

ポリドデシルチオフェン自己組織化単分子膜の形成過程[†]

小野寺 理・坂口浩司*・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

*静岡大学電子工学研究所 ☎ 432-8011 静岡県浜松市城北 3-5-1

(2000年2月9日受付; 2000年3月1日掲載決定)

Growth Process of Self-Assembled Monolayers of Poly-3-Dodecylthiophene

Osamu ONODERA, Hiroshi SAKAGUCHI* and Yuhei SHIMOYAMA

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

*Institute for Electronic Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Jyohoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011

(Received February 9, 2000; Accepted March 1, 2000)

In order to reveal the formation process of a self-assembled monolayer (SAM) of poly-alkylthiophene, a poly-dodecylthiophene film on a gold substrate was analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy. We found that poly-dodecylthiophene successfully formed a SAM on the gold (111) surface. There are two stages for the SAM formation. In the first stage, dodecylthiophene adsorbs continuously on the substrate with the perpendicular orientation until the full coverage is attained. In the second stage, however, the alkyl-chain moiety aligns up to the parallel direction to the substrate surface. Our results indicate that the intramolecular tilt plays a crucial role for the orientation of the thiophene moiety, whereas the intermolecular interaction for the cooperative alkyl-chain alignment.

1. 序 論

無機材料の限界を超える物質群として、現在、有機材料が注目されている。就中、 π 共役系をもつポリチオフェン等の導電性高分子が新しい画期的なデバイスを実現する新素材のひとつとして注目されている¹⁻⁶⁾。ポリチオフェンは、剛直な分子構造により一般に溶媒不溶であり、緻密な組織を持つ自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer: SAM)に加工することが困難とされてきた。近年、有機溶媒に可溶化すべく、チオフェン環の3位に長鎖アルキル基を導入し、分子設計を行うことが可能となった。しかし、高分子特有の構造の乱れや不均一さなど、導電性高分子材料のデバイスへの本格的な応用には依然として課題が山積している。

単量体のアルキルチオフェン SAM の形成過程を明らかにするために、ドデシルチオフェン(dodecylthiophene: DT)のSAM形成をフーリエ変換赤外分光法(Fourier-

transform infrared spectroscopy: FT-IR)によって測定した。DTのSAM形成過程は少なくとも3つの段階を経ることが明らかになった⁷⁾。初期段階で、DTは平行に配向し、基板を覆いつくす。第二段階ではアルキル鎖のみが基板に対して垂直に配向を変化させ、より高密度の膜が形成される。このとき、チオフェン環は平行配向を維持する。最終段階では、アルキル鎖に誘導され、チオフェン環が基板に垂直に配向を変え、分子全体が垂直配向した安定な単分子層を形成する。これはアルキル鎖とチオフェン環が独立した配向挙動をし、同時に相補的な分子間相互作用によって自己組織的に再配向を示唆している。

本研究では、ポリドデシルチオフェン(PDT)を用いて、PDTのSAMの膜形成過程を解明すべく、FT-IRによる構造解析を行った。PDTのSAM形成過程における分子間と分子内配向について単量体DTのSAMと比較することにより検討を行った。

[†] 第19回表面科学講演大会(1999年12月2日~12月3日)にて発表

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

2. 実験方法

2.1 poly-3-dodecylthiopheneの重合法

ポリドデシルチオフェン (poly-3-dodecylthiophene) は、ドデシルチオフェン (東京化成) のクロロフォルム溶液と塩化鉄 (III) の混合物を室温で24時間、窒素雰囲気中で攪拌することによって得た。その生成物をメタノールで加熱洗浄することにより、モノマーと塩化鉄を取り除き精製した⁸⁾。得られたPDTはユニット数約200で平均分子量約50000である。

2.2 SAM作製

金基板はスパッタリング法により電子顕微鏡用マイカ (応研商事) 上に金薄膜を形成し、真空中で500℃にてアニーリングを行い、金 (111) 面を形成した。PDTのSAMは56 mg/l クロロフォルム溶液中に金基板を浸漬させて作製した。浸漬時間は30秒〜7日間に設定した。DTのSAMは1 mMのエタノール中に金基板を溶液浸漬させて作製した。浸漬時間は5秒〜25時間に設定した。

2.3 FT-IR-RAS測定

PDTのSAMとDTのSAMの浸漬時間変化による単分子膜の構造変化を検出すべく、フーリエ変換赤外反射吸収法 (FT-IR reflection adsorption spectroscopy: FT-IR-

