

## ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩単分子膜の形態の AFM による特徴付け

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

### [要旨]

水面上の Langmuir (L) 膜をシリコン基板に移し、この単分子膜の表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。L 膜はポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩でポリアミド酸と長鎖アルキルアミンのそれぞれの溶液を混合したものを水面上に展開してつくる。このようにして調製された単分子膜は、通常は水面上の L 膜の形態を反映する。しかし、長鎖アルキルアミンに *N*-*n*-octadecylpyrrolidine を使用し、単分子膜を調製するときの L 膜の膜圧を 17.5 mN/m、温度が 22°C のときに、水面上の L 膜はシリコン基板上にそのまま移されず、AFM で観察すると凹のドメイン状の穴が観察された。そして累積膜にしたときは非常に表面が平らであり、欠陥の少ない膜であることがわかった。またペンダント基のあるポリアミド酸を用いた場合はペンダント基の影響で異なった表面形態が AFM で観察された。

### [緒言]

試料表面を観察する場合、特徴のある像が得られることが重要である。脂質やステアリン酸などの脂肪酸ではカウンターイオンを選び、温度、膜圧をコントロールすることによって L 膜や L 膜を基板に移した単分子膜に様々なドメインが形成される。[1, 2] このようなドメインはよく研究されている。また欠陥のない累積膜をつくる試みも、脂肪酸の系ではよく行われている。[3] ポリアミド酸と長鎖アルキルアミンの塩の系でもドメインが形成される。しかし脂肪酸の系とは違い、ドメインはポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩ではなく凝集した長鎖アルキルアミンである。

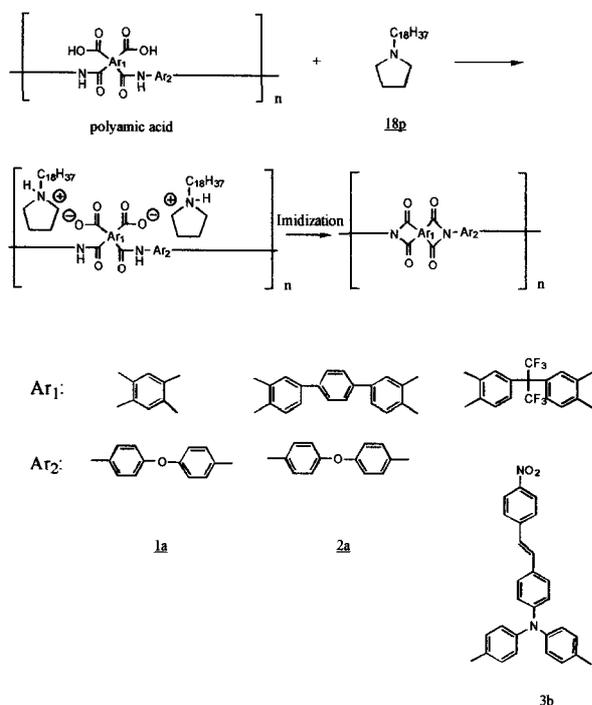
ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の Langmuir-Blodgett (LB) 膜を熱イミド化または化学イミド化するとポリイミド LB 膜になる。[4] ポリイミド単分子膜の AFM による表面観察も可能であり、イミド化前のポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の単分子膜との比較が可能である。ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩の L 膜はドメインを形成する性質を持つため AFM や FFM による特徴付けが可能である。また単分子膜から累積膜の表面形態の観察が可能であり、詳細な研究ができる。またポリアミド酸と長鎖アルキルアミンの種類の変更も容易である。そして、このような塩の単分子膜は凝集した長鎖アルキルアミンのドメインのような欠陥も少なくすることが可能であり、累積膜は実用上問題がないくらい欠陥が少ない。またポリイミドにした場合、熱的にも非常に安定である。

今回はドメイン・フリーな膜を長鎖アルキルアミンの選択により達成するのではなく、水面上の L 膜ではドメインが存在するが温度、膜圧により、ドメイン・フリーな膜が基板上で調製できることについて報告する。

