

基板上に生長する超分岐高分子薄膜の光学特性とその評価

日大生産工(院) ○清水 陸男 日大生産工 平松 秀夫

1 緒言

分子レベルのボトムアップ型の技術が注目されており、そのなかでナノ領域の界面・表面を制御する技術が重要とされ¹⁾、そこでは自己集合化による手法が有力であり実用化に向けて高密度、高配向などの研究が盛んに行われている。ガラス、金属やシリコンウエハー基板への薄膜形成には、シラン系化合物などの強い相互作用が働き、チオール系の自己集合化単分子膜に比べて、力学的、化学的、熱的に極めて安定が増し²⁾、光学デバイスへの応用研究も行われてきている。しかし、使用される分子を効率よく機能発現させるためには化学修飾など工夫が必要である。そこで、特徴的なナノサイズの空間形態を有し、遮蔽性や光集光性など効率よい光電子デバイスとして期待されているデンドリマーに着目した。デンドリマーはコア部位にアクセプター性分子、ペリフェラル部位にドナー性分子を組み込むことで、自己集合化膜やその薄膜で効率性向上も期待されている。我々の研究室ではこれまでに、ドナー・アクセプター型デンドリマーの光誘起電子移動を確認し³⁾、ジスルフィド非対称型デンドリマーの自己集合化単分子膜(SAM)の作製能、また、デンドリマーに近い機能が容易に得られる超分岐高分子(HBP)塗布膜でもペリフェラルからペリレンコアへの光誘起電子移動が確認された⁴⁾。

本報告では、シリル化法により、基板上に自己集合化膜を作製し、更に、その基板上にペリレン分子、ベンジルエーテル型の HBP を生長させた単分子膜を作製し、その光学特性から分子配向状態、特に励起光の入射角を変えて測定した蛍光偏光スペクトルから分子の配向性について検討した。

2 実験方法および測定方法

基板上 HBP の構築

ガラス基板に 3-aminopropyltriethoxysilane(APS)の SAM 膜を作製し、3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride

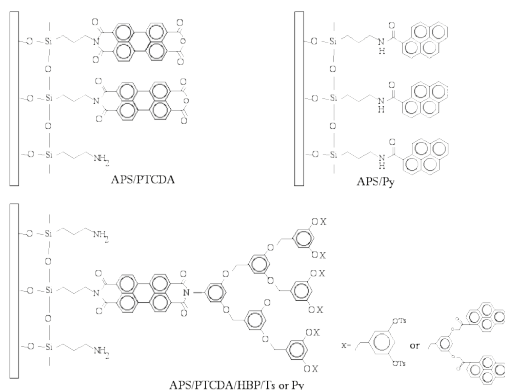


Fig 1 Structure of HBP growing on glass substrate

(PTCDA), 5-amino-1,3-dihydroxy benzene (AHB), ベンジルエーテル型デンドロンを逐次的に生長させた。さらに、末端基としてトシル基(Ts)あるいはピレン基(Py)を含む分子で反応を終了させた。また、アミノ化した基板に直接ピレン分子を構築したものも作製した(Fig.1)。それらの蛍光スペクトルおよび蛍光偏光スペクトルの測定を行った。

PMMA での封止

APS/PTCDA, APS/PTCDA/HBP/Ts, APS/PTCDA/HBP/Py の蛍光スペクトルの測定で安定したスペクトルが得られなかった。空気中の酸素による消光が原因であると考えサンプルを PMMA で封止して蛍光スペクトルの測定を行った(Fig.2)。

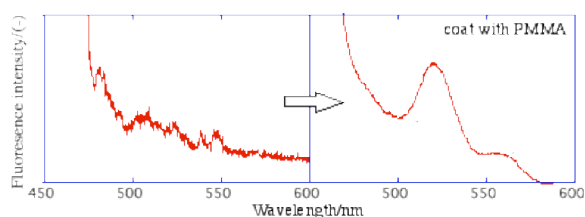


Fig 2 Fluorescence spectra of APS/PTCDA/HBP/Ts (excitation at 450nm)

