〔総 合 論 文〕

二次元空間における半屈曲性ケイ素高分子の配向・構造相転移

内藤 昌信^{*1}・佐伯 奈保^{*1}・大平 昭博^{*1}・Sun-Young KIM^{*1}
川上 雄資^{*2}・Anubhav SAXENA^{*1}・Guangqing GUO^{*1}・藤木 道也^{*1}

(受付 2007 年 8 月 13 日・審査終了 2007 年 12 月 7 日)

要 旨 可溶性有機ポリシラン(PSi)は、Si 主鎖に沿った $\text{Si}\sigma\text{-Si}\sigma^*$ 遷移に由来する吸収を 250~400 nm の波長領域に示す。この主鎖吸収の最大吸収波長および半値幅は、PSi のらせん構造や剛直性、 σ 共役性と強い相関関係があることから、希薄溶液、固体、薄膜、表面など種々の条件下において PSi のコンホメーションや剛直性を UV 測定から簡便に議論することができる。本報では、PSi の UV 吸収-構造相関を、基板上における高分子鎖のコンホメーションを同定するためのプローブとして用いた。PSi の基板上でのトポロジー、コンホメーション、配向挙動を、UV 吸収スペクトル測定、水晶発振子マイクロバランス測定、原子間力顕微鏡観察から検討した。PSi の末端基が Si-H/Si-OR という知見を基にして、シランカップリング反応で、PSi をヒドロキシル基をもつ基板上にエンドグラフトすることに成功した。このとき、持続長よりも十分に短い分画分では、棒状低分子と同様に自己組織化単分子膜(SAM)を形成した。この SAM は、固定化された PSi の表面密度の増加に伴い、水平から垂直方向に主鎖軸配向が協同的に変化した。また、基板上にキャストした半屈曲性 PSi 孤立鎖が、分子長に応じて棒状から環状構造へ転移することを明らかにした。

1 緒 言

Langmuir Blodgett (LB) 膜¹⁾、自己組織化単分子膜 (SAM)²⁾、交互積層膜³⁾、ポリマーブラシ^{4),5)}をはじめとする高度に制御された高分子超薄膜の形成手法の開拓は、高分子物性の基礎研究から最先端のナノファブリケーションに至るまで、広範な分野に共通した要素技術の一つとして重要な位置付けにある。しかしながら高分子超薄膜の物性や機能は、高分子鎖がもつ固有特性のみならず、コンホメーションやトポロジーによっても大きく影響される。その際、コンホメーションやトポロジーには分子長、剛直性、および基板との分子間相互作用が重要な役割を果たしている。しかしながら、高分子超薄膜の物性・機能と直結するコンホメーション・トポロジー、分子長・剛直性、基板-分子間相互作用などの相関には未解明な要素も多く、必ずしも十分な理解が進んでいないのが現状である。そこで、分子長や剛直性がコンホメーションやトポロジーに与える効果を系統的にかつ動的・静的に解明していくには、(1)基板固定化を

可能とする末端官能基化モデル高分子の合成、(2)分子長・剛直性の精密制御、(3)ナノメートルレベルでコンホメーション・トポロジー変化を検出する高速・精密計測手法などのすべてを満足するモデル分子系を必要とする。

本報で取り上げる PSi は、Si 原子が一次元に連結した主鎖と二つの有機側鎖基からできた σ 共役鎖状高分子である^{6)~9)}。PSi は重合度 n が 20 以上になると、Si 主鎖に沿って非局在化した Si-Si 結合の σ 共役性が顕著となり、主鎖方向に沿って直接遷移型真性半導体としての物性を示す。そのため、PSi はビーカプロセスで合成可能な線幅 0.5 nm、直径 1 nm、細線の長さ数 nm から数 μm の究極の Si 量子細線と見なすことができる^{6),10)}。また、PSi は側鎖基を適切に選択するだけで、バンドギャップを 3~4 eV の範囲で精密制御することができる。すなわち、結晶 Si や GaAs などの化合物半導体では非常に高度な技術を要するバンドエンジニアリングを、PSi では分子設計のみで実現できる。さらに、PSi は主鎖の周囲を絶縁性側鎖基で被覆されていることから、アモルファス Si や結晶 Si の機能低下を引き起こす‘ダングリリングボンド’を全く含まない理想的な一次元 Si 量子細線と言える。ダングリリングボンドとは、ラジカル、カチオン、アニオンなどの三配位結合を指す。

^{*1} 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科(〒630-0129 生駒市高山町 8916-5)

^{*2} 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科(〒923-1292 能美市旭台 1-1)

Scheme 1. Preparation of poly(dialkylsilane)s by Wurtz-type condensation reaction.

