

高分子 LB 膜の作成と評価

重 原 淳 孝・山 田 瑛

理化学研究所高分子化学研究室 〒351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

(1989 年 12 月 22 日 受理)

Preparation and Evaluation of Pre-Formed Polymer LB Films

Kiyotaka SHIGEHARA and Akira YAMADA

Polymer Chemistry Laboratory, The Institute of Physical & Chemical Research
2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01

(Received December 22, 1989)

高分子 LB 膜は、(1) LB 膜の重合、(2) L 膜の重合と LB 化、(3) 高分子自体の LB 化、に大別されるが、このうち、(3)の方法論は、最近に至るまで詳細な検討がなされていなかった。一般に高分子は、無限希釈溶媒中でも“糸まり (entangled strands)” 状の集合状態にあり、従って LB 膜になりにくいからである。本稿では、L 膜、LB 膜が形成されるための高分子構造に係わる要件を先ず議論し、次に α , β - ないし α , α' - 二置換ポリオレフィン類の LB 膜の特徴について概説する。

1. 高分子の LB 膜

LB (Langmuir-Blodgett) 膜とは、本来、副相表面に形成された単層 (固体) 膜を垂直浸漬法によって基板上に移し取ったものを意味するが、近年、水平付着法による場合でも LB 膜といいならわすようになってきた。そこで本稿では、手法によらず固体基板上の膜を LB 膜と呼ぶことにし、副相表面の単層膜を L (Langmuir) 膜と表記する。

I. Langmuir, K. B. Blodgett の先駆的な研究¹⁾以来、脂肪酸 (ないしその塩) の LB 膜は最も多く手がけられてきた。しかしながら、脂肪酸をはじめとする低分子化合物の LB 膜の最大の欠点は、耐熱性、力学特性に乏しいことであり、それらを補うために高分子の LB 膜の出現が望まれていた。当然のことながら、これらの観点の延長上には不飽和脂肪酸より誘導された重合化 LB 膜が位置し、非線形 3 次光学効果 (ジアセチレン酸 LB 膜重合体など)²⁾やマイクロソグラーフ³⁾などのかねあいもあって、活発な検討がなされている。

非線形 3 次光学効果やマイクロソグラーフなどの特殊用途を除外して考える時、重合化 LB 膜の素性はどのようなものであろうか？

- 1) 分子量分布 (低分子量？未重合部分？) の測定、制御。
 - 2) 累積膜でも確実に重合できるか？
 - 3) 重合に伴って分子のパッキングが変わるのではなか (クラック形成、分子配向性の乱れ、など)？
- 残念ながら、上述の 3 点すべてを満足できる重合性脂肪酸はいまのところ見いだされていない (あるいはすべてを同時に検討した例がない)。また、重合性付与のために不飽和基を導入すると、分子のパッキングが悪くなって単層膜形成の T_c が低くなり、作業性能が著しく低下する。

これらを総合して考えると、最初から高分子を用いて (pre-formed polymer による) L 化、LB 化を行う方法に到達する。pre-formed polymer を用いた場合、

- a) 分子量、分子量分布が既知かつ任意選択できる。
- b) 化学的に均質 (未重合部分などの混入がない) なので、L 膜、LB 膜の解析が容易。
- c) L 化、LB 化の作業性能がよい (後重合、後処理などの工程を含まない) 場合が多い。
- d) 特定の温度領域までの耐熱性が保障される (a) と関連)。
- e) 一定の力学強度が保障される。

のような長所がある半面、水と混和しない有機溶剤に可溶でなければならない（化学構造に対する制限、耐溶剤性に乏しい）という短所を合わせ持つことになる。

一般に高分子は、無限希釈溶液においてさえも連鎖が絡み合った“糸まり”状態にあるため、これを水面上に展開しても単層膜は得られない。すなわち、副相上で高分子主鎖を伸ばし広げる工夫が必要になり、以下のような構造がそれに相当する。

i) 親疎水性高分子

① 非イオン性親水基⁴⁻²⁹⁾

② イオン性親水基³⁰⁻⁴¹⁾

ii) 半屈曲性高分子

① 特定剛直構造（ヘリックスなど）⁴²⁻⁴⁷⁾

② 芳香属主鎖剛直高分子⁴⁸⁻⁵³⁾

③ 側鎖立体障害性高分子⁵⁴⁻⁵⁹⁾

紙面の都合で詳細な議論は省くが、これら5種類の高分子について概観しておく。いずれも高分子であるから、主鎖方向が、水面上に直立したようなパッキングはあり得ず、主鎖が水面上に横たわった形でL膜を形成する。このとき、i) の親疎水性高分子は、脂肪酸と同じように水中に親水基を差し込み、気相に疎水基を向けた分子配向を取るようになる。親水基と副相との相互作用が、糸まりを形成しようとする相互作用力に打ち勝ったとき、単層L膜が得られる。従って、相当に強力な親水基が必要であり、でき上がりのLB膜は脂肪酸(塩)のそれと同形式である。数多くの教科書には脂肪酸(塩)LB膜を模式的に図1(a)のように表しているが、実際には基板表面に種々の大きさの凹凸があるのだから、図1(b)の方が現実味がある。通常、図1(b)のLB膜は、垂直浸漬法引上げモードで作成される。そうすると、図1(b)中に矢印で示した空間は、作成直後には副相の水溶液で埋まっているはずであり、図1(c)に相当する。親水基を有する物質のLB膜を作成するには、基板自体も親水性でなければならない、そうすると基板とLB膜の間にある水溶液は極めて除去しにくい。このようなLB膜の各種物性には、残留水分が強く影響するであろうことを十分考慮する必要がある。その点、ii) の半屈曲性高分子は疎水的な分子構造であるため、使用する基板も疎水性のものになり、従って残留水分が少なく取り扱いやすい。但し、ii) の①、②の高分子は溶解性にやや難があり、また高分子としてのバリエーションが少ないことから、本稿ではii) の③を中心に議論を進めることにする。

