

仮装光計測による薄膜の構造・物性解析

長谷川 健*

1. はじめに

分子を2次元的に敷き詰めた、いわゆる分子集合系 (molecular assembly) を薄膜 (thin film) という。分子が共有結合でつながっているものを特に高分子薄膜ということがあるが、近年では、分子が集合しているだけで広義に高分子薄膜ということも多い。

こうした薄膜の形成には、水素結合や van der Waals 力などの分子間力で小分子 (モノマー) が自己組織的に集合する性質を利用する場合と、外力を加えて強制的に分子を集合させる場合とがある。

自己組織化力の弱い場合は、人為的に外力をかけて分子を集合させる。その典型的な例が Langmuir-Blodgett (LB) 膜である [1]。LB 膜は、水面上に両親媒性分子を Langmuir 吸着させた展開単分子膜 (L 膜) を、固体基板上に転写したものをいう。すなわち、気液界面の L 膜を固気界面に移し取ったものである。L 膜の最大の特徴は、Langmuir 吸着した分子が水面上で自由に動き回れるため、膜の面積を縮めることで、まるで気体を圧縮するかのよう膜分子に圧力をかけられることである。

L 膜は、LB 膜として固体板上に転写すると、転写の過程や転写後の乾燥過程で分子が再配列することがある。これは、膜に平行な方向の分子間力と、これに垂直な分子と基板の相互作用の力のバランスによるものだから、LB 膜の面内方向の分子配列は自由に制御できない。つま

り、結果的に生じた分子配列を分光学的に解析することが必要である。

一方、自己組織化力の強い場合は、結晶化力が働くことも多いので、できた薄膜には結晶性があり、X線などを使った回折法による構造解析が可能な場合もある。しかし、高分子溶液に基板をじゃぶ漬けて引き上げ、溶媒を揮発させただけのいわゆるディップコート膜になると、分光学的解析が必要となる。

分子の向きや官能基の向きのことを「配向」と言い、分子配向を明らかにすることは、液晶の膜構造を明らかにする上でもっとも重要な鍵である。結晶構造の低い液晶は、回折法では解析に限界があるので、赤外分光法のような振動分光法が適している。ただし、ただ赤外スペクトルを測るだけではだめで、測定的光学系に工夫が必要となり、分析化学的にはむしろ面白くなる。

2. 赤外分光法と薄膜の分子配向解析

赤外分光法は、分子が振動することによる原子間結合の双極子の時間変化を、赤外線吸収としてスペクトルに描き出す分光法である。分子の複雑な振動は、基準振動と呼ばれる互いに直交した波動関数の線形結合で表現でき [2]、実際にスペクトルに現れるのは、これらの独立した基準振動である。基準振動を、より平易な表現としてグループ振動 (官能基に固有の振動) と言い換えることもある。

*東京工業大学大学院理工学研究科 准教授

第224回京都化学者クラブ例会 (平成21年2月7日) 講演

たとえば、カルボニル基は $C=O$ という二原子分子的な骨格をもち、基準振動は $C=O$ 伸縮振動のみである。カルボニル基は、水素結合に深く関係した官能基なので、水素結合の程度を強く反映した波数位置（横軸）を与える。一方、縦軸の強度（吸光度）は、基準振動の遷移モーメントと赤外線の電場の相互作用の程度に依存する。このため、偏光を利用して電場の向きをそろえておけば、官能基の配向を反映した強度変化が観測される。

3. 従来の代表的な分子配向解析

赤外分光法による薄膜の分子配向解析は、光学配置によって透過法、反射吸収（RA）法、減衰全反射（ATR）法、外部反射（ER）法があり [3]、はじめの3つは特に研究例が多い。本稿でははじめに従来の分子配向解析の考え方について触れ、その限界を克服するアイデアとして、仮想的な縦波光を考えた赤外多角入射分解（multiple-angle incidence resolution; MAIR）分光法の原理と応用について概略を述べる。

赤外透過分光法では、薄膜に垂直に赤外光を入射する。このため、光の電場振動は膜面に平行となり、膜面に平行な分子振動が選択的にスペクトルに現れる。一方、RA法では、金属表面に薄膜を載せ、入射面に平行な電場振動をもつ p 偏光赤外線を大きな入射角で入射させて反射光を測定する。このとき、膜面に垂直な電場振動が生ずることを利用する。すなわち、これら二つの方法は互いに直交する電場振動ベクトルを与えるため相補的な関係にあり、膜面に対して平行および垂直方向の振動遷移モーメントがそれぞれのスペクトルに選択的に表れる。

