



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ナノ構造高分子集合体によるメゾスコピックパターン形成
Author(s)	丸山, 則彦; 丸山, 則彦; KARTHAUS, Olaf 他
Citation	電子科学研究, 4, 90-92
Issue Date	1997-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24384">https://hdl.handle.net/2115/24384</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P90-92.pdf



# ナノ構造高分子集合体による メソスコピックパターン形成

分子認識素子研究分野 丸山 則彦, Olaf Karthaus, 下村 政嗣

ポリイオンコンプレックスのキャストフィルム中において規則的な二次元ハニカム構造が形成されることを発見した。フィルム形成過程を蛍光観察することにより水が構造形成に大きく関わっていることがわかった。様々な機能性分子によっても同様な構造ができることから、メソスコピックパターンに特徴的な機能を持つ新規材料が期待できる。

## 1. 導 入

現在、リソグラフィーにかわる新しいデバイスの作製方法として、原子や分子が自らの力で秩序ある構造を作り出す、自己組織化現象を利用した微細構造の形成が注目されている。

我々は既に、機能性分子からなる単分子膜や二分子膜などの分子集合体中で、電子移動やエネルギー移動が効率よく行えることを発見しているが、これらは水中または気水界面などにおける現象であり、デバイスとして用いるには集合体の安定化及び固定化が必要となる。分子集合体の安定化にあたっては様々な手段が考えられるが、今回は使用する両親媒性物質が電荷を持つということを利用し、それと反対電荷を持つイオン性ポリマーと混合して高分子性のイオン対即ちポリイオンコンプレックス<sup>[1]</sup>を作ることによって安定化を図った。また、フィルムの固定化にあたっては、二分子膜、単分子膜の性質が保持される必要があり、この条件をクリアーできる方法の一つであるキャスト法を採用した。キャスト法は、溶液を基板上に塗布または滴下して乾燥しフィルムを得るという非常に簡便な方法であるが、出来上がったフィルムは高度に配向された分子集合体を形成しているという特徴をもっている<sup>[2]</sup>。

また一方で我々は、ポリスチレンやデンドリマーなど種々の高分子の溶液が固体表面上ではじかれていく過程 (dewetting) で、規則配列した高分子集合体が形

成されることを既に見いだしている<sup>[3]</sup>。ここで、膜形成能を持つ高分子を用いれば、その二次元層構造を繰り返しの基本構造とする規則配列したナノサイズの高分子超構造を形成することが予測される。さらには、エネルギー移動、電子移動機能などを持った分子を導入することによって、様々な機能性フィルムの実現が期待される。以上の動機より、固体基板上に様々なポリイオンコンプレックスによるキャストフィルムを作製し、メソスコピックレベルの形態観察を試みた。

## 2. 実 験

両親媒性化合物である臭化ジメチルビスヘキサデシルアンモニウム (Fig.1, 以下 2C16 と略す) とイオン性ポリマーであるポリスチレンサルフォネイト (Fig.1, 以下 PSS と略す) とからなるポリイオンコンプレックスを作製した。2C16 の水溶液に 1 mol% 量の蛍光物質オクタデシルローダミン B (Fig.1) を加えたものと PSS の水溶液を混合してポリイオンコンプレックスの沈殿を得た。これをクロロフォルムで抽出し、減圧乾燥してポリイオンコンプレックスの固体を得た後クロロフォルムで溶液を調製した。湿度を調整したグローブボックス中で水平に置いたガラス基板上に溶液を滴下、溶媒を蒸発させキャストフィルムを得た。これを蛍光顕微鏡および原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また、基板上におけるフィルムの形成過程を蛍光顕微鏡で観察した。