2. 半屈曲性高分子のLB膜^{54, 56, 58)}

側鎖に嵩高い置換基を有すると、その立体障害のために、ビニルなどの本質的に柔軟な主鎖であっても全体と

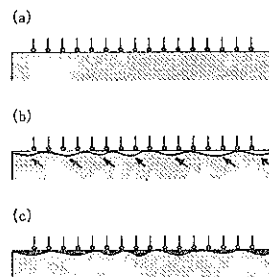


図1 LB膜の模式図。(a)一般概念、(b)表面凹凸を考慮、(c)ウォータープールの存在

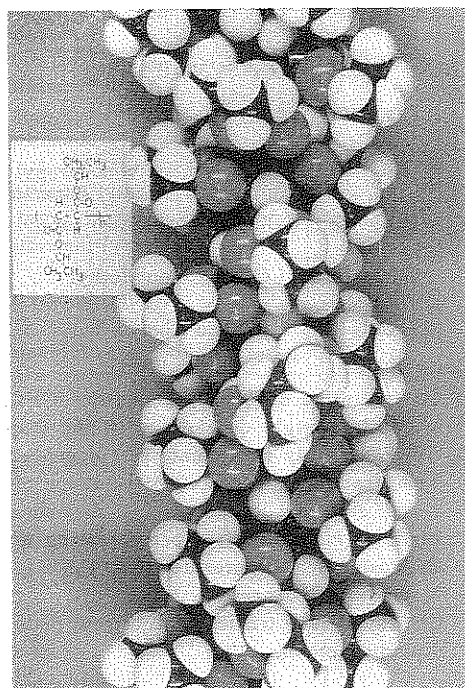


図2 ヘリックス状立体配座をとった時のPDiPF分子模型。本分子模型は通常のCPKモデルの約2/3の大きさのボールで作られている。CPKモデルを使用すると、立体障害のために各原子を結合できない。

して半屈曲性的高分子になりうる。それらは、例えば

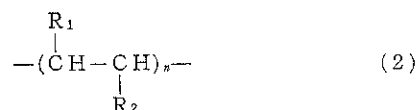
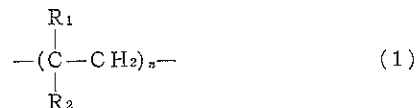


Table 1 Comparison of L- and LB-film preparation conditions in α , α - and α , β - disubstituted poly(olefine)s.

Type	R ₁	R ₂	Name	L-film					LB-film	
				Spread conc. ^{a)}	Mw-dep. ^{b)}	Temp.-dep. ^{c)}	A ^{d)}	π ^{e)}	Thic-kness ^{f)}	CST ^{g)}
$\alpha\alpha$	CH ₃	COO-tBu	poly(t-butyl methacrylate)	0.4mg/ml	++	++	47 Å ²	17 dyn/cm		35 dyn/cm
	CH ₃	COO-Adamantyl	poly(adamantyl methacrylate)	0.4	++	++		15		
$\alpha\beta$	COO-iPr	COO-iPr	poly(di-iso-propyl fumarate)	10	—	—	32	27	8.5 Å	30
	COO-tBu	COO-tBu	poly(di-t-butyl fumarate)	10	—	—	34	25	10	30
	COO-C ₆ H ₁₁	COO-C ₆ H ₁₁	poly(di-cyclo-hexyl fumarate)	10	—	—	38	25	12	30
	COO-iPr	COO-tBu	poly(iso-propyl t-butyl fumarate)	5	+	+	42	25		30
	COO-iPr	COO-iBu	poly(iso-propyl isobutyl fumarate)	0.5	++	++	46	16		33
	COO-iPr	COO-C ₆ H ₁₁	poly(iso-propyl pentyl fumarate)	1	++	++	35	12		
	COO-tBu	COO-Et	poly(ethyl t-butyl fumarate)	1	++	++	37	10		
	CH ₃	COO-tBu	poly(t-butyl crotonate)	0.6	+	+	34	24		

a) Concentration of spreading solution (CHCl₃) beyond which monolayer L-film is not formed.

b) Molecular weight dependence on the shape of FA isotherm.

(++) strongly dependent, (+) dependent, (—) independent.

c) Temperature dependence on the shape of FA isotherm.

(++) strongly dependent, (+) dependent, (—) independent.

d) Limiting molecular area per repeating unit of polymers.

e) Collapsing surface pressure at 21°C.

f) Monolayer thickness.

g) Critical surface tension of substrate plate beyond which no layer is deposited by the vertical dipping method.

(1)~(3)式のような高分子であり、(1)は嵩高いアルキル基のポリ(メタクリル酸)エステル、(2)はポリ(フマル酸)ジエステル、(3)はポリ(ジアルコキシフォスファゼン)などで代表される。図2に、(2)の代表例であるポリ(ジ-*i*-プロピルフマレート)(PDiPF)の分子模型を示した。側鎖間の立体障害によって、高分子鎖が屈曲性に乏しい様子が理解される。これらポリマーのうち(3)については未だ検討例がないが、(1)と(3)はいわば α , α -二置換ポリマー、(2)は α , β -二置換ポリマーであり、この2つにはLB化において明らかな違いが認められる。Table 1に、各種ポリマーのL膜形成能をまとめた。また、ポリ(*t*-ブチルメタクリレート)とPDiPFの表面圧-面積(FA)等温曲線を図3に比較した。Table 1および図3のデータから、 α , α -二置換ポリマーであるポリ(メタクリレート)は概してL膜(従ってLB膜)形成能に乏しく、詳細は今後検討の余地があるが分子量依

存性があり、また展開溶液濃度依存性が強い。これに対し、 α , β -二置換ポリマーである、[R₁=R₂=*i*-プロピル、*t*-ブチル、cyclo-ヘキシル]のポリ(フマレート)は極めてL膜を形成しやすく、分子量依存性がない。但し、 α , β -二置換ポリマーであっても、R₁≠R₂のポリ(フマレート)やポリ(クロトネート)のL膜形成能は中程度であって、弱い分子量依存性が認められる。特に、[R₁=R₂=*i*-プロピルまたは *t*-ブチル]のポリ(フマレート)はL膜形成能に優れているにもかかわらず、両者を組み合わせた[R₁=*i*-プロピル、R₂=*t*-ブチル]の系では良い結果を与えていない。いずれにしても、高分子立体構造とL(B)化の難易の間には密接な関係があるように思われ、この系統のポリマーの分子設計を進める上で重要な知見を与えるに違いない。

上述した R₁=R₂ のポリ(フマレート)は、L膜形成に関して分子量依存性がないばかりでなく、屈曲性が乏

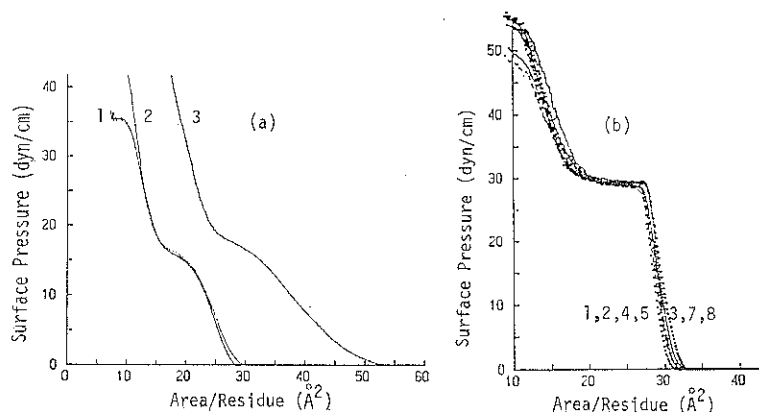


図3 ポリ(t-ブチルメタクリレート)のFA曲線に与える展開溶液濃度の効果(a)と, PDiPFのFA曲線に与える分子量効果(b)。

(a) $M_n = 5.68 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1.57$. 1: 1 mg/ml- CHCl_3 , 2: 0.66, 3: 0.33 以下。

