

2P068

成膜条件の検討による硫酸化フラーレンLB膜の構造・機能制御

(¹分子研、²総研大、³愛知教育大)

○片柳英樹^{1,2}、川崎裕介³、水野雄太³、日野和之³、三浦浩治³

Fabrication and characterization of well-defined LB films of sulfonated fullerenes

(¹Inst. Mol. Sci., ²SOKENDAI, ³Aichi Univ. of Edu.)

○Hideki Katayanagi^{1,2}, Yusuke Kawasaki³, Yuta Mizuno³, Kazuyuki Hino³, Kouji Miura³

【序】 フラーレンを基板に1層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスとしての利用をはじめ、潤滑性能等の力学的特徴を生かした応用等も含む、多彩な用途での利用が検討されている。しかしフラーレンは成膜の際に凝集しやすく、またその整列・配向の制御も困難であり、品質の安定性の確保や、性能発現機構の詳細な検討は不十分であった。本研究では、両親媒性のフラーレン誘導体である「硫酸化フラーレン」を合成し[1]、この分子が気液界面に単分子膜を形成する性質を利用して、Langmuir-Blodgett(LB)法により、ガラス基板上に硫酸化フラーレンが規則的に配列した薄膜を作成することを試みた[2]。これまでに、ガラス及びITO基板に硫酸化フラーレンLB膜を作成して、膜の性状観察およびサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。しかし膜上に試料の析出が見られ、均一な膜を得ることができなかった。CV測定結果も不均一な膜の構造を示唆していた。

そこで今回は、成膜条件を検討して均一な膜の作成を試み、再度CV測定を行った。また成膜時に観測される累積率に着目することにより、膜の配向特性を推察した。さらに、新たに混合試料からの成膜を行うため、まず、フラーレンとステアリン酸の混合系の表面圧-面積(π -A)曲線を測定した。この系は、硫酸化フラーレンを、親水基を含むアルキル鎖部分と、フラーレン殻部分の二つに分離して、それらを混合した場合に類似している。この結果から純物質系と混合系の性能の相違について検討する。また、試料の混合により、下記のL膜上での高次構造の発現を試み、これをLB膜として基板上に転写して、構造の制御された薄膜を作成することも目指す。

【実験】 硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まずクロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン($C_{60}NC_nOH$)を合成した。次に $C_{60}NC_nOH$ をピリジン中でクロロスルホン酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。本実験では $n=6$ (C6)を試料として用いた。

π -A曲線の測定およびLB膜の作成は、市販のラングミュアトラフを利用した。下層には20°Cの純水を用いた。トラフの水面に試料溶液を展開してLangmuir膜(L膜)を形成させ、トラフに付属するバリアを移動させてL膜の面積を変化させながら表面張力を測定することにより、その π -A曲線を測定した。成膜に際しては、L膜の表面圧を一定に保ちながら、基板を水中から大気中に、垂直に引き上げ、再び水中に降下させた。この操作で2層の膜が形成さ

れると考えられるが、本実験ではこれを繰り返して 11 層の膜を基板に転写した。基板としてはガラスおよび ITO 蒸着ガラスを用いた。作成した LB 膜について、膜厚を触針式段差計およびコヒーレンス走査型干渉計(CSI)により、表面の性状を AFM(DFM)により評価した。また、この膜を作用電極として $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液系での電気化学反応について CV 測定を行った。

【結果と考察】成膜条件の検討の結果、図 1 に示すように、従来必ず生じていた境界(横軸 0.6 mm)付近の堆積による 100 nm を超えるピークの出現を防ぐことができ、試料の析出は見られなくなった。この膜を作用電極として用いた CV 測定では、酸化還元電流が観測されなくなり、ITO 面が完全に膜に覆われて、10 nm 程度の非常に薄い膜が固液界面における絶縁層として働いていることがわかった。

LB 法では、各回の基板の引き上げまたは降下ごとに、L 膜の表面積の減少分(ΔA)と基板面積(S)から累積率(r_T)を $r_T = \Delta A / S$ と定義できる。この値が 1 に近ければ、L 膜はほぼそのまま基板に転写されており、0 以下であれば、基板に転写されていないか、むしろ膜が下層に溶解するなどして、はがれていると推察できる。実測した累積率を図 2 に示す。基板の引き上げ時(親水基が基板側)に 1 に近い値となり、降下時(疎水基が基板側)には 0 以下の値となった。このことから、LB 膜の各層は基板に親水基を向けて配向していると考えられる。