このように半導体高分子として興味深い特徴を有するPSiであるが、本報ではPSiを高分子超薄膜中における鎖状高分子のコンホメーション・トポロジーをプローブするためのモデル分子として用いた¹¹⁾。なぜなら、PSiは主鎖コンホメーション、持続長(q)、分子長(L)、分子量分布(PDI)を分子設計・合成・精製によって自在に制御できること、さらには、溶液、バルク固体、表面における高分子鎖の形態を、一般的な分光装置を用いて簡便かつ正確に評価できるからである。

PSiは、有機ジクロロシランとジグライムやクラウンエーテルなどの微量のエーテル系触媒と金属ナトリウムの存在下、Wurtz型脱塩重縮合により比較的容易に合成できる^{7),8),12)}。また、得られたPSiはヘキサンなどの有機溶媒に対して高い溶解性を示し、アルコールを用いた分別沈殿により、数nmから数 μm までの任意の分子長、かつ、狭分散($PDI < 1.2$)のサンプルを容易に調製できる(Scheme 1)。

鎖状高分子のコンホメーションは、主鎖骨格の二面体角に由来するローカルコンホメーションと、溶液中などでの形態を表すグローバルコンホメーションに大別される。PSiは $\text{Si}\sigma\text{-Si}\sigma^*$ 遷移に由来する主鎖吸収の最大吸収波長(λ_{max})が250~400 nm付近に現れる。このとき、主鎖の二面体角が 180° に近づくに従って、 σ 共役度が増加し、 λ_{max} 値が長波長シフトすることが知られている。一般的に、基板表面に固定化された鎖状高分子の二面体角を正確に求めることは非常に困難であるが、PSiではUV吸収スペクトルの λ_{max} 値を読み取るだけで、主鎖の二面体角に関する情報を得ることができる。たとえば、ジアルキルポリシランの場合、二面体角が 154° および 206° (7₃らせん) $\rightarrow 168^\circ$ および 192° (15₇らせん) $\rightarrow 180^\circ$ (2₁らせん)と 180° に近づくにつれて、 λ_{max} が320 $\rightarrow$ 350 $\rightarrow$ 370 nmに長波長シフトする⁷⁾。

また、希薄溶液中における高分子鎖のグローバルコンホメーションは、極限粘度(η)の分子量(M)依存性を示す $[\eta] = \kappa M^\alpha$ (κ : 定数)から得られる粘度指数(α)の大小によって議論することができる。たとえば、屈曲鎖では、 $0.5 \leq \alpha \leq 0.8$ 、半屈曲鎖では、 $0.8 \leq \alpha \leq 1.0$ 、剛直鎖では、 $1.0 \leq \alpha \leq 1.7$ となる¹³⁾。一例として、異なる α 値をもつ光学活性PSi1-4のUV吸収スペクトルを示す(Figure 1)¹⁴⁾。

ここで重要な知見は、PSiのグローバルコンホメー

Figure 1. UV absorption spectra of four optically active PSis. Compound numbers are identical to those in Scheme 1.

Figure 2. The lowest excitonic UV peak intensity, ϵ , and full width at half-maximum, $fwhm$, of PSis as a function of the viscosity index, α , in THF at 30°C .

ションは、側鎖基の分岐構造と分岐位置によって制御できることである。たとえば、側鎖基に *n*-hexyl 基と光学活性基をもつ PSi2-4 では、光学活性基の分岐位置が β 位 (PSi4)、 γ 位 (PSi3)、 δ 位 (PSi2) と遠くなるのに従い α 値が減少し、棒状鎖から、半屈曲鎖、屈曲鎖へとグローバルコンホメーションが変化する。また、*n*-hexyl 基と β 分岐側鎖をもつ PSi4 が棒状鎖であったのに対し、*n*-hexyl 基を methyl 基に置換した PSi1 は一転して屈曲鎖となる。

さらに、主鎖に由来する UV 吸収のモル吸光係数(ϵ)の対数値と半値幅($fwhm$)の対数値が、 α 値に対して直線関係にあることから、UV 吸収スペクトル測定さえ可能であれば、薄膜、バルク固体、希薄溶液、表面・界面での PSi のコンホメーションおよび剛直性を評価できる(Figure 2)。そのため、これまでにも、PSi のコンホメーションと関連した UV 吸収を構造解析のためのプローブとして用いた超薄膜に関する研究が行われてきた。たとえば、Seki らは PSi の LB 膜を作製し、累積数に依存したコンホメーション転移について報告している^{15)~18)}。

Scheme 2. Chemical structures of poly(dialkylsilane) (PSi)s, **PSi1**: poly(methyl-(*S*)-2-methylbutylsilane), **PSi2**: poly(*n*-hexyl-(*S*)-4-methylhexylsilane), **PSi3**: poly(*n*-hexyl-(*S*)-3-methylpentylsilane), **PSi4**: poly(*n*-hexyl-(*S*)-2-methylbutylsilane), **PSi5**: poly(*i*-butyl-*n*-decylsilane), **PSi6**: poly(methyl-*n*-propylsilane), **PSi7**: poly(3,3,3-trifluoropropyl-(*S*)-3,7-dimethyloctylsilane).

また、Frank, Miller らはスピんキャストにより作製したジアルキル PSi 超薄膜中の order-disorder コンホメーション転移の膜厚依存性を報告している¹⁹⁾。

一方、筆者らは超薄膜中の鎖状高分子の剛直性や分子長がコンホメーションやトポロジーに及ぼす効果を解明するため、剛直性や分子長などの物性値を精密に制御した PSi を用いた点が特徴である。得られた PSi をスピんコート、キャストフィルム、浸漬法によって超薄膜化し、UV 吸収スペクトル法、水晶共振子マイクロバランズ(QCM)法、原子間力顕微鏡(AFM)観察を組合せることで基板表面における PSi 鎖のコンホメーションやトポロジー挙動を詳細に検討してきた。本報では、シランカップリング反応による PSi の表面グラフト法(2章)、持続長と分子長を最適化した PSi による SAM 形成と、表面グラフト密度に依存した PSi 鎖の水平-垂直配向転移(3章)、また、希薄溶液から基板上にキャストした孤立鎖が示す棒状-環状構造相転移現象(4章)について焦点をあてる。