(b) 1 mg/ml- CHCl_3 展開濃度。Mn (M_w/M_n) は, 1: $4.6 \cdot 10^4$ (1.73), 2: 6.8 (1.29), 3: 12.0 (1.12), 4: 19.0 (1.14), 5: 27.8 (1.14), 6: 38.9 (1.17), 7: 51.0 (1.33), 8: 72.0 (1.13)

しいためにガラス転移点が高い ($T_g > 250^\circ$, 分解) ことから, 温度依存性も認められない。また, 分子構造や分子模型から理解されるように, 水相と強く相互作用する官能基がないので, FA 曲線の形は副相の pH や無機塩種・濃度に依存しない。この特性は LB 膜形成にも反映され, 例えば PDiPF は, 垂直浸漬法によると臨界面張力 30 dyn/cm 以下の疎水的な基板に累積される。疎水的 LB 素材-疎水的基板の組み合わせであれば, 図 1 (c) のようなウォータープールの拾い込みが少ないはずであり, 電気素子やオプトエレクトロニクス材料へ展開しやすい。一例を図 4 に示した。[ITO*/PDiPF-LB 1 層/蒸着 Al] の構成の MIM セルで, トンネル効果に基づく非線形電流-電圧応答が認められる。同時に著者らは, 表面をアルゴンプラズマ処理により親水的にした ITO を基板として, アラキシン酸 Cd 塩 LB 膜 1 層について同様の MIM セルを作成してみたが, すべて短絡した。上電極蒸着時におけるウォータープールからの爆発的な水の蒸散による LB 膜破壊が一つの原因である**。

図 2 の分子模型からは, PDiPF は剛直な高分子のように思える。しかしながら, 高分子溶液の粘度式

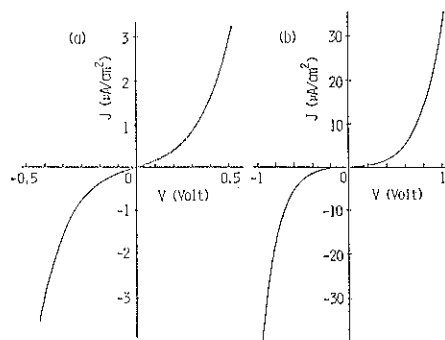


図4 [ITO/単層 PDiPF-LB/Al] 型 MIM セルにおける, 真空中, 常温での電流密度-電圧特性。(a) ± 0.5 volt, (b) ± 1.0 volt レンジ。単層膜は 20 dyn/cm にて, 垂直浸漬法により作成。

$$[\eta] = KM^a \quad (4)$$

($[\eta]$ は極限粘度 (dl/g), K は定数, a は $0 < a < 2$ であって, 溶質の形態と屈曲性に関連し, $a=0$: 球状剛体粒子, $a=0.5$: θ 点における理想的高分子系, $a=1$: 良溶媒中の鎖状高分子鎖, $a=1 \sim 2$: DNA や RNA などの非屈曲性高分子, $a=2$: タバコモザイクウイルス分子集合体などの剛直棒状高分子)

における a 値は 1 であり, 伸び広がった鎖状高分子の範ちゅうに入る。また, 溶液の NMR からは, 主鎖メチンの活発な運動が観測されており⁶⁰⁾, これらのデータは, L 膜形成の時に“剛直棒状なため, 分子鎖同士が重なり合わない”とする考え方を否定する。従って, PDiPF, PDtBF ($R_1=R_2$ =t-ブチルのポリマレート), PDcHF

* Indium-tin oxide Nesa glass

** 一般に, 脂肪酸(塩)をはじめとする親疎水性物質の LB 膜の電気特性を測定するときには Al: Al_2O_3 基板を用いる。本文中にも指摘してあるが, Al 表面は残留水分と反応して(薄い Al_2O_3 層を形成しながら)水分を吸収してしまうため, 蒸着時の爆発的な水の蒸散は, 防がれていることになる。従って, 本文にあるような[アルミ基板/疎水性 LB]の組み合わせでなく, [アルミ基板/親疎水性 LB]であれば非線形応答を示すような MIM セルを作成できる。

($R_1=R_2=\text{cyclo-ヘキシル}$)を副相上に展開した時に、重なり合わずにL膜を形成しやすい理由は、エステル基と副相との弱い相互作用、二次元平面での分子鎖の熱運動との相関、などを考慮する必要があると思われる。

3. ポリ(フマレート) L 膜, LB 膜^{54, 58, 59)}

PDiPF-LB膜のATR(Attenuated Total Reflectance) FT-IR から、側鎖 C-H は膜の面内方向に、エステル $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は面に垂直の方向に位置していることが分かっている。さらに、単層膜の厚みが $8.5\text{\AA}$ 、限界分子占有面積が $32\text{\AA}^2/\text{residue}$ (Table 1 参照)であることを考え合わせると、PDiPF 連鎖は図2に示したようなヘリックス構造ではなく、平面ジグザグに近い立体配座を取って、エステル基は副相と弱く相互作用していると思われる。これが事実ならば、PDiPF の LB 膜には裏表があることになる。図5に、垂直浸漬法により、引上げモードを第1ストロークとして ITO 上に作成したポリ(フマレート) LB 膜の臨界面張力を示した。奇数累積のときは気体側の膜面(一般により疎水的)が表となり、偶数累積では副相側の膜面が表になる。いずれの LB 膜も臨界面張力は 25 dyn/cm 以下で非常に疎水的なことを示している。しかし、PDiPF では累積数によってわずかではあるが、臨界面張力が上下し、LB膜に裏表がある。これに対し、PDiPF よりも大きな疎水基側鎖を有する PDtBF や PDcHF では裏表の有意差が認められない。PDtBF と PDcHF の疎水性は際立っており、いずれも OH^- はもちろん、 H^+ 攻撃によるエステル加水分解を受けず、換言すれば、エステル基は水分子

から完全に切り離されている。従って、PDiPF でわずかに副相との相互作用が認められるとはいえ、それが高分子鎖を伸び広げさせてL膜形成をつかさどる主たる要因とは思えない。

溶液展開～溶媒蒸散～平面圧縮～L膜形成の一連のプロセスに関し、当初は気体膜や液体膜の存在を考えていたが、近年(特に T_c のやや高い脂肪酸などでは)、溶媒蒸散時に既に表面圧がかかっており、気体膜の代わりに分子がパッチ状に集合した単層膜断片になっていることが確認された⁶¹⁾。従って、平面圧縮の過程を記録したFA曲線は、単層膜断片が寄り集まり、そのエッジが接触し(表面圧が現れ始める)、断片が連続して1枚のL膜になり、崩壊する様子を示したものといえる。PDiPF に関しても、同様のパッチ状単層膜断片が認められている⁶²⁻⁶⁴⁾。脂肪酸とは異なり、PDiPF, PDtBF や PDcHF には副相との強い相互作用がないのであるから、溶媒が蒸散していく初期過程で、重なり合わずに、なぜ「単層膜」断片になるのか、依然として疑問は残されたままである。初期過程のダイナミクスをリアルタイムで追跡する必要がある。

