チオフエン自己組織化単分子膜形成における アルキル鎖の影響[†]

松浦 俊彦・下山 雄平^{*}

北海道大学大学院工学研究科 ☎ 060 8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

^{*}北海道教育大学函館校物理学教室 ☎ 040 8567 北海道函館市八幡町 1 2

(2002 年 1 月 21 日受付; 2002 年 6 月 10 日掲載決定)

Effects of Alkyl Chains on the Formation of Self-assembled Monolayers of Thiophenes

Toshihiko MATSUURA and Yuhei SHIMOYAMA^{*}

Department of Applied Physics, Hokkaido University, N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060 8628

^{*}Department of Physics, Hokkaido University of Education, 1 2 Hachiman-cho, Hakodate, Hokkaido 040 8567

(Received January 21, 2002; Accepted June 10, 2002)

A comparative study of the growth processes of self-assembled monolayers (SAMs) of thiophene and alkylthiophene on Au(111) was made by Fourier-transform infrared reflection absorption spectroscopy (FTIR-RAS). Measurements of temporal peak intensity and the *time-dependent* Langmuir adsorption isotherm revealed two phases with different molecular orientations during SAM growth of thiophene. In the primary stage, thiophene in the SAM orients parallel to the gold surface. In the second stage, the molecule reorients to a standing-up configuration with respect to the surface. Introduction of alkyl chain to thiophene ring does not essentially change the growth process, but induces a faster growth rate than that of the thiophene SAM. The intermolecular forces of adsorbate, *e.g.*, van der Waals force, play a role as a rate-limiting factor for the self-assembly of adsorbates on the solid surface.

1. は じ め に

ポリチオフエンなどチオフエン骨格をもつ有機化合物は導電性および光学特性を有することが知られている¹⁻⁴⁾。それゆえ、チオフエン類の薄膜は様々なデバイスへの応用が考えられる。従来、チオフエン類の薄膜の作製手法には、真空蒸着法と Langmuir-Blodgett 膜法が用いられてきた^{5, 6)}。しかし、1995 年の Gao らによるポリアルキルチオフエンの自己組織化単分子膜 (SAM) の報告以来⁷⁾、多数のチオフエン類の SAM が研究されてきた⁸⁻¹²⁾。例えば、Au(111) 面上に平行配向したオリゴチオフエンの SAM 形成が報告されている⁸⁾。チオフエン単量体も SAM 形成が可能であることが走査型トンネル顕微鏡 (STM) の観察によって示されている⁹⁾。Noh

らは、STM 観察において個々の分子の識別が不可能であったが、表面プラズモン分光法ではアルキルチオフエンの SAM 形成を確認している¹⁰⁾。このように、チオフエン類の SAM 形成は実験的に十分に確立した現象である。

SAM の成長過程の研究は、基板表面における分子の自己組織化の動的メカニズムを解明する上で重要である。一般に、長鎖分子の SAM は分子配向の変化を伴う多段の成長過程を示すことが知られている¹³⁻¹⁶⁾。Au(111) 面上のアルカンチオール SAM を例にとると、初期段階では、アルカンチオールは金基板に横たわって吸着する。このとき、分子の被覆率によって、少なくとも 4 つの異なる単位胞をもつ相が形成される¹⁷⁾。飽和状態に近い被覆率になると、分子が基板表面の法線方向から約 30° 傾斜した SAM 構造が完成する¹⁸⁾。このような SAM 形成過程は、アルカンチオールのような末端に基板と親和性の高い官能基を持った長鎖分子に共通な現象

[†] 第 21 回表面科学講演大会(2001 年 11 月 27 日~11 月 29 日)にて発表

E-mail: yuhei@cc.hokkyodai.ac.jp

と考えられている¹⁹⁾。

また、SAM 成長に要する時間は、溶液の濃度とアルキル鎖長に依存することが知られている²⁰⁻²²⁾。溶液の濃度が高いほど、膜の成長速度は速い²⁰⁾。他方、アルキル鎖長 n による成長速度の依存性は、予想以上に複雑である。アルキル鎖が短い分子 ($n < 14$) ほど、SAM 形成の初期段階における吸着が速い²¹⁾。一方、アルキル鎖が長い分子 ($n > 14$) は秩序化するのが遅い²¹⁾。Ogawa らは $n = 8, 12, 18$ のアルカンチオールの中でドデシル基 ($n = 12$) が全体の膜成長速度がもっとも速く、バランスのとれた鎖長であると報告している²²⁾。このように、アルキル鎖が SAM 成長過程に与える影響は大きい。

