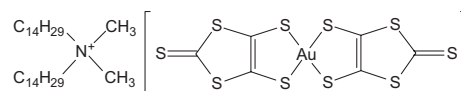


1D08 長鎖アルキルアンモニウム-Au(dmit)₂ 塩に基づく LB 膜の構造と電気伝導

(桐蔭横浜大院工) ○三浦康弘, 井上 杏子, 星野 純一, 杉 道夫

【はじめに】両親媒性の分子を水面に浮かべて単分子膜を形成し、これを一枚ずつ固体基板上に積層するラングミュア・ブロッジェット(LB)法は、様々な光学的・電子的機能を持つ有機分子を任意のシーケンスで厚み方向に重ねて超薄膜を形成できるため、注目されている。

我々は、これまでに、Ditetradecyldimethylammonium-Au(dmit)₂ (2C₁₄-Au(dmit)₂) 塩の LB 膜を作製し、この膜が、電解酸化後に高い電気伝導度を持ち (室温で 40 S/cm)、230~290 K の温度域に金属的な温度依存性を示すことを報告した[1]。さらに、交流磁化率、および抵抗値の挙動から、この膜に超伝導相が存在する可能性も指摘した[2, 3]。しかしながら、これまでのところ、多数派の試料には抵抗のドロップは見られず、ゼロ抵抗も確認されていない。



2C₁₄-Au(dmit)₂ 塩

一般に、電荷移動錯体やラジカル塩に基づく LB 膜は、水面で数ミクロンオーダーの結晶性ドメインを形成することが多く、結晶粒界や欠陥等の乱れがマクロな電気抵抗に影響する可能性がある。これまで、我々は、抵抗測定を 500 μm 程度のギャップで行ってきたが、今回、我々は、抵抗測定に用いる電極ギャップを 5-500 μm の範囲で変えた場合の結果に加えて、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、紫外・可視・近赤外分光法(UV-VIS-NIR)、X 線回折法(XRD)、走査型電子顕微鏡法(SEM)、走査型プローブ顕微鏡法(SPM)を用いて、膜の構造と形態を評価した最近の結果を報告する。

【実験方法】2C₁₄-Au(dmit)₂ 塩は、Steimecke らの方法[4]により合成し、純水上(17°C)に展開した後、25 mN/m に圧縮し、水平付着法で、ガラス板、石英板、シリコンウェーハ、または PET フィルム上に移行した。基板には、予め、5 μm~500 μm のギャップを持つ金電極を形成している。累積は 1-160 層の範囲で行った。次に、この累積膜を LiClO₄/aq.中に浸漬し、膜の下の金を作用電極として、定電流法を用いて電解酸化した。膜の形態は、偏光顕微鏡法、SEM、および SPM で評価し、層構造を XRD (Cu-Kα線, λ=1.5418 Å) で評価した。また、FT-IR、及び UV-VIS-NIR により光学吸収スペクトルを測定した。膜の面内方向の電気抵抗を、直流 4 端子法、直流 2 端子法、交流 4 端子法、および交流 2 端子法で測定した。

【結果と考察】電気抵抗値の温度依存性を Fig.1 に示す。測定に 500 μm の電極ギャップを用いると、室温から 216 K 付近までに弱い金属的挙動が見られるに過ぎないが、5 μm の電極幅で測定したデータにおいては、金属的溫度依存性が、より明瞭になり、低い温度域まで拡張した。チャンピオンデータには 56 K まで金属的挙動が確認される(S-B3, Fig. 1) [5]。抵抗の温度依存性のブロードな極小値は、ドメイン内の金属的な伝導と、結晶粒界や欠陥に起因す