2 鎖状ポリシランのワンポット基板固定化

近年、ナノデバイスの最小単位素子として単一分子を用いた分子素子に関する研究が精力的に行われている^{20)~22)}。ナノデバイスをデザインする際、優れた機能をもつ分子素子を設計・合成するのみならず、分子素子どうし、または分子素子と外部電極とを接続する分子ワイヤが必要不可欠である。分子ワイヤに求められる材料特性として、(1)導電性、(2)剛直性、(3)接続性を同時に満たすことが必要とされている²³⁾。その有力な候補として、共役高分子が注目されている^{24)~26)}。共役高分子の利点として、絶縁性基板や金属電極への接続に化学反

応が利用できること、分子設計の自由度が高く、材料としての特性に富むこと、また、それ自身が発光素子になり得ることなどが挙げられる。1章で述べたように、PSi は優れた半導体特性を有する σ 共役高分子である。そのため、これまでにさまざまな手法を用いて PSi を絶縁性基板や金属基板上に化学結合で固定化する方法が報告されている。

その一つとして、Furukawa らは Cut-and-Graft 法と呼ばれる有機 Li 試薬を用いた PSi の基板固定化法を報告している²⁷⁾。この方法では、PSi の Si-Si 主鎖結合を有機 Li 試薬を用いて切断して、シリルアニオン Si^- を末端基にもつ PSi 鎖を生成させ、それを基板表面に担持したハロゲン化アルキル基とカップリング反応することで、PSi を基板上に固定化する。この方法は、側鎖基構造などに依存せずに種々の PSi に適用することができるという特長があるが、有機 Li 試薬や、反応活性な Si^- 末端基をもつ PSi 鎖を厳密な禁水条件下で取り扱わなければならないこと、主鎖切断に伴う分子長の減少が避けられないという問題があった。

一方、金属ナトリウムを用いた Wurtz 型脱塩重縮合反応(Kipping 法)で得られる PSi の末端基については重合機構と関連して長年の疑問とされてきた。最近、Saxena らは 5 種類のジアルキル PSi の一次元 NMR (^1H , ^{29}Si)、二次元 $\{^1\text{H}-^{29}\text{Si}\}$ NMR, FT IR スペクトル解析から、PSi 末端基が Si-H 基であることを明らかにした²⁸⁾。この Si-H 末端基は沈殿剤として用いるアルコールによって、Si-OR (R: アルキル基)へ変換することも可能である。ここで、反応活性な Si-H/Si-OR 末端基に着目すると、PSi は高分子シランカップリング剤として見なすことができる。そのため、通常のシランカップリング反応

Scheme 3. Tethering of PSi on the functional surface by silane coupling reaction (reactive terminus: Si-H/Si-OR, R: alkyl, functional surface: OH).

Figure 3. UV spectra of PSi5 ($M_w = 7.9 \times 10^5$, $PDI = 2.1$), (a) grafted on quartz covered with OH surface, (b) grafted on quartz coated with *n*-dodecyltriethoxysilane, (c) spin-coated on quartz after washing with *n*-hexane. Reaction condition for grafting: $[PSi5]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$ M in isooctane with 0.05% NEt_3 at room temperature for 48 h.

によって、常温・常圧・大気下、OH基をもつ基板表面にPSiをエンドグラフトすることができると考えた。

2.1 シランカップリング反応を用いたエンドグラフトPSi基板の作製²⁹⁾

シランカップリング反応を用いたPSiのエンドグラフトは、 7_3 らせん構造をもつ半屈曲鎖PSi5(q : 約60 nm, M_w : 7.9×10^5 , PDI : 2.1)³⁰⁾を用いて行った。反応条件は一般的なシランカップリング反応に従った。常温・常圧・大気圧下、触媒量のtriethylamine (NEt_3)を添加したPSi5/isooctane溶液(1.0×10^{-2} M)中にSi-OH基をもつ基板(mica, 石英)を浸漬した。所定時間後、高純度の*n*-hexaneで洗浄し、基板上に物理吸着したPSi5を除去し、PSiがエンドグラフトされた基板を作製した。

基板上にエンドグラフトされたPSi5は、通常のUV吸収スペクトル測定によって容易に確認できた。浸漬0.5 h後の石英基板のUV吸収スペクトル測定では、 7_3 らせん構造の半屈曲PSi鎖に特徴的な急峻なUV吸収が320 nm付近に現れた(Figure 3(a))。さらに、PSi5が石英基板上に共有結合でエンドグラフトされたかを確認するため、長鎖アルキル基をもつシランカップリング剤

Figure 4. AFM images of surface-grafted PSi5 ($M_w = 7.9 \times 10^5$, $PDI = 2.1$) with two immersion times. (A) for 0.5 h, (B) for 2.0 h.

n-dodecyltriethoxysilaneで表面のSi-OH基をあらかじめ不活性化した石英基板を作製し、同様のエンドグラフト操作を行った。その結果、PSi5由来のUV吸収がほとんど観測されなかったことから、PSi5は石英表面のSi-OH基と選択的なシランカップリング反応により、基板上にエンドグラフトされたと結論した(Figure 3(b))。一方、PSi5を石英基板上にスピンキャストした場合、PSi5薄膜の*n*-hexane洗浄によりPSi5由来のUV吸収は完全消失し、PSi5が基板上にエンドグラフトされていないことが確認された(Figure 3(c))。

