

## 有機単分子膜を形成させた金属酸化物表面への 有機金属クラスターのソフトランディング

(慶大理工) ○堀内一樹, 長岡修平, 中嶋敦

**【序】** 可視光透過性と導電性に優れた金属酸化物表面は光デバイスを構築するための透明電極として広く利用されており, その表面修飾による光機能性の制御が現在盛んに行われている[1]。当研究室ではこれまでに, 金属基板上に形成させた自己組織化単分子膜(SAM)へ気相合成した有機金属クラスターを単離する技術, ソフトランディング単離法を確立した[2]。特に遷移金属-ベンゼン多層サンドイッチクラスター:  $M_nBz_{n+1}$  のソフトランディング単離は, その一次元構造に由来した新奇な電子構造を有することから次世代の光デバイスの構成要素として期待される。本研究では, ITO や  $SnO_2$  といった可視光透過性を有する金属酸化物表面へ SAM を形成させ, さらに気相クラスターをソフトランディング単離させることで, 気相合成したクラスターによる金属酸化物表面の化学修飾・光機能性の制御法の確立を目的とし研究を進めた。本講演では ITO や  $SnO_2$  への SAM の形成と評価, ならびにソフトランディング単離した有機金属クラスターの吸着構造と熱的安定性についての報告を行う。

**【実験】** 超純水(18.2 MΩ)による超音波洗浄ならびに UV オゾン洗浄により表面を清浄化させた ITO,  $SnO_2$  基板を各々パルミチン酸( $C_{15}H_{31}COOH$ )のヘキサン溶液(10 mM)へ 30 分間浸漬させ,  $C_{16}$ -SAM 基板を作成した。酸化物表面上における SAM の形成は接触角測定, 赤外反射吸収分光法(IRAS)および昇温脱離法(TPD)により評価した。一方, 気相合成した有機金属クラスター正イオン:  $(Cr-Bz)^+$  は四重極質量選別器でサイズ選別した後に  $\sim 20$  eV の衝突エネルギーで  $C_{16}$ -SAM 基板(200 K)へソフトランディングさせた。クラスターの蒸着量は, クラスターイオンが基板上で中性化される際のイオン電流値を積算することで見積もった。また SAM 基板上でのクラスターの吸着構造・配向性は IRAS により検証し, また TPD によりその熱的安定性を評価した。

**【結果・考察】** 図 1 に ITO および  $SnO_2$  表面に形成させた  $C_{16}$ -SAM の IRAS スペクトルと TPD スペクトルを示す。IRAS スペクトル(図 1(a))において, CH 伸縮に由来するピークが観測され, さらに  $\nu_a(CH)$  の振動数( $2917\text{ cm}^{-1}$ ) から, *all-trans* 構造を有するアルキル鎖から構成された結晶性の高い SAM が形成されていることが示唆された[3]。また TPD スペクトル(図

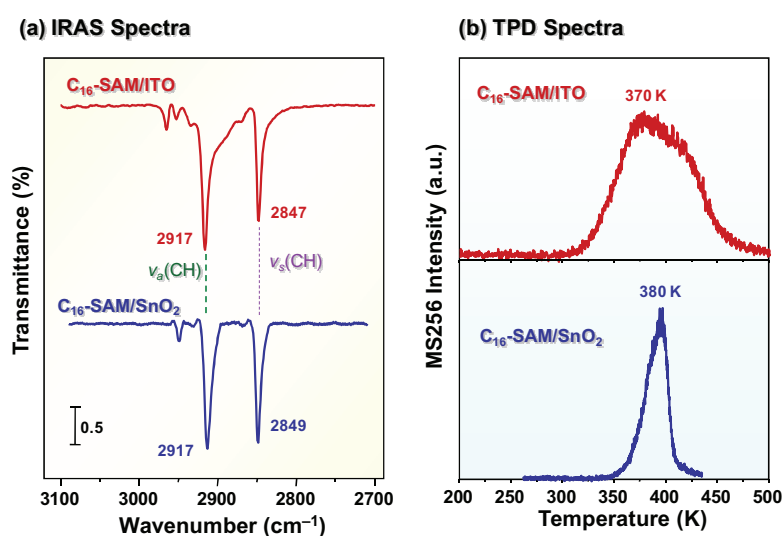


図1 ITOならびに $SnO_2$ 基板に形成したパルミチン酸自己組織化単分子膜( $C_{16}$ -SAM)のIRASスペクトルとTPDスペクトル

1(b))においては、 $C_{16}$ -SAM/ITO がブロードなピーク形状を示し、パルミチン酸が ITO 表面上にて多様(不均一)な吸着状態を有していることが示唆される。これは主に ITO 表面上における化学組成の不均一性( $In_2O_3$  と  $SnO_2$  ドメインの混在)に起因していると考えられる。一方、 $C_{16}$ -SAM/ $SnO_2$  ではシャープな振動ピークが観測されたことから、ITO の場合と比較して  $SnO_2$  上のパルミチン酸は均一性よく吸着していることが強く示唆された。