一般に、SAM の形成において分子と基板の間の相互作用と van der Waals 力などの分子間相互作用のバランスが重要な役割を果たす²³⁾。しかし、これらは長鎖分子に対する実験事実であって、チオフェン類の SAM 形成の物理的説明とは言えない。金基板上に形成するチオフェン類 SAM の場合には、主鎖のチオフェン環と金の相互作用が重要な因子となる。この事実はアルカンチオール SAM の形成要因とは定性的に異なる。他方、分子配列の秩序化に大きな役割を果たす分子間相互作用が、チオフェン類の SAM 形成に、どのような影響を与えるかは未解明の課題である。

本稿では、チオフェン環の 3 位にアルキル鎖を導入した 3-アルキルチオフェンを用いて、チオフェン類 SAM の成長過程における分子間相互作用の役割について報告する。

2. 実験方法

膜物質として、Aldrich 社製のチオフェン (C_4H_4S) と 3-ドデシルチオフェン ($C_{16}H_{28}S$) を用いた。金基板はスパッタリング法によりマイカ劈開面上に金薄膜を作製した後、真空中で 773 K の熱処理をして作製した。SAM は各希薄エタノール溶液中にそれぞれ金基板を浸漬させて成膜した。成膜時の温度は 292 K に設定した。溶液の濃度は 0.1–10 mM である。SAM の成長過程を検討するために、浸漬時間を変えて金基板を取り出し、その基板表面をエタノールでリンスした後、フーリエ変換赤外反射吸収分光法 (FTIR-RAS) による測定を行った。

FTIR-RAS 測定では、金属表面に大きな入射角で平行偏光 (p 偏光) を入射することにより、入射光と反射光の電気ベクトルが金属表面で強めあい、基板表面に垂直な定在電場が生じる。この方法により、透過法の約 30 倍に感度を上げることができる²⁴⁾。そのため、金属表面上の有機単分子膜またはそれ以下でも測定することができる。基板法線方向の電場と分子がもつ振動モードの遷移

双極子モーメントが一致すれば、その吸収ピークが観測される。一方、遷移双極子モーメントが電場と直交する場合、吸収ピークは観測されない。このように、金属表面上の分子配向は赤外領域における表面選択則によって決定される²⁵⁾。本研究で用いた赤外分光器は Perkin-Elmer 社製の SYSTEM 2000 である。測定時の分解能を 4 cm^{-1} 、入射角を 85° に設定し、 $5000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ の範囲を 2000 回積算してスペクトルを得た。測定は室温で行われた。また、大気中の CO_2 および H_2O の影響を最小限にするために、試料室内を窒素ガスでパージした。FTIR-RAS スペクトルはすべて $-\log(R/R_0)$ で示されている。ここで、 R と R_0 はそれぞれ分子が吸着した金表面および清浄金表面からの反射率である²⁵⁾。高い再現性を得るべく、各浸漬時間での SAM サンプルあたり 10–15 回測定した。そのため、ピーク強度には統計的処理をほどこし、データはエラー・バーにて示した。

3. 結果

3.1 チオフェン SAM の FTIR-RAS スペクトル

Fig. 1 にチオフェン SAM の FTIR-RAS スペクトルを示す。 720 cm^{-1} にチオフェン環の CH 面外変角振動による吸収ピークが観測された。この振動モードは分子面に対して垂直な向きにある^{26, 27)}。したがって、チオフェンが基板に平行配向していることが示唆された。しかし、

Fig. 1 FTIR-RAS spectra of the thiophene SAMs on Au (111) surface at various immersion periods. The peak at 720 cm^{-1} is originated from the out-of-plane CH vibration of the thiophene ring, $\gamma(CH)$.

Fig. 2 The peak intensity of the $\gamma(\text{CH})$ mode in the thiophene SAM at various immersion periods. The solid line is a best-fit curve as based upon the time-dependent Langmuir adsorption isotherm.