RAS) を用いた。FT-IR-RAS測定は、SYSTEM 2000 (Perkin-Elmer) によって行った。分解能 4 cm^{-1} 、入射角 85° に設定し、波数 $600\sim 5000\text{ cm}^{-1}$ の範囲でスペクトルを500回積算して検出した。 CO_2 や H_2O の影響をできるだけ防ぐため、測定中、分光器内部に窒素ガスを流通した。試料と金清浄表面のスペクトル比をとることにより、分光器中の CO_2 や H_2O などの影響を大幅に除去できた。

3. 結果

3.1 DTのSAMのFT-IR-RAS測定

波数 2935 および 2959 cm^{-1} にメチレンおよびメチル基の非対称伸縮振動を示す吸収ピークが観測された。また、波数 2855 および 2873 cm^{-1} にメチレンおよびメチル基の対称伸縮振動を示す吸収ピークが観測された。この領域はS/N比が高く、ピーク位置が比較的容易に特定できるため、ピーク強度の解析に用いた。特に、メチレンおよびメチル基の非対称伸縮振動を示す吸収ピークを使用した。これらのピークは浸漬時間に伴い、メチル基 (CH_3) のピーク強度が増大し、メチレン基 (CH_2) のピーク強度が減少する。Fig. 1 にメチルとメチレン基の吸収強度比 (CH_3/CH_2) の各浸漬時間での変化を示す。ピーク強度比の変化は基板表面上の分子の配向挙動を反

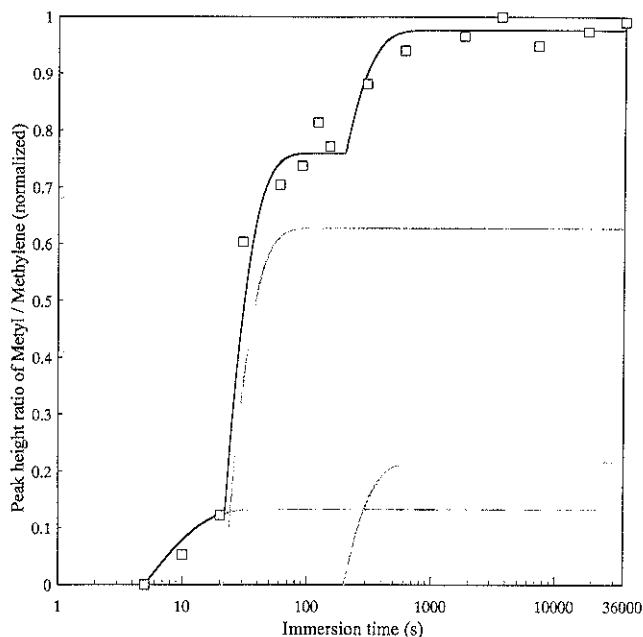


Fig. 1 The height ratio between the FT-IR reflection adsorption spectral intensities of the methyl (2958 cm^{-1}) and methylene (2935 cm^{-1}) moieties of dodecylthiophene at various immersion times.

映している⁹⁾。吸収強度比は浸漬後すぐに増加し、約10分で変化がなくなった。これは、アルキル鎖が吸着直後に平行配向し、10分以後では垂直に配向変化していると解釈できる。

波数 680 cm^{-1} 付近でチオフェン環の C-H 面外変角振動の吸収ピークが観測された。この吸収ピークは浸漬後、時間に対して指数関数的に減少した。浸漬後1時間で観測が不可能となる。これよりチオフェン環は浸漬後すぐに基板に対し平行に配向した後、浸漬後約1時間で垂直に配向を変えたと考えられる。

3.2 PDT の SAM の FT-IR-RAS 測定

Fig. 2 に PDT の SAM の FT-IR-RAS スペクトルを示す。波数 2930 および 2960 cm^{-1} にメチレンおよびメチル基の非対称伸縮振動を示す吸収ピークがそれぞれ観測された。また、波数 2860 および 2885 cm^{-1} にメチレンおよびメチル基の対称伸縮振動を示す吸収ピークが観測された。これらのスペクトルピークより得られる各浸漬時間における吸着量の変化を Fig. 3 にプロットした。これより、PDT の SAM の吸着は、浸漬後すぐに始まり、約7日間で吸着平衡に達していることがわかる。Fig. 4 にアルキル鎖のメチル基とメチレン基の吸収ピークの強度比をプロットしたものを示す。PDT は、DT の SAM とは反対に、ピーク強度比が浸漬によって減少した。そ

