ターチオフェン自己組織化単分子膜の構造

松浦俊彦・高村 巧*・下山雄平

北海道教育大学函館校物理学教室 ☎ 040-0083 北海道函館市八幡町 1-2

*北海道立工業技術センター ☎ 041-0801 北海道函館市桔梗町 379

(1998 年 5 月 13 日受付 ; 1998 年 7 月 8 日掲載決定)

Structure of Self-Assembled Monolayers of Terthiophene

Toshihiko MATSUURA, Takumi TAKAMURA and Yuhei SHIMOYAMA

Department of Physics, Hokkaido University of Education, 1-2 Hachiman-cho, Hakodate, Hokkaido 040-0083

*Hokkaido Industrial Technology Center, 397 Kikyo-cho, Hakodate, Hokkaido 041-0801

(Received May 13, 1998 ; Accepted July 8, 1998)

Using X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy, we carried out a structure study of vacuum evaporated films and self-assembled monolayers (SAM) of terthiophene. It is shown with vacuum evaporated films that the long axis of terthiophene aligns normal to the surface. On the other hand, terthiophene in the SAM orients parallel to the gold substrate. Our results, which contradict the recent quantum chemical calculations predicting that thiophene would not interact with gold, experimentally demonstrated direct interaction between thiophene and gold.

1. は じ め に

ポリチオフェンは五員環構造のチオフェンを単位とした代表的な複素環高分子である。導電性を有し、光学特性や機械特性にも優れている¹⁾。新しい電界トランジスタや発光ダイオードなどの有機電子素子に利用が考えられている。また、窒素酸化物 (NO_x) 等の公害ガスのセンサとしての応用例もある。しかし、ポリチオフェンは有機溶媒に不溶で分解温度まで加熱しても溶融しないため、薄膜作製が困難である。一方、オリゴチオフェンやポリアルキルチオフェンは溶媒に可溶である。オリゴマーは明瞭な化学構造と共役鎖長を正確にコントロールできるため、ポリチオフェンよりも物性解析が容易である。従来、チオフェン化合物の真空蒸着膜およびラングミュア-ブロッグレット (Langmuir-Blodgett: LB) 膜が報告されている²⁻⁵⁾。しかし、これらの方法では安定な膜の作製は容易ではない。

近年、基板を溶液に浸漬することで、自発的に単分子膜を形成する自己組織化単分子膜 (self-assembled mono-

layer: SAM) 法が発明された⁶⁾。本手法によって、きわめて簡単に安定な高密度・高配向単分子膜の形成が可能となった。Au(111) 面上に形成されるアルカンチオール SAM は、容易さと実用性ゆえに多くの研究がある⁷⁾。チオール基 (-SH) を有する分子が SAM を形成する要因は、第 1 に水素原子の脱離による金と硫黄原子間の化学結合、第 2 にアルキル鎖間の相互作用 (van der Waals 力) である。チオフェン化合物では、金基板上にポリ(3-アルキルチオフェン) の SAM 形成が報告された⁸⁾。チオフェン単量体でも SAM として形成可能であることが走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope: STM) によって示された⁹⁾。よって、アルキル鎖を持たないオリゴチオフェンも金基板上に SAM を形成する可能性があると考えられる。

本研究では、3 つのチオフェン環からなり、有機溶媒に可溶なターチオフェンを用いて、金基板上に SAM を作製し、その構造を解析する。さらに、真空蒸着膜の構造との比較を試みる。

2. 実 験 方 法

膜物質は 2, 2': 5', 2''-terthiophene (C₁₂H₆S₃; 東京

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

化成)を用いた。溶媒はエチルアルコール(スペクトルグレード: キンダ化学)を、金(田中貴金属)は純度99.99%を使用した。基板は電子顕微鏡用の天然マイカ(応研商事)を使用した。

金基板は、スパッタリング法によってマイカ劈開面上に厚さ約90 nmの金薄膜を作製し、さらに、真空中で500℃の熱処理をした。ターチオフェン蒸着膜は抵抗加熱型真空蒸着装置(HUS-5 GB: 日立)にて室温で成膜した。SAMはターチオフェンのエチルアルコール溶液(1 mM)に、金基板を浸漬させて成膜した。金基板を一昼夜浸漬した後、エチルアルコールでリンスしたものを構造評価に用いた。

構造評価は、X線回折法(JDX-8020: JEOL)とフーリエ変換赤外分光法(Fourier-transform infrared spectroscopy: FT-IR, Perkin-Elmer SYSTEM 2000)を使用した。比較のため、マイカおよびガラス基板に成膜した真空蒸着膜のX線回折を行った。FT-IRの分解能は 4 cm^{-1} で、2000回のスキャンを積算してスペクトルを得た。試料表面への入射角は 85° に設定し、角度可変型反射率測定装置を用いた。測定は室温で行い、 CO_2 や H_2O の影響をできるだけ防ぐために N_2 によるパージを行った。これにより、分光器中の CO_2 や H_2O などの吸収を大幅に除去できた。本研究でのスペクトルは、試料と金清浄表面のスペクトルの比である。FT-IR測定は膜厚を考慮

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of A) vacuum evaporated films of terthiophene formed on gold substrate, B) pure gold substrate and C) the terthiophene as shown by an intensity ratio of A/B.