2.2 エンドグラフトPSiのAFM直接観察

次に、基板上にエンドグラフトしたPSi5のトポロジーをAFMの直接観察により明らかにした(Figure 4)。ここでは、石英と同様にSi-OH基を持ち、かつ、原子レベルで平滑なmica基板を用いた。基板浸漬時間0.5 h後におけるAFM観察から、繊維状構造体が観察された(Figure 4A)。この構造体の断面プロファイル解析から高さ約1.0 nmであり、CPKモデルから得られるPSi5の直径にほぼ対応した。このことから、この繊維状構造体はPSi5の一本鎖そのものであると結論づけた。さらに、浸漬2 h後の形態観察では、複雑にからみ合ったネットワーク状構造が観察された(Figure 4B)。ここで用いたPSiの平均分子長が630 nmとPSi5の持続長(約60 nm)よりも十分に長いことから、良溶媒中では屈曲鎖として振る舞う。そのため、基板にエンドグラフトされたPSi鎖は隣接するPSi鎖からの排除体積効果を強く受けるようになり、ある一定以上の表面密度に達すると、基板近傍へのPSiの接近が阻害される。続いてこの状態から溶媒分子を除去すると空気が貧溶媒として作用し、PSi鎖は表面自由エネルギーを最小化するためにネットワーク状構造を形成したものと考えた^{27),31)}。

3 自己組織化PSi膜の水平-垂直配向転移

2章において、基板固定化したPSi5($L \gg q$)の場合、表面密度しきい値に達すると隣接するPSi鎖間の排除体

積効果により、PSi 固定の障害が示唆された。次に、PSi の分子長、浸漬時間などを精密制御した系において、PSi の基板固定化現象を詳細に検討した。その結果、PSi が棒状分子で見られるような高分子 SAM 形成を見いだした。さらに、この高分子 SAM は、表面密度・分子長・剛直性がある一定条件になると主鎖軸が水平-垂直配向転移するという現象を見いだした。2 章と同様、ここでも半屈曲鎖のモデル分子として PSi5 を用いた。また、屈曲鎖のモデル分子として、poly(methyl-*n*-propylsilane) (PSi6, q : 1~2 nm) を用いた¹³⁾。固体基板上への PSi の自己組織化過程は、正反射 UV スペクトル測定(入射角 5°, specular reflectance UV, SR-UV)と 9 MHz-QCM 測定を組合せて解析した。さらに、AFM 観察により高分子 SAM の形成過程を詳細に検討し、SAM 形成に与える剛直性効果や、SAM 中の PSi の表面密度に依存した水平-垂直配向相転移現象を明らかにした³²⁾。

3.1 最大分子占有面積の分子長依存性

シランカップリング反応による PSi の基板上への固定化現象を詳細に検討するため、9 MHz-QCM を用いて OH 基をもつ表面上への PSi の固定化量の経時変化を測定した。はじめに、分子長効果を明らかにするため、種々の分子長(数 nm~760 nm)をもつ半屈曲鎖 PSi5 を調製し、6-mercaptohexan-1-ol または *n*-decanethiol で金電極表面を被覆した QCM 電極基板を、触媒量の NET_3 (0.16 w/w%) を加えた PSi (PSi5 または PSi6) /isooctane 溶液(10.0 mM)中に浸漬し、PSi を QCM 電極基板上に固定化した。所定時間後、高純度 isooctane 中、30 分間スターラーを用いて洗浄し、物理吸着した PSi を除去した。窒素気流下、基板を乾燥させた後、QCM の固有振動数変化(ΔF)を測定した。得られた ΔF を重量変化(Δm)に換算した後³³⁾、基板上に固定化した PSi 1 分子当たりの最大分子占有面積(A_{max})を算出し、分子長に対する A_{max} 変化を対数-対数プロットした(Figure 5)。その結果、分子長が約 15 nm ($L_{\text{th}} \sim q/4$) をしきい値として、傾きが顕著に異なる二つの直線を得た。ここで、 $L > L_{\text{th}}$ および $L < L_{\text{th}}$ の領域における A_{max} の変化から、PSi5 の基板固定化現象と分子長との相関を次に示す二つに分類した。

$L > L_{\text{th}}$ の場合: A_{max} は分子長の増大に伴ってほぼ単調に増加した。2 章で述べたように、基板上に固定化された PSi5 ($L \gg q$) は屈曲鎖として振る舞う結果、隣接した分子鎖どうして排除体積効果を強く受ける。そのため、分子長が長くなるにつれて A_{max} が増大したと考えられる。

$L < L_{\text{th}}$ の場合: A_{max} は L によらずほぼ一定(約 2.0 nm²/molecule)であり、 $L > L_{\text{th}}$ で見られた屈曲鎖に働く排除体積効果では説明できない吸着現象である。この分子長の領域は PSi5 の q 値(60 nm)よりも十分に短いこ

Figure 5. Molecular length (L) dependency of PSi5 on the OH-group-bearing Au QCM as a function of A_{max} . [PSi5]: 1.0×10^{-2} M, Dotted line: Persistent length q (60 nm: PSi5 in isooctane at 25°C).