### [実験]

pyromellitic dianhydride (PMDA) と 4,4'-oxydianiline (ODA) を減圧下で昇華して精製した。ベンゼンとジメチルアセトアミド (DMAc) は蒸留して精製した。ベンゼンは蒸留の前に  $H_2SO_4$  でチオフェンの誘導体を取り除いた。ペンダント基のあるポリアミド酸は合成したものを使用した。[5] eq. 1 示すように、ポリアミド酸を 1a、2a、3b、長鎖アルキルアミンを 18p、ポリアミド酸長鎖アルキルアミン塩を 1a-18p、2a-18p、3b-18p のように表す。

単分子膜と累積膜は LB 製膜装置 (日本レーザー電子、NL-LB240S-MWC) を用いて調



(1) 製した。基板として用いたシリコン基板はまず H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で表面を酸化し、次にフッ化水素で処理して表面の酸化膜を取り去り、再び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で基板表面に均一な酸化膜を形成したものである。[6] 1 mM のポリアミド酸溶液 (50 vol% ベンゼン、50 vol% DMAc) と 1 mM の長鎖アルキルアミン溶液 (50 vol% ベンゼン、50 vol% DMAc) を 1:2 で混ぜて展開溶液とした。試料である展開溶液を水面上に展開し、30 分経過後、水面上の Langmuir (L) 膜を 8 mm/min で圧縮し、圧縮を初めてから 60 分後の安定した L 膜を基板に垂直浸漬法で移した。イミド化はベンゼン、ピリジン、無水酢酸 (10:3:3) に 20 分浸すことによって化学イミド化し、ポリイミド膜を調製した。このようにして調製した単分子膜や累積

膜を AFM で観察し、その膜のマイクロ構造を観察した。AFM の走査スピードは走査方向に 40 μm/s、走査方向と垂直に 160 nm/s である。すべての像の走査面積は 20 μm × 20 μm である。

#### [結果と考察]

1a-18p、2a-18p、3b-18p の π-A 曲線を Fig. 1 に示す。3b-18p では 20 mN/m 付近に相転移が見られる。22°C、17.5 mN/m で調製した 1a-18p の単分子膜の AFM 像には、Fig. 2(a) のような凹のドメイン状の穴が観察された。22°C、14 mN/m または 23 mN/m で調製した 1a-18p の単分子膜の AFM 像には Fig. 2(b) のような、凸のドメインが観察された。

凸のドメインは長鎖アルキルアミンの凝集したもので、ポリアミド酸と塩になっていたものが長鎖アルキルアミンのアルキル鎖同士の凝集のためできたものである。このような凸のドメインは、長鎖アルキルアミンを変えることによって数や大きさが変わり、また欠陥といえる、このような凸のドメインを作らせないようにすることも可能である。

凹のドメイン状の穴が観察されたのは、水面上では凝集した長鎖アルキルアミンのドメインが存在したが基板には移動せずに膜表面上にバラバラに拡散し、結果的にこのように凸のドメインが抜けたことにより凹の穴になったためである。

このように 22°C で調製した膜は AFM で観察すると凹の穴であるが、20°C で調製した膜は 17.5 mN/m でも凸のドメインである。

まとめてみると、水面上の凝集した長鎖アルキルアミンが基板にそのまま移動するか、しないかは、膜を調製する膜圧と調製する温度に依存していることがわかる。22°C と 20°C の場合の π-A 曲線はそれぞれ少し異なり、AFM 像での 22°C の凹の穴と 20°C の凸のドメインの大きさが 20°C の方が大きいことから、水面上での Langmuir (L) 膜の状態が両者では違うことが考えられる。

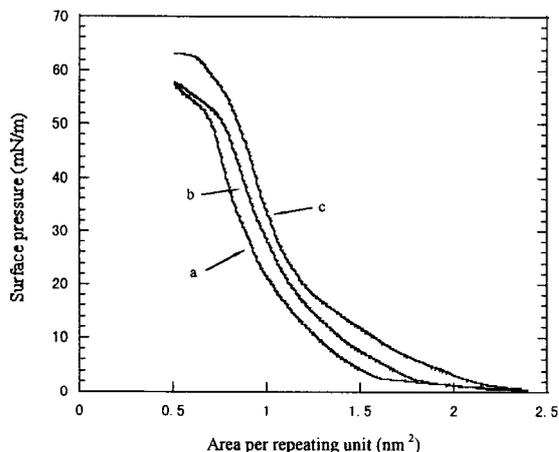


Fig. 1.  $\pi$ -A isotherms of polyamic acid long alkylamine salts, (a) **1a-18p**, (b) **2a-18p**, and (c) **3b-18p**.

