トピックス (17)

有機超微粒子——直線分子

八瀬 清志・井上 貴仁・岡田 正和・船田 正*・平野 二郎*

広島大学生物生産学部 〒720 福山市緑町 2-17

* 日本油脂(株)筑波研究所 〒300-26 茨城県筑波郡豊里町東光台 5-10

(1987 年 7 月 15 日受理)

Organic Ultrafine Particles —Linear-chain Molecules—

Kiyoshi YASE, Takahito INOUE, Masakazu OKADA,
Tadashi FUNADA* and Jirou HIRANO*

Fac. Appl. Bio. Sci., Hiroshima Univ.

2-17 Midori-cho, Fukuyama, Hiroshima 720

* Tsukuba Res. Lab., Nippon Oil & Fats Co., Ltd.

Tokodai 5-10, Toyosato-machi, Tsukuba, Ibaraki 300-26

(Received July 15, 1987)

Fine particles were obtained by a Calcium stearate, a linear-chain molecule, evaporating in an Ar gas of high pressure. The fine particles are germanium-decorated and observed by a transmission electron microscope. The appearance and size of the organic ultrafine particles depend on the gas pressure and the growth distance.

1. はじめに

ミクロンオーダー以下の径を有する超微粒子は、新しい材料として多くの関心が寄せられている。それは結晶サイズが小さくなるにつれて、結晶の体積に対する表面積が飛躍的に増大するためである。すなわち、微粒化に伴って表面効果が大きくなり、物性的にバルク状態とは異なってくる^{1,2)}。実際に、金属およびその酸化物の超微粒子は触媒、コーティング、焼結材料などへの応用が実現されている。

有機分子が数十～百個凝集した微粒子状態を考えると、分子固有の特性および集合体としての機能に加えて、表面効果が生じる。有機超微粒子においても、その表面活性、高分散性、あるいは被膜性を利用した新材料の出現が期待されている³⁾。また、有機分子は化学反応性を有するとともに、電子や光などとの相互作用に注目すると、電気絶縁性、電気伝導性、および発色現象などの機能を有している。さらに、最近の電子・通信工学、触媒化学、遺伝子工学などの各分野において、有機分子の研究は、従来に増して多岐に渡ってきている。しか

し、有機超微粒子に話を限ると、微粒化およびその構造評価が困難であるために、現在まで数件しか報告されていない⁴⁻¹⁰⁾。

有機化合物は、その構成元素 (C, H, O, N, S など) の種類が少ないにもかかわらず、生体機能に見られるように、数限りない多様性と機能を有している。それは、官能基として知られる特殊な部位の反応性ばかりではなく、それらの分子内および分子相互間での配列様式が重要である。つまり、個々の分子の特性と、それらの集合状態の特性が相互に関係付けられていなければならない。

生体中の分子の凝集形態を見ると、それなりに分子の個性が增強され、情報伝達を速やかにおこなえるように分子が並んでいる。これらの機構を人工的に再現するためには、新しい機能性有機分子の合成もさることながら、分子を規則的に配向させることが必要である。

ここで、有機分子の構造的特徴を分子自体のものと、その集合体としてのものについて整理してみる¹¹⁾。

有機分子には、大きく分けて3つの分子形状がある。第1のものは、パラフィン、脂肪酸、ポリマー、DNA

のような直線（一次元）分子である。第2は、ポルフィリン（フタロシアニン）、コレステロール、グラファイトなどの平面（二次元）分子である。最後に、蛋白質、酵素などの塊状（三次元）分子がある。ここでの議論は、1番目の直線分子に限ることとする。

有機分子の凝集体の性質とは、その結晶の特性である。分子を規則的に配向・整列させることは、結局、単結晶化することである。その場合、直線分子の結晶構造は、分子が平行に並んで形成される分子層が基本単位となる。分子層が積み重なることによって、3次元的な結晶が得られる。直線分子における相互作用は、主に、分子層内で強く、層間のそれはヴァンデルワールス力によるために小さい。

この分子間力の異方性を利用して、分子を凝集・結晶化させる際、溶液反応あるいは素原料の再結晶化では、溶質同士、溶質と溶媒の相互作用、すなわち溶媒効果——特に、水溶液や有機溶媒における極性の問題——や溶質の濃度依存性などの問題が生じてくる。

これに反して、希薄溶液における反応、あるいは真空中での分子の凝集では、個々の分子が独立して存在していると考えることができる。したがって、分子の凝集機構としては、分子と結晶核、器壁、基板表面との相互作用だけを考慮すればよい。