Figure 6. (A) Changes in QCM mass (Δm) of PSi5-8.6 (L = 8.6 nm) with immersion time on the (a) OH-group-bearing and (b) alkyl-group-bearing Au QCM surface. (c) Changes in the 320-nm UV absorption band intensity of tethered PSi6-8.6 on the OH-group-bearing Au QCM surface. (d) Changes in the Δm value of PSi6-8.0 (L = 8.0 nm) with immersion time on the OH-group-bearing Au QCM surface.

とから、PSi5 は剛直棒状分子として振る舞っているであろう。そのため、この分子長領域の PSi5 の基板表面への固定化は、鎖状高分子の吸着挙動よりむしろ、剛直棒状分子と同様の吸着挙動現象であると考えた。

3.2 自己組織化 PSi 膜中での水平-垂直配向転移

$L < L_{\text{th}}$ 領域における剛直棒状分子としての PSi5 の固定化挙動を詳細に検討するため、 Δm と SR-UV スペクトルの経時変化の同時測定を行った。ここで、PSi5 ($L < L_{\text{th}}$) として PSi5-8.6 (L : 8.6 nm, PDI : 1.13) を用いた。得られた UV スペクトルから、PSi5 の λ_{max} (320 nm) での UV 強度の経時変化をプロットした(Figure 6(c))。また、固定化現象に及ぼす分子長-持続長相関解明のため、PSi5-8.6 とほぼ同じ分子長でかつ持続長が PSi5 の約 1/40 の PSi6-8.0 (L : 8.0 nm, PDI : 1.89) を屈曲鎖のモデル分子を合成し、固定化挙動に与える剛直性効果について比較検討した。

Figure 4(a)に6-mercaptohexan-1-ol修飾 QCM 基板の PSi5/isoctane 溶液中への浸漬に伴う Δm を示す。浸漬時間 3~7 h および 17~25 h に二つの平衡状態をもつ多段階吸着挙動を示した。一方、UV 強度は増加-平衡状態-増加-減少-平衡状態という経時変化を示した。この Δm と UV 強度の複雑な経時変化を合理的に説明するために、領域 A (0~7 h), B (7~17 h), C (17~25 h) の 3 領域に分類した。

領域 A : 6-mercaptohexan-1-ol 修飾 QCM を PSi5-8.6/isoctane 溶液 (10.0 mM) に浸漬直後から UV 強度と Δm の経時変化はほぼ比例して増加し、7 h 後ではともに平衡状態に達した。

領域 B : 7~17 h における QCM と UV 強度の経時変化は、単純な Langmuir 型吸着モデルでは説明することはできない多段階の固定化挙動を示した。7~17 h では Δm は急激に増加したのに対し、UV 強度は 7~11 h までは増加し、続いて 11~17 h では急激に減少した。

領域 C : Δm と UV 強度が再び平衡状態に達し、それ以上の浸漬時間では Δm と UV 強度は変化しなかった。

一方、PSi6-8.0 は PSi5-8.6 同様、領域 A において速やかに平衡状態に達したが、さらに浸漬時間を延長しても PSi5-8.6 に見られたような多段階吸着は観測されなかった (Figure 4(d))。また、*n*-decanethiol 修飾 QCM 基板上へは PSi6-8.6 の吸着が見られなかった (Figure 4(b))。以上の結果から、PSi5 は Si-H/Si-OR 末端基と OH 基表面官能基間の自発的かつ選択的な吸着・固定化反応が進行されていると結論づけた。

3.3 水平-垂直配向転移の AFM 直接観察

PSi5 の浸漬時間に伴うトポロジー変化を AFM により直接観察した。ここで、QCM 測定で用いた 6-mercaptohexan-1-ol 修飾 QCM 電極の代わりに、Si-OH 基を持ち、原子レベルで平滑なへき開面を有する mica 基板を用いた。Figure 4 と対応させるため、浸漬時間 (I) 0~24 min, (II) 24~60 min, (III) 60 min~ の 3 領域に分けて考察した (Figure 7)。

(I) PSi5-8.6 の水平配向吸着 (0~24 min) : PSi5-8.6 は高さ 0.8 nm の海島構造の単分子層吸着構造を形成した (A)。この島状ドメインは浸漬時間の増加に伴い拡大し、最終的には均一薄膜 (高さ 0.8 nm) を形成した。AFM による 1 分子鎖観察から乾燥状態 (気固界面) での PSi5 の直径が約 0.9 nm と求められたことから、PSi5-8.6 は Si 主鎖が水平配向した状態で基板表面に固定化されたと考えられる。このことは、QCM, SR-UV スペクトル測定において、浸漬の初期段階 (Figure 4. 領域 A) では Δm と UV 強度が平行して増加したことからも裏付けられる。

(II) 水平配向単分子膜中への垂直配向ドメイン形成 (24~60 min) : (I) において PSi5-8.6 が水平配向単分子

Figure 7. AFM images of PSi5-8.6 on mica at immersion times of (A) 5 min, (B) 24 min, and (C) 60 min. (B') 3D image of (B). AFM image of PSi6-8.0 on mica at immersion time of (D) 5 min and (E) 60 min. (D') enlarged 3D image of (D).

