「繊維を取り巻く超技術の現状と将来」特集

LB 法による有機超薄膜の作製

宮田 清 蔵・春日 武 志・糸 原 偉 男

1. はしがき

水面上の単分子膜を一層づつ固体基板に移し取る手法は、1935年 Langmuir とその共同研究者 Blodgett によって見いだされ、現在では発見者に因んで Langmuir-Blodgett (LB) 法と呼ばれている。この手法によって移し取られた累積膜を LB 膜と言う。LB 法は、水面上に規則正しく配列した両親媒性分子を一層づつ積み重ねるため、分子オーダーで膜厚と分子配列を同時に制御できる大きな利点を持っている。従って、この手法は、秩序構造を保持した有機超薄膜を得る最も有力な手段である。

現在、LB 膜は電界発光、整流性、光異性化、光重合、導電性、非線形光学効果、焦電性などの機能を中心に研究が行われ、エレクトロニクスやオプトエレクトロニクスさらにバイオエレクトロニクスなどへの応用が期待されている。以上のような機能は、LB 膜の構造や膜質に大きく依存することが容易に推測される。

最近、蛍光顕微鏡やシンクロトン X 線回折によって、水面上の単分子膜の形態や構造を直接観測する手法が見いだされ、今まで気体膜と言われていた状態で既に二次元の微結晶が存在するという報告がなされている。圧縮に伴い、これらの二次元微結晶がより集まり最終的に凝集膜を形成する。すなわち、凝集膜は形や大きさの異なるドメインの集まりであると考えられるようになった。従って単分子膜中には、欠陥や空孔が存在しないという保障はない。LB 膜はあくまで水面上の単分子膜を固体基板上に移し取ったものであるため、このような欠陥や空孔の存在は、光、電子素子などへの応用上大きな障

害となる。そこで、単なる LB 法だけではなく単分子膜や LB 膜に何等かの積極的な操作を施すことによって構造を制御したり、ドメイン境界をなくし均一な膜にする手法が要求される。これは、分子一つを自由自在にマニピュレートする可能性を秘め、分子素子構築への大きな貢献が期待される。

ここでは、LB 膜作製技術を紹介すると共に、従来の概念を大幅に拡張した新しい LB 法について著者らの研究を含めて解説する。

2. LB 膜作製技術

2.1 垂直浸漬法

現在、主として行われている LB 膜作製法は Langmuir らの研究グループによって発明された垂直浸漬法である¹⁾。すなわち、親水基と疎水基を有する両親媒性

図1 累積過程におけるステアリン酸カドミウム単分子膜上の硫黄粉末の挙動

PREPARATION OF ORGANIC ULTRATHIN FILMS BY LB METHOD

筆者紹介 Department of Material Systems Engineering, Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology. 東京農工大学 工学部材料システム工学科 SEIZO MIYATA, 教授 工学博士 TAKESHI KASUGA, HIDEO KUMEHARA, 修士課程在学中

筆者らは、高分子の高次構造と光・電子機能に関する研究に従事している。宮田氏は高分子学会賞を受賞、高分子材料の化学(丸善)、強誘電ポリマー(共立出版)を始め多数の著書がある。春日氏、糸原氏の専門は高分子物性。本稿では著者らの最近の実験結果をまじえ、新しい装置によってLB膜の構造がさまざまに制御できることを紹介して載いた。

の物質を有機溶媒に溶かし、これを十分きれいな水面上に展開すると二次元的に広がった単分子膜が形成される。これに、ある表面圧を加え安定な固体膜を形成させ、そこに基板を垂直に上下させることによって基板に累積膜を作製する方法である。

図1に、この方法を用いた場合のステアリン酸カドミウム単分子膜の累積時の挙動を示す。この写真は、単分子膜上に硫黄粉末を等間隔に形成させ表面圧を25mN/mまで圧縮しガラス基板上に硫黄粉末ごと累積した様子である。単分子膜はガラス基板にまわり込みながら累積される。連続的に累積を行うためには、単分子膜は適度な流動性が必要である。また、ガラス基板のバリヤ側とその反対側では硫黄粉末の挙動は異なっている。従って、ガラス基板の表と裏では、分子の配列が大きく異なることが予想される。ガラス基板上の硫黄粉末の模様は放射線状になり、基板の上下動によって、その向きが、速度によって傾きが大きく変化する。