蛍光偏光スペクトルの測定

励起側、蛍光側それぞれに偏光子を置き、Fig.3 に示すように偏光子の角度および入射角を定義した。励起側の偏光子を 0° と 90° 、蛍光側偏光子を $0^\circ \sim 180^\circ$ まで 18° 間隔で測定した。サンプルの角度を変えることで励起光の入射角を 10° , 20° , 30° , 60° , 70° , 80° と変化させて測定した。

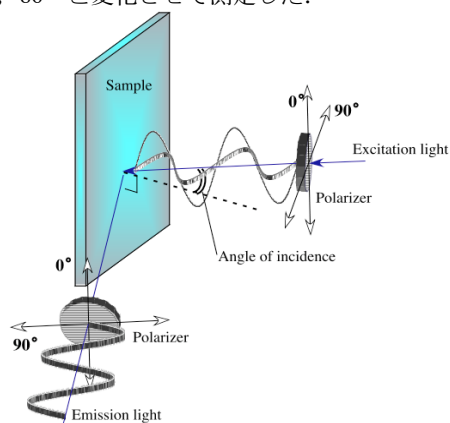


Fig.3 Optical system for measuring polarized fluorescence spectrum

蛍光寿命測定

フォトカウンタ 1000, $0 \sim 50$ ns の時間範囲で測定した。

3 結果および考察

APS/Py の光学特性

励起側偏光子 0° の場合(Figs.4, 6), 主に 400nm 付近にピレンのモノマー発光が観測された。しかし、

励起側偏光子 90° の場合(Figs.5, 7), 特に蛍光側偏光子が0° で 500nm 付近のエキシマー発光が観測され, これはピレンを含む HBP の末端基のキャストフィルムと同様の傾向を示した。

入射角によって蛍光強度が異なるためそれぞれの入射角のモノマー発光とエキシマー発光の強度を比較した。入射角が 80° (Figs.4, 5)から 10° (Figs.6, 7)となるに従いエキシマー発光がより強く観測されることから, ピレン分子は基板に平行で重なってエキシマーを形成しやすいと考えられる。

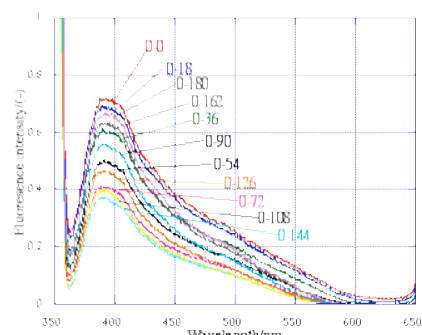


Fig.4 Fluorescence polarization spectra of APS/Py (excitation at 340nm , angle of incidence:80°)

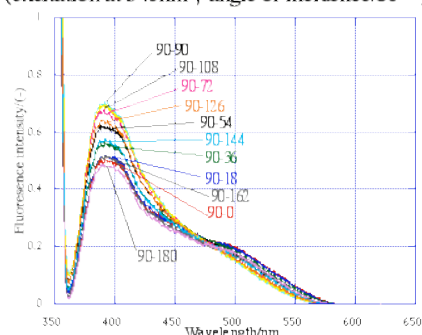


Fig.5 Fluorescence polarization spectra of APS/Py (excitation at 340nm , angle of incidence:80°)

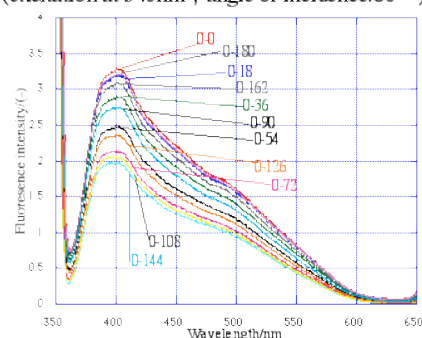


Fig.6 Fluorescence polarization spectra of APS/Py (excitation at 340nm , angle of incidence:10°)

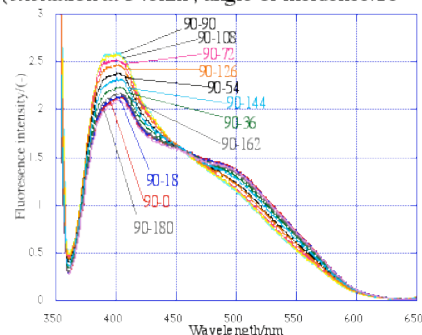


Fig.7 Fluorescence polarization spectra of APS/Py (excitation at 340nm , angle of incidence:10°)