の変化は約7日間にわたる。これは、PDT のアルキル鎖が吸着直後の立ち上がった状態から、約一週間で基板に対し、平行な配向へと変化したことを示している。

波数 720 cm^{-1} にチオフェン環のピークが確認できた。このピークは、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}$ 面外変角振動と $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ の伸縮振動をカップルしたものである。振動モードが一方方向でない場合、ピーク強度の変化から基板上での分子の配向挙動を得ることができない。そのため、チオフェン分子の配向は一意的には決定できなかった。

4. 考 察

4.1 チオフェン単分子膜の形成過程

FT-IR-RAS 測定から、DT の SAM の配向に伴う相変化が観測された。溶媒中を浮遊しているドデシルチオフェン分子は金との強い相互作用によって、浸漬後60秒以内に基板に対して平行配向する。浸漬後約10分から1時間の間で、DT の SAM の配向は平行配向から垂直配向へ変化する。すなわち浸漬後1時間以降では、チオフェン環も立ち上がり、分子全体が垂直に配向した膜が形成される。

一方、PDT の SAM は浸漬後1日でアルキル鎖は垂直配向する。その後、浸漬後6日間にアルキル鎖が平行配向へと変化する。すなわち、7日間でアルキル鎖が平行

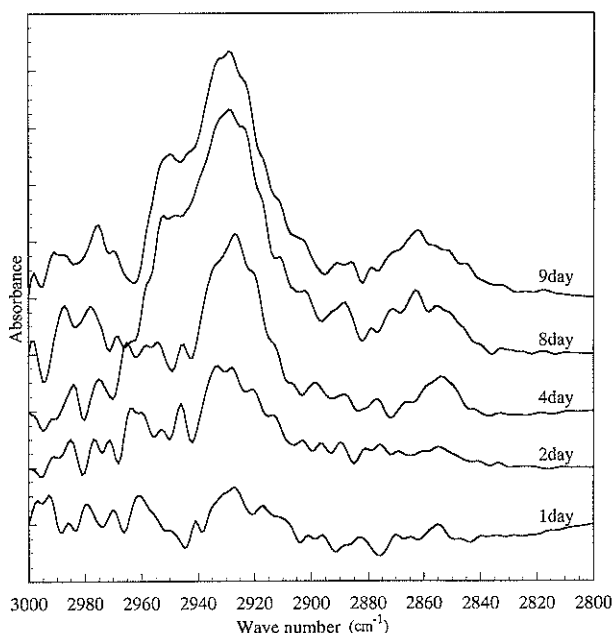


Fig. 2 Variation of FT-IR reflection adsorption spectra of the poly-dodecylthiophene SAM at a range of $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ during the immersion for 1–9 day.

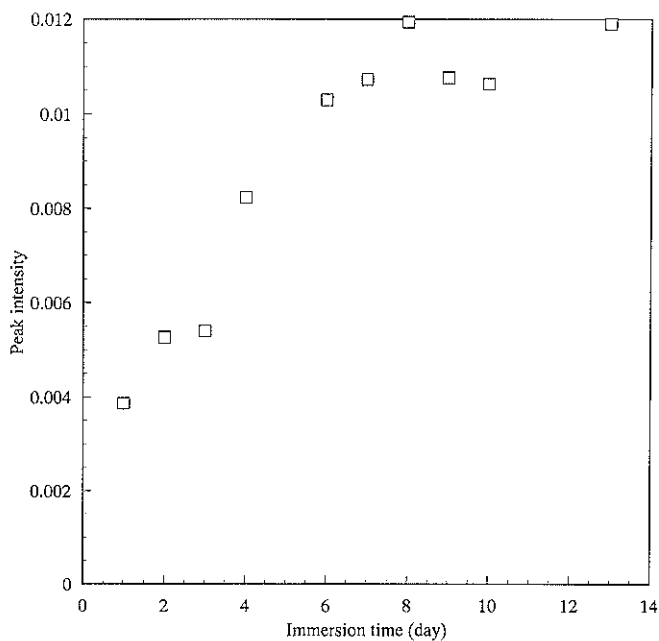


Fig. 3 The peak intensity of particular methylene (2930 cm^{-1}) moieties as detected in FT-IR reflection adsorption spectra of poly-dodecylthiophene at various immersion times.