4. ポリ(フマレート) 薄膜の応用^{55-57, 59)}

LB 法は、他の(超)薄膜形成法に比べて作業能率が悪い。従って、幾層も累積して用いるのではなく、10層以内、できれば数層で成立するような応用を考えるべきである。これに相当するものは、

- ① MIM, MIS などの電気素子
- ② MIM 構造の大容量キャパシタ
- ③ 液晶下地
- ④ サブミクロンリソグラフィ
- ⑤ 量子井戸などの分子素子

などであろう。④は、line & width を微細にしたときディープエッチが必要となるので、超薄膜で成立するかどうか、不確定要素がある。⑤は電導性/絶縁性の複合 LB や長鎖アルキルポリピロールなどの構造が必要となり、LB 膜の構造欠陥などを深く議論しないままこの領域に先行するのが得策であるかどうか、また、膜厚方向の量子井戸形成に、どれだけの意味があるか判別しにくい。本稿では、ポリ(フマレート) LB 膜の良好な耐熱性、力学特性、疎水性をかんがみ、②と③を取り上げる。

一対の平行板電極に絶縁体膜を挟み込んだ MIM 構造は、キャパシタそのものである。その容量 C は、(5)式で現され、絶縁体膜の誘電率 ϵ に比例し、厚み d に反比例する。汎用の静電コンデンサの絶縁膜の厚みは μm

$$1/C = (1/\epsilon_0)[(d_{ox}/\epsilon_{ox}) + (d/\epsilon)] \quad (5)$$

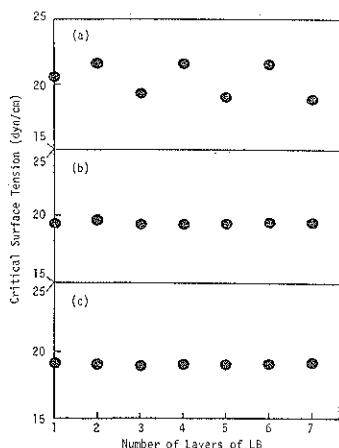


図5 PDiPF (a), ポリ(t-ブチルフマレート) (b), ポリ(シクロヘキシルフマレート) (c)のLB膜の臨界面張力と累積数の関係。いずれも 20 dyn/cm にて、基板引き上げモードを第1ストロークとして垂直浸漬法により作成した。

(但し, d_{ox} と ϵ_{ox} は, 電極表面に Al_2O_3 などの絶縁性酸化被膜がある場合の厚みと誘電率)

のオーダーであるから, LB 膜を利用するとその $10^2 \sim 10^4$ 倍の容量を実現できる可能性がある。しかしながら d があまりに小さいと, 図 4 の結果から容易に類推されるようにトンネル電流が流れてしまい, キャパシタとして適当でない。トンネル効果の限界は $50 \sim 80 \text{ \AA}$ であるが, 直流 3V での使用を考え合わせると, 絶縁体膜の厚みは $100 \sim 200 \text{ \AA}$ 位が適当と考えられ, PDiPF の $\epsilon = 2.7$ を用いて計算すると, 膜厚 $100 \text{ \AA}$ の時に約 $0.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ の容量が得られるはずである。PDiPF-LB 膜は 1 層当たり $8.5 \text{ \AA}$ の厚みであるから, 膜厚 $100 \text{ \AA}$ は約 13 層に相当するが, この程度であれば容易に累積できる。図 6 に [ITO/PDiPF-LB/Al] のセル構成における累積数と $1/C$ の関係を示した。ここでは $d_{ox} = 0$ なので (5) 式の右辺第 1 項は無視でき, 原点を通る予測どおりの直線が得られた。

13 層もの累積を省くには, 酸化被膜のある $Al: Al_2O_3$ を基板に用いて, d_{ox} による厚みを設ければよい。しかし既に述べたように, ポリ (フマレート) LB 膜は疎水的な基板にしか累積されず, $Al: Al_2O_3$ 基板を用いると, 引上げモードでは累積比 1, 続く押し下げモードでは累積比 -1 (全部剥がれ落ちる) になる。 $Al: Al_2O_3$ 基板上に引上げモードで 1 層累積した直後の状態はちょうど図 1 (c) に相当し, 水は Al_2O_3 親水表面に強く付着しているが, PDiPF とウォータープールの間に強い相互作用がないため, 押し下げモードのときに水が剝離剤として働くからである。従って, 1 層累積した後に十分乾燥してウォータープールを取り除き, 続く第 2 層以降の累積を行うと多層膜が得られる。図 7 (a) に, $[Al: Al_2O_3/\text{PDiPF-LB}/Al]$ セルの $1/C$ プロットを示した。LB 基板に用いた Al 電極は, あらかじめ約 $45 \text{ \AA}$ の Al_2O_3 層を安定化させてあるので, 5 層程累積すれば酸化被膜のない場合の 13 層程度に相当するはずである。実験結果は, (5) 式に基づく Al_2O_3 層と LB 膜の両者の厚みの加算が単純には成り立たないことを示しており, しかも実験誤差が図 6 と比べてかなり大きい。これは, $Al: Al_2O_3$ 基板を副相に没した時, あるいはそれ以降の処理を行っている間に Al_2O_3 被膜が成長するためである。さらに, Al_2O_3 被膜の成長は必ずしも絶縁性の向上と結びつかず, 例えば PDiPF を 5 層累積する間に Al_2O_3 被膜の厚みは $80 \text{ \AA}$ になるが, その絶縁性は逆に減少して, 浸漬前の Al_2O_3 被膜の $12 \text{ \AA}$ に相当する程度でしかない。また, 図 7 (a) の切片と傾きから求めた d_{ox} と ϵ はそれぞれ 15 (実測 80 ± 30) $\text{ \AA}$, 3.5 (バルクの PDiPF は 2.75 , 図 6 より PDiPF-LB は 2.73) と, 納得のい