膜を形成した後、さらに基板を浸漬したところ、水平配向単分子膜中に高さ 8.0 nm と 2.0 nm の 2 層構造のドメインが出現した (B)。

ここで、筆者らは PSi5-8.6 のドメイン構造形成機構を考察するため、両末端に反応性基をもつ telechelic 高分子の表面密度に依存した polymer mushroom-polymer brushes 構造転移に関する Monte Carlo シミュレーションを参照した³⁴⁾。

はじめに、反応活性末端基をもつ telechelic 高分子を grafting-to 法により基板表面に固定化する場合を考える。ここで、固定化された高分子鎖は、隣接した高分子鎖間での排除体積効果により、高分子鎖が十分に緩和した polymer mushroom 構造を形成しながら表面を被覆する。通常、この状態から固定化密度のさらなる増加は困難であるが、反応時間を延長し、表面密度を強制的に高めると、polymer mushroom の一部が主鎖の伸びきった polymer brushes に構造変化を起こして垂直配向ドメインを形成する。この時、polymer mushroom から polymer brushes へ構造転移することにより、高分子一本鎖が占める自由体積が減少するため、polymer brushes ドメインの周囲に空隙が生じる。さらに浸漬を続けると、この空隙内に高分子鎖が集中的に固定化され、polymer mushroom-polymer brushes 構造転移という協同的な相転移現象を引き起こす。結果として、高密度集積された polymer brushes が形成される。

ここで、PSi5-8.6 に見られた吸着現象をこの polymer mushroom-polymer brushes 構造転移を関連づけて考察

Scheme 4. Schematic representation of orientational switching depending on surface density of semi-flexible PSi5 with the molecular length below persistent length.

した。まず、構造緩和した polymer mushroom は水平配向した PSi5-8.6 に対応する (I)。さらに浸漬時間の延長により、PSi5-8.6 の表面密度が増加し、表面密度しきい値を超えた時、PSi5-8.6 の一部が水平配向したドメイン形成が始まった。これは (II) で観察されたドメイン構造に対応する。実際、AFM 断面プロファイルから得られた高さ 8.0 nm をもつドメインは PSi5-8.6 分子が基板法線に対して 22° 傾斜した場合の投影長に対応した。また、高さ 2.0 nm のテラス構造は水平配向単分子膜から垂直配向単分子膜へ転移している中間状態をスナップショットしたことに对应すると考えられる。この考察から、領域 B における QCM の急激な Δm の増加と UV 強度の増加-減少という測定結果を矛盾なく説明できる。すなわち、QCM の Δm の増加は水平-垂直配向転移に伴う吸着量増加に対応する。一方、UV 強度は水平配向した PSi5-8.6 の表面密度の増加に伴って一時的に増加するが、PSi5 鎖の垂直配向化により主鎖遷移双極子モーメントが垂直入射光とカップリングできなくなるために急激に減少したと考えられる。

(III) 水平配向単分子膜の形成 (60 min ~) : PSi5 鎖がほぼ垂直に配向した高さ 8.0 nm の均一な単分子膜が形成した (C)。これは、水平配向した PSi5-8.6 単分子膜の表面密度の上昇を、水平-垂直配向転移という構造緩和によって解消した結果と考えられる。

一方、分子長が PSi5-8.6 とほぼ同じである PSi6-8.0 の AFM 観察では、PSi6-8.0 は PSi5-8.6 で見られた配向転移現象は起こらず、ドーム状構造体を形成し、その直径は浸漬時間に伴って増大した (D)。PSi6 の SiH 末端基は mica 表面に固定化されるが、PSi6 の持続長は PSi5 に比べて 1/30~1/40 倍の 1~2 nm 程度と小さいため、片末端 Si-H 基だけでなく、両末端 Si-H 基が固定化されたためと考えた。また、PSi6 は良溶媒中や固液界面では屈曲鎖として振る舞うが、気固界面では空気が貧溶媒として作用するために凝集構造を形成する^{27),31)}。さらに、mica 基板を PSi6-8.0 溶液中へ浸漬 (固液)-乾燥 (気固) 操作を繰返すことによって、凝集体の膨潤、収縮が繰返される。その過程で PSi 鎖どうしが糸まり状にからみ合うことによってドーム状構造体が形成されたためと考えた (E)。

SR-UV, QCM, AFM 実験の併用により、半屈曲性高分子鎖の水平-垂直配向転移現象の実験的解明に初めて成功した。PSi5 の水平配向から垂直配向への配向転移現象は、単なる分子長に依存した排除体積効果だけではなく、反応性末端基をもつ剛直棒状分子 ($L \ll q$) による自己組織化現象によって引き起こされたものであろう。(Scheme 4)。

4 PSi 孤立鎖の棒状-環状構造相転移

基板表面上における高分子一本鎖の分子像観察は、溶液中における高分子の動的形態を“凍結した”静的な形態として直接可視化できるだけでなく、物性測定、理論計算、計算機化学から得られるアンサンブル平均化された高分子鎖像からは類推できない、基板上の高分子一本鎖固有のコンホメーションやトポロジーを解明する手がかりとなる。

近年、表面・界面上の分子形態を直接可視化する手法として、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や AFM などの走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のハード面での装置改良や測定対象の拡大、それを可能にするソフトウェアなどが大きく進展し、10 年前には不可能・困難だと考えられていたことが現在では鎖状高分子のコンホメーションやトポロジーに関する高度観察が可能になっている^{35)~37)}。