このピークの強度は金基板を溶液中に浸漬した時間によって大きく変化した²⁸⁾。Fig. 2 に浸漬時間に対する CH 面外変角振動のピーク強度の変化を示す。短い浸漬時間におけるピーク強度は浸漬時間に伴い急激に上昇し、浸漬後 2 時間で最大となった。しかし、その後ピークはほとんど観測されなかった。浸漬後 4 時間以降に、再び緩やかにピーク強度が上昇し、約 12 時間後に最大ピーク強度の 1/2 にまで回復し、ほぼ一定になった。このように、金基板を溶液に浸漬した時間に伴って、CH 面外変角振動のピーク強度は 2 段階に変化した¹¹⁾。

FTIR-RAS 測定によって観測されるピーク強度は、基板表面上に存在する分子の数に比例する¹⁶⁾。浸漬後 2 時間までのピーク強度の上昇は、金 (111) 面上に対して平行に配向したチオフェン分子の吸着量が増加したためと考えられる。浸漬後 2 4 時間におけるピーク強度の急激な減少の原因には、2 つの解釈の余地がある。すなわち、チオフェンの脱着または分子配向の変化である。チオフェン環の硫黄原子が金との強い親和性を持つので⁹⁻¹¹⁾、金表面からのチオフェンの脱着は考えにくい。たとえチオフェンの脱着が起こったとしても、4 時間以降のピーク強度の再増加について説明することができない。実際、チオフェン類 SAM における脱着についての報告はなされていない⁹⁻¹¹⁾。したがって、ピーク強度の減少は分子の配向変化によるものと考えられる。2 4 時間の間で、分子は基板に対してほぼ垂直に再配向する。分子が立ち上がることで、基板表面の法線電場と CH 面外変角振動の遷移モーメントの方向が一致しなく

なる。これがピーク強度の減少の要因と考えられる。浸漬後 4 時間以降のピーク強度の上昇は、チオフェン分子が立ち上がった状態で吸着量が増加したためと考えられる。このとき、基板表面の法線電場と遷移モーメントが一致していれば、浸漬後 2 時間に見られるような高いピーク強度が観測されるはずである。しかし、得られたピーク強度は、最大値 (浸漬後 2 時間) の半分程度であった。これは、チオフェン分子が立ち上がることで、電場と遷移モーメントがほぼ直交したためと考えられる。チオフェン分子が垂直配向するならば、チオフェン環の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動が 1410 cm^{-1} に観測されるはずである²⁶⁾。しかし、本研究では観測されなかった。これは $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動のピーク強度が CH 面外変角振動に比べて 1/3 程度と小さいためであろう²⁶⁾。

3.2 チオフェンの金への吸着

チオフェンの金基板への吸着過程を検討した。チオフェンの金への吸着が Langmuir 吸着等温式に従うと仮定すると、表面被覆の時間変化を以下のように定式化できる²⁹⁾。

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{k_a}{N}(\alpha(1 - \sigma)) - \frac{k_d}{N}\sigma \quad (1)$$

ここで t は浸漬時間、 σ は分子の表面被覆率である。 k_a と k_d はそれぞれ吸着および脱着速度定数を示す。 c は溶液の濃度、 N は全被覆における表面の分子濃度である。金基板を溶液に浸漬する前は、分子は吸着していない。したがって、初期条件 $\alpha(0)=0$ より、次式が得られる。

$$\alpha(t) = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \left(1 - \exp \left[- \frac{k_d}{N} \left(c + \frac{k_d}{k_a} \right) t \right] \right) \quad (2)$$

この式は時間依存型 Langmuir 吸着等温式として知られている²⁹⁾。平衡状態 ($t \rightarrow \infty$) では、

$$\alpha(\infty) = \sigma_{\text{eq}} = \frac{k_a c}{k_a c + k_d} \quad (3)$$

となる。両辺の逆数をとると、表面被覆率の逆数 (σ^{-1}) は濃度の逆数 (c^{-1}) の 1 次関数で表される³⁰⁾。

$$\sigma_{\text{eq}}^{-1} = \frac{1}{K_{\text{eq}}} c^{-1} + 1 \quad (4)$$

ここで、 $K_{\text{eq}} (= k_a/k_d)$ は平衡定数である。

チオフェン SAM の FTIR-RAS スペクトルの複雑な挙動を解析するために、平衡および非平衡状態の 2 段階に分けて分析した。最初に、平衡状態における SAM を解析し、平衡定数 (K_{eq}) を求めた。次に、 K_{eq} を用いて非平衡状態を評価した。

チオフェン SAM では、4 mM 溶液への金基板の没入によって、高密度にパックされた SAM が形成すると報告されている⁹⁾。そのため、本研究の 10 mM 溶液からつ

Fig. 3 A plot of Langmuir adsorption isotherm to the IR data of the thiophene SAM: inverse equilibrated coverage versus inverse concentration of the ethanol solution of thiophene.

