

# LB膜作製技術の開発

高村 巧

## Formation Technique of Langmuir-Blodgett Films

Takumi Takamura

### 要 旨

難加工性である導電性高分子は、その高度利用のためには薄膜化が重要である。Langmuir-Blodgett膜(LB膜)は種々の薄膜作製法の中で、有機系の分子オーダーで厚さ・配列の制御可能なことによりその作製プロセスが注目されている。プロセス技術開発のため直鎖状飽和脂肪酸であるステアリン酸( $n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ )を用いて、LB膜作製技術の開発を行った。下層水と展開溶液の純度を上げ、環境を清浄にすることにより、良好な単分子膜が作製された。また金属イオンがなくとも安定な単分子膜が得られ、より高純度のLB膜が作製可能となった。

近年、分子エレクトロニクスと呼ばれる分子の機能を利用した新素材・新デバイスの研究が盛んになっている。その製造プロセスとして無機系の分子線エピタキシや有機金属CVDと並んで、有機系の分子オーダーで厚さや配列が制御可能なLangmuir-Blodgett膜(LB膜)の手法が注目されている。本開発では難溶性の導電性高分子<sup>1)</sup>の薄膜化をめざして、LB膜作製技術の検討を行った。

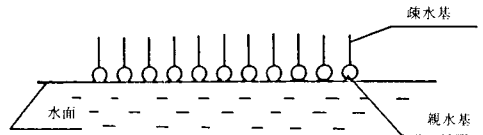


図2. 水面上の単分子膜の配向

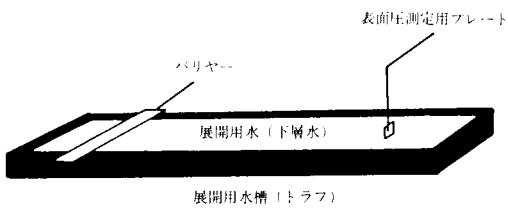


図1. 単分子膜展開用水槽

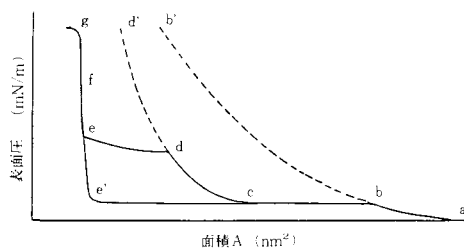


図3. 一般的な単分子膜の表面圧-面積曲線

L B膜は図1に示すような水槽（トラフ）に水（下層水）を満たし、膜物質を有機溶剤に溶かし、マイクロシリンジで水面上に滴下する。有機溶剤が蒸発すると膜物質が水面上に残り、膜物質が生体膜や石けんなどのように親水基と疎水基を有する両親媒性有機分子なら、図2に示すように水面上で親水基を水側に向け疎水基が棒状に立って密に並んだ単分子膜を形成する。これをバリアで面積を圧縮すると、分子占有面積 $A$  ( $\text{nm}^2$ )が減少するにつれ、表面圧 $\pi$  ( $\text{mN/m}$ )が上昇する。その変化を図3に示す。図3は一般的な単分子膜の表面圧-面積曲線を示し、1分子あたりの面積により2次元の相変化を示し、それが表面圧に反映する。a bの領域は気体膜と呼ばれ、水面上の分子がまばらな状態を示している。b cの領域では2次元的な液化が起こり、cからfにいたる間は液体膜で2次元の液体状態を示し、c dは液体膨張膜、d eは中間膜、e fは液体凝集膜と呼ばれている。f gの領域は固体膜と呼ばれ、2次元の固体になったことを示し、gの時の面積は膜中の分子の総断面積に相当し、極限面積と呼ばれている。さらに面積を圧縮すると膜が壊れ、表面圧が減少する。この固体膜の状態では基板を上下することにより、水面上の単分子膜を移しとることができる。これがL B膜と呼ばれる有機薄膜の作製法である。