考慮すべきパラメータが少ないという点で、真空蒸着法は有利である。まさに、分子1個1個を積木細工のように並べていくことができる。

しかしながら、有機物の微粒子化における研究は、現在まで、バルク結晶からの切り出し、あるいは粉碎という手法に頼ってきた³⁾。有機合成の一般的方法である溶液反応は、結晶の析出、およびその再結晶化という手順において、粒子サイズが数 μm から mm オーダーにまで成長してしまう。それを、根底的に発想を転換して、個々の分子から組み上げていく方法が、“蒸発法”である。蒸発法は、有機分子を、不活性ガス雰囲気中で昇華・蒸発することによって、独立した分子状態から結晶核を形成させ、微粒子化するものである。

一方、金属超微粒子の作製は“煙法”と呼ばれる方法によって行われている^{1,2)}。それはヘリウムやアルゴンなどの不活性ガス中で金属を加熱し、蒸発・昇華させるものである。また、雰囲気ガス中に酸素を微量導入することによって、酸化物の作製も行なわれている。気体状態となった金属は不活性ガスのつくる対流に沿って上昇し、その間に原子同士の凝集による超微粒子の生成、微粒子の成長および微粒子同士の接合を行なう。ここで微粒子化のパラメータとしては、加熱（または蒸発・昇華）温度、不活性ガスの種類と圧力および蒸発源から捕

集する位置までの距離である。

さらに、有機超微粒子の作製における問題は、製法そのものに加えて、その微粒子を評価する際の問題、すなわち、いかにして“見る”か、である。微小試料の形態観察には、電子顕微鏡を利用するほかには道はない。しかし、有機結晶は、電子線損傷に弱く、特別な場合を除いて、直接観察することはできない。損傷を避け、かつ、同定する工夫が必要である。

我々は、脂肪酸などの直線分子種の薄膜結晶の成長機構と構造解析を、ゲルマニウム (Ge) デコレーション法および透過型電子顕微鏡を併用することによっておこなってきた¹²⁾。その技術を応用することによって初めて、有機超微粒子の評価が可能である。

本報告においては、直線分子である脂肪酸金属塩（ステアリン酸カルシウム）を蒸発法によって微粒子化し、その生成機構を明らかにするとともに、結晶構造を解析した結果を紹介する。

2. 実 験

通常の真空蒸着装置に石英ルツボおよび超微粒子回収のためのスライドガラスを **Fig. 1** のように設置した。ルツボには、ニクロム線を物質の融点に合わせて巻き、分子流の方向を制御するために穴を穿ったキャップを付けた。微粒子の成長・凝縮の様子を間接的にチェックするために、銅・コンスタンタン熱電対を真空装置に4本導入した。そのうちの1本はルツボ内の温度測定に用いた。残りの3本はジグに取りつけて、装置内を自由に移動できるようにして空間的な温度分布を測定した。

微粒子化の試料としては、直線構造を有するステアリン

Fig. 1 Illustration of system consisted of quartz crucible and mica on slide-glass. Fine particles found on a carbon films on mica. The carbon films were already deposited on surface of air-cleaved mica by other vacuum system. Cu-constantan thermocouples are set at several points to measure the temperature.

酸カルシウム ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Ca}$) を用いた。融点は示差走査熱量計 (DSC) による測定の結果、常圧で 134.5°C であった。

微粒子の回収には、雲母にカーボンを約 5 nm 蒸着したものをを用いた。このカーボン薄膜は、あらかじめ他の装置で、空気中へき開した雲母上 ($10 \times 10\text{ mm}^2$) に真空蒸着したものである。この雲母基板を接着剤でスライドガラスに張りつけた。

有機粉末を石英ルツボに約 50 mg 入れた後、室温において真空装置を $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下に排気した。メインバルブを閉じた状態で、アルゴン (Ar) ガスを導入し、ベルジャーの真空度を $10 \sim 750\text{ Torr}$ とした。試料のヒーターを加熱し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ に保った状態で、ルツボの上部に設置したシャッターを開けた。

熱電対によって測定した試料上方の空間の温度分布を、Fig. 2 に模式的に示す。温度分布は装置内のガス圧によって、多少変化するが、Fig. 2 は 500 Torr のときのものである。金属の煙法における温度分布に比較して、その温度勾配は小さい。また、有機試料は煙状態において、無色であるために、視覚的に確認はできなかった。この温度分布において、内側から Inner Zone、Intermediate Zone および Outer Zone と名付けることにする。

