

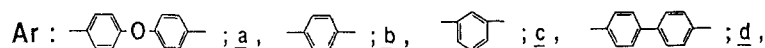
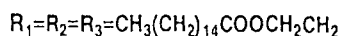
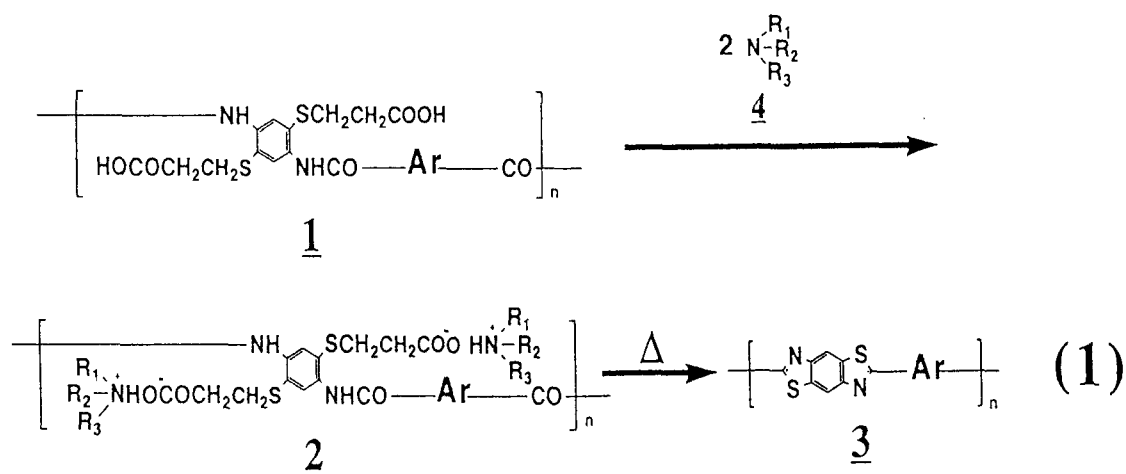
# 前駆体法による芳香族ポリベンゾチアゾール LB膜の作製と評価

(東工大工) 弓場智之, 柿本雅明\*, 今井淑夫  
(本田技研) 服部達哉, 加川和宏

(要旨) 側鎖にカルボキシル基を有するポリアミドを長鎖アルキルアミンと混合することによって両親媒性の前駆体塩を作製した。この前駆体塩は、気-水界面で安定な単分子膜を形成した。これを基板に累積して熱処理(280°C)することで、芳香族ポリベンゾチアゾール(PBT) LB膜を得た。構造の確認はUV, IRスペクトルによって行った。さらにX線回折及びエリプソメトリーの測定結果より、前駆体LB膜及びPBT LB膜の膜厚は一層当たりそれぞれ3.0 nm, 0.34 nmと算出された。

## 緒言

芳香族ポリベンゾチアゾール(PBT)は耐熱性・機械的強度に優れた高分子材料である。近年、これらの機能性高分子を超薄膜にして電子・光学デバイスに導入しようとする動きが活発化しており、中でもLangmuir-Blodgett(LB)法においては、高度に分子配列が制御された超薄膜が得られるという点でその重要性は高まっているといえる。本報告においては、側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド誘導体 1 を長鎖アルキルアミンと混合して両親媒性の前駆体塩とし(式(1))、気-水界面への展開を行った。そして、この単分子膜を基板に累積して熱処理することで、目的のPBT LB膜を作製し、その評価を行った。



## 結果と考察

まず、前駆体高分子 2 a についての表面圧-面積 ( $\pi-A$ ) 曲線を図 1 に示す。立ち上がりの鋭い曲線を示し、得られた L 膜は、気-水界面において安定であった。前駆体 2 b - 2 d についても、同様に、安定な単分子膜が得られた。また、いずれの場合においても、 $\pi-A$  曲線から求めた極限面積は  $1.5 \text{ nm}^2$  前後となったことから、高分子の繰り返し構造単位の高さによらず、アルキルアミンの充填が  $\pi-A$  曲線を支配していると思われる。

これら前駆体 L 膜は良好な累積比で基板に写し取ることが可能であり得られた L B 膜を熱処理することによって P B T L B 膜に転化させた。その熱処理温度を設定するためにポリアミド 1 の熱分析を行った。1 a について得られた熱重量分析 (TG) の結果を図 2 に示す。200°C 付近から重量減少が始まり、300°C すぎで減少が一旦完結しているのがわかる。この重量減少はアクリル酸、水の脱離によるものであり曲線から求めた 300°C までの減少率 (26%) は理論値 (33%) に近い値となった。また、1 b - 1 d についても同様に、計算値が理論値に近い値となった。これら熱分析の結果より、前駆体 L B 膜の熱処理温度を 280°C と設定した。