くられたチオフェン SAM の最大ピーク強度 ($I_{\max}$) は、最大被覆率時のものと仮定できる³¹⁾。各濃度における平衡状態での被覆率は強度比 ($I/I_{\max}$) によって評価した。Fig. 3 にチオフェン SAM における表面被覆率の濃度変化を示す。横軸は溶液濃度の逆数、縦軸は被覆率の逆数である。濃度と被覆率の逆数は (4) 式で記述できる線形関係を示した。したがって、この系は Langmuir 吸着等温式に従うことを意味している¹¹⁾。また、直線の傾きから、 $K_{\text{eq}} = 2.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ が求められた。

ピーク強度の変化に時間依存型 Langmuir 吸着等温式を用いてフィッティングさせた。Fig. 2 における溶液の濃度は 1 mM である。Space-filling モデルをもとに、チオフェンの一分子が占有する面積を 0.1 nm^2 と仮定すると、全被覆における表面の分子濃度 N は $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ となる。これらの条件を入れ、(2) 式を強度変化にフィッティングしたものが、Fig. 2 の曲線である。吸着と脱着速度定数の最適値は、それぞれ $k_a = 5.2 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ と $k_d = 2.5 \times 10^{-16} \text{ mol/(cm}^2\text{s)}$ となった。驚くことに、ベストフィットカーブはデータによく一致したが、それは浸漬後 3 時間からはじまっている。平衡状態から求めた平衡定数を用いたところ、吸着の初期段階 (0–3 時間) を記述することができなかった。これはチオフェン SAM の成長過程が 2 段階に分けられることを決定づけるものである¹¹⁾。

3.3 アルキルチオフェン SAM の FTIR-RAS スペクトル

ドデシルチオフェン SAM の FTIR-RAS 測定で、3000–2800 cm^{-1} の範囲に、アルキル鎖のメチレン基およびメチル基の伸縮振動に関する吸収ピークを観測した^{32, 33)}。これらのピーク位置は浸漬時間を変化させても一定であ

Fig. 4 The peak intensity ratio between the $\nu_a(\text{CH}_3)$ and the $\nu_a(\text{CH}_2)$ modes in the dodecylthiophene SAMs as formed at various immersion periods.

った。特に明瞭に観測できる 2928 cm^{-1} および 2956 cm^{-1} のメチレン基およびメチル基の非対称伸縮振動を示す吸収ピークを解析した。データ解析に際し、スペクトルの数値積分を行い、積分値一定の条件下で、ピーク強度を求めた。その結果、メチル基のピーク強度は浸漬時間の増加に伴って増大したが、メチレン基のピーク強度は減少した³³⁾。そこで、メチル基とメチレン基のピーク強度の比を計算した。Fig. 4 にメチル基とメチレン基のピーク強度比の浸漬時間による変化を示す。ピーク強度比の変化は基板表面上の分子配向の挙動を反映している。比の値が大きくなるほど、アルキル鎖が基板に垂直配向す

ることを意味する^{16, 22)}。強度比は浸漬後 20 秒まで 0.1 以下であった。しかし、30 秒後に急激に増加し、10 分程度で一定になった。これは、初期段階で平行配向であ

Fig. 5 The peak intensity of the $\gamma(\text{CH})$ mode in the dodecylthiophene SAM at various immersion periods.

ったアルキル鎖が浸漬時間の増加により垂直配向へ変化するを示唆している^{33, 34)}。

次にドデシルチオフェンのチオフェン基に注目した。680 cm^{-1} にチオフェン環の CH 面外変角振動の吸収ピークが観測された。この振動モードは分子面に垂直な方向である²⁷⁾。つまり、チオフェン基は基板に対し平行に配向することがわかった。しかし、アルキル鎖同様、ピーク強度は浸漬時間の増加に伴い変化した³³⁾。Fig. 5 に CH 面外変角振動のピーク強度の時間変化を示す。初期段階では、ピーク強度は最大値を示していた。しかし、この吸収ピークは浸漬時間の増加に伴い減少した。したがって、チオフェン基は浸漬後すぐに基板に対し平行に配向した後、垂直に配向を変えたと考えられる。この配向挙動はアルキル鎖と相関が見られる。

4. 考 察

4.1 チオフェンとアルキルチオフェンの自己組織化過程

FTIR-RAS 測定から、チオフェン類 SAM の成長過程において、分子配向が変化することがわかった。Fig. 6 (a) にチオフェン SAM の成長過程の模式図を示す。SAM

Fig. 6 Pictorial diagrams for the self-assembly process of (a) thiophene and (b) dodecylthiophene.

