

【序】高分子は、重合度や結晶化度の違いにより異なった性質を示す。この特徴は薄膜の場合も同様であり、したがって薄膜の性質は作製法に強く依存する。一方、アクリロニトリルなどのクラスターは、クラスター内負イオン重合を起こすことが知られている[1]。その反応はクラスター構造により制約されるため、通常では得られない特徴的な生成物を与え得る。そこで、本研究では、このようなクラスター内重合の特徴を活かした新しい高分子薄膜の生成を目指し、アクリロニトリルクラスターイオンを基板上に真空蒸着して薄膜を作製し、その性質を調べた。

【実験・計算】薄膜作製に用いた装置の概略を図1に示す。まず、アルゴンをキャリアガスとしてアクリロニトリルを激み圧0.3 MPaで超音速ノズル(小孔径50 μm)から真空中に噴出させ、ノズル直下で250 eVのエネルギーの電子線を交差させて、アクリロニトリルクラスターイオンを生成させた。生成したイオンを飛行時間型質量分析計に導き、サイズ(クラスターの会合数)分布や強度を調べた。一方、得られたクラスターイオンをCu、Au、KBrなどの基板上に蒸着速度0.1–2 nm/minで付着させ、膜厚12–140 nmの薄膜を作製した。蒸着速度や膜厚は、水晶振動子膜厚計により測定した。

このようにして作製した薄膜を大気中に取り出し、分析した。まず、赤外吸収スペクトルを測定した。報告されているポリアクリロニトリル(PAN)やその関連物質の赤外吸収スペクトルと比較するとともに、生成が予想される分子についてB3LYP法(基底関数6-311+G(d,p))により振動スペクトルを計算し比較した。また、X線光電子分光法(XPS)により内殻電子状態を調べ、元素の組成と炭素や窒素原子の結合状態についての情報を得た。さらに、薄膜をTHFに溶かし、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分子量分布の測定も行なった。

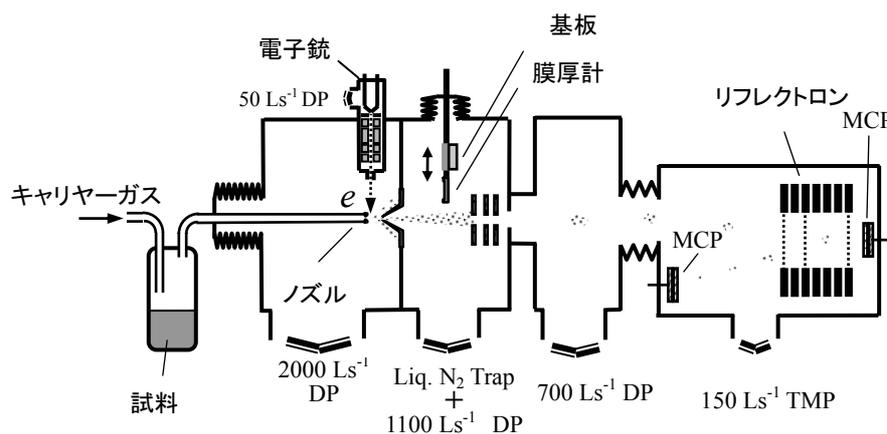


図1. クラスター生成・蒸着装置概略

【結果・考察】飛行時間型質量分析計により得られたクラスターイオンの質量スペクトルを図2に示す。3、6量体などで水素の脱離がみられるのは、近藤らの報告[1]と同様のクラスター内アニオン重合が起こっていることを示している。