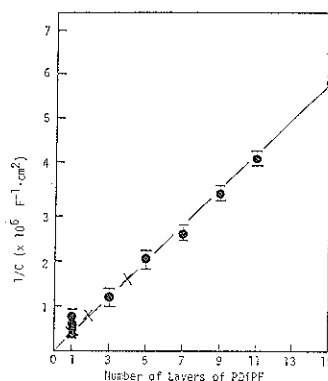


図 6 [ITO/PDiPF-LB/Al] 型 MIM セルにおける逆数キャパシタンスプロット。×印は水平付着法により作成した LB 膜の MIM セル。

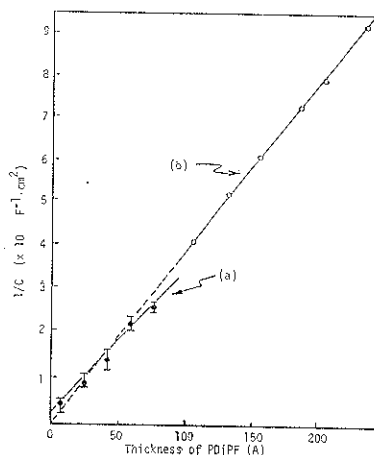


図 7 $[Al: Al_2O_3/\text{PDiPF-LB}/Al]$ (a), および $[ITO$ (または Au)/ $\text{PDiPF-SP}/Au]$ (b) 型 MIM セルにおける逆数キャパシタンスプロット。

ない数値になる。浸漬前, 浸漬後 (LB 膜有り/なし) の 3 種の基板を微分干渉顕微鏡と触針式表面あらさ計により観察すると, 前者は全く平滑であるのに対し, 後二者は, サブミクロンオーダーに至る激しい凹凸が認められる。冒頭に, 親疎水性物質の LB 化には親水性基板を必要とするので好ましくない, と指摘した。ここでは LB 膜物質自体は疎水的であるが, 親水性基板を用いることの障害が明らかに現れている。とくにアルミニウム基板では, Al_2O_3 被膜成長の再現性の乏しさ, Al_2O_3 の結晶多形あるいは $>Al-OH$ 単位が存在などによる酸化被膜の伝導度の激変を十分に考慮する必要がある。

通常, スピンコートによる薄膜形成はサブミクロン程度までであり, それ以下の厚みの均一な超薄膜は作成しにくい。しかし, 溶液展開～蒸散を伴う LB 膜形成の初期過程は, スピンコーティングと似た点がある。実際に試

験してみると, PDiPF, PDtBF, PDcHF のように L 膜形成しやすい高分子は, $10^2 \text{ \AA}$ 程度の超薄膜をスピコーティングによっても与える。ポリ(メタクリレート)などのやや L 膜形成能に劣る高分子では, サブミクロン以下の膜厚では欠陥を生じる。図 7 (b) は, PDiPF-SP/Au セルの $1/C$ プロットである。 $\epsilon=2.7$ に相当する傾きを持ち, $d_{ox}=0$ であるから原点を通る直線になり目的とした性能が得られている。

液晶セル下地基板には, 通常ラビング処理を施したポリ(ビニルアルコール)やポリ(イミド)膜が用いられる。垂直浸漬法によって作成された LB 膜は, 基板移動方向に添った分子配列が促されるため, ラビング処理を必要とすることなく, しかも均一な配向規制力を持った基板になりうる。液晶セルの封止処理, あるいはその他使用条件をかんがみると, LB 膜自体に 200°C 以上の耐熱性が望まれる。また, 水の残留はセル内でのガス発生, 余剰電流の発生, LB 膜自体および液晶分子の配向の乱れ(水は高分子や液晶にとって一種の“軟化剤”)を引き起こすので好ましくない。PDiPF は十分な耐熱性と疎水性を兼ね備えており, ネサガラス上に累積しやすい長所がある。図 8 は [偏光板|ITO/PDiPF-LB|D102E63|PDiPF-LB/ITO] の構成のホモニアス液晶(HG)セルの色調変化を, 偏光板と LB 浸漬方向の成す角度を変化させて記録したものである。但し, D102E63 はメルク社製の青色色素ゲストネマティック液晶である。偏光面と LB 浸漬方向が一致する (0°) 時には, 直線偏光が同じ方向の楕円偏光になるだけなので液晶 D102E63 に含まれるゲスト色素の青色が強く観測される。しかし, 角度を 90° 傾けると, 色調はほとんど消失する。同様の液晶配向規制はツイステッドネマチック型(TN)セルで

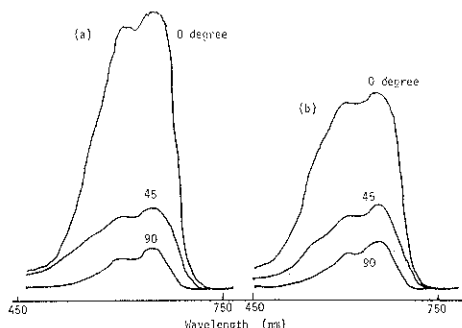


図 8 青色色素をゲストとする, メルク社製液晶 D102E63 のホモニアス液晶セルにおける色調変化の角度依存性。PDiPF-LB 膜 3 層を ITO 上に, (a) 20 dyn/cm, (b) 5 dyn/cm, 基板移動速度 5 mm/min で作成。

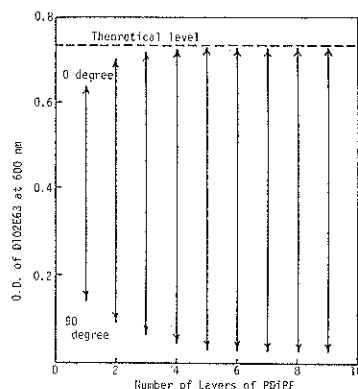


図 9 D102E63 のホモニアス液晶セルにおける色調変化の程度と PDiPF-LB 層数の関係。PDiPF-LB 膜 3 層を ITO 上に 20 dyn/cm, 基板移動速度 5 mm/min で作成。

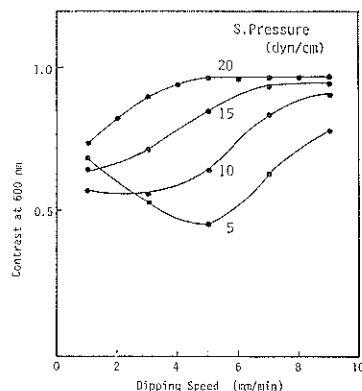


図 10 D102E63 のホモニアス液晶セルにおける色調変化の程度と基板移動速度, 表面圧の関係。

も認められ, 電圧の ON/OFF による鮮やかな色調変化が観測された。偏光板と成す角度の変化, あるいは電圧の ON/OFF による消発色のコントラストは, LB 膜が 3 層あれば理論値の 90% 以上あり, それ以上の累積を行う必要はない (図 9)。

図 8 からは, LB 膜を作成するときの表面圧が大きい方が良好なコントラストを与えるように思われる。図 10 に表面圧と基板上下速度を変化したときのコントラストを示した。表面圧が低い時にはやや不規則な相関が認められ, [表面圧~基板上下速度~液晶物質種] のケーススタディーで論ずるべきかもしれないが, おおむね予測通りの結果となった。しかし, 電気測定を行うと全く短絡してしまうような(低表面圧の) LB 膜であっても液晶素子は成立する。一方, 20 dyn/cm の高表面圧下で水平付着法によって作成した LB 膜はピンホールが少なく, MIM セルを作成すると図 4 に示すような非線形電流-電圧応答を示すにもかかわらず, 液晶配向膜としては全

Table 2 Polymerized and polymer LB films.