るランダムなポテンシャルの影響を受けた活性化型の電気伝導のクロスオーバー領域として現れると考えられる。

Figures 2(a), 2(b)に、それぞれ、電解酸化前後の20層累積膜の典型的なAFM像を示す。二次処理前の膜は、横方向のサイズが $3.6 \pm 0.9 \mu\text{m}$ 、厚みが $103 \pm 67 \text{ nm}$ のドメインが折り重なった構造となっている[Fig.2(a)]。二次処理を行うと、ドメインが、よりシャープなエッジを持つものへと変わる[Fig.2(b)]。横方向のドメインサイズは $5.2 \pm 1.5 \mu\text{m}$ と大きくなり、厚みも、 $241 \pm 131 \text{ nm}$ と、2倍程度となる。

電解酸化後の膜中に見られるシャープなエッジを持つドメインは、SEMのsecondary electron image (コーティングなし)において、他のエリアと比べて暗く見えることから、他のエリアよりも高い導電性を持つことが示唆される。

XRDによれば、電解酸化前のLB膜のd-spacingが $d=3.2 \text{ nm}$ であるのに対して、電解酸化処理により、 $d=3.0 \text{ nm}$ と変わる。FT-IRによれば、 CH_2 逆対称伸縮振動(2919 cm^{-1})及び、 CH_2 対称伸縮振動(2850 cm^{-1})のバンド形状が、電解酸化処理により顕著に先鋭化することも確認した[6]。従って、電解酸化により、ドメインは、より結晶性の高いものへと再配列すると考えられる。

当日は、累積層数と電気伝導性との関係にも触れ、膜の構造と電気的性質の関係について詳細に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. F. Miura, Y. Okuma, H. Ohnishi, T. Kawasaki and M. Sugi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1481.
- [2] Y. F. Miura, M. Horikiri, S.-h. Saito and M. Sugi, *Solid State Commun.*, **113** (2000) 603.
- [3] Y. F. Miura, M. Horikiri, S. Tajima, T. Wakaita, S.-H. Saito and M. Sugi, *Synth. Met.*, **120** (2001) 727.
- [4] G. Steimecke, H. J. Sieler, P. Kirmse and E. Hoyer: *Phosphorus Sulfur*, **7** (1979) 49.
- [5] Y. F. Miura, M. Kitao, H. Matsui, M. Sugi, M. Hedo, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 8884-8886.
- [6] R. Watanabe, S. Morita, Y. F. Miura and M. Sugi, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30** (2005) 135.

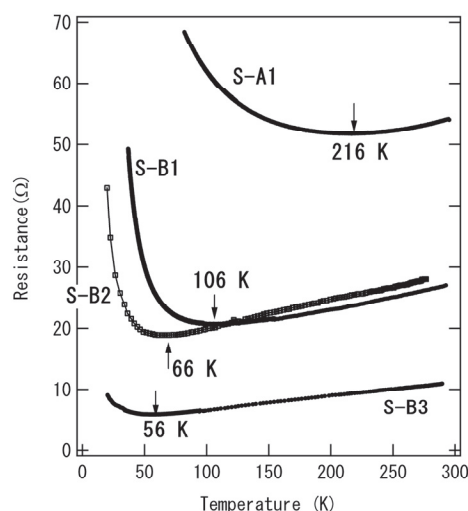


Fig.1. Resistance of the 20-layered $2\text{C}_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ LB film measured by the electrode gap of $500 \mu\text{m}$ (S-A1) and that by $5 \mu\text{m}$ (S-B1, S-B2 and S-B3).

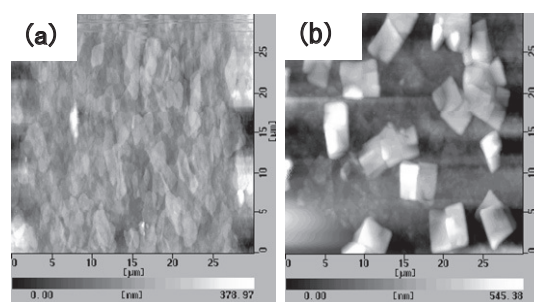


Fig. 2. AFM images of the as-deposited (a) and electrochemically oxidized (b) LB films of 20 layers.