

### 3P030 湿式法による Au(111)面上のチオフェン自己組織化膜の構造

(東大院理<sup>1</sup>・物構研<sup>2</sup>・産総研<sup>3</sup>)

佐古恵理香<sup>1</sup>, 中井郁代<sup>1</sup>, 南部 英<sup>2</sup>, 近藤 寛<sup>1</sup>, 中村 徹<sup>3</sup>, 太田俊明<sup>1</sup>

#### 【序】

金基板上的の含硫黄分子の自己組織化膜(SAM)は、薄膜作成の基礎研究の対象、また有機デバイスなどへの応用という点からも注目されている。金基板上的の SAM で一般的なものは長いアルキル直鎖を持つアルカンチオールを用いたもので、1980年代の最初の報告以来さまざまな鎖長の分子を用いた SAM の系統的な研究が進められ、その生成過程、構造などに関してはほぼ確立している。近年ではさらに応用的な分野への発展を目指して、機能性分子を用いた SAM の作成、評価実験も数多く行われている。中でも、硫黄を含む環状分子のチオフェン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)はその重合体が導電性高分子であることから注目されており、基板上に分子を規則正しく配向させることができるチオフェン SAM の詳細な情報は今後の発展のためにも必要である。これまで当研究室では真空蒸着法によってチオフェンを金基板上に吸着させ、チオフェンが配向していく過程を明らかにした<sup>1)</sup>。しかし環状分子であるチオフェン SAM の吸着構造に関しては不明な点が多く、また湿式法によって作成したチオフェン SAM の研究<sup>2)</sup>から真空蒸着法と湿式法との成膜法の違いによって薄膜の構造が変化している可能性も示唆された。

そこで本研究では、湿式法によって金基板上的のチオフェン SAM を作成し、XPS、NEXAFS スペクトルを測定することからその吸着構造を考察した。また作成法の違いによる SAM の変化を検討した。

#### 【実験】

実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 Photon Factory (KEK-PF) の BL-7A で行った。C1s、S2p の XPS はチェンバーに備え付けの半球型アナライザーによって測定した。C K-edge NEXAFS は部分電子法で測定した。試料は、金蒸着したマイカ基板を蒸留したチオフェン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)の 1mM エタノール溶液に 24 時間浸潤させて作成した。真空蒸着法によるチオフェン monolayer は、真空槽内で単結晶の Au(111)にチオフェンをドーズして作成した。

#### 【結果と考察】

Fig. 1 に 24 時間浸潤させたチオフェン/Au サンプルの S2p の XPS スペクトルを示す。S2p のピークは 162.1eV と 163.2eV に観測された。先の研究で、真空蒸着法で作成したチオフェン SAM の S2p ピーク位置は

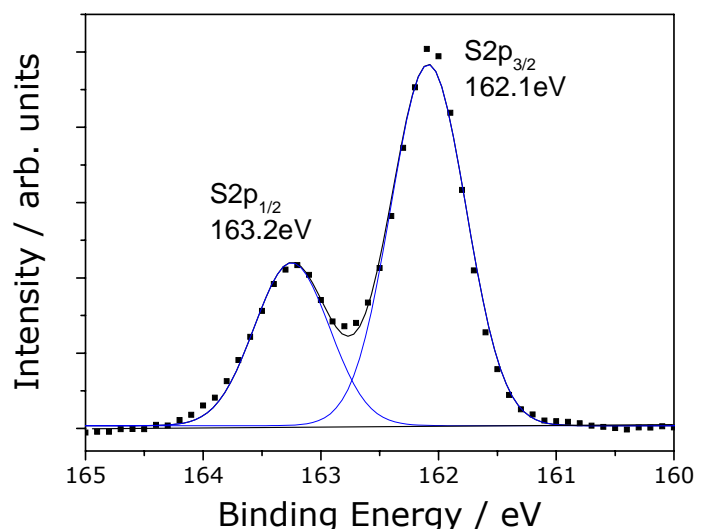


Fig. 1 チオフェン(24h 浸潤)の S2p XPS スペクトル

163.8、165.1eV で<sup>1)</sup>、今回得られたピークは低エネルギー側に約2eV程度シフトしており、湿式法作成によるデータ<sup>2)</sup>とはほぼ一致していた。不純物由来の成分は観測されなかった。SとCの組成比は約1:4となりチオフェンの組成比とほぼ一致することから、このサンプルがチオフェン由来の成分のみを含んでいることがわかる。これまでの含硫黄分子のS2p XPSの結果と比較すると、チオフェン由来の硫黄原子はチオレート(-C-S-Au)として基板に結合していると考えられる。

