

4B06 ジアルキルジメチルアンモニウム Au(dmit)_2 LB 膜の部分酸化状態

(桐蔭横浜大院工) 渡邊 亮、盛田伸一、三浦康弘、杉道夫

【序】

我々は、これまでにジテトラデシルジメチルアンモニウム- Au(dmit)_2 ($2\text{C}_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ 、図 1) 塩の LB 膜を作製し、この膜が室温で高い面内電気伝導度を示し ($10^1 - 10^2 \text{ S/cm}$)、230 - 300 K の温度範囲で金属的な導電挙動を示すことを見出した。さらに、超電導相が存在する可能性も報告してきた ($< 4 \text{ K}$) [1 - 3]

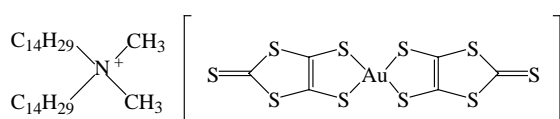


図 1 $2\text{C}_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ 塩の分子構造式

これまで、LB 膜に導電性を付与するための二次処理(電解酸化処理)の条件(電流値と通電時間)は、経験的に設定しており、試料バッチにより、室温の電気伝導度が異なった。二次処理の条件を最適化するためには、赤外分光法

が有用と考えられる。そこで、我々は、電解酸化処理に伴う Au(dmit)_2 アニオン由来の赤外領域の振動モードの変化について調べ、報告した[4]。しかしながら、LB 膜の秩序はアルキル鎖によるところも大きいと考えられ、この二次処理の条件を最適化するためには、アルキル鎖の秩序にも注目する必要がある。今回、アルキル鎖由来の赤外振動モードに焦点を絞り、電気伝導度との相関について議論する。

【実験方法】

アラキシン酸カドミウムを予め 5 層コーティングして疎水化した PET フィルムを基板として用い、この上に、0.5 mm ギャップを持つ金電極を、真空蒸着により形成した。 $2\text{C}_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ 塩を、水平付着法を用いて 20 層累積した。その後、過塩素酸リチウム水溶液(0.1M)に浸し、0.8 μA の定電流を 30 - 330 分ほど通電することにより電解酸化を行った。LB 膜の下地の金を作用電極として用い、対電極には白金を用いた。電気伝導度の測定は試料を 30 分ごとに電解溶液から取り出して行った。赤外反射吸収スペクトルの測定は、電解酸化前と終了後に行った。

【結果及び考察】

図 2(a)に電気伝導度の電解酸化時間依存性の一例を示す。電気伝導度は T_{ox} とともに徐々に上昇し、 $T_{ox}=120 \text{ min}$ で最大となり、その後、下降する。図 2(b)にこの試料の電解酸化前($T_{ox}=0 \text{ min}$)と $T_{ox}=300 \text{ min}$ の場合の赤外反射吸収スペクトルを示す。赤外入射光は偏光板を通さずに基板平面に対して 77° で入射

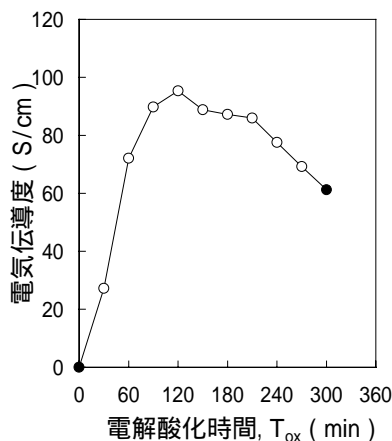


図2(a) 電気伝導度の電解酸化時間依存性

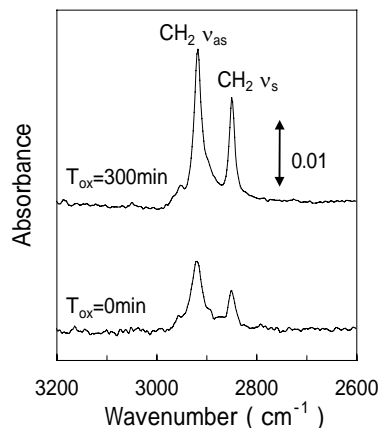


図2(b) $2\text{C}_{14}\text{-Au(dmit)}_2$ LB膜の赤外反射吸収スペクトル

しており、スペクトルから得られる情報は透過法に近いと考えられる。

アルキル鎖に由来する二つのバンド(CH₂ 逆対称伸縮振動(CH₂ v_{as}, 2919 cm⁻¹)及び、CH₂ 対称伸縮振動(CH₂ v_s, 2850 cm⁻¹)の吸光度は電解酸化処理により2倍程度増加している。また、バンドの形状もシャープになっていることから、電解酸化処理により、アルキル鎖の主鎖が基板平面に対して、より垂直となり、秩序も向上していると考えられる。