して、蒸着膜では偏光外部反射法、SAMでは反射吸収法を用いた。ターチオフェンには大別して3つの振動領域がある。3070 cm^{-1} のC-H伸縮振動、1410 cm^{-1} のC=C伸縮振動そして680 cm^{-1} の-CH-CH-および-CH面外変角振動である。分子の長軸をx方向とすると、以上3つの振動はそれぞれx, y, zの遷移モーメントに対応する。

3. 結 果

3.1 真空蒸着膜の分子配向

Fig. 1-Aと1-Bにそれぞれ金基板上に成膜したターチオフェン蒸着膜と金基板のX線回折パターンを示す。Fig. 1-Cには蒸着膜のX線回折パターンを金基板の回折

パターンで除算したものを示す。これにより、蒸着膜による回折ピークを選択的に取り出すことができた。Fig. 1-Aのa, c, e, fの各ピークは蒸着膜による回折であり、Fig. 1-Cにも観測される。b, d, g, hはマイカによる回折である (Fig. 1-B参照)。膜分子による鋭い回折ピークがa, cおよびeに観測された。これらピークは膜分子の(001)面によるブラッグ反射である。回折強度は(001)反射が最大で、高次反射は $l=2$ を除いて指数関数的に低下する。このことより、基板の法線方向に周期的秩序があることが示唆された¹⁰⁾。また、ガラスおよびマイカ基板上に成膜した蒸着膜でも同様の構造が観測された。

Fig. 2 FT-IR spectra of evaporated films of terthiophene formed on gold substrate. Spectra for A) C-H stretching and B) C=C stretching vibration of thiophene ring are shown.

Fig. 2 にターチオフェン蒸着膜の FT-IR 偏光外部反射法による測定結果を示す。サンプルに p 偏光を入射したとき、チオフェン環の C-H 間の伸縮振動による吸収を示した (Fig. 2-A)。一方、s 偏光を入射したとき、C=C 間の伸縮振動による吸収を示した (Fig. 2-B)。p 偏光は基板の法線方向、s 偏光は平行方向に電場が与えられる。ゆえに、蒸着膜の分子はその長軸が金基板に垂直に配向することが示された。この事実は X 線回折の (001) 面の面間隔がターチオフェン分子の分子長とほぼ等しいことから確認された。

3.2 SAM の分子配向

SAM の FT-IR 反射吸収測定ではターチオフェンがもつ 3 つの振動領域のうち、面外変角振動のみが観測された。Fig. 3 に SAM の 680 cm^{-1} 付近のスペクトルを示す。面外変角振動の遷移モーメントは分子面に垂直 (z 方向) である。反射吸収法において赤外光の電場が金基板の法線方向であるから、ターチオフェン分子が金基板に平行に配向していることがわかる。一方、分子面内方向の振

動である 3070 cm^{-1} と 1410 cm^{-1} 付近のピークは観測されなかった。振動の遷移モーメントが電場に垂直な場合、スペクトル強度は無視できるほど小さくなる。面内振動は基板に平行であり、分子が基板に平行に配向している。また、平面構造をなすターチオフェン分子がねじれを起こさずに吸着することもわかる。これは面外振動の結果と一致した。X 線回折では単分子層なので回折ピークは観測されなかった。しかし、FT-IR の赤外吸収スペクトルにより単分子膜の存在が示唆された。

4. 考 察

4.1 蒸着膜の分子配向

X 線回折および FT-IR によって、蒸着膜のターチオフェン分子はその長軸が金基板に垂直に配向することがわかった。石英ガラス基板上に成膜した quinquethiophene (チオフェン環が 5 つ) 蒸着膜は分子長軸が基板の法線方向に配向することが報告されている²⁾。チオフェン環の数が異なるが、分子配向は本研究の蒸着膜と一致する。

Fig. 3 An FT-IR spectrum of the self-assembled monolayers of terthiophene on gold substrate. The p-polarizing light with respect to the incident plane was applied to detect the out-of-plane -CH and -CH=CH- vibrations.

