スピロピランLB膜の超薄膜構造と全反射減衰法による評価

正員 若松 孝 (茨城高専)

非会員 大口 寿史 (新潟大)

非会員 齊木 仁 (新潟大)

正員 新保 一成 (新潟大)

正員 加藤 景三 (新潟大)

正員 金子 双男 (新潟大)

Structure and Optical Properties of Spiropyran LB Ultrathin Films

Using Attenuated Total Reflection Method

Takashi Wakamatsu, Member (Ibaraki National College of Technology), Hisashi Okuchi, Non-member, Hitoshi Saiki, Non-member, Kazunari Shinbo, Member, Keizo Kato, Member, Futao Kaneko, Member (Niigata University)

Structure and optical properties for LB ultrathin films of spiropyran (SP) dyes have been investigated using the attenuated total reflection (ATR) method, which resonantly excites surface plasmon at an interface between metal and dielectrics. SP dyes change from SP to photomerocyanine (PMC) forms by UV irradiation, and visible irradiation or heat treatment causes the reverse change. The LB ultrathin films, which consisted of the mixtures of SP, arachidic acid (C20) and octadecane (HC18), were deposited on Ag thin films in the dark. The ATR properties due to the change of the molar ratios of the mixtures were observed, and showed that the SP LB films containing HC18 had the highly ordered structure. The ATR for the SP LB films with HC18 exhibited the reversible changes by the photoisomerization. The structure and the optical properties of the SP LB films changed with the temperatures of the heat treatment, and the ATR properties corresponding to the heat treatment were also observed.

キーワード: スピロピランLB膜, 異性化, 全反射減衰(ATR)法, 表面プラズモン

1. はじめに

近年、様々な機能性を持った有機材料の光・電子デバイスへの応用が期待されている。有機分子あるいはその集合体の機能性を活用しようとする研究が盛んに行われ、分子レベルで素子自体を組み立てようとする提案もなされている⁽¹⁾。このような応用では、有機分子そのものや分子の集合体としての機能を用いることが重要であり、それらの構造と機能の関係を明確にすることが必要となる。Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いれば、高秩序に有機分子を基板上に累積でき、分子の配列・配向の制御に優れた膜が得られる。そのため、LB法は有機分子素子の作製方法として注目されている。

LB法等で作製された有機超薄膜の光機能は、一般に吸収スペクトル測定により基礎的検討が行われることが多い。しかし、LB膜の厚さは一般に数nm～数十nmと極めて薄いため、高精度かつ定量的な測定は難しく、超薄膜の構造とその光学的性質についての十分な知見が得られにくい。これに対し、可視光の全反射減衰(ATR)法は、金属界面に局在する表面プラズモンを共鳴励起し、これが金属表面にある物質と強く相互作用して敏感に変化する現象を利用した高感度な測定法である⁽²⁾。ATR法を用いれば、金属表面上の単分子層でも高感度に検出できる⁽³⁾⁽⁴⁾。さらに、LB膜のように膜厚が十分制御され既知である場合には、薄膜を応用する上で重要となる複素屈折率が容易に求められる⁽⁵⁾。

スピロピラン (SP) 色素は、フォトクロミズムを示し光メモリーや光スイッチング素子等への応用から注目されている⁽⁶⁾。本研究では、SPのLB超薄膜を作製し、可視ATR法を用いてその超薄膜の構造や光学的特性を詳しく調べている。特に、成膜条件によるスピロピランLB膜の構造変化および光異性化や熱処理にともなう膜の光学的性质や構造の変化をATR測定によって測定した。さらに、膜構造と光学的性质の関係について検討を行った。

2. 試料の作製と膜構造

<2・1> 試料の作製 本研究で使用したスピロピラン (SP) 分子は、日本感光色素 (株) 製のSP1822である。このSPの分子構造は図1に示すようであり、2本の長鎖アルキル基を有する。SPは、光異性化を示す分子で

図1 スピロピランSP1822の分子構造と異性化
Fig.1. Chemical structures of spiro-pyran 1822 molecule and isomerization.