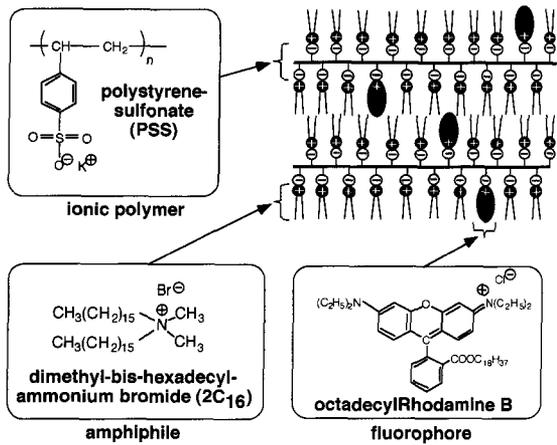


Fig. 1 使用した化合物とポリイオンコンプレックスキャストフィルムの模式図

### 3. 結果

キャストフィルムを蛍光観察並びに AFM 観察したところネットワーク構造が見いだされた (Fig.2)。写真中の高い部分の高さは約 300 nm, 幅は約 1  $\mu\text{m}$ , 穴の直径は約 5  $\mu\text{m}$  である。さらに, ネットワーク構造の形成機構を解明するため, 蛍光顕微鏡に取り付けた CCD カメラを使用し, ポリイオンコンプレックスの溶液が基板上に滴下されてからフィルムが形成されるまで過程を観察した。その結果得られたパターン形成のモデルを Fig.3 に示す。まず, 溶媒の蒸発に伴う蒸発熱によって雰囲気中の水蒸気が冷却され溶液表面にマイク

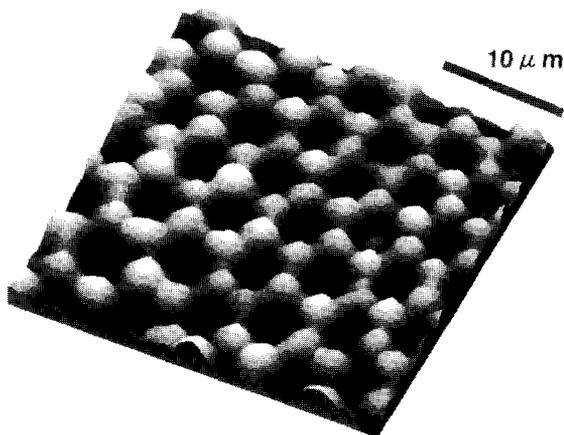


Fig. 2 ポリイオンコンプレックスキャストフィルムの AFM イメージ

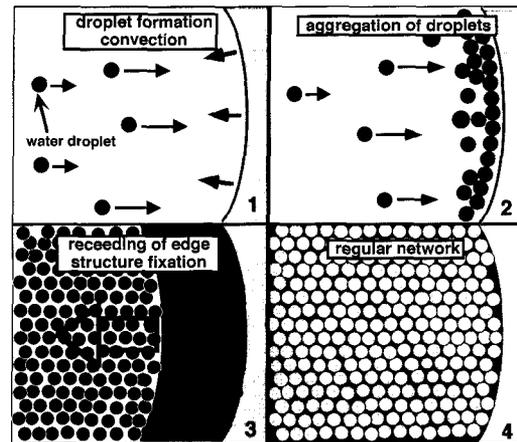
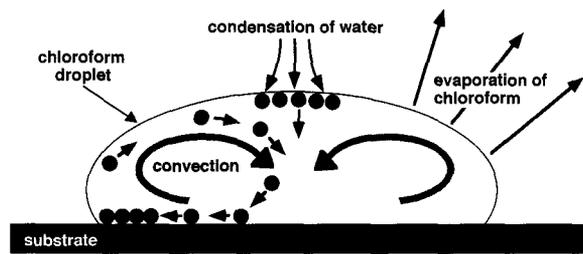


Fig. 3 ネットワーク構造を持ったキャストフィルムの形成モデル

ロサイズの水滴が形成される。また, 同じく蒸発熱によって液滴の上部も冷却され対流が起こる。これにより, 水滴がクロロフォルムの中へ移動する。溶液内に入った多数の水滴は, 溶液の縁部に溜まっていく過程の中でヘキサゴナルな配列を取るようパッキングされる。配列した水滴は, フィルム形成が完了するまで蒸発せず鑄型の役目を果たし, 結果的にネットワーク構造が形成されると考えられる。

### 4. まとめ

さらに, ポリマーとして導電性高分子ポリチオフェンや DNA, 両親媒性物質として光照射によるスイッチング機能を持つアゾベンゼン化合物, 電子移動やエネルギー移動機能を持つスチルベン化合物をそれぞれ用いたポリイオンコンプレックスによっても同様にネットワーク構造を持ったキャストフィルムが得られることがわかった。また, 湿度, 溶液の濃度によってネットワーク構造を自由にコントロールできることを見いだしており, 今後, メゾスコピックパターンを利用した新規な機能性フィルムの作製を目指している。

---

**【参考文献】**

- [1] M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films*, 132, 243 (1985)
- [2] 田口, 矢野, 平谷, 箕浦, *日本化学会誌*, 12, 1373 (1990)
- [3] O. Karthaus, K. Ijro, M. Shimomura, *Chem. Lett.*, 1996, 821 (1996)