図4に基板の上下により単分子膜が基板に移しとられる様子を示す。積層の仕方では(a) X膜、(b) Y膜と呼ばれる積層膜が作製され、どちらが形成されるかは膜物質や下層水のpHや金属イオンなどによって左右される。

プロセス開発のため膜物質としてステアリン酸( $\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ )を選んだ。ステアリン酸の単分子膜は金属イオンの存在で安定し、最も単純な単分子膜を形成し、図3の中の $a \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow g$ となり、さらに面積を圧縮すると膜が壊れ表面圧が減少する<sup>2)</sup>。本開発では協和界面科学(株)製L B膜作製装置HBM-A P5形を使用した。本装置は1000 $\text{cm}^2$ の展開面積を有するトラフ上で、0~100 $\text{mN/m}$ の表面圧を計測しながら面積圧縮バリヤを0~100 $\text{cm/min}$ の速度で動かすことができる。トラフは恒温装置により、10~40 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で常に一定に保つことができる。また基板は上昇下降速度が0~10 $\text{cm/min}$ で可変であり、乾燥のための時間も0~60 $\text{min}$ 設定可能である。本研究での膜作製条件は温度20 $^{\circ}\text{C}$ 、バリヤの圧縮面積速度7 $\text{cm}^2/\text{min}$ 、基板の上下速度1 $\text{cm/min}$ 、上昇時の乾燥時間は30 $\text{min}$ の一定条件とした。また展開溶液は、0.5 $\text{mM}$ クロロホルム溶液250 $\mu\text{l}$ とし、マイクロシリンジで滴下した。

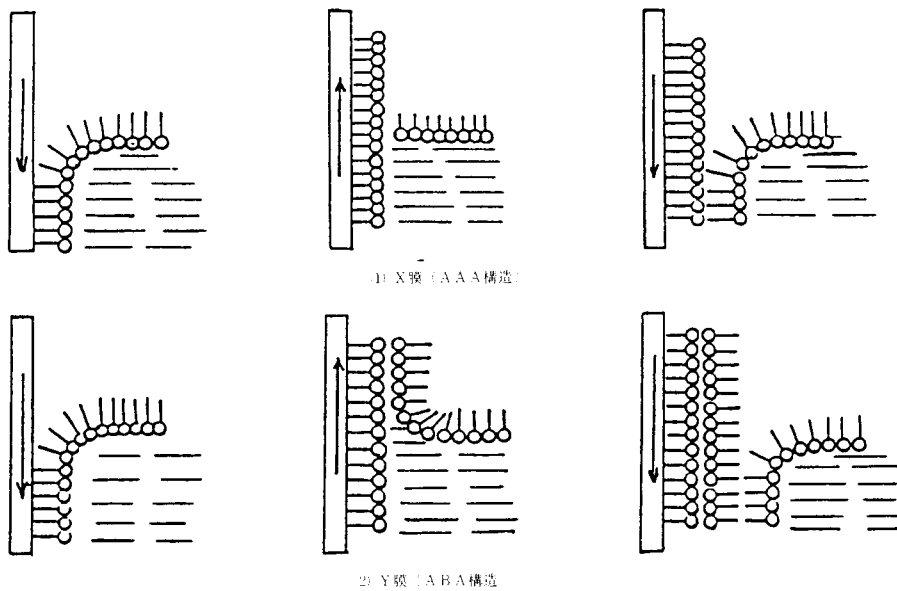


図4. 基板の上下による単分子膜の採取

表 1. LB膜作製条件

項目	要素	条件 1	条件 2
展開溶液	膜物質	特級(98%, キンタ化学)	エチルアルコール 2回再結晶
	溶媒	特級(98%, キンタ化学)	スペクトルグレード (99%, cica-Merk)
下層	水	蒸留水(10M $\Omega$ ・cm)	超純水(18M $\Omega$ ・cm)
層	塩化ナトリウム	特級(98%, キンタ化学)	1N塩酸再結晶(99.5%)
	炭酸水素ナトリウム	特級(98%, キンタ化学)	
環境	雰囲気	防塵カラスフードのみ	クリーンルーム(湿度PA7.17 $\pm$ 0.05% ; クラス1.06精度)