紫外線を照射すると、SP型からフォトメロシアン (PMC) 型に構造変化し、着色する。また、可視光の照射あるいは加熱によってPMC型からSP型に可逆的に変化する。SPのLB膜の作製では、膜を安定化させるために長鎖脂肪酸のアラキジン酸 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$; C20]とオクタデカン [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$; HC18]を適宜混合した。C20はLB膜作製によく用いられる分子で、安定なLB膜を形成する。一方、HC18は親水基を持たずそれ自身では良好なLB膜を形成できないが、SPの疎水基側に詰め込まれて隙間を埋めることで、成膜性の向上が期待される⁽⁷⁾。

単分子膜の形成にはSP、C20およびHC18分子をクロロホルム溶媒に適宜混合して溶かした 3×10^{-3} Mの溶液を用い、Cdイオンを含むpH約6.0の下層水 (水温約20℃) に展開した。膜の累積は表面圧30～35 mN/mで圧縮して累積速度1 cm/minで垂直浸漬法により行った。洗浄した顕微鏡用のカバーガラス上に真空蒸着法 ($\sim 10^{-4}$ Pa, 蒸着速度約0.2 nm/s) によりAg薄膜 (厚さ約50 nm) を堆積し、さらにその上にLB膜を累積した。Ag表面は疎水性を示すため、引き下げから

累積を行った。また、X線回折測定用に直接カバーガラス上にもLB膜の累積を行った。なお、LB膜の累積は暗で行った。

<2・2> π -A特性 図2にSP、C20とHC18の種々の混合比における暗での π -A特性を示す。ただし、図(a)はHC18を含まない場合、図(b)はHC18を含む場合についてのものである。図(a)、(b)を比較した場合、図(a)において明らかに分子占有面積が小さくなっている。SPにC20を混合させただけでは、高い表面圧力でSPが傾いたり、あるいは分子同士が重なった状態になることが報告されており⁽⁷⁾⁽⁸⁾、図(a)では同様の現象が起きていると考えられる。これに対して、図(b)に示すようにHC18を加えることによって、SP混合膜は安定な固体膜を形成するようになる。ここで、C20の単分子占有面積を0.2 nm²として、SPの単分子占有面積を π -A曲線から見積もると、SP:C20:HC18 = 1:2:2および1:5:2の混合モル比の場合、

(a) SP, C20混合膜

(b) SP, C20, HC18混合膜

図2 SP, C20およびHC18の混合における π -A特性

Fig.2. Surface pressure-area isotherms of (a) the mixtures of SP and C20, and (b) the mixtures of SP, C20 and HC18.

それぞれ1.15, 0.86 nm²となる。分子構造から推定されるSPの発色団部分の面積は約1.0 nm²であることから、発色団部分が水面上にほぼ水平に配向していると推測される。これはSP分子の隙間にHC18が入り込み、長鎖部分のパッキングが良くなったためと考えられる。

<2・3> 可視光吸収特性 図3にガラス基板上に累積したスピロピランLB膜(21層)の可視光吸収スペクトルを示す。試料は混合比SP:C20:HC18=1:2:0で作製された。測定は、同一試料において、LB膜作製後未処理(図中As depo.)、紫外光照射(10分間、図中UV)後、熱処理(10分間、図中40~80℃)後について順次行った。熱処理は恒温槽中に保持することにより40℃から行い、室温下で吸収特性を測定した後に、さらに高温の熱処理、測定を行った。図に示すように、紫外光照射に伴うSPの異性化により、LB膜が着色している様子がわかる。これに40~60℃の熱処理を加えることにより、620 nm付近に鋭い吸収ピークが現れる。これは、PMCが再配列することによって形成されたJ会合体によるものである⁹⁾。図には示していないが、HC18を含む混合モル比(1:2:2)のLB膜ではこのJ会合体の形成が小さかった。これは、HC18を加えることで疎水部のパッキングが強くなり、SPの異性化、再配列などに必要な空間的余裕が小さくなったためと考えられる。なお、80℃の熱処理を加えるとJ会合体のピークが小さくなるが、これはJ会合体の熱崩壊、PMCからSPへの異性化に起因すると考えられる。

図3 SP LB膜の可視光吸収スペクトル

Fig.3. Visible absorption spectra of the SP LB film.