図 3 は 2 a の L B 膜 (累積圧 30 mN, フッ化カルシウム板上に両面 2.5 層累積) についての、熱処理前

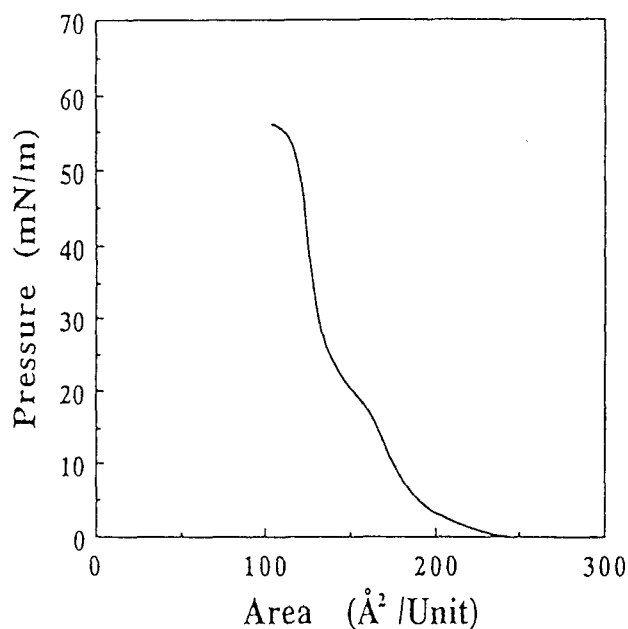


Fig.1. Surface pressure-area isotherm of 2a

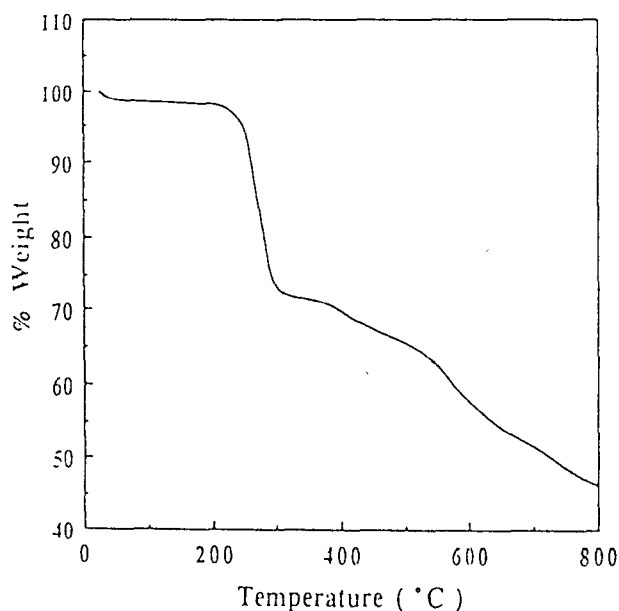


Fig.2. TG curve of 1a

後における透過IRスペクトルであるが、まず、 $2850$ ,  $2915\text{ cm}^{-1}$ のメチレン鎖に帰属される吸収(A, B)が熱処理によって消失しているのがわかる。また、 $1730\text{ cm}^{-1}$ のエステルカルボニルに帰属される吸収(C)も消失していることから、熱処理によってアルキルアミン $\underline{4}$ の脱離が起こったといえる。さらに、熱処理によって、 $1660\text{ cm}^{-1}$ のアミドに帰属される吸収(D)の消失が起こって、代わりに $1490$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ にチアゾール環に起因する吸収(E, F)が現れていることから、アクリル酸、水の脱離を伴う閉環反応もすみやかに起こって、PBTが形成されているといえる。

さらに、 $\underline{2a}$ のLB膜(累積圧 $30\text{ mN}$ , 石英基板上に両面 $15$ 層累積)についての熱処理前後のUVスペクトル(図4)より、熱処理によってチアゾール環の形成に伴う極大波長の長波長側へのシフトがみられたことから、PBTの生成が示唆された。

また、前駆体 $\underline{2}$ のLB膜はX線による回折ピークを示した。小角X線散乱の測定結果より、 $\underline{2a}$ のLB膜における層方向の電子密度の周期は $5.9\text{ nm}$ と見積もられた。このLB膜はY型で累積され

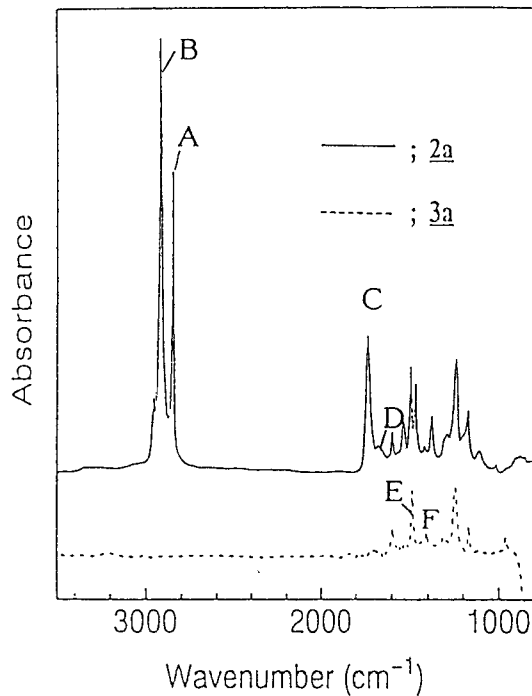


Fig.3. Transmission FT-IR spectra of LB films of  $\underline{2a}$  and  $\underline{3a}$