図2に  $C_{16}$ -SAM/ITO ならびに  $C_{16}$ -SAM/ $SnO_2$  基板に  $CrBz_2^+$  を  $1.0 \times 10^{14}$  個ソフトランディングさせた後の IRAS スペクトルを示す。 $CrBz_2$  クラスタに由来する3本のピーク( $972\text{ cm}^{-1}$ : ベンゼン環呼吸( $A_{2u}$ ),  $998\text{ cm}^{-1}$ : CH 面内変角( $E_{1u}$ ),  $1427\text{ cm}^{-1}$ : 面内 CC 伸縮( $E_{1u}$ ))が観測されたことから、 $C_{16}$ -SAM 基板上においてクラスタは中性化され、さらに気相中でのサンドイッチ構造を保持した形態で吸着していることがわかる。一方、ピークの相対強度比に着目すると、 $E_{1u}$  の振動モード( $998, 1427\text{ cm}^{-1}$ )が強く観測されており、これは IRAS の表面選択則から、クラスタが自身の分子軸を基板法線方向から大きく傾けた配向で吸着していることを反映している。この吸着配向性は、SAM の内部に侵入して単離された  $CrBz_2$  クラスタが、ベンゼン環  $\pi$  電子と  $C_{16}$ -SAM のアルキル鎖との水素結合(CH- $\pi$ )を介して相互作用するためであると考えられる。

一方、TPD スペクトルのアレニウス解析により、 $C_{16}$ -SAM 基板上に単離された  $CrBz_2$  クラスタの脱離の活性化エネルギー( $E_d$ )を算出したところ、 $C_{16}$ -SAM/ITO では  $E_d = 86 \pm 13\text{ kJ/mol}$ , また  $C_{16}$ -SAM/ $SnO_2$  では  $E_d = 118 \pm 40\text{ kJ/mol}$ , とそれぞれ見積もられた。SAM/ $SnO_2$  基板上に単離されたクラスタの  $E_d$  は SAM/ITO と比較して  $\sim 30\text{ kJ/mol}$  高い値を示しており、酸化物表面上に形成した SAM の均一度に由来する秩序性が、単離クラスタの熱的安定性に寄与していることが示唆される。単離クラスタの脱離エネルギー( $E_d$ )は SAM を構成するアルキル鎖の内部構造変化(*all-trans*  $\rightarrow$  *gauche*)に伴う相転移エンタルピーと相関していることから[2], 不均一性の高い SAM/ITO 基板においてはアルキル鎖間の分子間相互作用の低下により2次元相転移がより低い温度で誘起され、その結果、単離クラスタの熱的安定性が低下したと考えられる。本研究において、可視光透過性・金属酸化物表面へ SAM を形成させ、気相クラスタを単離することに成功した。さらに、下地酸化物表面ならびに SAM の均一性が単離クラスタの熱的安定性に大きく関与することを併せて明らかにした。

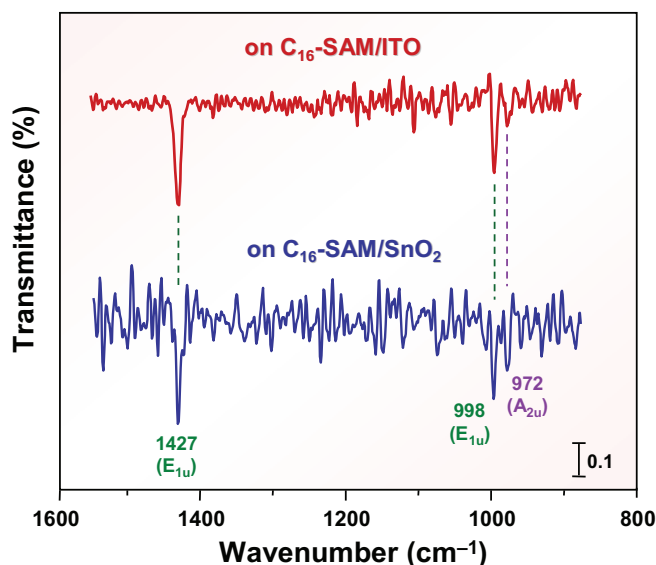


図2  $CrBz_2$  クラスタのIRASスペクトル( $1 \times 10^{14}$ 個蒸着後)

- [1] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Chem. Rev.* **107**, 1233 (2007).  
 [2] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6891 (2008).  
 [3] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3559 (1987).