Category	Examples	Application etc.	Reference
Polymerized LB films	Olefinic, acetylenic diacetylenic fatty acids	*Improvement of strength, microlithography *3rd harmonic generation	65~89) 90~101)
	Polymerized 5-membered heteroaromatics	*Insulator/conductor multilayers(Quantum well?)	102~104)
Pre-formed polymer LB films	Amphiphilic poly(olefine)s	*Improved strength, microlithography, MIM cells	4~29)
	Poly(amic acid) esters	*Precursor to poly(imide)	48~53)
	(Plausibly) charged amphiphilic polymers	*MIM, MIS cells	30, 31)
	Poly(amic acid) ammonium salts	*Precursor to poly(imide) LB films	32~41)
	Semi-flexible polymers with bulky side chains	*MIM, MIS cells, liquid crystal cells	54~59)
	Rigid helical mainchain with amphiphilic side chains [poly(peptide)s]		42~47)
After-treated precursor polymer LB films	Ring-closure treatment of poly(amic acid) esters or salts	*MIM cells, liquid crystal cells	32~41) 48~53)
Interfacial polymerization	Poly(benzimidazole)	*Heat-resistant LB films	105~110)

く効果がない。この結果は、従来からいわれているように、垂直浸漬法でL膜を移し取る過程で起きる分子流動が配向制度の源であることを示唆しており、従って図10において基板上下速度が大きいほど液晶セルのコントラストが改善される。

5. 今後の展開

高分子 LB 膜には、①重合化 LB 膜と②pre-formed polymer の LB 膜があり、本稿では主に②を議論した。しかしこれ以外にも高分子 LB 膜を形成する方法が知られており、それをもう一度整理すると、

①重合化 LB 膜^{65~104)}

①-1) 低分子L膜の重合, LB 化

①-2) 低分子 LB 膜の重合

②pre-formed polymer の LB 化^{4~59)}

③ポリマープレカーサー LB 膜の後処理^{32~41, 48~53)}

④(気/液) 界面重合膜の LB 化^{105~110)}

のようになり、Table 2 のまとめを参照されたい。

LB 膜形成には必ず分子流動を伴う。例えばL膜状態が固体単層膜に相当しても、垂直浸漬法により固体基板上に移し取る過程で分子同士のパッキングがゆるんで流動が起きなければならず、流動が全く無いとしたらL膜はある単位長さで破断されるはずである。実際、表面圧セ

ンサーをLB作業点の近傍に置くと、基板上下動に伴い表面圧が大きく減少することが知られている¹¹¹⁾。また、水平付着法は、限りなく水平に近く基板をL膜に接する手法であり、微視的には分子流動から逃れられない。従って、MBE (Molecular Beam Epitaxy), O (Organic) MBE などの一連の真空技術と比べて、揺動的なプロセスを含む LB 膜ははるかに欠陥の多い超薄膜といわざるをえない。それを十分承知した上で、解析・物性測定や応用を計るべきであろうし、また、これ以上の不確定要素を増やさないためにも、LB 膜を作成してからの後処理はなるべく避けるべきであろう。

L膜, LB 膜の歴史は、古く19世紀末の A. Pockels の仕事にさかのぼることができ、I. Langmuir, K. Blodgett, H. Kuhn らを始めとする先人達の努力により理論的背景が積み上げられてきた。しかし、ここ数年の間に2つの重要な発見があり、

(1) L膜形成の過程において、[気体膜~液体膜~固体膜]の相変化よりも、最初から単層固体膜断片が形成されており、L膜はそのパッチワーク状二次元集合物かもしれないこと。

(2) LB 膜形成点近傍での表面圧減少。LB 膜は、固体膜でなく液体膜を移し取ったものか？ あるいは、上述のパッチワークの弱い部分（恐らく断片同

士の接点)が緩んで累積された不均質な膜なのか? さらにケーススタディーを行って、(1)や(2)に相当する場合と、従来見解に従う場合を区分し、理解しておく必要がある。また、本稿で取り上げたポリ(フマレート)のように、副相との明確な相互作用がない高分子で、なぜ単層L膜が安定に形成されるのかについても、疑問が残っている。