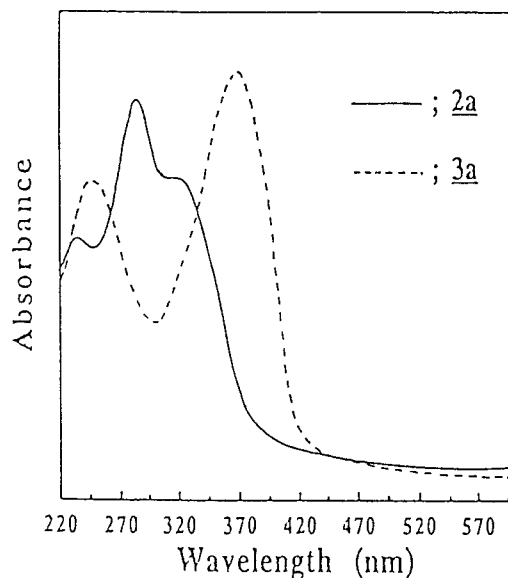


Fig.4. UV-Vis spectra of LB films of  $\underline{2a}$  and  $\underline{3a}$

るので、得られたLB膜の電子密度の周期は層間隔の二倍であると考えられる。これより  $2a$  のLB膜の1層当たりの膜厚は  $3.0\text{ nm}$  と算出された。またエリプソメトリーによっても膜厚の測定を行った。 $2a$ 、 $3a$  のLB膜（累積圧  $40\text{ mN}$ ，シリコン基板上に累積）についての、累積層数と膜厚の関係を図5に示す。UVスペクトルの場合と同様良好な直線関係を示した。この直線の傾きよりLB膜の1層当たりの膜厚を求めたところ、 $2a$  については  $2.8\text{ nm}$  と、X線回折による結果とよく一致することがわかった。また、 $3a$  について、1層当たり  $0.34\text{ nm}$  と算出されたことより、このLB膜がアルキル基を膜中に含まないPBT単分子膜単位で積層された分子集合体であることが示唆された。

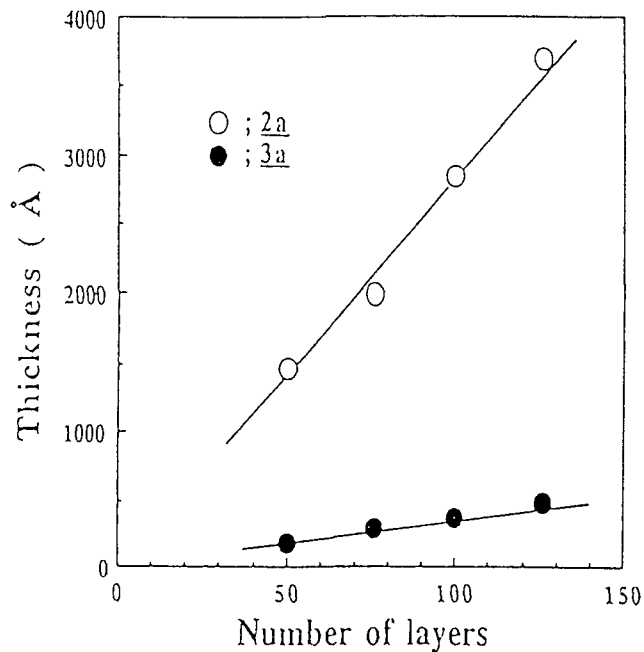


Fig.5. Thickness of LB films of  $2a$  and  $3a$  as a function of the number of layers

## 結論

側鎖にカルボキシル基を有するポリアミドと長鎖アルキルアミンとの塩より成る両親媒性の前駆体高分子は、気-水界面で安定な単分子膜を形成した。これを基板に累積して熱処理 ( $280^\circ\text{C}$ ) することで、芳香族ポリベンゾチアゾール (PBT) LB膜を得ることができた。X線回折及びエリプソメトリーの測定結果より、前駆体LB膜及びPBT LB膜の膜厚は一層当たりそれぞれ  $3.0\text{ nm}$ 、 $0.34\text{ nm}$  と算出され、得られたPBT LB膜が、膜中にアルキル基を含まない、PBT単分子膜の積層体であることがわかった。