図1に、ステアリン酸カドミウム9層LB膜の赤外透過およびRAスペクトルを示す。電

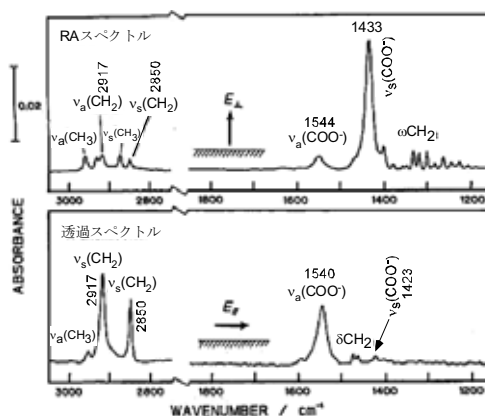


図1 ステアリン酸カドミウム9層LB膜の赤外透過およびRAスペクトル

場の向きの相補性を反映して、バンドの強弱が互いに相補的な結果を与えることがわかる。すなわち、透過スペクトルに強いバンドに対応する振動モードは膜面に平行な振動をもつとわかる。逆に、RAスペクトルに強いバンドは、膜面に垂直な振動を示すモードに対応する。

このように、透過とRAスペクトルが得られると、バンドの強弱関係から定性的に分子配向を議論できる。しかし、二つの方法が異なる基板を必要とするため、薄膜構造が基板の違いに左右されてしまう問題が避けられない。

4. CLS 回帰式の潜在的能力の発見

上で述べた分光学的背景が、直接、MAIR分光法構築の発想につながったわけではない。MAIR分光法は、classical least squares (CLS) [4] という回帰式の性質を考察する過程で直接的な動機が得られた。

CLSとは、Lambert-Beer (L-B) 則を拡張したスペクトル解析の基礎式である。L-B則は、セル長を1 cmとしたとき、 $A = \epsilon c$ と書けるが、波長による吸光度の変化を記録したスペクトル全体 $A(\lambda)$ を式に入れると $A(\lambda) = \epsilon(\lambda)c$

となる。さらに $c=1$ としてみると $A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$ となるから、モル吸光係数と呼ばれる ε は、本来、濃度 1 M 換算の純成分化学種のスペクトルを表していることがわかる。

すると、多成分系では、各成分のスペクトルに、濃度を重みとしてかけて重ね合わせれば（線形結合）よいから、各スペクトルを横型ベクトルで書けば、

$$A = CK + U \quad (1)$$

となる。ここで、 A は測定スペクトル格納した行列、 K は純成分化学種のスペクトルを格納した ε に相当する行列、 C は濃度行列であり、 U は実験誤差などを納めている。この式を CLS 回帰式といい、 C 行列が正確ならば、実測スペクトル A から次式によって K を正確に割り出すことができる [4]。

$$K = (C^T C)^{-1} C^T A \quad (2)$$

ここで、右肩の T および -1 はそれぞれ転地および逆行列を表す。通常、 C 行列は独立成分数（列数）を決めることもままならないため、CLS を定量分析に利用するのは難しい場合が多い。

しかし、分光測定における偏光をこの式で扱おうと、事情は一変する。同一平面内での偏光には、直交する 2 成分しかあり得ないので、 C 行列の列数は確実に 2 と決められる。こうなると、 A 行列に含まれる情報のうち、 C 行列に線形応答する成分を式 (2) を通じて K として引き抜き、残りを U 行列にするという CLS 回帰式の特徴が俄然、大きなメリットとなる。つまり、線形・非線形応答を識別する CLS 特有の能力が効果的に発現できる条件が整うことになる。

5. 仮想光計測の発想：赤外 MAIR 分光法

3. で述べた分光学的ジレンマと、4. で述べた CLS の新しい能力の発見が、偶然結びついて生まれた新しい薄膜分光法が赤外 MAIR 分光法である。ただし、ここでは更に通常の偏光概念ではなく、図 2 に示すような特殊な偏光概念を想定する。