試料を昇華・蒸発させた後、ベルジャー内を、再び $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 以下の真空中に排気した。別の電極を用い

て、Ge を $3 \sim 5\text{ nm}$ の膜厚になるように蒸着した。この Ge 蒸着膜は、有機試料の表面デコレーションの効果を有している。

また、スライドガラス上に付着した微粒子は、粉末X線解析装置によって、X線回折パターンを測定した。

Ge、微粒子、カーボン膜からなる試料を、水面上で雲母基板からはく離した。これを銅メッシュですくい取り、電顕用試料とした。

3. 結果と考察

ガス圧が 500 Torr のとき、Intermediate Zone のルツボからの高さが 60 mm のところで採集された微粒子の形態と電子線回折パターンを Fig. 3 に示す。

Fig. 3(a) および (b) に見られる微粒子は、外形および Ge の粒状性から、直線分子であるステアリン酸カルシウムが結晶表面に対して、それぞれ垂直および平行に配向したものである。

特に、Fig. 3(b) に見られるものは、矢印で示した側

Fig. 2 Isothermal lines above the crucible. Three zones are classified by temperature differences. Organic molecules fly up to form ultrafine particles.

Fig. 3 Electron micrographs and its diffraction pattern of Calcium stearate fine particles obtained at Ar gas-pressure of 500 Torr and 60 mm distance from crucible: (a) Single crystal with crystal habit, in which molecules arrange normal to the surface. (b) Another crystal with parallel oriented molecules against the surface. (c) Electron diffraction pattern from the crystal of (a).

面に存在する Ge の粒状性が同図(a)の表面と同一であることと表面の Ge 膜が連続的であることから、直線分子は表面に平行に並んでいることが分かる。したがって、(b)の結晶は(a)を横から見たものに対応している。また、微結晶中の分子配向は、同図(c)の回折パターンからも分かる。このような脂肪酸金属塩の単結晶は、この蒸発法で、初めて得られたものである。

また、スライドガラス上に捕集された微粒子のX線回折パターンは、生試料および真空蒸着薄膜のそれと一致した。

有機超微粒子の形状とガス圧および捕集位置（高さと Zone）などの生成条件との関係を以下に示す。

Fig. 4 は、ガス圧 100 Torr のときのルツボから 10 mm 離れた Inner Zone と Intermediate Zone で得られた微粒子の電顕写真である。Inner Zone (a) においては、蒸着膜と同様な膜状に成長した大きな板状結晶が見られる。これは、Inner Zone において蒸着膜と同様に、分子の状態がそのまま基板表面に吸着し、膜成長

Fig. 4 Electron micrographs of Calcium stearate fine particles obtained at 100 Torr and 10 mm in the inner zone (a) and the intermediate zone (b). Linear molecules from the monomolecular layer in the inner zone, and make the micro-crystals in the intermediate zone.

していることを示している。一方、Intermediate Zone (b)では数十 nm の微結晶が一面に分散している。したがって、Intermediate Zone は Inner Zone とは異なっており、分子が会合し凝集した微粒子とし成長していることが示唆されている。

Ge デコレーション法による間接的な微粒子の確認のために、数十 nm 以下のものについては、その存在を検出することはできなかった。

次に、捕集位置依存性をチェックするために、Inner および Intermediate Zone における 10 mm と 60 mm で回収された微粒子の電顕写真を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。ここでガス圧は 100 Torr である。両写真から、捕集位置が高くなるにつれて、微粒子が成長している様子が分かる。また、Inner Zone では板状晶、一方、Intermediate Zone では微結晶になっており、Fig. 4 における Inner Zone と Intermediate Zone での成長機構の相違が、ここでも実証されている。

Fig. 7 は Intermediate Zone における微粒子のガス圧依存性を示す写真である。ガス圧が 10 Torr では、膜

Fig. 5 Electron micrographs of Calcium stearate fine particles obtained at 100 Torr, 10 mm (a) and 60 mm (b) in the inner zone. Molecules form the micro-crystals being stacked mono-molecular layers. The particle size is proportional to the capturing height.

Fig. 6 Electron micrographs of Calcium stearate fine particles obtained at 100 Torr, 10 mm (a) and 60 mm (b) in the intermediate zone. Molecules form the plate-like crystals at 10 mm and make the fine particles at 60 mm. The particles are more thick and cubical than that in the inner zone.