<2・4> X線回折測定 累積した状態、紫外線照射後および様々な温度で熱処理を行った場合について、SP LB膜のX線回折パターンを図4に示す。測定の線源としてCuK α 線($\lambda = 0.154$ nm)を用い、31層累積されたLB膜試料について調べた。図4(a), (b)はそれぞれSP:C20:HC18=1:2:2および1:5:2の混合モル比で作製されたLB膜の結果である。同一試料に

対して、所定温度の恒温槽中に約10分間保持して熱処理を加えた後に、室温でX線回折測定を行い、ついでより高温での熱処理、測定を順次行った。処理前の状態(As depo.)では、C20の少ないモル比(1:2:2)の試料で回折ピークが明確ではないが、(1:5:2)の試料では周期的な回折ピークが見られる。このピークはLB膜中に取り込まれたCdイオン層によるものである。この層間隔はCdイオンを取り込むC20分子の2分子層と推定され、1分子層当りの膜厚は約2.8 nmと算出される。これはC20のみのLB膜の場合の1分子層の膜厚とほぼ同じであり、分子が膜厚方向に秩序性良く配向していると考えられる。なお、HC18が混合されていない混合モル比(1:2:0)のSP LB膜の場合では、このような回折ピークは観測されなかった。さらに、100 Wの水銀ランプを直接試料に10分間照射した後(図中のUV)では、混合比(1:2:2)の試料のX線回折特性において、明瞭ではないが回折ピークのわずかな変化が見られる。しかし、

(a) 混合比SP:C20:HC18=1:2:2

(b) 混合比SP:C20:HC18=1:5:2

図4 SP LB膜のX線回折パターン

Fig.4. X-ray diffraction patterns for SP LB films; the molar ratios, SP:C20:HC18 = (a)1:2:2, and (b)1:5:2.

80℃の熱処理によって混合比(1:5:2)の試料と同様な明確な回折ピークが出現し、膜の秩序性が向上している。しかし、両者とも120℃の加熱で回折強度が著しく小さくなり層構造が損なわれたことがわかる。

3. ATR特性

<3・1> 混合比と成膜状態 Ag薄膜上に作製されたSPLB膜のATR測定結果を図5に示す。ATRの測定方法は前報^(3, 4, 5)と同様であり、入射光として波長632.8nmのHe-Neレーザ(出力1mW, ビーム広がり角1.2mrad)を用いた。PMCは緑色光でSPへ異性化するため、このレーザ光では測定中にPMCの異性化は起こらない。試料は混合比SP:C20:HC18=1:2:0および1:2:2で作製されたものである。図中の番号は0がLB膜を累積していないAg薄膜のみの測定を示し、2~8の偶数はそれぞれ累積したLB膜の層数を示している。一般的にATRディップの角度位置は、

(a) 混合比SP:C20:HC18=1:2:0

(b) 混合比SP:C20:HC18=1:2:2

図5 SPLB膜のATR(層数依存性)

Fig. 5. Experimental ATR and calculated curves for the SPLB films of the different molar ratios of SP:C20:HC18 = (a)1:2:0, and (b)1:2:2.