謝辞 ポリ(フマレート)LB膜に関する共同研究者の宮田清蔵教授(農工大)、村田敬重、天谷直之両氏(日本油脂)に深く感謝致します。

文 献

- 1) 例えば, K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. **56**, 495 (1934); **57**, 1007 (1935).
- 2) 加藤政雄, 中西八郎監修: “有機非線形光学材料”(シーエムシー, 1985); 本文 Table 2 の文献参照.
- 3) 化学総説 40, “分子集合体”(学会出版センター) p. 82.
福田清成, 杉 道夫, 雀部博之編: “LB膜とエレクトロニクス”(シーエムシー, 1986).
山本良一編: “多層薄膜と機能材料開発”(シーエムシー, 1986).
三浦近衛: “新時代をめざすバイオニクス技術”, 生体機能代替機器編(日本産業振興会, 1984) p. 115.
- 4) S. J. Mumby, J. D. Swalen and J. F. Rabolt: *Macromolecules* **19**, 1054 (1986).
- 5) S. J. Memby, J. F. Rabolt and J. D. Swalen: *Thin Solid Films* **133**, 161 (1985).
- 6) P. Christie, M. C. Petty, G. G. Roberts, D. H. Richards, D. Service and M. J. Stewart: *Thin Solid Films* **134**, 75 (1985).
- 7) M. Watanabe, Y. Kosaka, K. Sanui, N. Ogata, K. Oguchi and T. Yoden: *Macromolecules* **20**, 452 (1987).
- 8) K. Oguchi, T. Yoden, K. Sanui and N. Ogata: *Polym. J. (Tokyo)* **18**, 887 (1986).
- 9) K. Oguchi and K. Sanui: *Kagaku Kogyo* **37**, 217 (1986).
- 10) R. Jones, C. S. Winter, R. H. Tredgold, P. Hodge and A. Hoorfar: *Polymer* **28**, 1619 (1987).
- 11) A. Sekiya, H. Ishida, M. Tamura and M. Watanabe: *Chem. Lett.* **1987** (8), 1593.
- 12) A. Sekiya, M. Tamura, H. Ishida and M. Watanabe: *Chem. Lett.* **1988** (7), 1223.
- 13) M. Watanabe and N. Ogata: *Polymer Digest (Jpn.)* **40**, 34 (1988).
- 14) M. Watanabe, Y. Kosaka, K. Oguchi, K. Sanui and N. Ogata: *Macromolecules* **21**, 2997 (1988).
- 15) M. Tamura, H. Ishida and A. Sekiya: *Chem. Lett.* **1988** (8), 1277.
- 16) G. Duda, A. J. Schouten, T. Arndt, G. Lieser, G. F. Schmidt, C. Bubeck and G. Wegner: *Thin Solid Films* **159**, 221 (1988).
- 17) A. Sekiya, M. Tamura, M. Watanabe and H. Ishida: *Chem. Lett.* **1988** (3), 527.
- 18) K. Oguchi, T. Yoden, Y. Kosaka, M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata: *Thin Solid Films* **161**, 305 (1988).
- 19) J. Schneider, H. Ringsdorf and J. F. Rabolt: *Macromolecules* **22**, 205 (1988).
- 20) H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino and K. Fukuda: *Thin Solid Films* **160**, 87 (1988).
- 21) A. Sekiya, M. Watanabe, H. Ishida and M. Tamura: *Kagaku Gijutsu Kenkyusyo Houkoku* **83**, 45 (1988).
- 22) M. Tamura and A. Sekiya: *Chem. Lett.* **1989** (2), 231.
- 23) A. K. M. Rahman, L. Samuelson, D. Minehan, S. Clough, S. Tripathy, S. Inagaki, X. Q. Yang, T. A. Skotheim and Y. Okamoto: *Synth. Met.* **28**, C 237 (1989).
- 24) I. Watanabe, K. Hong, M. F. Rubner and I. H. Roh: *Synth. Met.* **28**, C 473 (1989).
- 25) I. Watanabe, K. Hong and M. F. Rubner: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989** (2), 123.
- 26) J. Schneider, C. Erdelen, H. Ringsdorf and J. F. Rabolt: *Macromolecules* **22**, 3475 (1989).
- 27) T. Seki and K. Ichimura: *Polym. Commun.* **30**, 108 (1989).
- 28) K. Naito: *J. Colloid Interface Sci.* **131**, 218 (1989).
- 29) F. Nozzoli, B. Hillebrands, S. Lee, G. I. Stegeman, G. Duda, G. Wegner and W. Knoll: *Phys. Rev. B* **40**, 3323 (1989).
- 30) R. H. Tredgold and C. S. Winter: *Thin Solid Films* **99**, 81 (1983).
- 31) R. Jones and R. H. Tredgold: *J. Phys. D* **21**, 449 (1988).
- 32) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: *Chem. Lett.* **1986** (5), 823.
- 33) M. Kakimoto and Y. Imai: *Kagaku to Kogyo* **40**, 471 (1987).
- 34) Y. Nishikata, M. Kakimoto and Y. Imai: *Nippon Kagaku Kaishi* **1987** (11), 586.
- 35) Y. Nishikata, A. Morikawa, Y. Takiguchi, A. Kanamoto, M. Suzuki, M. Kakimoto and Y. Imai: *Nippon Kagaku Kaishi* **1987** (11), 2174.
- 36) M. Kakimoto, M. Suzuki, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: *ACS Symp. Ser.* **346**, 484 (1987).
- 37) Y. Nishikata, T. Yasunari, A. Morikawa, M. Kakimoto and Y. Imai: *Polym. J. (Tokyo)* **20**, 269 (1988).
- 38) H. Ikeno, A. Ohsaki, M. Nitta, N. Ozaki, Y. Yokoyama, K. Nakaya and S. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **27**, L 475 (1988).
- 39) M. Kakimoto, A. Morikawa, Y. Nishikata, M. Suzuki and Y. Imai: *J. Colloid Interface Sci.*