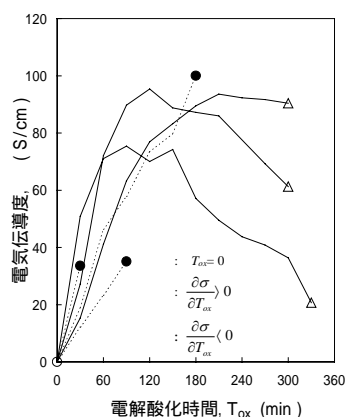


図3(a) 電解酸化時間と面内電気伝導度

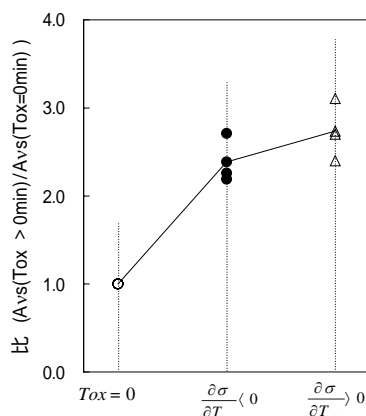


図3(b) 電解酸化前のCH₂対称伸縮振動の吸光度(A_{vs}(T_{ox}=0min))と酸化後の吸光度(A_{vs}(T_{ox} > 0min))の比を示す

図 3(a)に異なる試料バッチの電気伝導度を電解酸化時間に対してプロットしたデータを示す。電解酸化処理時間 T_{ox} が比較的小さい場合(30 - 180 min)を (●)、比較的小さい場合(300 - 330 min)を (▲)で示した。前者の場合、さらに電解酸化処理を続けた場合、室温の電気伝導度は上昇すると予想され($\partial\sigma/\partial T_{OX} > 0$)、後者の場合、下降すると予想される ($\partial\sigma/\partial T_{OX} < 0$)。

図 3(b)に、 $T_{ox}=0$ 、 $\partial\sigma/\partial T_{OX} > 0$ 、及び $\partial\sigma/\partial T_{OX} < 0$ の場合のCH₂ v_s(2850 cm⁻¹)の吸光度を示す。 $T_{ox}=0$ minの場合の吸光度に対する比を縦軸とした。CH₂ v_s のバンドの吸光度は、 $\partial\sigma/\partial T_{OX} > 0$ と予測される場合は、 $T_{ox}=0$ minにおける値の、2.4 倍程度となり、また、 $\partial\sigma/\partial T_{OX} < 0$ が予測される場合においても、2.6 倍程度となっている。CH₂ v_{as}についても同様の傾向が得られた。これらの結果から、LB 膜の電気伝導度が最大となる電解酸化時間を過ぎても、アルキル鎖の秩序は、さらに向上することが明らかとなった。

【まとめ】

CH₂ 逆対称伸縮振動及び、対称伸縮振動の両バンドとも、電解酸化の進行とともに、吸光度が増加した。2C₁₄-Au(dmit)₂ LB 膜のアルキル鎖長の秩序は電解酸化に伴って上昇し、室温の電気伝導度が最大値となる 90 - 210 分以降も上昇することが明らかとなった。Au(dmit)₂ アニオンに由来するバンドとアルキル鎖に由来するバンドの両者を解析することによって、この LB 膜の構造と部分酸化状態を最適化することが可能と考えられる。当日は広い温度領域における電気抵抗の温度依存性についても詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Y.F. Miura, M. Horikiri, S.-H. Saito, M. Sugi, Solid State Commun. **113** (2000) 603-605.
- [2] Y.F. Miura, M. Horikiri, S. Tajima, T. Wakaita, S.-H. Saito, M. Sugi, Synth. Met. **120** (2001) 727-728.
- [3] Y.F. Miura, M. Horikiri, S. Tajima, T. Wakaita, S.-H. Saito, M. Sugi, Synth. Met. **113-114** (2003) 663-664.
- [4] M. Horikiri, Y.F. Miura, Y. Okuma, K. Ikegami, and M. Sugi, Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001)295-296.