入射角 90° (直入射:NI)、55° (Magic Angle:MI)、15° (斜入射:GI)でそれぞれ測定したC K-edgeのNEXAFSスペクトルをFig. 2 (a)に示す。得られたNEXAFSスペクトルは真空蒸着法で作成したチオフェン monolayerのNEXAFSスペクトル(Fig. 2(b))

とまったく異なる形状を示していた。チオフェンのNEXAFSスペクトルに特徴的な芳香環の $\pi^*$ のピークがほとんど確認できず、直鎖アルカンチオールに見られるような $\sigma^*(\text{C-H})$ 、 $\sigma^*(\text{C-C})$ に帰属されるピークが288.5~288.9eV、292eV付近に大きくあらわれた。アルカンチオール成分由来と考えられるピークの偏光依存性からは、これがアルキル直鎖構造をとっていると想定すると、表面垂直方向に立ち上がって配向していると考えられる。このNEXAFSの結果は、XPSの結果とも矛盾せず、湿式作成によって生成したサンプルでは明らかにチオフェンの構造が変化していることがわかる。チオフェン環の $\pi^*$ 成分がほとんど確認できないことから、吸着分子の大部分がチオフェン環ではなく、環開裂によって生成した直鎖アルカン(もしくはアルケン)チオールになっている可能性がある。真空蒸着法によるチオフェン SAM では、正確な吸着構造は決定できないまでも環状の構造は保っていることが明らかになっているため、チオフェン SAM はその作成方法によってできる膜の分子構造が異なるということになる。当日は理論計算などを含め、湿式法によるチオフェン SAM の吸着分子構造などについても検討する予定である。

#### 【参考文献】

- 1) A. Nambu, H. Kondoh, I. Nakai, K. Amemiya, T. Ohta, Surf. Sci. 530(2003)101.
- 2) J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, J. Phys. Chem. B 106(2002)7139.

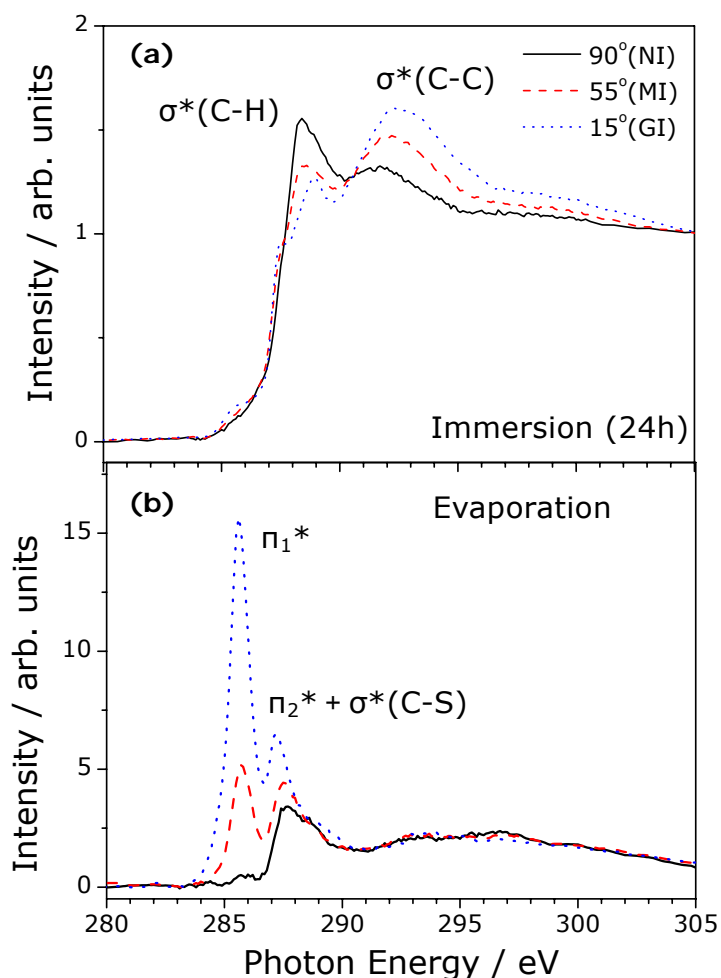


Fig. 2 (a)湿式法 24h 浸潤、(b)真空蒸着法(1.0ML)で作成したチオフェン SAM のC K-edge NEXAFS スペクトル