金属上の誘電体層の膜厚および屈折率(直接膜構造に関係する)に対して敏感に変化する。膜厚や屈折率の変化は、ATRディップの高角度側へのシフトをもたらす。また、ATRディップの幅は、誘電体層の吸収(消衰係数で記述される)によって変化し、吸収の増加はディップ幅の広がりをもたらす。図5に示すように膜層数の増加にともなって、表面プラズモン共鳴励起によるATRディップの角度位置が高角度側に移動しており、LB膜の厚さの違いが高感度に観測されている。

図6に様々な混合モル比で作製されたSPLB膜について、ATRディップの角度位置の層数依存性を示す。HC18が混合されていない膜のATRディップの角度変化が混合されている場合に比べてかなり大きい。金属薄膜上にLB膜のような誘電体が存在するときのATRディップの角度位置は、金属薄膜の膜厚および複素誘電率が一定であれば、誘電体の複素誘電率(以下単に誘電率)の実数部とその膜厚のみに依存する⁽⁴⁾。複素屈折率は、この誘電率の平方根として得られる。本実験の場合、LB膜の誘電率の実数部は混合比によらずほぼ一定であると考えられ、HC18が混合されていない膜は、混合したものよりも厚く累積されているものと推測される。これは、<2・2>節で述べた膜中におけるSPの傾き、あるいは重なり合いに起因するものと考えられる。また、図5(a)に示すようにHC18が混合されていない膜の場合、ATRディップが浅く層数の増加にともないディップ幅が広がっており、LB膜に光吸収が生じている。試料は暗中で作製され、この光波長でSPに吸収はほとんどないはずである。これはSP分子が重なり合って膜中に微結晶を形成したためと考えられる。

一方、HC18とC20の混合膜ではディップの深さおよび幅はほとんど変化せず、LB膜には吸収が生じていないことがわかる。HC18混合のSPLB膜のATRについて理論カーブフィッティングを行ったところ(図5(b))

図6 ATRディップの角度位置のLB膜層数依存性

Fig. 6. Angle of the ATR dips vs. the number of the LB layers.

の実線), S P L B 膜の誘電率は試料間でばらつきが認められるが, 約 2.2 であり C 2 0 L B 膜の値⁽¹⁾とほぼ同じであることがわかった。なお, 理論計算は膜を等方的であると仮定し, 膜厚は図 4 の X 線回折測定から求められた値 (1 分子層当たりの厚さ 2.8 nm) を用いて行われた。

< 3・2 > 光異性化と ATR 暗中で A g 上に作製した S P L B 膜 6 層の試料の A T R 特性を測定し, 次にその試料に水銀ランプを用いて約 1 0 分間紫外線 (U V) を照射し, A T R 測定を行った。さらにその試料に白色光を約 1 0 分間照射して再度 A T R 測定を行った。その結果を図 7 に示す。混合比 S P : C 2 0 : H C 1 8 = 1 : 2 : 0 および 1 : 2 : 2 の S P L B 膜についての A T R 特性をそれぞれ図 7 (a), (b) に示した。図中の As depo., UV, Vis. はそれぞれ暗中で作製した状態, 紫外線照射後の状態, そしてさらに白色光照射後の状態についての A T R を示している。図 7 (a) に示すように H C 1 8 を混ぜていない場合には, A T R ディップが紫外線照射によって約 0.8° 高角度側に大きくシフトし, またディップ幅が広がっている。すな

わち, S P の異性化によって L B 膜の吸収が増加し, L B 膜の誘電率の実数部または膜厚が大きくなったことを示している。この場合, S P L B 膜の異性化による膜厚変化に関しては X 線回折の測定結果から明確ではないが, この A T R 変化は主に異性化による誘電率の変化によるものであると考えられる。さらに, 白色光の照射で A T R ディップが低角度側に移動し元の膜状態に戻ろうとする様子がわかる。しかし, 減衰の位置が一致せず完全に元の膜状態には戻っていない。この場合, S P 分子の構造変化に必要な空間が十分膜中に存在しているため, 異性化が進行し L B 膜の構造および光学的性質が大きく変化したが, 膜全体の大きな構造変化によって元の状態に戻りにくくなったものと考えられる。また, 明確ではないが, 膜中に形成された S P の微結晶が原因とも考えられる。