形成の初期段階では、チオフェンは金(111)面に平行配向した状態で吸着する。吸着量が増加すると、チオフェン SAM はより高密度相になるべく、再配向する。すなわち、硫黄原子を支点として分子が立ち上がった配置をとる。これにより、空の吸着サイトが現れ、再び分子が金(111)面上に吸着し始める。そして、浸漬後約15時間で単分子膜の成長が完了する^{11, 28)}。他方、アルキル鎖とチオフェン基のピーク挙動から、ドデシルチオフェン SAM の成長過程においても、分子配向の変化が生じることがわかった (Fig. 6 (b))。初期段階ではドデシルチオフェンが金(111)面に平行配向する。その後、分子全体が基板に対して垂直な方向へ再配向変化する。このように、ドデシルチオフェン SAM は単量体チオフェンと同様の成長過程を経る^{33, 34)}。

アルキル鎖の有無に関係なく、チオフェン類の SAM 成長過程には、分子配向の変化が生じる。チオフェン環の硫黄原子は金に強く束縛されるのに対し、硫黄原子以外の部分は比較的自由度が高い¹¹⁾。このようなチオフェンの分子形状と性質が、高密度化のための配向変化を可能にしたと考えられる。実際、自由度が制限される分子は配向変化が生じない。金(111)面に平行配向するターチオフェン SAM が、その例である⁸⁾。この場合、チオフェン環の3つの硫黄原子が等価に金表面に結合するため、吸着すると分子全体が表面に固定され、自由度が制限される。そのため、SAM 形成における分子配向の変化を不可能にすると考えられる。本研究のチオフェン SAM の成長過程から、SAM 形成中の分子の再配向変化は、長鎖分子だけではなく、長鎖がなくても末端に基板と親和性の高い部位を持った分子であれば起こりうることが示唆された。

4.2 アルキルによる SAM 形成への影響

チオフェンとアルキルチオフェンの SAM 成長過程における大きな違いは、成長に要する時間である。同じ濃度を用いても、チオフェン SAM 形成は約15時間を要するのに対し、アルキル鎖を導入することで約1時間に短縮した。特に注目すべきは、配向変化後の膜の平衡状態に達するまでの時間である。Fig. 4に見られるようにアルキル鎖が立ち上がった後、10分程度でアルキルチオフェンの SAM 成長が完了する。チオフェン SAM (Fig. 2) に比べて、アルキルチオフェンの SAM 成長は60倍速い。

配向変化後の膜成長速度は、分子間相互作用に大きく影響されることが知られている²¹⁾。チオフェン-チオフェン間に働く分子間相互作用は主にチオフェン環の π 電子による cofacial 相互作用である⁶⁾。アルキルチオフェン同士の間には、チオフェン基の cofacial 相互作用と

アルキル鎖の van der Waals 力が主に働くと考えられる。SAM 中のチオフェンとアルキルチオフェンの最終的な分子配向は共に金基板に対して立ち上がった状態である。この場合、チオフェン SAM もアルキルチオフェン SAM も、同程度の cofacial 相互作用が働いて、高密度化を達成すると考えられる。これに加えて、アルキルチオフェン SAM の場合は、アルキル鎖の相互作用も働く。ここで、アルキル鎖部位のモル凝集エネルギーを見積もる。 CH_2 基あたりのモル凝集エネルギーは7 kJ/mol 程度である³⁵⁾。したがって、ドデシルチオフェンの分子間相互作用はチオフェンに比べて約84 kJ/mol 大きいと見積もることができる。この強い凝集力がアルキルチオフェン SAM の成長速度を加速したと考えられる。一般に、アルカンチオール SAM では、アルキル鎖が長い分子ほど、配向変化後の膜成長が速い^{19, 21)}。実際、ドデシルチオフェン SAM の成長に要する時間は、オクチルチオフェン($n=8$)の SAM よりも約4倍速い¹⁰⁾。概算すると、アルキル鎖の炭素数の増加に伴って、チオフェン類の SAM 成長に要する時間は線形関係で減少する。このように、分子間相互作用が自己組織化の律速を決める重要な因子であると考えられる。