LB膜作製プロセスの評価のため、表1に示す条件にて単分子膜を作製した。汎用的な作製条件である条件1における単分子膜の表面圧-面積曲線を図5に示す。本来、観察されない液体膨張膜が発生しており、その原因は展開溶液と下層水の不純物による影響と雰囲気中の界面活性的な汚染が推測される<sup>2)</sup>。表1の条件2では不純物に対する処置を施し、さらに環境の清浄度を上げた。この条件で作製した単分子膜の表面圧-面積曲線を図6に示す。図から明らかなように最も単純な単分子膜を形成しており、LB膜作製技術において展開溶液と下層水の純度が非常に重要であることが知られた。単分子膜のような薄膜は、ごく微量の不純物でも影響が大きい。また雰囲気中の界面活性的な汚染は電子産業に使用されるようなクリーンルーム的作業に準じた取り扱いが必要であることが知られた。

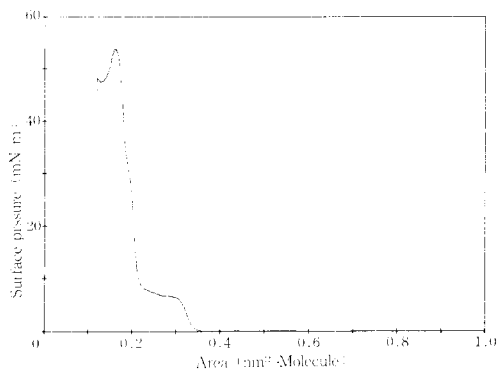


図 5. 条件 1 におけるステアリン酸の表面圧-面積曲線

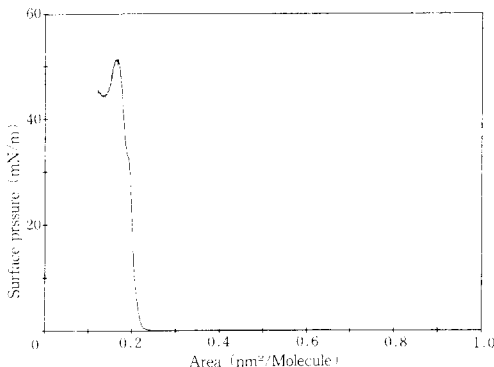


図 6. 条件 2 におけるステアリン酸の表面圧-面積曲線

次に、より高純度の有機薄膜の作製の可能性を調べるため、超純水を用いて金属イオンのない不安定な状態でステアリン酸の単分子膜の作製を行った。その表面圧-面積曲線を図7に示す。図7から明らかなように固体膜の極限面積で崩壊が急激に起こる以外はほとんど金属イオンの存在する状態と類似しており、下層水が金属イオンを含まない超純水でもガラス基板にLB膜の作製が可能であることが知られた。このことから、より汚染の少ない有機薄膜を作製可能であり、今後LB膜を利用したセンサやデバイスの開発に重要な知見が得られた。

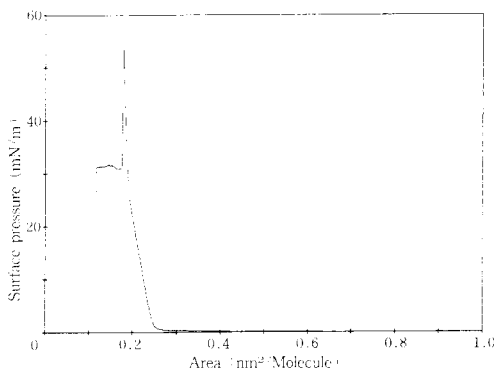


図 7. 超純水におけるステアリン酸の表面圧-面積曲線

本研究に御指導いただいた北海道大学武笠幸一教授に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 吉野勝美：導電性高分子（機能性高分子金属と

しての構造と性質), 金属 62(2), 83(1992)

2) 蛸島武尚, 増田厚子, 松本伍良, 武笠幸一:

1990年電子情報通信学会春季全国大会予稿集,

OME90-15(1990)