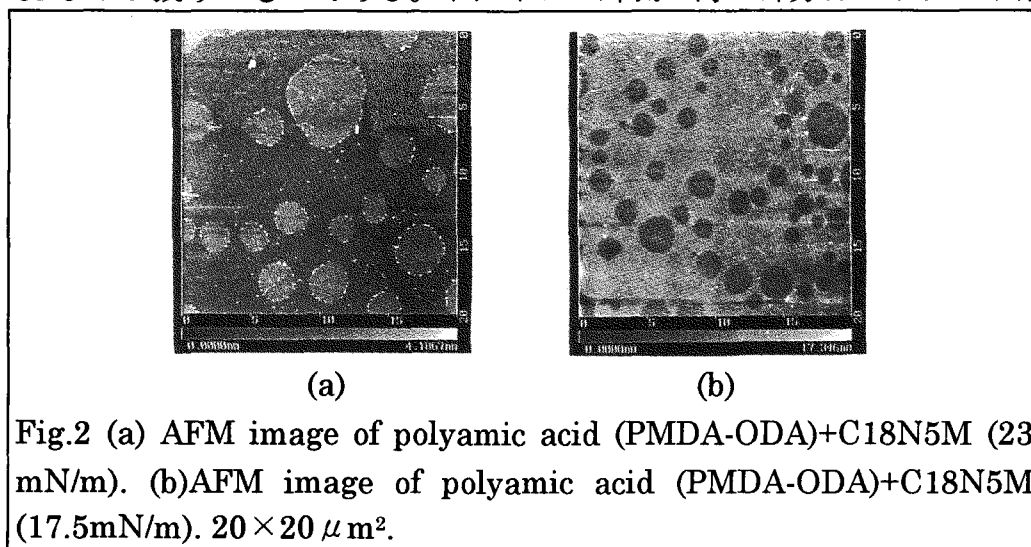


Fig.2 (a) AFM image of polyamic acid (PMDA-ODA)+C18N5M (23 mN/m). (b) AFM image of polyamic acid (PMDA-ODA)+C18N5M (17.5mN/m). $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩である。

C18N5M の場合の累積タイプは面積-時間曲線から、23 mN/m で累積した場合、アップストロークでもダウンストロークでも膜が累積される Y タイプであ

った (Fig.3)。17.5 mN/m で累積した場合、アップストロークでだけ膜が累積される Z タイプになることが分かった (Fig.4)。

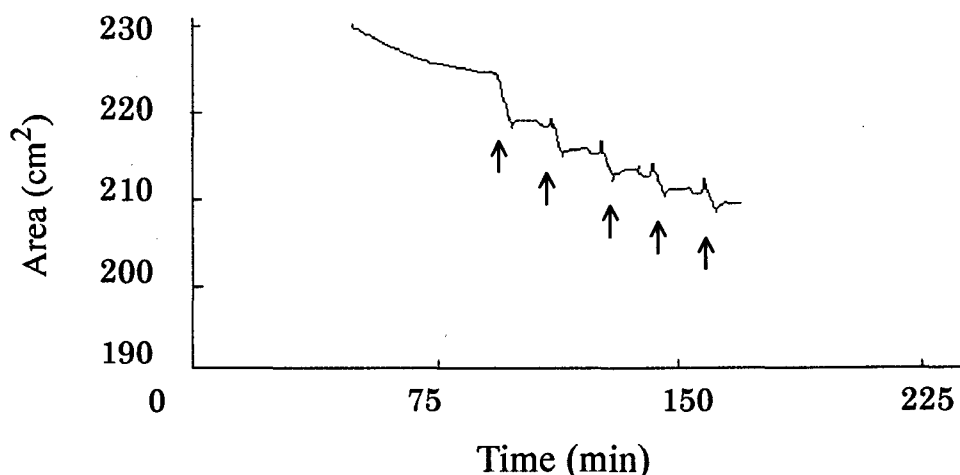


Fig.3 Transferring of monolayer to quartz glass substrate.
Monolayer is PMDA-ODA+C18N5M (17.5 mN/m).