二準位モデルを膜成長速度に適用してみる。分子間相互作用エネルギーを ΔG とすると、速度は Boltzmann 因子に比例する。60倍の速度差は ΔG に換算すると、4.1 kT となり、とても van der Waals 力とはなり得ない。通常、van der Waals 力は1 kT 程度³⁵⁾であるから、約7倍の強度となる。この原因は浸漬溶液による溶媒効果に帰せられよう。溶媒を隔てた分子間相互作用は、溶媒分子の誘電率(ϵ)の逆数に影響される³⁵⁾。アルコール($\epsilon=25$)の極性溶媒中では無視できぬ顕著な効果となる。

4.3 幾何学的な充填構造

アルキルチオフェン SAM の FTIR-RAS 測定では、アルキル鎖のピーク位置はレッドシフトが観測されなかった。レッドシフトはアルキル鎖の高秩序化を示す^{22, 36)}。アルキル鎖の二次元的な秩序構造の形成を阻害する原因は何であろうか。我々はアルキルチオフェンの分子構造に注目した。ここで、アルキルチオフェンの幾何学的性質、すなわち充填の性質を考えよう。この性質はアルキル鎖の最適面積 a_0 、体積 v および臨界鎖長 l_c に依存する³⁵⁾。臨界鎖長とは、これより短い伸びは許されるが、長い伸びは自由エネルギーが急増するために許されない長さを意味する。ただし、アルキル鎖は液体状かつ非圧縮性であると仮定している。これら3つの値から、幾何学的な制約の範囲内で分子の充填構造を決定できる。すなわち、無次元の充填パラメータ ($p=v/a_0l_c$) の値から、球状ミセル ($p<1/3$)、円筒状ミセル ($1/3<p<1/2$)、

ベシクルまたは2分子層 ($1/2 < p < 1$), あるいは逆ミセル ($p > 1$) のいずれかが決定される³⁵⁾。

溶液中におけるドデシルチオフェンの集合体構造を検討する。一般に、臨界鎖長 l_c nm および体積 v nm³ は炭素原子数 n のアルキル鎖あたり、

$$l_c \sim 0.154 + 0.1265 n \quad (5)$$

および

$$v \sim (27.4 + 26.9 n) \times 10^{-3} \quad (6)$$

と見積もられている³⁷⁾。ドデシルチオフェンの場合、 $l_c = 1.672$ nm および $v = 0.3502$ nm³ となる。また、Space-filling モデルをもとにヘッドグループの面積を 0.47 nm² と見積もると、充填パラメータは 0.45 と求められる。このことから、ドデシルチオフェンは円筒状構造を形成しやすい。したがって、アルキルチオフェンが金表面に吸着したとき、チオフェン基が立体障害となり、アルキル鎖の二次元的な秩序構造の形成を阻害すると考えられる。SAM 中でもアルキル鎖は空間的な自由度が保たれるので、運動が制限されない。これが FTIR-RAS 測定でアルキル鎖のピーク位置がレッドシフトしない原因であろう。Noh らがアルキルチオフェン SAM の STM 観察¹⁰⁾で個々の分子を識別できなかったのは、アルキル鎖の運動の時定数が、STM のそれ (10 ms) よりも速く、像がぼやけてしまったと考えられる。

5. ま と め

フーリエ変換赤外反射吸収分光法 (FTIR-RAS) を用いて、金 (111) 表面上における単量体チオフェンおよびアルキルチオフェンの SAM 成長過程を検討した。ピーク挙動と時間依存型 Langmuir 吸着等温式による解析から、チオフェン SAM の形成中に、2つの異なる分子配向をもつ相の存在が示唆された。第1段階では、チオフェンは金基板に対して平行に配向する。第2段階では、チオフェンは平行からほぼ垂直へと配向変化を起こす。この形成過程は、アルキル鎖を導入しても変わらないが、成長速度を速くする効果があった。分子間相互作用は分子の二次元的な自己組織化の律速を決める重要な因子である。

謝 辞

本研究をまとめるに当たり、北海道大学大学院工学研究科の中山恒義教授によるご指導ならびに非常に有益なご助言に対し、深く感謝いたします。また、この研究は北海道立工業技術センターの高村 巧氏、北海道教育大学函館校の小野寺理氏と中島正義氏の協力のもとに得られた成果であり、ここに記して感謝の意を表したい。本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金 (特別