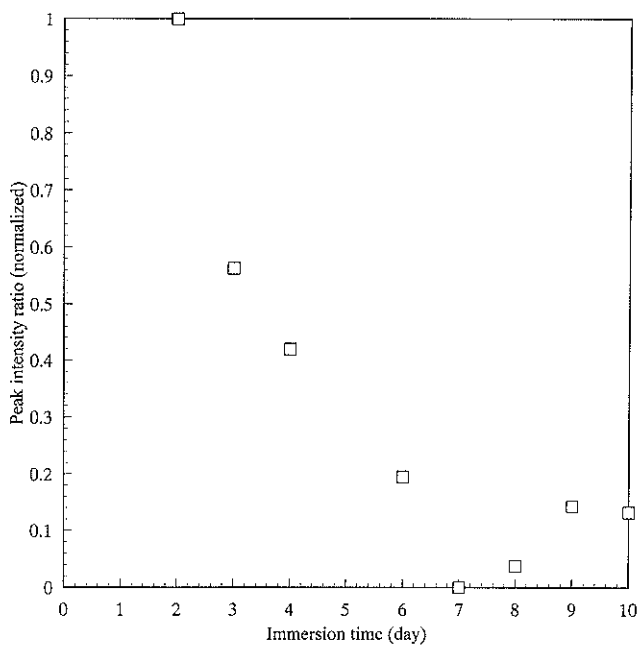


Fig. 4 The height ratio between the FT-IR-RAS intensities of methyl (CH_3) and methylene (CH_2) moieties of poly-dodecylthiophene at various immersion times.

に配向した膜が形成される。重合体である PDT の SAM は、並進運動の自由度が単量体の SAM に比べ、低いため成膜に約 150 倍もの時間を要する。

4.2 SAM の相構造

PDT の SAM の形成過程において、2 つの固体相が存在する。Fig. 5 に PDT の SAM における 2 つの固体相と形成過程の概念図を示す。PDT のチオフェン環は、共有結合して剛直な分子構造を作るため、個々の分子の挙動が束縛されている。FT-IR-RAS 測定でチオフェン環の配向を決定できる吸収ピークは、ノイズに隠れてしまい観測できなかった。しかしながら、Matsuura らによるとチオフェンのオリゴマーである terthiophene の SAM は、基板に対して平行配向すると報告している¹⁰⁾。PDT の SAM も同様に、PDT 分子中の硫黄原子が等価に金基板と吸着している。即ち、チオフェン環の π 電子と金の自由電子の相互作用により、チオフェン環は基板に対して平行に吸着していると考えられる。

PDT の SAM の第一固体相では、アルキル鎖が基盤に対し垂直に配向する。PDT 分子は、溶媒によって側鎖のアルキル基のコンフォメーションが異なり、クロロフォルムなどの良溶媒中においてはゴーシュ型であるのに対し、貧溶媒中ではトランス型となることが報告されている¹⁾。よって浸漬後、PDT 分子は金基板へゴーシュ型のまま吸着する。第二固体相では、アルキル鎖が基板に

対し平行に配向する。これは、吸着により主鎖である共役系の平面性が良くなり、側鎖のコンフォメーションがトランス型に変化したため、アルキル鎖の垂直配向状態から平行配向へと変化したと考えられる。本来、側鎖のコンフォメーションがゴーシュ型からトランス型に変化すると、チオフェン環との立体障害による主鎖のねじれが解消され、その結果、共役長が長くなり吸収ピークは 30 nm 程レッドシフトする¹⁾。しかし、本研究でのチオフェン環の FT-IR-RAS スペクトルではシフトは観測できなかった。吸収ピークのシフトが観測されないのは、金基板上の単分子膜が微小で、透過スペクトルではなく赤外光を低角で入射させる反射吸収スペクトルが理由として考えられる。

一方、単量体である DT の SAM の形成過程では、3 つの固体相が存在すると報告されている⁷⁾。第一固体相では DT 分子が平行配向する。ついで第二固体相では、チオフェン環が平行に配向したままアルキル鎖が垂直配向する。後に DT の分子全体が基板に対して垂直配向し、第三固体相が出現すると考えられる。チオフェン環中の硫黄原子と金の化学結合が存在するため、硫黄原子を支点にチオフェン環の再配向が起こる⁷⁾。

PDT では第一固体相から第二固体相への変化に単量体の DT に比べて時間を要する。このような PDT と DT の挙動の違いは、分子量と分子形違いによる慣性状のモ

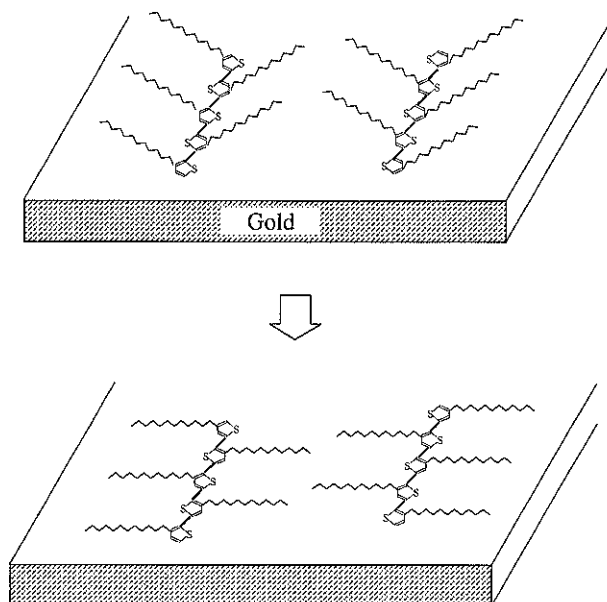


Fig. 5 Pictorial diagrams of growth process of the polydodecylthiophene self-assembled monolayer on a gold substrate.

