

赤外分光法による導電性 LB 膜の熱挙動に関する研究

(桐蔭横浜大工、* 関西学院大理工)

○盛田伸一、渡邊 亮、池羽田晶文*、三浦康弘、杉 道夫、尾崎幸洋*

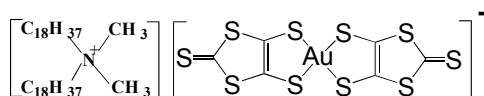
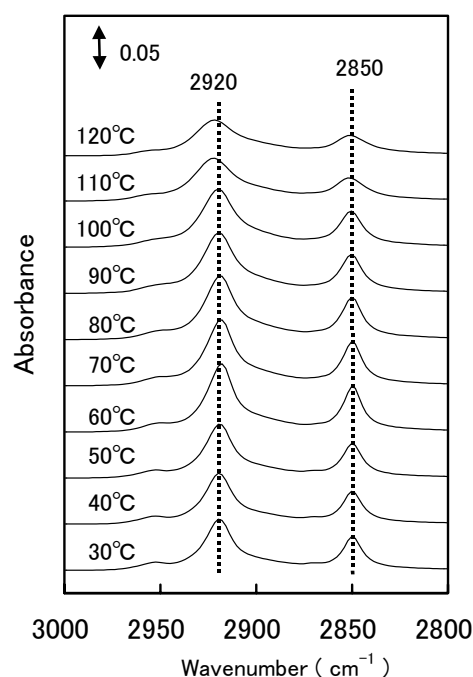
【序】 ジオクタデシルジメチルアンモニウム $-Au(dmit)_2$ ($2C_{18}-Au(dmit)_2$) 塩のラングミュア・ブロジェット (LB) 膜は、電解酸化処理後、室温で高い面内電気伝導度を示す (室温で 2 Scm^{-1} 程度) [1]。我々は、加熱処理を利用して LB 膜の構造を制御し導電性を向上させることに興味がある。このような観点に基づき、本発表では、赤外分光法を用い、 $2C_{18}-Au(dmit)_2$ LB 膜の昇温過程を追跡した結果について報告する。

【方法】 $2C_{18}-Au(dmit)_2$ 塩を気水界面に展開後、水平付着法を用いて CaF_2 基板上に 20 層累積し、 $30-120^\circ\text{C}$ の範囲で赤外透過スペクトルを測定した。

【結果及び考察】 図 2 に、 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ における $2C_{18}-Au(dmit)_2$ LB 膜の温度変化赤外透過吸収スペクトルを示す。 2920 cm^{-1} 付近のバンドは CH_2 逆対称伸縮振動に、 2850 cm^{-1} 付近のバンドは CH_2 対称伸縮振動に帰属される。

図 3(a) に、両バンドのピーク位置を温度に対して示す。これらのバンドのピーク位置は、炭化水素鎖のコンフォメーションによって変化することが知られている。例えば、炭化水素鎖が *all-trans* にある時、両バンドのピーク位置は、 $2918, 2848\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる。一方、炭化水素鎖が乱れ、*gauche* 形を含み出すと、これらのバンドのピーク位置は高波数側へシフトする。図 3(a) において、両バンドのピーク位置は、 $30-50^\circ\text{C}$ でそれほど変化せず、 $50-60^\circ\text{C}$ で低波数側へシフトする。その後、両バンドのピーク位置は $60-105^\circ\text{C}$ で高波数側へシフトし、さらに 110°C で大きく高波数側へシフトする。

図 3(b) に、両バンドのピーク値を温度に対して示す。今回の実験系では、入射赤外光の電気ベクトルは、 CaF_2 基板平面に対して平行である。従って、*all-trans* にある炭化水素鎖の長軸が、基板平面に対して垂直に配向する時、両バンドのピーク値は最大となる。図 3(b) において、両バンドのピーク値は、 $30-50^\circ\text{C}$ でそれほど変化せず、 $50-60^\circ\text{C}$ で増加する。その後、両バンドのピーク値は $60-105^\circ\text{C}$ で減少し、さらに

図 1. $2C_{18}-Au(dmit)_2$ 塩図 2. $2C_{18}-Au(dmit)_2$ LB 膜の温度変化赤外透過吸収スペクトル

110℃で大きく減少する。

また、図 3(a)、(b) 共に、105–110℃間においてトビが観測されている。
 $2C_{18}\text{-Au(dmit)}_2$ 塩 (バルク) の融点は 108.5℃であるので、恐らくこのトビは、
 $2C_{18}\text{-Au(dmit)}_2\text{LB}$ 膜の無秩序転移に相当する。次に、

