

# 赤外多角入射分解分光法の純面外スペクトルの検証

日大生産工(院) 角田 洋幸, 日大生産工 長谷川 健

千葉大教育 秋田 真希, 山田 哲弘, 東大院理 田中 大士, 田中 健太郎, 塩谷 光彦

【はじめに】分子配向解析は, 近年著しく開発が進められつつある有機トランジスターなどの組織化膜の分子設計や物性・構造異方性の理解に欠かせない鍵となっている<sup>1)</sup>. そうした機能性有機薄膜材料の中でも, とりわけ単分子層レベルの厚みを持つ有機超薄膜の構造異方性を解析するために, 有機化合物の豊かな分子情報を高感度で計測可能な赤外吸収分光法は有力である<sup>2)</sup>.

赤外多角入射分解分光法(IR-MAIRS)<sup>1)</sup>は, 膜面に平行な吸収モード(IPモード)に加え, 垂直な吸収モード(OPモード)も, 非金属基板表面上で同時計測できる唯一の赤外分光手法として提案された. MAIRS法は, 計測時に偏光子を使用せず, 解析時に薄膜や基板の誘電率や膜厚・表面粗さなどのパラメータも必要としないという, 従来の赤外分光法の概念を超えた, 極めてユニークな利点を持っている. このため, MAIRS法は, 他の解析手法では困難だった様々な有機超薄膜の構造異方性を明らかにしている<sup>3)</sup>.

しかし, 唯一MAIRS法でのみ得ることのできる非金属表面上でのOPスペクトルは, 金属表面上に作製した1層Langmuir-Blodgett(LB)膜のRAスペクトルとの比較から半定量的に検証されたことはあるものの, 厳密に分子配向が規定された薄膜系を対象にした定量的な検討は十分にされていない.

そこで本研究では, 高い構造異方性を持つと考えられる種々の薄膜を利用し, MAIRS法によるOPスペクトル解析が正しく機能しているかどうかを検証した.

【実験】試料には, ロイシンファスナー<sup>4)</sup>と呼ばれる分子集合系を形成する分子(Leu4)と, 水素終端したSi(111)1×1表面を用いた. Leu4は, クロロホルム溶液から水面上に展開して単分子膜とし, この単分子膜を一定の表面圧でゲルマニウム(Ge)板と金板に転写してLB膜とした. こうして作製した種々のLB膜のIR-RAスペクトルを, p-偏光を用い, 入射角80度で測定した. また, 水素終端化Si(111)1×1表面では, 非偏光赤外線を10-45°の範囲で5°おきに入射し, 透過シングルビームスペクトルを計8本測定した. 測定したシングルビームスペクトルの束を行列にし, MAIRSアルゴリズムにより, 面内および面外モードに対応する二種類のシングルビームスペクトルを算出した. バックグラウンド用の測定・解析も同様に行った. これらの結果をもとに, IPとOPモードの吸光度スペクトルを得た. MAIRS測定には, MCT検知器を装備したThermo-Electron社製Magna 550 FT-IRを用い, 光学絞りを全開にして<sup>5)</sup>行なった.

【結果と考察】以前の研究で, Leu4を用いてGe板と金板上に作製した2種類の1層LB膜を, それぞれ透過法とRA法で解析し, Ge板上では形成されるロイシンファスナーが, 金板上では

---

Validation of the Pure Out-of-plane Spectrum Obtained by Use of Infrared Multiple Angle Incidence Resolution Spectrometry

Hiroyuki KAKUDA, Takeshi HASEGAWA, Maki AKITA, Norihiro YAMADA, Taishi TANAKA, Kentaro TANAKA and Mitsuhiro SHIONOYA

崩れてしまうことが示唆された。このことから、Ge板上で得られるMAIRS-OPスペクトルと、金板上で得られるRAスペクトルを直接比較することは不可能である。

そこで、Leu4の1層LB膜の上にさらにLeu4単分子膜を積層し、こうして新たに累積した最外2層LB膜のRAスペクトルを測定することにした。金板上に作製した積層LB膜の最外2層は、金板上に直接接していないため、近似的にGe板上に作製した1層LB膜と比較できると考えられる。