本章では最近筆者らが見いだした mica 基板上での PSi 孤立鎖が示す、分子長に依存した棒状-環状構造相転移現象について述べる³⁸⁾。

フルオロアルキル側鎖基をもつ光学活性 PSi7 は、側鎖の trifluoromethyl (F_3C -) 基と主鎖 Si 間での非古典的な分子間相互作用の一つである Si/FC 相互作用により、主鎖コンホメーションが固定化され、その結果として半屈曲鎖としての性質を示す^{39),40)}。一方、主鎖骨格である Si と親和性が高い元素 (O, N, F) などを含む溶媒 (テトラヒドロフランなど) 中では、主鎖 Si と側鎖基 F_3C -基との弱い相互作用が阻害されることにより、屈曲鎖として振る舞う。最近、Ohira らはこの PSi7 の希薄溶液を原子レベルで平坦な mica へき開面上にキャストし、PSi7 の一本鎖の表面トポロジーを AFM を用いて詳細に検討した。その結果、基板上での PSi 一本鎖の形態は分子長が長くなるにつれ、棒状から半円状、環状へ

Figure 8. (A) Typical AFM images of isolated PSi7 chains on mica surfaces in large area, (B) cross section profile of line a-b in (A), (C) rod-like structures, (D) rod-like and semicircle structures, and (E) rod-like semi-circle, and circle structures.

Figure 9. Histogram of molecular shapes of PSi7 as a function of molecular length. (Data were taken from AFM images.)

と構造変化していることを見いだした(Figure 8).

AFM 観測より PSi7 孤立鎖の形状と分子長の相関を解明した結果, PSi7 孤立鎖は 400 nm 以下では棒状, 400~500 nm では半円状, 500~1000 nm では環状構造を取るという明瞭な構造-分子長相関が得られた(Figure 7). これは, 二次元空間に束縛された高分子孤立鎖が振る舞う, 分子長に誘起された全く新しい構造相転移現象である. 得られたトポロジー像の断面プロファイル解析から, PSi7 分子の直径と環状構造体の高さ(約 0.86 nm)がほぼ一致したことから, この環状構造体は PSi7 の一本鎖によって形成されていると結論づけられた.

さらに, 高解像度 AFM 観察を行ったところ, 環状構造体は長周期の右巻きの長周期らせん構造(周期 44.2 ±

Scheme 5. Schematic representation of topological switching depending of PSi7 on polymer chain length.

4.2 nm)をとっていた. この長周期ピッチは, 7_3 らせんピッチの 0.45 nm よりも約 100 倍長いことから, 分子間での Si/F-C 相互作用によって 7_3 らせん構造が固定化していく際に, この長周期らせん構造が形成されたと考えられる. 一方, HOPG 上では mica 基板上で見られたような分子量に依存した構造相転移が観察されなかった. このことは, 基板上における PSi7 孤立鎖の棒状-環状構造相転移は分子長効果に加えて, PSi-基板間相互作用の強さも重要な要因であることを示唆している.

5 結 言

本報では, 基板・界面上で織りなす鎖状高分子のトポロジー・コンホメーション挙動を解明するため, PSi をプローブ分子として用いた. 一次元 NMR (^1H , ^{29}Si), 二次元 $\{^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}\}$ NMR, FT IR スペクトル測定より, 有機シクロロシランの Wurtz 重縮合反応によって合成された PSi の末端基が反応性基である Si-H もしくは Si-OR であることを明らかにした. この知見により, 低分子シランカップリング剤と同様, 塩基性条件下, PSi のシランカップリング反応によりヒドロキシル基をもつ基板表面上に PSi をエンドグラフトできた. さらに, 半剛直性 PSi の持続長に比べ十分短い分子長の PSi を用いたエンドグラフト実験から, 剛直棒状分子のような高分子 SAM 形成を見いだした. グラフト密度の増加に伴い, PSi の主鎖軸は, 水平から垂直へ配向転移した. さらに, 基板上における半屈曲性 PSi の孤立鎖構造は分子長で決定され, 臨界分子量以下では棒構造を, それ以上では環構造, 臨界分子量近傍では両方が共存していることを AFM 観察により解明した. 近年フェムト秒レーザーによる高速分光法など光・電子機能に関する分析装置が著しく発展していることより, 表面・界面における共役高分子孤立鎖の形態と光・電子物性相関が解明されつつある^{41)~43)}. また, 表面における鎖状高分子の配向制御に関しても, 有機デバイス作製は欠かせない要素技術の一つである. 本稿で紹介した PSi の分子長・持続長に依存した基板表面でのコンホメーション・トポロジー・配向に関する基本知見は, 高分子物性・機能・表面科学・

デバイス作製などにおける重要な設計指針を与えるものと信じている。

謝 辞 本研究の一部は、科学研究費補助金平成 17 年度若手研究 B(17750110)、平成 16 年度基盤研究 A(16205017)、平成 17 年度特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」(446)の一部として行われた。