蒸着膜では分子配向は基板の種類や温度に依存する。ターチオフェン蒸着膜を室温で作製した場合、分子配向は基板による影響がない。このことは、分子間の凝集力が強いと考えられる。蒸発分子がどのように基板上に飛来するかは、物質や温度によって異なるが、複数分子の集合体（クラスター）を成すと思われる。蒸発源から基板までは自由空間であり、分子間の相互作用（凝集エネルギー）のみが働くためである。ターチオフェンの場合、クラスターは分子の z 軸方向に平面を合わせた形で成長する。共役系の平面性が共役分子間の相互作用を増幅するからである。基板との結合エネルギーが小さいので、表面拡散中に他のクラスターと衝突・結合しながら成膜される。これが繰り返されるため基板の法線に周期的秩序が形成されたと思われる。

4.2 SAMの成膜と分子配向

SAM 中では、分子は金基板に平行に配向している。量子化学的にはチオフェン分子は金への吸着が不可能とされている¹¹⁾。しかし、本研究での FT-IR の結果はチオフェンが明らかに金基板に吸着することを示している。チオフェン環にとり込まれた3つの硫黄原子が同時に直接金基板に吸着する。これが、ターチオフェン分子が金基板に平行に配向する原因であろう。SAM と蒸着膜の成膜過程の相違点は分子をランダムに分散させる溶媒効果と思われる。分子がクラスターを形成せず個別に直接基板まで飛来し、単分子での表面拡散を行い易くする。エチルアルコールも金基板表面の脱水、脱ガスそして脱不純物の促進剤として働く。これらも分子配向を決める要因であろう。

SAM の形成過程は分子の飛来、吸着、拡散、脱離、核形成そして2次元膜化である。SAM の主な形成要因は有機分子が持つ官能基による基板原子との化学吸着、そして有機分子間の相互作用（van der Waals 力および静電気力）である⁹⁾。アルカンチオールは数分でこれらの過程を経て SAM を形成する。しかし、ターチオフェンは安定な成膜に約 24 時間もかかり、アルカンチオールに比べて長時間である。poly(3-octylthiophene) の場合も、成膜には約 15~20 時間を要する⁹⁾。これはチオフェンと金基板の相互作用が弱いためと思われる。ターチオフェンの吸着は化学反応である可能性は小さい。なぜなら化学吸着では分子の変形（例えば解離）を伴う。金原子と反応可能なアルカンチオールとは違って、チオフェン環は比較的不活性で分子変形や五員環の解離は難しい。よってチオフェン化合物による金基板上での自己組織化には時間がかかる。また、ターチオフェンにはアルキル鎖がなく主鎖以外の分子間力が小さいため、アルキ

ルチオフェンよりも成膜に時間がかかると思われる。

Elfeninat らは理論のみならず、実験においてもチオフェンが金に吸着しないことを示した¹¹⁾。しかし、その実験の根拠は poly(3-hexylthiophene) の薄膜の XPS 測定である。ポリアルキルチオフェンは有機溶媒に可溶であるなど物理化学的性質が通常のポリチオフェンとはかなり異なる。薄膜作製手法も異なる。よって本研究および通常のポリチオフェンとの単純な比較はできない。FT-IR によって金基板に吸着するポリ(3-アルキルチオフェン)の SAM が確認された⁹⁾。STM によって、チオフェン単量体の SAM も報告されている⁹⁾。本研究はこれらの報告を支持するものであり、アルキル鎖を持たないオリゴチオフェンでも金基板上に SAM を形成することが明瞭に示された。

5. 結 論

金基板上に成膜したターチオフェンの真空蒸着膜と SAM の膜構造を X 線回折および FT-IR により評価した。蒸着膜ではターチオフェン分子は金基板に垂直に配向するのに対し、SAM では膜分子は金基板に平行配向する。この結果より量子化学的に疑問視されていたチオフェン化合物の金への吸着を実験的に証明した。

文 献

- 1) 吉野勝美：“分子とエレクトロニクス”（産業図書，1991）。
- 2) Y. Kanemitsu, K. Suzuki, N. Shimizu, Y. Shiraishi and M. Kuroda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1097 (1996)。
- 3) H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino and K. Fukuda: *Thin Solid Films* **160**, 87 (1988)。
- 4) S. Tasaka, H.E. Katz, R.S. Hutton, J. Orenstein, G.H. Fredrickson and T.T. Wang: *Synthetic Metals* **16**, 17 (1986)。
- 5) P.B. Logsdon, J. Peleger and P.N. Prasad: *Synthetic Metals* **26**, 369 (1988)。
- 6) A. Ulman: “An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly” (Academic Press, Boston, 1991)。
- 7) P. Fenter, A. Eberhardt and P. Eisenberger: *Science* **266**, 1216 (1994)。
- 8) Z. Gao, K.S. Siow and H.S.O. Chan: *Synthetic Metals* **75**, 5 (1995)。
- 9) M.H. Dishner, J.C. Hemminger and F.J. Feher: *Langmuir* **12**, 6176 (1996)。
- 10) T. Takamura, K. Matsushita and Y. Shimoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5831 (1996)。
- 11) F. Elfeninat, C. Fredriksson, E. Sacher and A. Selmani: *J. Chem. Phys.* **102**, 6153 (1995)。