メントの差, すなわち並進運動の自由度と運動の相関関数が関与している。チオフエン化合物でもアルキル鎖を持たないterthiopheneのSAMにおいて, 配向変化は報告されていない¹⁰⁾。このようにアルキル鎖間の分子間相互作用は, 相変化を引き起こす要因の1つであると考えられる。

4.3 SAM形成における分子間相互作用

アルキルチオフエンはアルカンチオールなどと同様に, アルキル鎖間のvan der Waals力と硫黄原子と金の相互作用によって, 金基板上にSAMを形成すると考えられる。しかし, PDTのSAMの場合, アルキル鎖が凝集しているゴーシュ型から, トランス型へと変化している。これは, PDT分子中の硫黄原子が等価に金基板と吸着したため, 主鎖の平面性が良くなったことに起因している。このように, PDTのSAM形成にはアルキル鎖間の相互作用, アルキル鎖とチオフエン環の分子間相互作用, 硫黄-金相互作用の三相互作用が互に関与している。

DTのSAMでは, アルキル鎖間の強い相互作用によって, 面内の横方向からの相互作用が強まり, 凝集が起こりやすくなると推測できる。チオフエン環が垂直配向するのはアルキル鎖間の相互作用による凝集に伴って, チオフエン環が引っ張られ, 配向変化が起こったと考えられる。オリゴチオフエンの蒸着膜では, チオフエン環の非局在電子による相互作用によって, 分子面を合わせて配向し, 高密度化を達成したと報告されている¹⁰⁻¹²⁾。よって, 単分子膜の場合もチオフエン環は分子面同士を合わせ, 共役鎖間相互作用によって安定した膜が形成される。

自己組織化を利用した膜形成過程は金-硫黄相互作用, 炭化水素鎖間相互作用および共役鎖間相互作用などのパラメータのバランスで決定すると考えられる。PDTとDTで見られた配向変化の様式は, アルキル鎖間に働くvan der Waals分散力や, アルキル鎖の立体障害などが強く影響している。

5. 結 論

1. FT-IR-RAS測定により, PDTのSAMの成長には

単量体であるDTの成長に要する時間の約150倍が必要である。

2. PDTのSAMの形成過程は, 少なくとも2つの段階を経ることが明らかとなった。第一段階ではアルキル鎖が立ち上がった状態で基板表面を覆い尽くす。そして第二段階ではアルキル鎖が基板に対し平行に配向が変化し, 安定な単分子層を形成する。
3. PDTのSAMの形成には, 金と硫黄の相互作用と分子間相互作用だけでなく, トランスとゴーシュの立体障害による分子内相互作用が重要な因子となっている。

文 献

- 1) 吉野勝美: “分子とエレクトロニクス” (産業図書, 1994).
- 2) K. Yoshino, S. Morita, X.H. Yin and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 547 (1993).
- 3) K. Tashiro, Y. Minagawa, M. Kobayashi, S. Morita, T. Kawai and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1023 (1994).
- 4) J.E. Osterholm, J. Laakso and P. Nyholm: Synth. Met. **28**, 435 (1989).
- 5) P.B. Logsdon, J. Peleger and P.N. Prasad: Synth. Met. **26**, 369 (1988).
- 6) Z. Gao, K.S. Siow and H.S.O. Chan: Synth. Met. **75**, 5 (1995).
- 7) 小野寺 理, 松浦俊彦, 高村 巧, 下山雄平: 表面科学 **20**, 549 (1999).
- 8) M. Leclerc, F.M. Diaz and G. Wegner: Macromol. Chem. **190**, 3106 (1989).
- 9) H. Ogawa, T. Takamura and Y. Shimoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6019 (1999).
- 10) T. Matsuura, T. Takamura and Y. Shimoyama: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 2874 (1999).
- 11) Y. Kanemitsu, K. Suzuki, N. Shirmizu, Y. Shiraishi and M. Kuroda: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1097 (1996).
- 12) K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota and H. Koezuka: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1031 (1994).