以上、垂直浸漬法の欠点は、次のようにまとめられる。

- 1) 累積に際し、単分子膜の不均一な流動により水面上の膜配列とは異なる累積膜が形成される可能性がある。
- 2) 成膜物質は適度な流動性が必要のため硬い膜や高粘性膜の累積が困難である。
- 3) 圧縮に際し、単分子膜と水槽との間に摩擦が生じ、不均一に圧縮される。

2.2 水平付着法

この方法は、次のようなものである。一定表面圧に圧縮された単分子膜の上から水平に支えられた疎水性の基板を接近させ静かに膜面に接触させると、膜がそのまま基板に付着する。次に基板に隣接して仕切り板を置き、基板の周囲の水面上に残っている単分子膜を除いた後、基板を引き上げて単分子膜を移し取る²⁾。

この方法では見かけ上膜の流動がなく累積比（基板の面積に対する移し取られた水面上の膜の面積の比）は常に1であるから、圧縮された単分子膜の膜配列を乱さず基板に移し取ることができると思われる。しかし、ステアリン酸金属塩などの場合は、基板と疎水基間の相互作用より親水基と水との相互作用が大きいため、累積時には一部の分子が反転したY型膜となる。このことは、2層膜ができることになり、累積比が1とすると分子がある所とない所がまだらになった膜が作製される。従って、この方法は親水性が弱い単分子膜にしか応用できない。また、複雑な累積過程のため累積には時間がかかる。

2.3 ムーヴィングウォール法

上記の垂直浸漬法や水平付着法の欠点を克服するため、著者らは、図2に示すようなムーヴィングウォール式LBトラフを考案した³⁾。従来のLBトラフと異なる点は、次の2点である。

- 1) トラフと基板の幅が同一である。
 - 2) バリヤの両端にムーヴィングウォールをつけ、圧縮時、累積時に単分子膜とともに水面上を移動する。
- 1) によって、図1に見られるような累積時における単分子膜の不均一な流動を防ぐことができる。2) の効果によって、バリヤの移動と同じ速度でムーヴィングウォールが動くので壁と単分子膜との間には摩擦が生じない。これらの効果によって、水面上の膜配列を乱すことなく基板上に単分子膜を移し取ることができる。また、流動性に乏しい硬い膜や高粘性膜の累積が可能である。

図2 ムーヴィングウォール式LB膜作製装置

例えば、従来法では長鎖脂肪酸は水相に二価金属イオンを含ませることによって、適度な流動性を示し累積が容易であったのに対し、三価金属イオンの場合剛性に富み硬い膜を形成するため累積が困難であった。しかし、このような装置を用いると、ステアリン酸三価金属（La, Al）塩単分子膜を再現性よく累積することができる。

著者らは、メタクリル酸が親水性をアクリル酸メチルが疎水性を示すことからこれらの共重合体（P(MAA-MA)）に注目し、長鎖アルキル鎖を含まない新規な高分子LB膜の検討を行った。メタクリル酸間を水面上でラントナンイオンにより二次元イオン架橋を施すことによって完全なZ膜として連続累積することができた。この12層LB膜のX線回折パターンを図3に示す。2θが10.4°と20.9°に回折ピークを与え、それぞれ1次、2次の反射に一致した。ブラッグの条件式からその一層当りの膜厚が8.43Åとなり、長鎖アルキル鎖を含まないものの高度な層状構造を保持していることが明らかになった。水面上での分子間相互作用の導入、すなわち金属イ

図3 La-P (MAA-MA) 12層膜のX線回折パターン

オンによるイオン架橋を施すことは、分子の凝集力を向上させLB膜に耐熱性や強度を付与できる手法として有望である。このように、ムービングウォール法は今まで累積が難しかった成膜物質を比較的容易に累積できる。このことは、LB膜作製可能な物質の範囲を拡張したことになる、今後多くの応用が期待されている。