APS/PTCDA および APS/PTCDA/HBP/Ts の光学特性

HBP が生長したペリレンの配向性についての知見を得るため, APS/PTCDA と APS/PTCDA/HBP/Ts の光学特性を比較した(Figs8, 9). APS/PTCDA/HBP/Ts は入射角を変えても蛍光偏光スペクトルの測定が可能であったが, APS/PTCDA は入射角 20° 以外では良好なスペクトルは得られなかった。APS/PTCDA に比べ APS/PTCDA/HBP/Ts はペリレン分子に HBP が生長したため基板に立った状態になり入射角を変えても発光しやすいと考えられる。

蛍光寿命および時間分解蛍光スペクトルの測定

APS/Py の蛍光寿命は 2 成分で 2.27ns と 10.09ns であった。末端にピレンを導入した G1 デンドロンはジクロロメタン中でモノマーは 4.50ns, エキシマーは 9.93ns であり³⁾, APS/Py はデンドロンの末端と同様にモノマーとエキシマーが存在し, モノマーの蛍光寿命はエキシマーに比べ短いことがわかった。

4 まとめ

サンプルを PMMA で封止することで良好な蛍光スペクトルが得られ, 基板上的単分子の評価が可能になった。

蛍光偏光スペクトルから APS/Py はモノマーとエキシマーで異なる配向性である。基板に生長した HBP のコアであるペリレンは基板に立った状態であると言える。

Py/APS の蛍光寿命測定から, 基板上的単分子膜の測定が可能であり, 基板上 HBP についても展開する予定である。

5 参考文献

- 1) 最新 高分子による表面機能設計 高分子学会編 (2003).
- 2) 日経先端技術 No.63 (2004.06.14.)
- 3) 勝山貴博 修士論文 (2003)
- 4) R.Shimizu, *et al.*, Polym.Prepr.Jpn.,53,No.2,(2004)3153

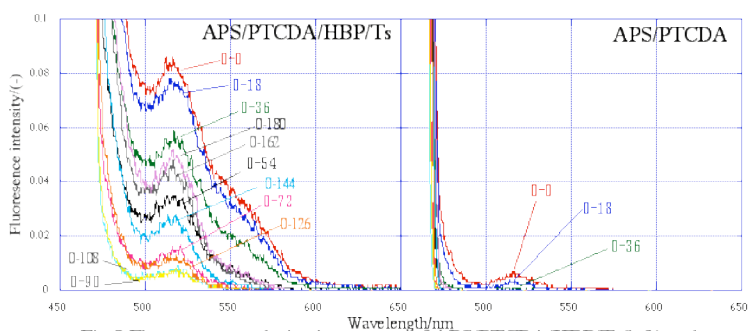


Fig.8 Fluorescence polarization spectra of APS/PTCDA/HBP/Ts(left) and APS/PTCDA(right) (excitation at 450nm , angle of incidence:10°)

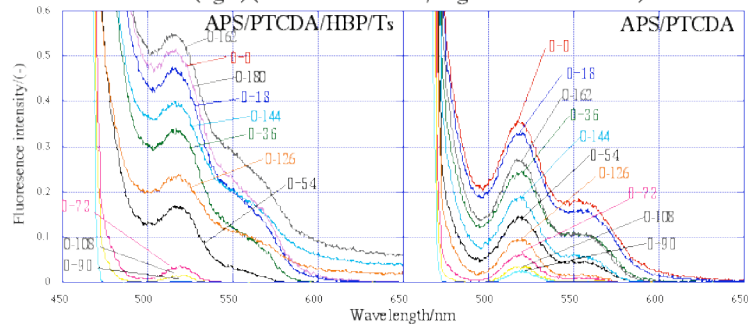


Fig.9 Fluorescence polarization spectra of APS/PTCDA/HBP/Ts(left) and APS/PTCDA(right) (excitation at 450nm , angle of incidence:20°)