文 献

- 1) R. Gareth, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, NY (1990).
- 2) A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
- 3) G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
- 4) B. Zhao, and W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677 (2000).
- 5) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, and T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 1 (2006).
- 6) K. Takeda, N. Matsumoto, and M. Fukuchi, *Phys. Rev. B*, **30**, 5871 (1984).
- 7) R. D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989).
- 8) R. West, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 327 (1986).
- 9) P. M. Cotts, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 771 (1994).
- 10) K. Ebata, K. Furukawa, and N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7367 (1998).
- 11) M. Naito and M. Fujiki, *Soft Matter*, **4**, 211 (2008).
- 12) R. G. Jones and S. J. Holder, *Polym. Int.*, **55**, 711 (2006).
- 13) M. Fujiki, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7424 (1996).
- 14) M. Fujiki, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 539 (2001).
- 15) T. Seki, T. Tamaki, and K. Ueno, *Macromolecules*, **25**, 3825 (1992).
- 16) T. Seki, N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, T. Tamaki, K. Ueno, and Y. Tanaka, *Macromolecules*, **28**, 5609 (1995).
- 17) T. Seki, A. Tohnai, T. Tamaki, and K. Ueno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1876.
- 18) T. Seki, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**, 253 (2002).
- 19) M. M. Despotopoulou, R. D. Miller, J. F. Rabolt, and C. W. Frank, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2335 (1996).
- 20) C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, *Nature*, **408**, 541 (2000).
- 21) A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- 22) R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, **103**, 3803 (2003).
- 23) Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira, K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **39**, 3835 (2000).
- 24) Y. Okawa and M. Aono, *Nature*, **409**, 683 (2001).
- 25) A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquière, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, and F. C. De Schryver, *Langmuir*, **19**, 6474 (2003).
- 26) S. Seki and S. Tagawa, *Polym. J.*, **39**, 277 (2007).
- 27) K. Furukawa, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 102 (2003).
- 28) A. Saxena, K. Okoshi, M. Fujiki, M. Naito, G.-Q. Guo, T. Hagihara, and M. Ishikawa, *Macromolecules*, **37**, 367 (2004).
- 29) G.-Q. Guo, M. Naito, M. Fujiki, A. Saxena, K. Okoshi, Y.-G. Yang, M. Ishikawa, and T. Hagihara, *Chem. Commun.*, **2004**, 276.
- 30) S. Matsushima, K. Yoshida, A. Teramoto, N. Nakamura, T. Sato, K. Terao, and M. Fujiki, *Polym. Prepr., Jpn.*, **51**, 1820 (2002).
- 31) J. N. Bright, and D. R. M. Williams, *Europhys. Lett.*, **45**, 321 (1999).
- 32) M. Naito, N. Saeki, M. Fujiki, and A. Ohira, *Macromolecules*, **40**, 648 (2007).
- 33) M. Naito, Y. Sasaki, T. Dewa, Y. Aoyama, and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11037 (2001).
- 34) L. S. Penn, H. Huang, M. D. Sindkhedkar, S. E. Rankin, K. Chittenden, R. P. Quirk, R. T. Mathers, and Y. Lee, *Macromolecules*, **35**, 7054 (2002).
- 35) J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, and E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5348 (2007).
- 36) J. Kumaki, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996).
- 37) S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5650 (2006).
- 38) A. Ohira, S.-Y. Kim, M. Fujiki, Y. Kawakami, M. Naito, G. Kwak, and A. Saxena, *Chem. Commun.*, **2006**, 2705.
- 39) A. Saxena, M. Fujiki, M. Naito, K. Okoshi, and G. Kwak, *Macromolecules*, **37**, 5873 (2004).
- 40) S.-Y. Kim, A. Saxena, G. Kwak, M. Fujiki, and Y. Kawakami, *Chem. Commun.*, **2004**, 538.
- 41) I.-W. P. Chen, M.-D. Fu, W.-h. Tseng, C.-H. Chen, C.-M. Choub, and T.-Y. Luh, *Chem. Commun.*, **2007**, 3074.
- 42) G. D. Scholes, and G. Rumbles, *Nat. Mater.*, **5**, 683 (2006).
- 43) S. Masuo, A. Masuhara, T. Akashi, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, and A. Itaya, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **46**, L268 (2007).

[Comprehensive Papers]

Orientational and Structural Transitions of Semiflexible Polysilanes on the Surfaces

Masanobu NAITO^{*1}, Naho SAEKI^{*1}, Akihiro OHIRA^{*1}, Sun-Young KIM^{*1}, Yusuke KAWAKAMI^{*2}, Anubhav SAXENA^{*1}, Guangqing GUO^{*1}, and Michiya FUJIKI^{*1}

^{*1}Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology (8916-5 Takayama, Ikoma 630-0129, Japan)

^{*2}School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (1-1 Asahidai, Nomi 923-1292, Japan)

Control of conformation, orientation, and topology of chain-like polymers on surfaces has been a longstanding issue because both the proper models and detection systems with ultrahigh sensitivity and high accuracy have not existed. Among various chain-like polymers, soluble organopolysilane (PSi) is a suitable model for elucidating the uniqueness of chain-like polymers on the surfaces because of their tunable molecular length, adjustable polydispersity, stiffness, and presence of terminal groups by adequate molecular design, careful synthesis, and purification. Furthermore, PSi is a highly luminescent chromophore due to Si σ -Si σ^* transition of the Si main-chain. This comprehensive paper covers our recent works on (1) tethering of PSi on surfaces with a silane coupling reaction, (2) orientational phase transition of self-assembled PSi monolayer, and (3) structural phase transition of isolated PSi chain.

KEY WORDS Polysilane / Self-Assembly / Surface / Semiflexible / Ring / Phase Transition / AFM /

(Received August 13, 2007; Accepted December 7, 2007)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 199–207 (2008)]