これに対して, H C 1 8 が混合されている場合には (図 7 (b)), 紫外線照射によって A T R ディップの高角度側へのシフトが見られるものの, シフト量は図 7 (a) に比べて小さく, またディップ幅の広がりも小さい。しかし, 白色光の照射で A T R ディップがほぼ元の状態に戻っていることがわかる。H C 1 8 の混合によって分子が密にパッキングされ, S P 分子の異性化に必要な空間がほとんど確保されていなかったものと推測される。そのため, 図 7 (a) に比べて異性化が進行しなかったと考えられる。

今回作製した S P L B 膜は, 混合モル比などの関係から 1 層あたりの光吸収は強くない。本来, 光吸収の少ない L B 膜試料の異性化反応を検出することには困難が伴うが, A T R 法によればこれを非常に高感度に検出できる。また, このような可逆的に光異性化する L B 分子膜を用いることで, 光信号の制御への応用も可能と考えられる。

< 3・3 > 熱処理による L B 膜構造の変化 図 8 に 4 0 ° C から 2 0 ° C おきに順次熱処理を施した S P L B 膜の A T R 特性を示す。図 8 の試料は混合比 S P : C 2 0 : H C

(a) 混合比 S P : C 2 0 : H C 1 8 = 1 : 2 : 0

(b) 混合比 S P : C 2 0 : H C 1 8 = 1 : 2 : 2

図 7 紫外線照射による L B 膜の A T R 変化

Fig. 7. Changes of ATR for LB films by UV irradiation; the mixtures without (a) and with (b) HC18.

図 8 熱処理による L B 膜の A T R 変化
(異性化前)

Fig. 8. Changes of ATR curves for LB films without isomerization caused by the heat treatment.

18 = 1:2:2のLB膜を6層累積したものである。未処理(As depo.)状態から120℃までの熱処理温度の増加によってATRのディップの位置が低角度側に移動し、熱処理によるATR特性の変化が観測されている。なお、100℃以上の熱処理でATR特性のディップの位置が大きく低角度に移動した。この熱処理で膜は著しく変化し、ディップ幅が大きく広がっている。これは100℃以上の熱処理でかなりの吸収が生じており、膜が融解し膜の微結晶化が進行したものと考えられる。

紫外線を照射して、異性化したSPLB膜に対して熱処理によるATR特性の変化を図9に示す。紫外線の照射および熱処理は前述と同じように行った。試料は混合比SP:C20:HC18=1:2:2で4層累積したものである。ATR特性のディップは紫外線の照射によって高角度側に移動し半値幅が広がり、さらに40℃の熱処理でより高角度側へシフトし、よりディップ幅が大きくなっている。これは40℃の熱処理によって膜構造が変化し、吸収が増大したことを示しており、J-会合体が形成されたために生じたものと考えられる⁽⁹⁾。また、80℃以上の熱処理ではATRディップが大きく低角度に移動し、構造が大きく変化していることがわかる。図8の異性化前のLB膜試料のATRと比較して、異性化後のLB膜は熱的に不安定であることがわかる。

図9 熱処理によるLB膜のATR変化
(異性化後)

Fig. 9. Changes of ATR curves for the isomerized LB films caused by the heat treatment.

4. まとめ

フォトクロミズムを示すSPのLB膜の超薄膜構造と光学的性質についてATR法を用いて詳しく調べた。SPLB膜の成膜性を良くするためにC20とHC18を適宜混合させてLB膜を作製した。C20だけの混合ではLB膜に光吸収が観測された。これは膜中のSP分子同士の重なりが生じ、微結晶を形成したためと考えられる。それに対し、HC18をさらに混合させることによって膜に吸収