状に成長しているが、ガス圧が高くなるにつれて微粒子の形状は板状から粒状に変化していることが分かる。

直線分子が作る微粒子として、Inner Zone と Intermediate Zone においては、形状が異なっている。すなわち、前者においては、板状結晶が生成し、後者では微結晶となっている。この点で、有機超微粒子の作製条件としては、後者が有利となる。

ガス圧および捕集位置によって、微粒子の径が変化した結果を模式的に **Fig. 8** に示す。これは、捕集位置を一定とすると、微粒子の径は不活性ガスの圧力に反比例し、逆に、ガス圧一定のもとでは、捕集位置に比例していることを表わしている。

したがって、有機超微粒子の生成機構として、次のことが推測できる。ルツボの加熱によって、装置中に存在している不活性ガスが熱せられて対流を生じる。その結果、**Fig. 2** に示すような温度分布が発生し、蒸発分子はその対流に従って上昇する。

蒸発源から飛び出した分子は、分子同士あるいは不活

Fig. 7 Electron micrographs of Calcium stearate fine particles obtained at 10 (a), 100 (b) and 500 Torr (c), 60 mm in the intermediate zone. Molecules form the planar crystals in the low gas-pressure and make the cubical particles with a rise of gas-pressure. The organic fine particles are revealed unique distributions of their sizes at high gas-pressure.

Fig. 8 Schematic illustration of relationship between mean particle sizes, and gas-pressure and capturing height. Particle sizes are proportional to the Ar pressure, and proportional to the height.

性ガスとの衝突によって、運動エネルギーを失い、それ以上、上昇しなくなる。分子同士が衝突した場合は会合し結晶核を形成する。また、基板表面がそこに存在すれ

ば、分子は付着して単分子膜状に成長する。

ここで、分子が数十～百個会合したものは、直線分子の凝集様式から予想されるように、単分子膜あるいは薄板状の微結晶に成長した。微粒子の上昇につれて、これらの板状微結晶が積層して、厚さを有した微粒子となった。この際、金属などで見られる微粒子同士の接合は、分子膜に垂直な方向には起こるが、それ以外の方向には生じていない。生成した微粒子は、ガス圧とルツボからの距離に対応した位置において基板表面に付着する。

一方、ガス圧が低い場合、あるいはルツボからの距離が非常に短い場合には、分子状態のまま、基板表面に吸着し、真空蒸着のときと同様な薄膜形成をおこなった。

このように、直鎖構造を有する有機分子の数十 nm 径の超微粒子の作製が可能であり、その生成機構が明らかにされた。

なお、本研究はアユミ工業(株)において設計・製作された、有機超微粒子作製装置によっておこなった。

文 献

- 1) “超微粒子” 固体物理金属物理セミナー別冊特集号 (アグネ技術センター, 1984).
- 2) 日本化学会編: “超微粒子—科学と応用—” 化学総説 No. 48 (学会出版センター, 1985).
- 3) “超微粒子の化学とその応用” 日本化学会誌 (化学と工業化学) 論文特集, **6** (1984).
- 4) 堀内千尋, 斎藤嘉夫, 藤田和夫: 日本結晶成長学会誌 **13**, 109 (1986).
- 5) 豊玉英樹: コロイドおよび界面化学討論会, **2 E 01** (1986).
- 6) 嶋田 誠, 吉田泰彦, 柏木邦宏, 村山洋一: 昭和 62 春季第 34 回応用物理関係連合講演会, **31p-S-1** (1987).
- 7) 八瀬清志, 井上貴仁, 稲岡紀子生, 岡田正和, 船田 正, 平野二郎: 日本化学会第 57 回秋季年会, **4B09** (1986).
- 8) 八瀬清志, 井上貴仁, 稲岡紀子生, 岡田正和, 船田 正, 平野二郎: 分子構造総合討論会, **4E02** (1986).
- 9) 八瀬清志, 井上貴仁, 稲岡紀子生, 岡田正和, 船田 正, 平野二郎: 第 6 回表面科学講演大会, **2 A 1** (1986).
- 10) 八瀬清志, 井上貴仁, 岡田正和, 船田 正, 平野二郎: 昭和 62 春季第 34 回応用物理関係連合講演会, **29p-ZN-3** (1987).
- 11) 八瀬清志, 稲岡紀子生, 岡田正和: 固体物理, **21**, 301 (1986).
- 12) 稲岡紀子生, 松崎文昭, 佐藤清隆, 岡田正和: 応用物理 **52**, 712 (1983).