一方、混合系の L 膜について π -A 曲線の測定を試みた。混合系では容易にモル分率を調整できるので、これを膜の構造制御に利用できる可能性がある。フラーレンのモル分率(x_{C60})の変化に対する極限占有面積 $A_{\pi \rightarrow 0}$ の変化を図 3 に示す。広範囲の x_{C60} の領域で $A_{\pi \rightarrow 0}$ は凝集した多層膜を示唆する実線にあるが、 $x_{C60} = 0.024$ の点では単分子膜を示唆する点線の値を超えている。このモル分率以上において x_{C60} の小さな変化で膜の構造が大きく変化して凝集に至ると予想される。そこで今後この点付近の x_{C60} での成膜を試み、硫酸化フラーレンの場合と比較する。

なお、図 3 の結果から、混合系ではフラーレンの凝集を防ぐには大過剰のステアリン酸が必要であることがわかった。一方、硫酸化フラーレンはフラーレン殻とアルキル鎖の「モル分率」は 1:1 なので、遙かに高いフラーレン濃度で単分子膜を形成できる。このことから、結合された親水部が単分子膜の形成に効果的であることがわかる。

【参考文献】 [1] 日野和之 et al., 分子科学討論会 2013, 3P037. [2] 片柳英樹 et al., 分子科学討論会 2015, 3P044.

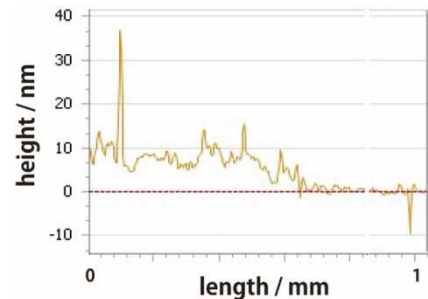


図 1 ガラス基板上的 C6 硫酸化フラーレン LB 膜についての CSI による膜厚プロファイル。0.6 mm 付近より右側は基板表面、左側は LB 膜部分の厚みを示している。

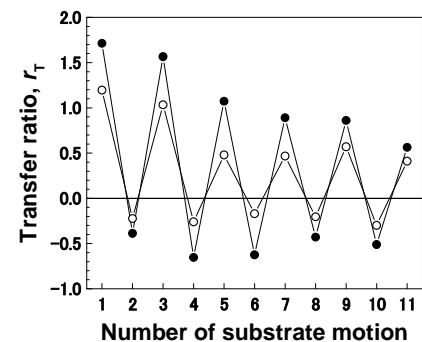


図 2 片面が ITO のガラス基板への LB 膜転写における累積率。大気中での乾燥時間を 0 分(●)および 5 分(○)としたもの。横軸の奇数番号は水中からの引き上げ、偶数番号は降下に対応する。

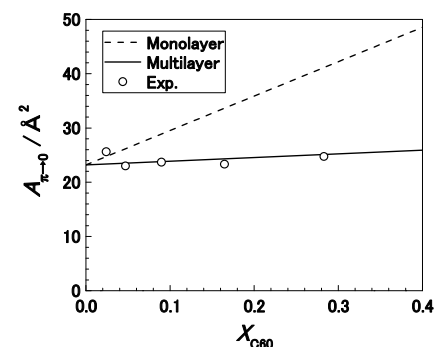


図 3 フラーレン・ステアリン酸混合系 L 膜の極限占有面積のフラーレンのモル分率依存性。実線及び破線は $x_{C60} = 0$ におけるステアリン酸単分子膜の $A_{\pi \rightarrow 0} = 23.2 \text{\AA}^2$ と、 $x_{C60} = 1$ におけるフラーレン単分子膜($A_{\pi \rightarrow 0} = 86.6 \text{\AA}^2$: 破線)およびフラーレン多層膜($A_{\pi \rightarrow 0} \sim 30 \text{\AA}^2$: 実線)の値を結んでいる。