- 121, 599 (1988).
- 40) M. Kakimoto and Y. Imai: *Kinzoku Hyoumen Gijutsu* **39**, 330 (1988).
 - 41) Y. Nishikata, M. Kakimoto, A. Morikawa, I. Kobayashi, Y. Imai, Y. Hirata, K. Nishiyama and M. Fujihira: *Chem. Lett.* **1989** (5), 861.
 - 42) C. S. Winter and R. H. Tredgold: *Thin Solid Films* **123**, L1 (1985).
 - 43) T. Fruno, H. Sasabe, R. Nagata and T. Aka-ike: *Thin Solid Films* **133**, 141 (1985).
 - 44) G. Duda and G. Wegner: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **9**, 495 (1988).
 - 45) H. Sasabe, T. Furuno and K. Takimoto: *Synth. Met.* **28**, C 787 (1989).
 - 46) Y. Kondo: *Kobunshi Kako* **38**, 35 (1989).
 - 47) W. Knoll, S. Lee, F. Nizzoli, B. Hillebrands, G. Duda, G. Wegner and G. I. Stegeman: *Proc. SPIE (Int. Soc. Opt. Eng.)* **1056** (photochem. Thin Films), 109 (1989).
 - 48) M. Uekita and H. Awaji: *Europ. Pat. Appl.*, EP 237017 A 2 (1987).
 - 49) M. Kamikita and N. Awaji: *Jpn. Kokai*, JP 87180777, 87230827 A 2 (1987).
 - 50) M. Uekita and H. Awaji: *Europ. Pat. Appl.*, EP 247637 A 1, 247358 A 2 (1987).
 - 51) M. Kamikita and H. Awaji: *Jpn. Kokai*, JP 8849274 A 2: JP 6349274 (1988).
 - 52) M. Kamikita and H. Awaji: *Jpn. Kokai*, JP 8869567 A 2: 6369567: 8868635 A 2: 6368635 (1988).
 - 53) M. Kamikita, H. Awaji, M. Murata and S. Mizunuma: *Denshi Zairyo* **27**, 111 (1988).
 - 54) K. Shigehara, M. Hara, H. Nakahama, S. Miyata Y. Murata and A. Yamada: *J. Am. Chem. Soc.* **1987** (109), 1237.
 - 55) K. Shigehara, A. Yamada, M. Hara, H. Nakahama, S. Miyata and Y. Murata: *Europ. Pat. Appl.*, EP 244835 A 2 (1987).
 - 56) K. Shigehara and A. Yamada: *Kinzoku Hyoumen Gijutsu* **39**, 497 (1988).
 - 57) K. Shigehara, Y. Murata, N. Amaya and A. Yamada: *Thin Solid Films* **178** (in print, 1989).
 - 58) 重原淳孝, 村田敬重, 天谷直之, 新野昭治, 山田瑛: 第 38 高分子年会 15 S 24, 25 (1989).
 - 59) 重原淳孝, 村田敬重, 天谷直之, 新野昭治, 山田瑛: 第 38 高分子討論会 4 J 01 (1989).
 - 60) X. Wang, T. Komoto and I. Ando: *Makromol. Chem.* **189**, 1845 (1988).
 - 61) 宮野健次郎: 応用物理 **55**, 897 (1986).
 - 62) 谷本洋一, 内田茂登子, 大石祐司, 梶山千里: 第 38 高分子年会 14 Q 05 (1989).
 - 63) 原 恭太, 大石祐司, 内田茂登子, 梶山千里, 天谷直之, 村田敬重: 第 38 回高分子年会 14 Q 10 (1989).
 - 64) K. Hara, M. Uchida, Y. Ohishi and T. Kajiyama: *RPPPJ* **32**, 151 (1989).
 - 65) C. Bubeck, K. Weiss and B. Tieke: *Thin Solid Films* **99**, 103 (1983).
 - 66) R. R. McCaffrey, P. N. Prasad, M. Fornalik and R. Baier: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **23**, 1523 (1985).
 - 67) Y. J. Chen, G. M. Carter and S. K. Tripathy: *Solid State Commun.* **54**, 19 (1985).
 - 68) H. Cackovic, H. P. Schwegers, J. Springer, A. Laschewsky and H. Ringsdorf: *J. Membr. Sci.* **26**, 63 (1986).
 - 69) I. R. J. Lyall and D. N. Batchelder: *Br. Polym. J.* **17**, 372 (1985).
 - 70) J. Georger Jr., A. Singh and J. M. Schnur: *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **26**, 207 (1985).
 - 71) K. Fukuda, Y. Shibasaki and H. Nakahara: *Thin Solid Films* **133**, 39 (1985).
 - 72) Y. Yoshioka, H. Nakahara and K. Fukuda: *Thin Solid Films* **133**, 11 (1985).
 - 73) F. Kajzar and J. Messier: *Thin Solid Films* **132**, 11 (1985).
 - 74) Y. J. Chen, S. K. Tripathy, G. M. Carter, B. S. Elman, E. S. Koteles and J. George Jr.: *Solid State Commun.* **58**, 97 (1986).
 - 75) B. S. Elman, G. F. Blackburn, L. A. Samuelson and D. G. Konneson: *Appl. Phys. Lett.* **49**, 599 (1986).
 - 76) J. E. Biegajski, R. Burzynski, D. Cadenhead and P. N. Prasad: *Macromolecules* **19**, 2457 (1986).
 - 77) J. L. Dote, M. Nagumo, W. Barger and A. Singh: *Polym. Mater. Sci. Eng.* **55**, 463 (1986).
 - 78) Y. Tokura, S. Nishikawa and T. Koda: *Solid State Commun.* **59**, 393 (1986).
 - 79) F. Kaneko, M. S. Dresselhaus, G. Braunstein, T. Kouno, Y. Liu, M. Shibata, K. Saito and S. Kobayashi: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **79**, 197 (1987).
 - 80) H. Sasabe: *Oyo Butsuri* **56**, 146 (1987).
 - 81) T. Miyashita, H. Yoshida, H. Itoh and M. Matsuda: *Nippon Kagaku Kaishi* **1987** (11), 2163.
 - 82) J. E. Niegajski, D. A. Cadenhead and P. N. Prasad: *Langmuir* **4**, 689 (1988).
 - 83) K. Saito, M. Saito, K. Ikegami, S. Kuroda and M. Sugi: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **27**, 1038 (1988).
 - 84) F. Kajzar, L. Rothberg, S. Etemad, P. A. Chollet, D. Grec, A. Boudet and T. Jedju: *Thin Solid Films* **160**, 373 (1988).
 - 85) F. Kaneko, M. S. Dresselhaus, M. F. Runber, M. Shibata and S. Kobayashi: *Thin Solid Films* **160**, 327 (1988).
 - 86) K. Ogawa: *J. Phys. Chem.* **93**, 5305 (1989).
 - 87) M. Ozaki, Y. Ikeda, I. Nagoya: *Synth. Met.* **28**, C 801 (1989).
 - 88) K. Miyano and A. Mori: *Thin Solid Films* **168**, 141 (1989).

- 89) P. He, J. Bai, G. Yao, G. Zhou and C. Wang: *J. Mater. Sci.* **24**, 1901 (1989).
- 90) F. Kajzar, J. Messier and J. Zyss: *J. Phys., Colloq.*, C3, Conf. Int. Phys. Chim. Polym., Conduct., 709 (1982).
- 91) F. Kajzar, J. Missier, J. Zyss and I. Ledoux: *Opt. Commun.* **45**, 133 (1983).
- 92) T. Wada and H. Sasabe: *Kino Zairyo* **6**, 67 (1986).
- 93) R. Burzynski, P. N. Prasad, J. Biegajski and D. A. Cadenhead: *Macromolecules* **19**, 1059 (1986).
- 94) P. A. Chollet, F. Kajzar and J. Messier: *Thin Solid Films* **132**, 1 (1985).
- 95) K. Sasaki, K. Fujii, T. Tomioka and T. Kinoshita: *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **5**, 457 (1988).
- 96) F. Kajzar, L. Rothberg, S. Etemad, P. A. Chollet, D. Grec, A. Boudet and T. Jedju: *Opt. Comm. n.* **66**, 55 (1988).
- 97) L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam, B. G. Higgins, P. Stroeve and S. T. Kowel: *Thin Solid Films* **160**, 397 (1988).
- 98) R. C. Hall, G. A. Lindsey, B. Anderson, S. T. Kowel, B. G. Higgins and P. Stroeve: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **109**, 351 (1988).
- 99) S. Allen, T. D. McLean, P. F. Gordon, B. D. Bothwell, P. Robin and I. Ledoux: *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **971**, 206 (1988).
- 100) P. B. Logsdon, J. Pfeiffer and P. N. Prasad: *Synth. Met.* **26**, 369 (1988).
- 101) X. Huang, R. Burzynski and P. N. Prasad: *Langmuir* **5**, 325 (1989).
- 102) T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu and K. Honda: *Langmuir* **3**, 1169 (1987).
- 103) K. Honda, T. Shimidzu, T. Yada and B. Kaneko: *Jpn. Kokai, JP* 865270 (1988).
- 104) T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Ando, A. Ohtani, T. Kaneko and K. Honda: *Thin Solid Films* **160**, 67 (1988).
- 105) A. K. Engel, T. Yoden, K. Sanui and N. Ogata: *Polym. Mater. Sci. Eng.* **54**, 119 (1986).
- 106) E. Orthmann and G. Wegner: *Angew. Chem.* **98**, 1114 (1986).
- 107) M. T. Fowler, M. Suzuki, A. K. Engel, K. Asano and T. Itoh: *J. Appl. Phys.* **62**, 3427 (1987).
- 108) M. Era, H. Shinozaki, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: *Chem. Lett.* **1988** (7), 1097.
- 109) K. Hong and M. F. Rubner: *Thin Solid Films* **160**, 187 (1988).
- 110) Y. Nishikata, M. Kakimoto and Y. Imai: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988** (15), 1040.
- 111) T. Nakayama, S. Egusa, N. Gemma, A. Miura and M. Azuma: *Prep. 4th Int. Conf. on LB Films (B0-04, 1989)* p. 30.