低く、摩擦顕微鏡 (FFM) によりわかる AFM チップとの摩擦力も 0.5 nm のドメインははるかに小さかった。またイミド化をすると 1.0 nm の凸のドメインは AFM で観察すると凹のドメイン状の穴となる。しかし、この 0.5 nm の凸のドメインは形が変形したが 0.5 nm の凸のドメインのままであった。

試料を **2a-18p** に変えた場合、**1a-18p** と同様に 22°C、17.5 mN/m で調製した単分子膜は AFM で凹のドメイン状の穴が観察され、14 mN/m と 23 mN/m では **1a-18p** のときと同様に凸のドメインが観察された。

そこで試料をペンダント基のある **3b-18p** に変えたところ、20°C、17.5 mN/m では **1a-18p** と同様の凹のドメインが観察された。しかし 22°C、17.5 mN/m で調製した単分子膜では AFM で凸のドメインが観察されたが、長鎖アルキルアミンの凝集したものではなく、ペンダント基が密になったまわりの膜と同様の密なものであり、ペンダント基の高さ相当の 0.5 nm の高さのドメインであった。通常の凸のドメインの高さである 1.0 nm よりも

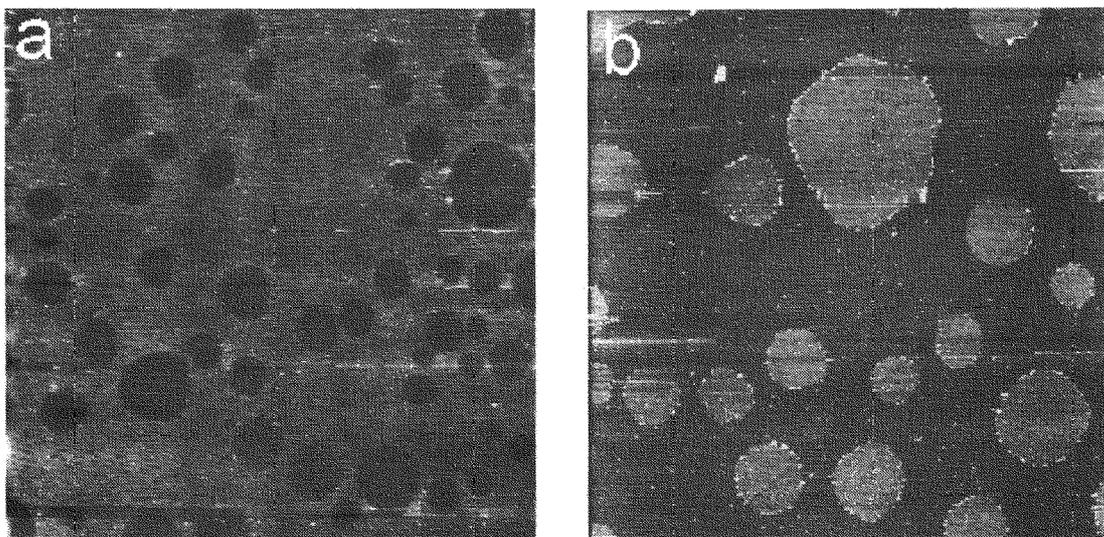


Fig. 2. AFM images (20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) of the monolayers of **1a-18p** on the  $\text{SiO}_2$  surface. These are transferred at (a) 17.5 mN/m, (b) 23 mN/m at 22 °C.

以上の結果から、ペンダント基のある **3b-18p** の試料では凹のドメイン状の穴は観察されなかった。凹のドメイン状の穴をつくる過程でペンダント基の存在が単分子膜の形態に影響したためと考えられる。

次に累積膜について議論する。試料は **1a-18p**、22°C、17.5 mN/m で、まず 2 層を累積させた。累積タイプはダウンストロークでは水面上の L 膜が基板に移動せず、アップストロークのみ L 膜が基板に移動する Z タイプであった。AFM でこの Z タイプ 2 層を観察したところ、3 タイプあった。そのうちの 1 つの AFM 像が Fig. 3(a) であり、凹のドメイン状の穴のある単分子膜が 2 つ重なったものである。他の 2 つの AFM 像は 1 層目が共通して凹のドメ