金板上に作製したLeu4の3層および5層LB膜のRAスペクトルの差スペクトルと、Ge板上に作製したLeu4の1層LB膜のMAIRS-OPスペクトルを比較した結果、2種類のスペクトルは比較的良好なパターンとなることがわかった。特に、アミドIバンド ( $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) は、いずれのスペクトルでもほぼ吸収が消え、アミドC=O基が高度に面内配向していることがわかった。このことから、Leu4の1層LB膜では、MAIRS法でのOPスペクトル解析は、少なくとも定性的に正しく機能していることがうかがえた。

しかし、以上の議論からは、MAIRS-OPスペクトルの厳密な定量性を検証できていない。そこで、分子配向がよく規定された薄膜系として、原子スケールで平坦な水素終端化Si(111)1×1表面<sup>6)</sup>を用い、この表面上に形成されたSi-H基の分子配向を、IR-MAIRS法で解析することを試みた。

図1に水素終端化Si(111)1×1表面上に形成されたSi-H層のIR-MAIRSスペクトルを示す。このSi(111)1×1-H表面のOPスペクトルには、Si(111)1×1テラス面に特徴的なSi-H伸縮振動バンドが $2083\text{ cm}^{-1}$ に現れている。また、ステップ面に存在し、面内配向をしていると帰属されているSi-H基に基づくバンドが、IPスペクトルにのみ $2071\text{ cm}^{-1}$ に現れている。これらのことから、用いた表面が原子スケールで平坦であったこ

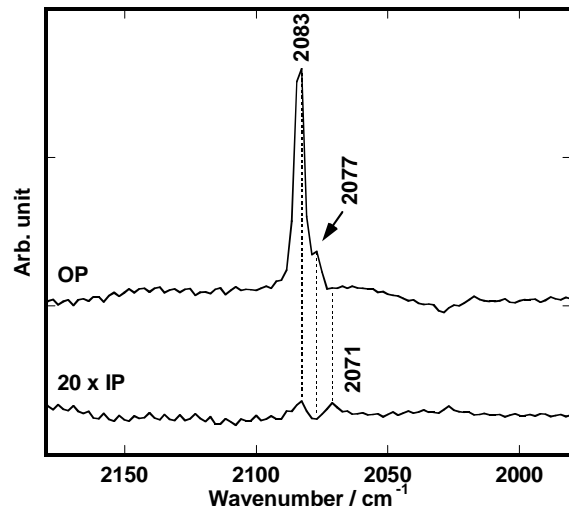


図1. 水素終端化Si(111)1×1表面上に形成されたSi-H層のIR-MAIRSスペクトルとが示唆され、いわゆるSi結晶表面のミスカット角を無視できると考えられる。

このSi(111)1×1-H表面のSi-H基は、図式的にSi(111)1×1面からほぼ垂直に配向していると考えられている<sup>6)</sup>。そこでこのモードの分子配向を解析すると、Si-H基が基板法線から平均で $5^\circ$ 傾いており、ほぼ垂直に配向していることがわかった。このことから、IPとOPのバンド強度比から求まる分子配向角が定量的に支持されたことになる。このことは、既にIPスペクトルが透過スペクトルとほとんど同一結果を与えることが確認されていることと合わせて考えると、IR-MAIRS法によるOPスペクトル解析が、定量的に正しく機能していることを強く示唆している。

#### 【参考文献】

- 1) T. HASEGAWA, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4112 (2002).
- 2) V. P. Tolstoy et al., "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films" (Wiley, New York, 2003).
- 3) T. Hasegawa et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 4783 (2005).
- 4) N. Yamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5496 (2003).
- 5) T. Hasegawa et al., *Anal. Chem.* **74**, 6049 (2002).
- 6) P. Jacob et al., *J. Chem. Phys.* **95**, 2897 (1991).