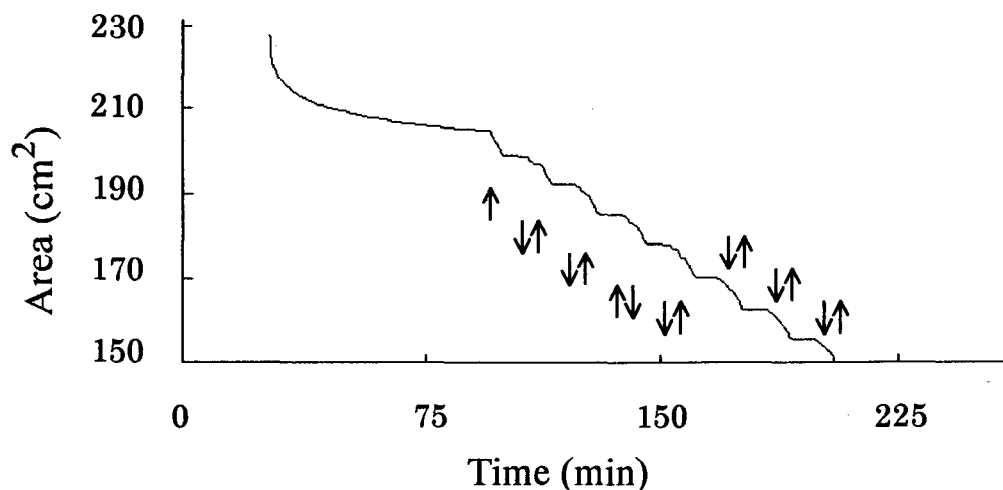
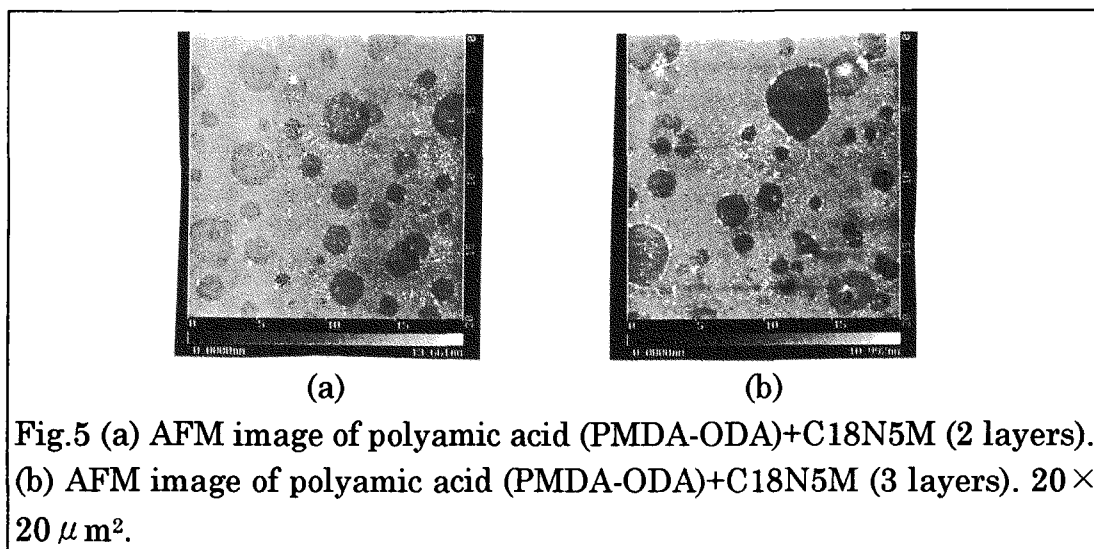


Fig.4 Transferring of monolayer to quartz glass substrate.
Monolayer is PMDA-ODA+C18N5M (23 mN/m).

その理由は 23 mN/m では C18N5M が累積されるため、アップストロークの後、基板は親水性から疎水性になる。続くダウンストロークでは基板は疎水性から親水性になる。次のアップストロークは同様である。17.5 mN/m の場合では、ほとんどの C18N5M が累積されないため、アップストロークの後、膜が累積されても親水性のままである。続くダウンストロークでは基板が疎水性でないため膜が累積されない。17.5 mN/m の条件で 3 回上げ下げした結果、2 層の

膜が累積されている様子が AFM 像の凹のドメインの重なりで分かる (Fig.5a)。そして、5 回上げ下げした結果、3 層の膜が累積されている様子がこれも AFM 像の凹のドメインの重なりから分かる (Fig.5b)。

これらから、異なる膜圧で膜の累積機構が異なることが分かった。さらにその理由が C18N5M が累積されるかされないかによることが分かる。



4. 結論

ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩は L 膜の状態ではすべて塩ではなく、長鎖アルキルアミンが凝集したドメイン構造を持っている場合が多い。C18N5M の長鎖アルキルアミンでは膜圧によって累積機構が違い、23 mN/m では Y タイプであり、17.5 mN/m では Z タイプであった。アルキル鎖のほとんどない LB 膜を作ることがこのような特殊な環境で作製可能であることが分かった。

Reference

- 1) T. Yuba, M. Kakimoto, Y. Imai, and M. Shigeno, Chem. Lett., 1635 (1993)

Transfer Mechanism of Monolayer of Polyamic Acid Long-Chain Alkyl Amine Salts onto Substrate

Jiro Hamaya and Nobuyuki Wakayama (Faculty of Engineering, Toin University of Yokohama)

Mitsutoshi Jikei and Masa-aki Kakimoto (Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152, Japan) Tel:03-5734-2429 Fax:03-5734-2875 e-mail:osamu@tokyo.xaxon-net.or.jp