イン状の穴のある膜であるが、2層目が、1つはドメイン部分が抜けた後に均一になった膜で、もう1つはドメイン部分が外れた後にドメイン部分がまわりの膜の侵入で密になったFFMで摩擦力の差で感知できる濃度差のある膜であった。

Zタイプ3層はZタイプ2層に凹のドメイン状の穴のある膜が重なったのものである。しかしZタイプ3層のFFMの像とAFM像には共通点がなく、膜の表面とAFMチップとの摩擦力は均一化してきている。9層のZタイプの累積膜の表面形態はFig. 3(b)でわかるように非常に平らであり凸のドメインは観察されず、中央に深さ1 nm程度のくぼみが1つある。凹のドメイン状の穴のある単分子膜に凹のドメイン状の穴のある単分子膜は自らの穴をふさいで均一になりながら累積する。

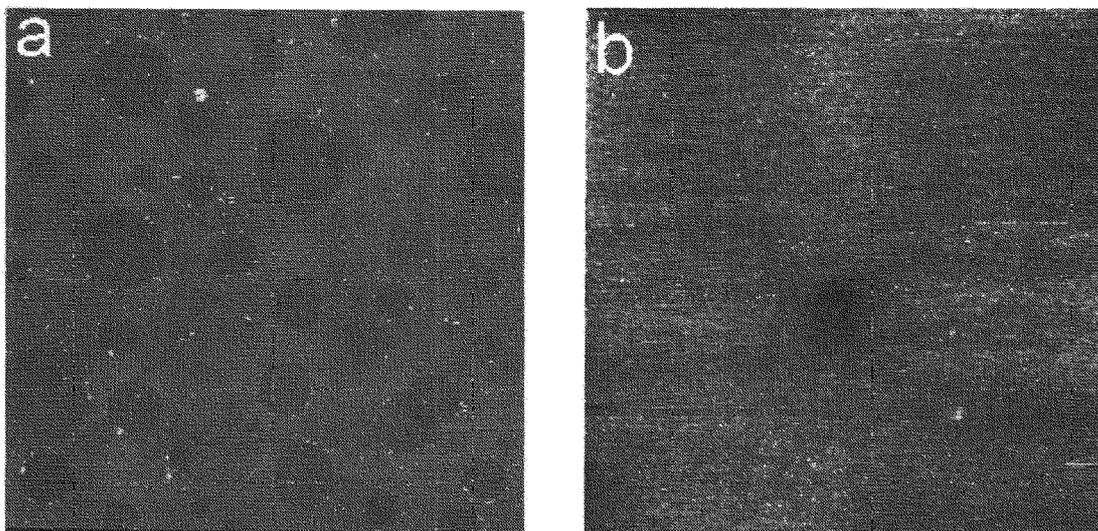


Fig. 3. AFM images (20  $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ) of (a) Z-type 2-layer, (b) Z-type 9-layer of 1a-18p on the  $\text{SiO}_2$  surface. These are transferred at 17.5 mN/m at 22  $^\circ\text{C}$ .

このような膜の表面をAFMで観察することでわかった温度や膜圧の違いによる表面形態の違いは、ペンダント基を有する3b-18pのような膜において、膜圧を交互に変えて累積させることによって機能性のある累積膜を作ることが可能であると考えられる。また1a-18pの9層のZタイプの膜の表面は非常に平らであったことから、平らな基板表面であれば平らな表面を維持しながら累積膜を作製することも可能であることがわかる。また他のポリアミド酸を用いた場合も18pの長鎖アルキルアミンを用いれば同様の効果が期待できる。

[参考文献]

- 1) H. Möhwald, *Thin Solid Films*, 159 (1988) 1.
- 2) L. F. Chi, M. Anders, H. Fuchs, R. R. Johnston, and H. Ringsdorf, *Science*, 259 (1993) 213.
- 3) T. Kuri, F. Hirose, Y. Oishi, K. Suehiro, and T. Kajiyama, *Langmuir*, 13 (1997) 6497.
- 4) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, and T. Hino, *Chem. Lett.*, (1986) 823.
- 5) C. Jung, M. Jikei, and M. Kakimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 11 (1998) 211.
- 6) R. C. Henderson, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 772.