3. 水面上の単分子膜の実態

最近、脂質単分子膜の相転移挙動を検討するため、これに蛍光プローブを数mol%混入して短波長光を照射し、蛍光顕微鏡観察を行った報告がなされている^{4,5)}。蛍光プローブは、脂質単分子膜が気、液相状態にある時相溶するが、表面圧が高くなった固相状態では非相溶となり結晶の外に排斥される。この時、蛍光プローブは明るく、結晶相は暗く観察される。表面圧を上げることによって、 π -A曲線に対応した相転移に基づく形態変化が観察された。最終的に形成された固相状態では、数十 μ m程度の円形微結晶が均一に反斥し合いながら分布している興味深い形態が観察された。

一方、重合官能基を持ったジアセチレン酸は、固相状態においてだけ紫外線によって光重合する(トポケミカル反応)⁶⁾。モノマー状態では蛍光を発しないが、重合の進行にともなって非局在化した π 電子の光学的性質によって蛍光を発するようになる⁷⁾。そのため、同様に蛍光顕微鏡を用いて単分子膜の重合にともなう形態変化を

観察することができる。宮野らは、表面圧が0 mN/mの状態では紫外線照射すると発光するドメインが観察されることから、展開直後でも既に二次元的な微結晶が形成されていることを示した⁸⁾。また、ゆっくりと圧縮して30 mN/m付近でバリヤを止め紫外線照射すると、重合のごく初期では膜はち密であるが、重合が進むにつれてクラックが入り様々な大きさ、形をしたドメインが観察された。この時、ドメイン内では、分子鎖の方向はほぼそろっていた。

また、典型的な成膜物質であるステアリン酸やその金属塩においても、表面圧0 mN/mで既に二次元微結晶が存在し、圧縮にともないこれらがより集まり凝集膜を形成することが透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察されている^{9,10)}。

4. 単分子膜のマニピュレーション

以上のように、単分子膜とはいっても何等かの規則的な分子配列をとったドメインの凝集体であることが明らかになってきた。ドメインの存在は、オプトエレクトロニクスなどへの応用上大きな問題点であり、解決されなければならない。

一方、LB膜の高次構造は、強制的X, Z累積や交互累積などの累積方法を変えることによって制御され、基板の法線方向に分子の配列秩序を保つ。しかし、基板の面内方向においても高度な分子の配向を保持した分子集

合体が形成されれば、機能の向上が期待され、三次元的分子素子の構築が可能になる。以下では、単分子膜に種々のマニピュレーションを施すことによって、モノドメイン化や面内配向を行う手法を紹介する。

4.1 ゾーンヒート処理

著者らは、水面上単分子膜を連続的に融解結晶化し、均一なモノドメイン構造を発現させる方法を考案した¹¹⁾。装置の模式図を図4に示す。線状のヒーターを用い、これを水平に移動させることにより水面上単分子膜を連続的に融解、再結晶し、最終的に均一なモノドメインを形成させるものである。著者らは、この操作をゾーンヒート処理と呼んでいる。モノドメイン化された膜は、ムービングウォールによりそのままの状態で累積される。

図4 ゾーンヒート装置の模式図 線状ヒーターによってドメインの凝集体をモノドメイン化させる

カドミウムイオン含有の水相上にステアリン酸を展開し、表面圧30mN/mまで圧縮した後、単分子膜への印加温度72°Cでゾーンヒート処理を行った。この時、常に表面圧が30mN/mを保つようにバリヤを制御すると、膜面積の減少が観測された。この処理膜をガラス基板に移し取り(1回の引き上げ)、X線回折測定を行った。図5の実線に示すように、7次の反射まで明瞭な回折パターンが得られた。これは、ゾーンヒート処理によって水面上で多層膜が形成されたためと考えられる。通常の方法で累積した5層Y型膜の回折パターン(図中破線)と比較すると、ピークの強度がほぼ一致している。しかも、ゾーンヒート処理膜の方が半値幅が狭い。また、この膜のX線回折像は、リングとはならず、通常の方法で得られた膜と同様なシャープなスポットを与えた。従って、ゾーンヒート処理して得られた膜は、バルク状態の無配向膜ではなく、高度な配列秩序を持つ層状構造を保持していることが明らかになった。また、表面圧、処