研究員奨励費) の支援を受けて遂行されたものである。

文 献

- 1) J.H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Kloc, O. Schenker and B. Batlogg: *Nature* **410**, 189 (2001).
- 2) H. Sirringhaus, N. Tessler and R.H. Friend: *Science* **280**, 1741 (1998).
- 3) L. Dodabalapur, L. Torsi and E. Katz: *Science* **268**, 270 (1995).
- 4) F. Geiger, M. Stolt, H. Schweizer, P. Bäuerle and E. Umbach: *Adv. Mater.* **5**, 922 (1993).
- 5) J.E. Osterholm, J. Laakso and P. Nyholm: *Synth. Met.* **28**, 435 (1989).
- 6) A.J. Lovinger, D.D. Davis, A. Dodabalapur and H.E. Katz: *Chem. Mater.* **8**, 2836 (1996).
- 7) Z. Gao, K.S. Siow and H.S.O. Chan: *Synth. Met.* **75**, 5 (1995).
- 8) T. Matsuura, T. Takamura and Y. Shimoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2874 (1999).
- 9) M.H. Dishner, J.C. Hemminger and F.J. Feher: *Langmuir* **12**, 6176 (1996).
- 10) J. Noh, K. Kobayashi, H. Lee and M. Hara: *Chem. Lett.* **2000**, 630 (2000).
- 11) T. Matsuura, M. Nakajima and Y. Shimoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6945 (2001).
- 12) C. Kergueris, J.-P. Bourgoin and S. Palacin: *Phys. Rev.* **59**, 12505 (1999).
- 13) G.E. Poirier and E.D. Pylant: *Science* **272**, 1145 (1996).
- 14) H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida and H. Nozoye: *J. Chem. Phys.* **111**, 1175 (1999).
- 15) R. Yamada and K. Uosaki: *Langmuir* **14**, 855 (1998).
- 16) F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis and E. Kruus: *Langmuir* **13**, 5335 (1997).
- 17) G.E. Poirier: *Langmuir* **15**, 1167 (1999).
- 18) L.H. Dubois and R.G. Nuzzo: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437 (1992).
- 19) S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G.K. Jennings, T.-H. Yong and P.E. Laibinis: *J. Chem. Phys.* **108**, 5002 (1998).
- 20) D.S. Karpovich and G.J. Blanchard: *Langmuir* **10**, 3315 (1994).
- 21) K.A. Peterlinz and R. Georgiadis: *Langmuir* **12**, 4731 (1996).
- 22) H. Ogawa, T. Takamura and Y. Shimoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6019 (1999).
- 23) A. Ulman: *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- 24) J.D.E. McIntyre and D.E. Aspnes: *Surf. Sci.* **24**, 417 (1971).
- 25) B.E. Hayden: "Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces", ed by J.T. Yates and T.E. Madey (Plenum Press, New York, 1987).
- 26) M. Rico, J.M. Orza and J. Morcillo: *Spectrochimica Acta* **21**, 689 (1965).
- 27) S. Gronowitz: "Thiophene and Its Derivatives" (John

- Wiley & Sons, New York, 1985).
- 28) 中島正義, 小野寺理, 松浦俊彦, 高村 巧, 下山雄平: 表面科学 **21**, 590 (2000).
- 29) S.H. Chen and C.W. Frank: *Langmuir* **5**, 978 (1989).
- 30) D.M. Yang and A.D. Crowell: "Physical Adsorption of Gases" (Butterworth, London, 1962).
- 31) Y.J. Lee, I.C. Jeon, W. Paik and K. Kim: *Langmuir* **12**, 5830 (1996).
- 32) M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara and C.E.D. Chidsey: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3559 (1987).
- 33) 小野寺理, 松浦俊彦, 高村 巧, 下山雄平: 表面科学 **20**, 549 (1999).
- 34) 小野寺理, 坂口浩司, 下山雄平: 表面科学 **21**, 392 (2000).
- 35) J.N. Israelachvili: "Intermolecular and Surface Forces" (Academic Press, London, 1992).
- 36) K. Shimazu, Y. Sato, I. Yagi and K. Uosaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 863 (1994).
- 37) C. Tanford: "The Hydrophobic Effect" (John Wiley & Sons, New York, 1980).