が現れず、成膜性が向上した。これはL膜の π -A特性およびX線回折測定の結果からも示された。また、光異性化によるSPLB膜のATR特性から、HC18が混合されていない膜では紫外線照射によってLB膜に大きな吸収が生じたが、白色光照射を行っても元の膜状態には戻りにくいことがわかった。これは、紫外光照射前にはSPの異性化に必要な空間が存在していたが、異性化によって大きく膜構造が変化し、その空間が小さくなったためと考えられる。一方、HC18を混合させた膜ではSPの異性化による膜の構造や光学的性質の変化は小さいが、白色光照射で元の状態に戻り、良好な可逆性を示した。HC18の混合により膜のパッキングが良くなった反面、異性化に必要な空間が十分でないため、異性化が抑制されたと考えられる。HC18混合の膜に対して行った紫外線照射後の熱処理では、40℃熱処理でJ-会合体の形成によると考えられる大きな光吸収が観測されたが、異性化後のSPLB膜は熱的に不安定であることがわかった。本研究で述べたようにATR測定は、LB超薄膜の評価に極めて有効であることがわかった。

なお、本研究の一部は文部省科研費及び(財)中部電力基礎技術研究所の補助による。

(平成7年4月24日受付、同7年7月25日再受付)

文 献

- (1) F.L.Carter, R.E.Siatkowski & H.Wohltjen ed.: Molecular Electronic Devices, North-Holland, Amsterdam (1988)
- (2) V.M.Agranovich & D.L.Mills ed.: Surface Polaritons, North-Holland, Amsterdam (1982)
- (3) 若松・本多・齊木・加藤・金子・小林:「銀薄膜上のLB膜の全反射減衰法による測定」, 電気学会誘電・絶縁材料研資, DEI-93-126; OME93-40, 7 (平5)
- (4) 金子・本多・若松・新保・加藤・小林:「全反射減衰法による金属薄膜上のアラキジン酸カドミウム塩LB超薄膜の構造評価」, 電学論A, 115(平7-11月)掲載決定
- (5) S.Honda, T.Wakamatsu, Y.Urano, K.Shinbo, K.Kato, F.Kaneko & S.Kobayashi: "Attenuated Total Reflection Properties in LB Ultrathin Films on Silver Thin Films", Proc. of 1st Magneto-Electronics Int. Symp., Nagano, Japan, 10BpI-5, 241(1994)
- (6) 荒川:「フォトクロミック・メモリ材料」, 信学技報, OME88-49, 49(昭63)
- (7) 池田・鈴置・水谷:「スピロピランLB膜, LB膜の構造制御」, 信学技報, OME92-51, 51(平5)
- (8) 加藤・鈴木・若松・齊木・金子・小林:「スピロピランLB膜の構造と光・電気特性」, 電学論A, 114, 327(平6)
- (9) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara & K. Fukuda: "J-Aggregation of Photochromic Spiropyran in Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, 133, 21 (1985)

- (10) I. Pockrand, J. D. Swalen, J. G. Gordon II & M. R. Philpott: "Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies", Surface Science, 74, 237 (1978)

若松 孝 (正員) 1963年5月30日生。1987年3月新潟大学理学部物理学科卒業。1989年3月東北大学大学院工学研究科博士前期課程電子工学専攻修了。同年4月茨城工業高等専門学校電子情報工学科助手、現在に至る。応用物理学会会員。

大口 寿史 (非会員) 1970年6月10日生。1994年3月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科修士課程入学、現在に至る。応用物理学会会員。

齊木 仁 (非会員) 1969年7月16日生。1993年3月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。1995年3月新潟大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月旭硝子(株)入社、現在に至る。応用物理学会会員。

新保 一成 (正員) 1967年6月17日生。1995年3月新潟大学大学院自然科学研究科博士課程修了。同年4月同大学院自然科学研究科助手、現在に至る。博士(工学)。機能性有機薄膜の研究に従事。応用物理学会会員。

加藤 景三 (正員) 1959年5月21日生。1987年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年4月新潟大学工学部助手、1989年4月同講師、1991年4月同助教授、現在に至る。工学博士。電気電子材料に関する研究に従事。応用物理学会、電子情報通信学会会員。

金子 双男 (正員) 1950年4月1日生。1974年3月新潟大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月東京工業大学工学部助手。1981年4月新潟大学工学部助教授、1992年同教授、現在に至る。この間、1986年3月～1987年1月MIT客員研究員。工学博士。電気電子材料、有機薄膜の研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会会員。