理温度を調整することにより、層数を3~7層まで変化させることができた。以上のことは、LB法の欠点とされていた多層膜作製時の累積時間を短縮できる可能性を示している。このようにゾーンヒート処理によって、単分子膜が多層膜化する原因は、加熱により単分子膜の熱力学的平衡状態が移行し、より安定な構造に転換したものと考えられる。この手法は、単分子膜の単結晶化技術として有用であると思われる。

図5 ステアリン酸カドミウムのゾーンヒート処理膜(実線)と5層累積(破線)のX線回折パターン

その他、モノドメイン化を指向する研究がいくつか行われている。例えば、溶媒の蒸発速度を変化させて最初に水面上で凝集構造を変えて大きなモノドメインを作成する試み^{9,12)}や、水相の温度を変化させて単分子膜の結晶を成長させる試み¹³⁾などである。後者の場合を図6に示す。すなわち、展開時の水温が単分子膜の融点以下では、図6(a)に示すように、展開直後、二次元微結晶が成長し、これが圧縮によって凝集する。一方、展開時の水温が単分子膜の融点以上においては(b)のように π -A曲線にプラトーが現れ、アモルファスが圧縮して凝集する。このモデルより、アモルファスのため流動性のある単分子膜を圧縮・凝集した後、水温をその単分子膜の融点以下に下げ結晶化した方がより大面積で欠陥の少ないモノドメインを形成できると考えられる。TEM観察の結果、アモルファス状態から結晶化を行った試料では、低温で調節された試料に比べ明らかに均一な単分子膜が観察された。しかし、水温をあまり高くすると膜が崩壊し易くなるなどの問題も生じる。

4.2 単分子膜の面内配向制御

図1中の硫黄粉末の模様から推測されるように、従来の装置では単分子膜は基板に流動しながら累積されるため、その過程において分子は累積方向にずりの力を受け

図6 圧縮にともなう水面上単分子膜の凝集モデル
(a) 水相温度が成膜物質の融点以下である場合
(b) 水相温度が成膜物質の融点以上である場合

る。杉らは、累積過程における分子配向効果を検討し、その配向度は、累積速度や基板幅、及び基板上の位置に大きく依存することを示した¹⁴⁾。

著者らは、ムービングウォールを用いて膜面内の分子配向を制御できる新しいLBトラフを考案した¹⁵⁾。図7に示すように、ムービングウォールにくびれをもたせ、単分子膜を二次元的に延伸するものである。この手法は、ちょうど高分子の押しだし延伸と同じ原理である。(a) 領域にある膜は、(b) 領域で延伸され、(c) 領域でその配向状態を保持したままムービングウォールによって基板上に累積される。単分子膜の延伸倍率は、(a) 領域の幅 l と (c) 領域の幅 l_0 の比から、 l/l_0 によって定義される。展開時において (b)、(c) 領域に存在する膜は配向しないので、(a) 領域にある膜が (c) 領域に達したとに延伸配向膜として累積される。延伸倍率 (l/l_0) を5倍にした時、メロシアン色素とアラキジン酸の混合膜で最大1.9の面内異方性（偏光面を累積方向と平行、垂直にしたときの600nmにおける吸光度の比）が観測された。

その他、単分子膜に電界を印加してその凝集構造を変化させる新しい手法も報告されている¹⁶⁾。

5. おわりに

以上、新しいLB膜作製法と単分子膜へのいろいろなマニピュレーションについて述べてきた。今後は様々な手法の複合化が要求される。例えば、水面上の二次元延伸後にゾーンヒート処理を施し、ムービングウォール

