TOPICS 高分子フマレート LB 膜の電気物性

Langmuir-Blodgett 以来, Kuhn の先駆的研究を経て LB 膜の分光学的性質, (光) 電気物性などが明らかにされ, 最近では Molecular Electronics Device の潮流にのって, 応用研究が盛んになってきた. しかしながら, そのほとんどが脂肪酸 (塩) を対象としていたため, 著者の私見では次の 3 点に不満が残る.

1) 基板選択性……Al, Si などの表面に酸化物絶縁層を有する親水の基板にしか累積できない.

2) LB 膜は無欠陥か? ……MIM, MIS (Metal/Insulator/Metal, M/I/Semiconductor) 素子などを作成した時の特性は真に LB 膜 I 層に基づくものか? Al_2O_3 , SiO_2 が無いとどうなるか?

3) 耐熱性, 耐湿性に乏しい.

これらを考え合わせ, 高分子の LB 膜に興味をもたれるようになった. 高分子 LB 膜の作製法は, 次の 5 とおりに大別できる.

- 副相上での L 膜の重合, LB 化.
- LB 膜の重合.
- ポリマープレカーサーの気/水界面での重合, LB 化.
- ポリマープレカーサーの LB 膜の重合.
- 高分子自体の LB 化.

でき上がり LB 膜の構成材料の素性を予め知ることができる点で有利でもあり, 著者らは e) を選んだ.

L 膜を得るには, 高分子が展開溶剤中で糸まりを作っていないか, あるいは作っていたとしたら気水界面でほどけた状態になる必要がある. 前者は, 立体障害側鎖の導入などによる, 必然的にやや疎水性の, 高 T_g 非屈曲性高分子がこれに相当し, 本稿のポリジアルキルフマレート (PDF) はその一例である. したがって, PDF の FA 曲線および LB 膜作製の再現性は温度に依存せず, 副相の pH や無機イオン種・濃度にも影響されない. また, 表面自由エネルギーが 30 dyn/cm 以下の疎水的な基板には垂直浸漬法で, それ以外の場合はテフロンなどの特殊なものを除き水平付着法で累積できる. 通常, 水平付着の際に基板の凹凸によって分子反転・引きつり・クレバス形成が起きやすく, 垂直浸漬法の LB 膜よりも格段に特性が劣るといわれている. PDF では, 分子の長さにして $10^3 \text{ \AA}$ の単分散ポリマーでも L 膜化/水平付着 LB 化が行え, 基板凹凸があってもブリッジングするので欠陥を生じにくい. 図 1 は, 側鎖が iPr である場合 (PDiPF) の LB 膜を用いた [ITO/単層 LB(8.5 Å)/Al] 型 MIM

(a) $-0.5\text{V} \sim 0.5\text{V}$ (b) $-1\text{V} \sim 1\text{V}$ Al 電極面積 $1.5\text{mm} \times 3\text{mm}$

図 1 印加電圧を $5.0\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で連続的に変化させたときの [ITO/PDiPF 単分子層/Al] セルの電流-電圧曲線

素子の電流-電圧特性である. トンネル電流による非線形応答が認められ, 容量測定から LB が I 層となっていることが確認されている. この LB 膜は, 分子模型, FA 曲線, 膜厚, FT-IR などの結果から, ある程度折れ曲った棒状高分子が横に寝て寄せ木細工ように集合したものと思われる. 分子の長さを $100 \sim 10^3 \text{ \AA}$ の範囲で変化させても FA 曲線や図 1 の特性などに全く影響しない. 分子配向がどのようになっているか, PDF 以外の同様な形式の材料がありうるか, どのような応用が可能か, 今後の検討課題である.

引用文献

- 1) M. Kakimoto, M. Suzuki, Y. Imai, M. Iwamoto, T. Hino: ACS Symp. Ser. 346, 484 (1987); *Idem.*, *Chem. Lett.*, **395**, 823 (1987)
- 2) 柿本雅明, 西片康成, 今井淑夫: 日化 54 春期年会予稿集, 3IV A46
- 3) M. Uekita, H. Awaji, M. Murata: 3rd. Ird. Int. Symp. on Mol. Elec. Devices, Arlington Oct. 6-8 (1986)
- 4) 上北正和, 淡路 弘, 村田 誠: 日化 54 春期年会予稿集, 3VI A43
- 5) A.K. エンゲル: 緒方ファインポリマープロジェクトシンポジウム要旨集, 6 (1986)
- 6) 緒方直哉他: 高分子学会予稿集, **36**, 3517 (1987)
- 7) 小口 清他: 高分子学会予稿集, **35**, 2710 (1986)
- 8) 渡辺正義他: 高分子学会予稿集, 2714 (1986), 高分子学会予稿集, **36**, 3018 (1987)
- 9) 重原淳孝他: 高分子学会予稿集, **35**, 2542 (1986)
- 10) 重原淳孝他: 高分子学会予稿集, **36**, 3218 (1987)
- 11) K. Shigehara, et al.: JACS, **1987**, 109, 1237

重原 淳孝 Kiyotaka Shigehara (理化学研究所・研究員, 工博, 専門=(高分子) 集合体の光・電気物性)