無機超薄膜

Synthesis of Inorganic Ultrathin Films by using Bilayer Matrices

*諫山 宗敏, Munetoshi Isayama

**国武 豊喜, Toyoki Kunitake

合成2分子膜は、生体膜と同様に希薄水溶液中で自発的に2分子膜小胞体を作るような「自己組織性」をもつ両親媒性化合物から生じる¹⁾。分子設計の容易さ、膜物質の種類の豊富さなどのほか、水面単分子膜、LB膜などのマクロなフィルム形状にできる特徴をもつ。合成2分子膜の水分散液を固体基板上に展げて溶媒を徐々に蒸発させると、2分子膜構造体が膜面に対して平行に積層された層状キャストフィルムが得られる²⁾。このキャストフィルムの2次元的空间を鑄型として用い、ゲスト分子を導入、固定化、鑄型除去すると、分子スケールの精密さを保持した超薄膜多層体が合成される。

例えば、合成2分子膜の水分散液に、多官能性アルコキシシラン $(\text{CH}_3)_x\text{Si}(\text{OCH}_3)_{4-x}$ ($x: 0, 1, 2, 3$) を添加し、超音波照射して均一な混合分散液を調製する。アルコキシシランは、超音波処理によって部分加水分解、縮合が進む。この分散液からキャストフィルムを作り、アンモニアガスなどに曝し、加水分解、縮合反応を促進させた後、2分子膜鑄型を有機溶媒で洗い流すと、自己支持のポリシロキサンフィルムが得られる。グルタミン酸を分子中に有するアンモニウム型2分子膜を用い、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を2分子膜に対し3倍モル添加した場合、単位厚み20 Å程度の層構造からなる多層フィルムが合成できる(図1)³⁾。さらに、アルコキシシランのモル比を増やすと、ポリシロキサン架橋重合反応が早まり、結果的に2分子膜の水分散液中の分子集合形態(ベシクル、ラメラ、ヘリックスなど)を写して固定化した多様な微細構造体を得られる。これは、分子レベルでの構造を反映する点で大変興味深い⁴⁾。

また、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 などの超微粒子と合成2分子膜を水に分散して複合キャストフィルムを得、それを焼成しても、多層2分子膜を反映した多層構造の自己支持性フィルムが得られる。その一例として、アモルファス Al_2O_3 超微粒子ゾルとアンモニウム型2分子膜の複合キャストフィルムを焼成すると多層 Al_2O_3 フィilmが得られる。高温で焼成すると結晶化が進み、約800°Cで θ - Al_2O_3 となるが、層状構造が保持され、結晶成長の異方性も認められる。

図1 多層状ポリシロキサンフィルム

1500°Cで焼成してもその異方性は認められる。鑄型なしで Al_2O_3 超微粒子を焼成した場合に急激に減少する比表面積も、鑄型法を用いれば約10倍近い表面積が得られた⁵⁾。

生物のもつ高度な機能は、分子レベルの精密さをもつ組織から生み出される。人工材料に生物体に近づく機能をもたせるためには同程度の精密さを目指す必要がある。合成2分子膜から生じる構造体は、このような従来にない高度な機能が期待される。

文 献

- 1) 国武豊喜：化学総説，分子集合体—その組織化と機能，日本化学会編，学術出版センター（1983）p.122
- 2) T. Kunitake, N. Nakashima, M. Shimomura, T. Kajiyama, A. Harada, K. Okuyama, M. Takayanagi: *Thin Solid Films*, **121**, L89 (1984)
- 3) K. Sakata, T. Kunitake: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 504 (1990)
- 4) K. Sakata, T. Kunitake: *Thin Solid Films*, **210/211**, 26 (1992)
- 5) N. Tsutsumi, K. Sakata, T. Kunitake: *Chem. Lett.*, 1465 (1992)

* (福岡県工業技術センター・研究員)

** (九州大学工学部・学部長，教授，Ph. D.)