すなわち、図 2 (a) は通常の実験を表すが、図 2 (b) には仮想的な縦波光が描いてある。縦波光は、金属での反射界面付近や、プラズモンのような特殊な場合にしか得られず、透過分光法では通常想定できないものだが、ここでは図 2 のように独立した 2 つの偏光であるということだけで十分なのである。つまり、CLS 回帰式を使うための設定と言える。

さらに、委細は省くが、MAIR 分光法を成り立たせるために、吸光度スペクトルを直接扱うのではなく、光強度スペクトル（シングルビーム）を実測値として S 行列に入れて、式 (3) を組み立てる [5]。

$$S = R \begin{pmatrix} S_{IP} \\ S_{OP} \end{pmatrix} + U \quad (3)$$

S_{IP} および S_{OP} が図 2 (a) および (b) の透過光強度に相当するので、CLS の濃度行列に相当する R 行列が理論的に決まれば、実測値 S から S_{IP} および S_{OP} がまるで実測できたかのように求まるという仕掛けである。すなわち、式 (4)

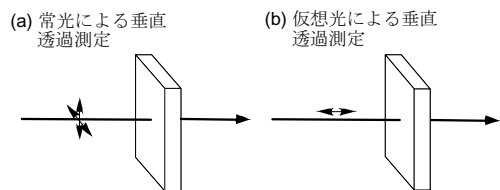


図 2 MAIR 分光法の偏光概念図。矢印は振動電場を表すベクトル

で定義した R 行列[5]を使って

$$R = C \begin{pmatrix} 1 + \cos^2 \theta_j + \sin^2 \theta_j \tan^2 \theta_j & \tan^2 \theta_j \\ \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} S_{IP} \\ S_{OP} \end{pmatrix} = (R^T R)^{-1} R^T S \quad (5)$$

式(5)を計算すればよい。 θ_j は j 番目の測定での入射角である。これを MAIR 分光法（あるいは MAIRS）という。

図3に、非金属であるゲルマニウム基板上に作製したステアリン酸カドミウム5層LB膜の赤外 MAIRS スペクトルを示す。一つの試料から、図2の2つの偏光概念で測定したことに相当する結果が同時に得られている。IP スペクトルは従来の透過法と定量的にも一致する。一方、OP スペクトルは従来法では測定のできなかったもので、まるで金属基板上の RA スペクトルを測ったかのような結果が得られている。図1と比較すると一目瞭然である。このように、仮想光概念により、OP スペクトルが測れ、かつ IP スペクトルと同時に得られる点が

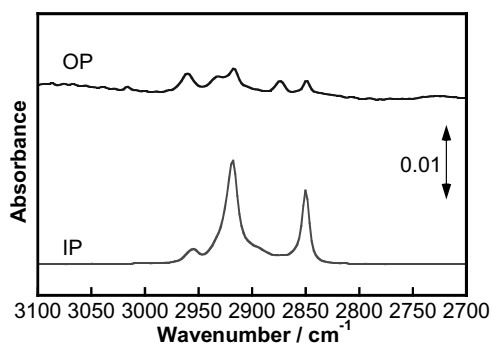


図3 Ge 基板上のステアリン酸カドミウム5層LB膜の赤外 MAIRS スペクトル

MAIR 分光法の特徴で、ここから光学定数を用いずに分子配向を定量的に求めることも可能である[5]。

多くの応用事例は他の総説に譲る[6, 7]。MAIR 分光法が古典電磁気学的に見ても正しいことが最近証明され、より完成度が高まった[8]。さらに、可視部での MAIR 分光も可能になり、金属薄膜のプラズモンポラリトンの解析にも応用できるようになった[9] ことを最後に申し述べておく。

文 献

- [1] 近藤保, 1997.03 三共出版 界面化学第3版
- [2] 長谷川健, 2004.09 朝倉書店 基本分析化学3.3.3節 (日本分析化学会編)
- [3] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, V. A. Skryshevsky, 2003.07 Wiley Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films
- [4] 長谷川健, 2005.10 講談社サイエンティフィック スペクトル定量分析
- [5] T. Hasegawa: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4112 (2002).
- [6] T. Hasegawa: *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 7 (2007).
- [7] T. Hasegawa: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **43**, 181 (2008).
- [8] Y. Itoh, A. Kasuya, T. Hasegawa: *J. Phys. Chem. A*, **113**, 7810 (2009).
- [9] T. Hasegawa, Y. Itoh, A. Kasuya: *Anal. Chem.*, **80**, 5630 (2008).