図7 ムービングウォールを用いた水面上単分子膜の二次元延伸装置 延伸倍率は (a) 領域の幅 l と (c) 領域の幅 l_0 の比によって定義される

で累積する。これにより、三次元的に分子の配列を制御した均一なLB膜を作製できると考えられる。

著者らは、三次元的に分子配列した有機超薄膜の必要性を強調したい。従来のLB法では、基板の法線方向の分子配列はあたかもポンチ絵のごとく制御されたが、膜面内の制御は不十分であった。しかし、二次元延伸とムービングウォールの併用は、単分子膜の面内配列を可能にし、三次元的に分子の配列を制御した分子集合体の構築を可能にする。さらに、この分子集合体は、今までとは異なる新しい機能を発現すると期待される。現在、このような手法を用いて得られたLB膜の構造と機能の関連性について研究を進めている。

参考文献

- 1) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
- 2) K. Fukuda, H. Nakahara and T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 430 (1976)
- 3) 桑原偉男, 田坂 茂, 宮田清蔵, 日化, No. 12, 2330 (1987)
- 4) A. Miller and H. Möhwald, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4258 (1987)
- 5) H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **159**, 1 (1988)
- 6) G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **154**, 35 (1972)
- 7) K. Miyano and T. Maeda, *Phys. Rev.*, **B33**, 4386 (1986)
- 8) 宮野健次郎, 森 啓, 高分子討論会予稿集, **36**, No. 11, 3186 (1987)
- 9) 梶山千里, 梅村和郎ら, 高分子討論会予稿集, **36**, No. 11, 3191 (1987)
- 10) N. Uyeda, T. Takenaka et al, *Nature*, **327**, 319 (1987)
- 11) T. Kasuga, H. Kumehara, T. Watanabe and S. Miyata, to be published in the Fourth Int. Conf. on LB Films, Tsukuba
- 12) 宮野健次郎, 第8回LB膜技術研究部会資料, (1988)
- 13) 梅村和郎, 梶山千里ら, 高分子討論会予稿集, **37**, No. 10, 3214 (1988)
- 14) 杉 道夫, 黒田新一ら, 同上, **37**, No. 10, 3225 (1988)
- 15) S. Miyata, H. Kumehara, T. Kasuga and A. Sotomi, to be published in the Fourth Int. Conf. on LB Films, Tsukuba
- 16) W. M. Heckl, A. Miller and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **159**, 125 (1988)

(平成元年3月11日受理)

本の紹介

「最新紙加工便覧」紙加工便覧編集委員会編, (株)テックタイムス社発行
(1247頁, 20000円, 1988年)

昭和55年に(株)紙業タイムス社から「新・紙加工便覧」が出されてから早くも10年近い年月が流れようとしている。その間における新材料の開発と利用や、各種技術の高度化における目覚ましい発展は、紙加工の分野でももちろん例外ではなかった。(株)紙業タイムス社から技術情報部門を特化する狙いで設立されたテックタイムス社が、前記の書をより時代に対応したものとするように編集し直したのが本書である。多岐に亘るこの分野の最新の知見の執筆に、本会の功績賞の受賞者である門屋(元)東大教授を始めとして、大学、国公立の研究機関、民間の会社から135名という多数の人が参加している。全体は「総論」、「加工理論篇」、「加工設備篇」、「加工薬品篇」、「製品篇」、「試験・評価篇」、「環境保全篇」などの6篇で構成され、そのうち例えば加工薬品篇は、顔料塗工薬品、ポリマー系塗工・含浸薬品、接着剤、特殊加工薬品の章からなり、最後の章はまた感圧・感熱紙用発色・顕色剤、ジアゾ感光材料、磁性材料、導電剤、防錆剤、紙用難燃剤、難燃性内添バインダー、耐水化剤・撥水剤等々の節からなっている。これらからうかがわれるように加工紙は多くの多業種と係わりを持っている。このことは製品篇に記された用途の数からもみてとれる。現在、製紙工業は紙の付加価値を高めるために、紙の加工に大きい関心を払っている。従って、本書のように大部で総括的な便覧は、製紙業に携わる人々にはもちろん、関連業種の人々にも、座右において役立つものと思われる。(石津 敦)