図 3(a)、(b)より得られた結果を組み合わせると、
 $2C_{18}\text{-Au(dmit)}_2\text{LB}$ 膜の炭化水素鎖の熱挙動は以下
 のようであると考えられる。

- ① 30–50℃では、炭化水素鎖のコンフォメーション及び配向はほとんど変化しない。
- ② 50–60℃では、温度上昇に対して、炭化水素鎖の *gauche* 数が減少し、 CH_2 逆対称、及び対称伸縮振動の遷移モーメントは、基板平面に対してより平行となるように変化する。
- ③ 65–105℃では、温度上昇に対して、炭化水素鎖の *gauche* 数が増加する。
- ④ 105–110℃では、LB 膜全体が無秩序化するので、炭化水素鎖は多くの *gauche* 形を含むようになる。

【まとめ】このように、炭化水素鎖の熱挙動に注目すると、 $2C_{18}\text{-Au(dmit)}_2\text{LB}$ 膜は、いくつかの中間的秩序状態を経由して、無秩序化することを明らかにした。つまり、加熱処理を利用して LB 膜の構造を制御できることが分かった。将来的には、LB 膜の導電性向上につながりそうである。当日は、さらに LB 膜の温度変化紫外可視吸収スペクトルについて報告し、炭化水素鎖の熱運動と発色団の会合状態の関係についても議論する。

【文献】

- [1] Y. F. Miura, Y. Kurashige, Y. Hirano, J. Kawata, M. Sugi, Thin Solid Films 327-329,443 (1998).

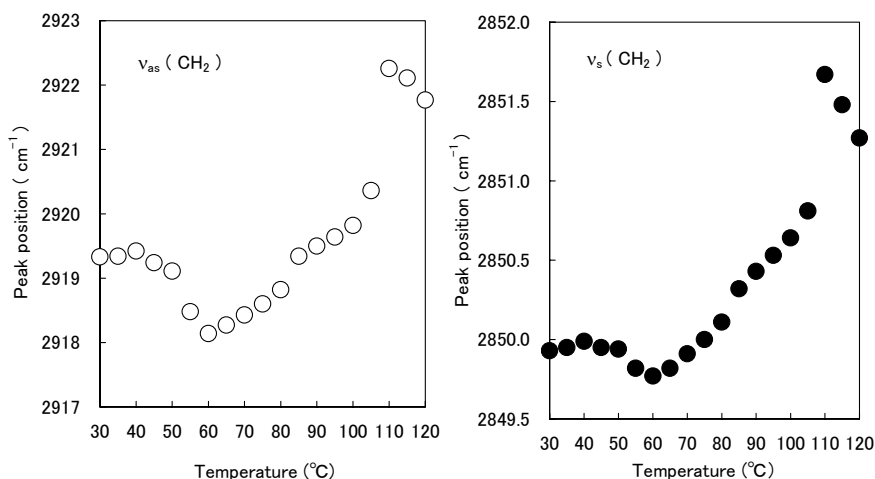


図 3(a). CH_2 逆対称伸縮振動(○, $\text{vas}(\text{CH}_2)$)
 及び CH_2 対称伸縮振動(●, $\text{vs}(\text{CH}_2)$)による
 バンドピーク位置と温度の関係

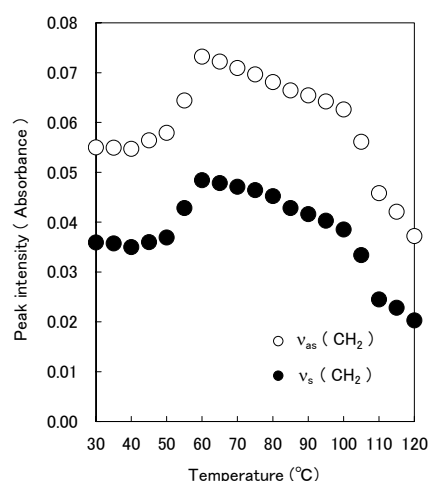


図 3(b). ○, $\text{vas}(\text{CH}_2)$ 及び ●, $\text{vs}(\text{CH}_2)$ によるバンドのピーク値と温度の関係