KBr基板上に作製した薄膜の赤外吸収スペクトルを図3に示す。AuやCu基板上に作製した薄

膜も同様のスペクトルを与えた。1240、1361、1452、2243、2937 cm^{-1} に観測された主なピークは、PAN によるものと考えられる。また、1633、3363 cm^{-1} のピークは、それぞれ $\text{C}=\text{C}$ の 2 重結合、 $-\text{NH}_2$ の振動に帰属され、PAN の熱処理膜などにしばしば見られるものである。一方、974 cm^{-1} のピークは、B3LYP 法の計算結果から、アクリロニトリルや PAN の解離生成物に現れる $\text{C}=\text{CH}_2$ の水素原子の振動に帰属できることが分かった。以上のことから、この薄膜の主成分は PAN であり、それに重合中間体や解離生成物とみられる成分が混じっていると考えられる。近藤らがアクリロニトリル 3 量体のクラスター内重合生成物として提案している 1,3,5-cyclohexanetricarbonitrile (ϵ -HTCN)[2] についても振動計算を行ったが、その結果は今回得られたスペクトルとは対応しなかった。ただし、 ϵ -HTCN は蒸気圧が高く再蒸発した可能性もある。

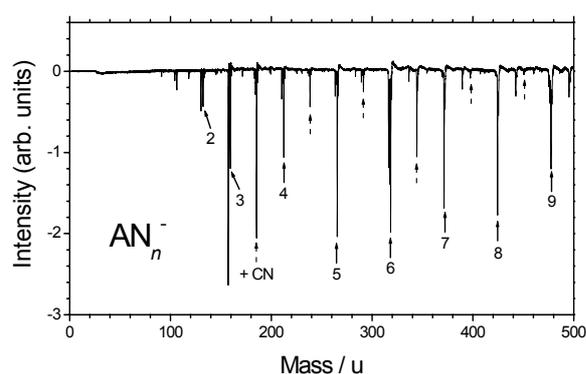


図 2. アクリロニトリルクラスター負イオンの質量スペクトル

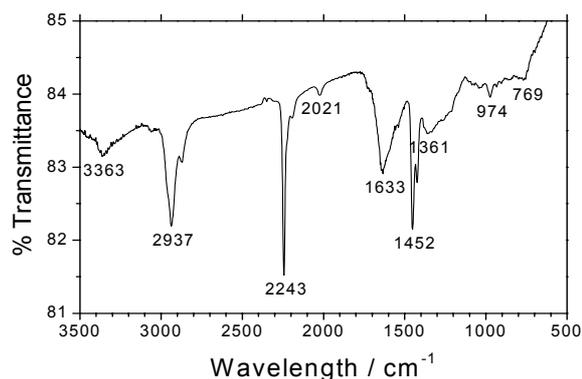


図 3. KBr 基板上に作製した薄膜の赤外吸収スペクトル

XPS の $\text{C}1\text{s}$ スペクトルは、報告されている PAN の XP スペクトル[3]とよく一致した。このことは作製した薄膜の主に PAN からなることを裏付ける。

GPC では、スチレン換算分子量で 250、500 に強いピークが、100、200 に弱いピークが現れた。クラスター生成条件を変えると、500 のピーク強度は変化したが、他にピークは現れなかった。通常のコポマーではアクリロニトリルの分子量 53 を単位とした生成物が検出されるはずだが、これらの結果は対応していない。このことは、クラスター構造が制約した重合反応がクラスター内で進行していることを示唆している。近藤らはクラスターアニオン重合生成物が、複数の ϵ -HTCN (分子量 159) と未反応のアクリロニトリル分子からなることを提案している[4,5]。本研究の結果は、3 量体より大きな単位で重合反応が進行している可能性を示している。

キャリアーガスとしてヘリウムを用いた場合、またキャリアーガスを用いない場合にも膜が得られたが、それらの薄膜についても述べる予定である。

【参考文献】 [1] T. Tsukuda, T. Kondow, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9555 (1994).

[2] Y. Fukuda, M. Ichihashi, A. Terasaki, T. Kondow, K. Osoda, K. Narasaka, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7180 (2001).

[3] C. R. Wu, W. R. Salaneck, J. J. Ritsko, J. L. Bredas, *Synth. Met.* **25**, 265 (1986).

[4] M. Ichihashi, T. Tsukuda, S. Nonose, T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **99**, 17354 (1995).

[5] Y. Fukuda, T. Tsukuda, A. Terasaki, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 121 (1995).

【謝辞】 GPCは日本分析工業株式会社(大栗、内野、酒井氏)に測定していただきました。