連載 高分子科学最近の進歩

パルスレーザーを用いた有機薄膜構造の研究

増原 宏

Hiroshi Masuhara, 京都工芸繊維大学繊維学部

1. はじめに

有機薄膜が新しい物理的・化学的性質をもつ分子組織体として注目されている。分子の分布や配向を制御し、より高次の構造をつくり出すことによって、新しい物性や機能を探求しようとするものである。したがって構造解析が重要課題であり、その解明には回折法、電子分光、IR およびラマン分光が用いられている。本稿でとり上げるけい光分光法は、いわゆるキャラクタリゼーションには不向きとされ、あまり使われていないが、我々は有機薄膜の構造解析にはきわめて高いポテンシャルをもつと考えている。まずその理由を簡単に述べる。

第一に、有機薄膜の研究は既知の構成分子を用いて新しい集合構造を構築することから始められるが、これはとりも直さず分子間相互作用すなわち電子状態の問題であり、したがってけい光分光法で測定かつ解析できる。第二に、高次構造の乱れ、アモルファス構造に埋れた結晶相などは、主成分でないがゆえに回折法や一般の分光法では測定困難であるが、構造制御を目指す上で必要不可欠の知見であり、けい光分光法はこの検出を可能とする。すなわちこの測定法自体絶対感度が高く、加えてエネルギー移動が関与すれば微量成分がより選択的に観察される。また時間分解測定を行なうと、スペクトル的にはノイズに埋れてしまう成分も、時間変化の差を利用して観測することができる。第三に、有機薄膜の光物理過程や電子的機能は本質的に動的なものであり、その変化する過程そのものを時間の関数として直接測定すべきである。けい光分光法

カット

はすべての測定法の中で最も高い時間分解能をもち、市販の測定システムでもピコ (10^{-12}) 秒領域の実測は容易である。

このようなけい光分光法の特徴に加えて、光源として用いる各種パルスレーザーの進歩が、この測定法の有用性を高めており、有機薄膜の構造研究に新しい局面を開きつつある。よく知られているようにレーザーの特徴として、短いパルス幅、高い指向性、高い繰り返し周波数、高い出力がある。これより、 10^{11} s^{-1} 程度の速度定数をもつ光物理過程の直接測定、高指向性を利用した新しい微小空間の選択的測定、高効率の時間光子計数測定が可能になってきた。また高出力レーザーの導入は、計測の枠を超えて薄膜構造の光制御

増原 宏 京都工芸繊維大学繊維学部 (606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町) 教授・工博
昭和 41 年東北大理学部化学卒、46 年阪大大学院博士課程修了。47 年阪大基礎工学部助手、59 年京工繊大教授。この間 56 年ベルギー国ルーバン大客員講師、60 年東工大資源研客員教授。専門は物理化学、材料光化学。＜趣味＞旅、モーツァルト聞き流し

Application of a Pulsed Laser to Studies on Organic Thin Films

の道を開く可能性が高い。このような研究の現状と動向を我々の研究を中心に紹介する。

2. 光物理過程の直接測定

有機薄膜のマイクロ構造とけい光特性が最も詳しく調べられているのは、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)フィルムである。このフィルムの光物理過程は大変興味深く、そのけい光スペクトルはサンドイッチエキシマーとセカンドエキシマーからなり、カルバゾールモノマーのけい光は検出されない^{1),2)}。これはモノマーの励起エネルギーの移動がきわめて速く、励起直後にエキシマーを形成するサイトにトラップされるためと考えられている。これらの基本的な問題の時間分解測定による研究は最近になってようやく始まった。通常ナノ(10^{-9})秒領域の研究においては、けい光の減衰曲線を測定するが、ピコ秒測定では生成過程を扱うことも多く、これが一つの解析手法となりつつある。

我々はピコ秒 Nd³⁺:YAG レーザーとストリークカメラを用いて、サンドイッチエキシマーやセカンドエキシマー、電子受容体テレフタル酸ジメチルを加えた場合みられるエキシプレックスの各生成過程を測定した^{3),4)}。いずれのけい光の立ち上がりもきわめて速く、測定システムの時間分解能 100 ps 以内に終了した。したがってモノマーけい光はこの時間領域でもなお観測することはできなかった。またこの高分子フィルムにペリレンを添加し、それへのエネルギー移動を調べる研究が、Klöpffer の実験以来伝統的に行なわれているが⁵⁾、その直接測定も行なった。この場合、供与体として少なくともモノマー、サンドイッチエキシマー、セカンドエキシマーの3種類があり、各スペクトルが重なり合って複雑な減衰曲線が予想される。我々はペリレンけい光の生成減衰曲線を測定し、それを Förster 機構に基づいた Hauser らの式⁶⁾を用いて解析した。ペリレン濃度が高くなると、そのけい光の立ち上がりは当然速くなり、シミュレーションの結果によるとペリレンの濃度が低いときの供与体の寿命は 20 ns、 10^{-3} (mole/mole カルバゾール環)以上の濃度領域では 7 ns となった。すなわちサンドイッチエキシマーやセカンドエキシマーが供与体の役を果たしており、種々の定常光測定データの解析において仮定された、モノマーからペリレンへのエネルギー移動は、この条件下では誤りであることがわかった。

最近 Bässler らも固体物理学の観点から、時間分解測定により同フィルムのエキシマーダイナミックスを中心に調べている⁸⁾。彼らは上述の測定結果が正しいことを確認するとともに、その立ち上がりが非指数関数となることを示した。これはエキシマーの構造には

さまざまな分布があり、エネルギー的にも広がりをもっていることを示している。このように有機薄膜のマイクロ構造と関連する光ダイナミックスの研究が、固体物理の立場から時間分解けい光分光法を中心に開始されている。

3. 深さ方向の解析

有機薄膜は基板の上に形成されることが多いので、基板の性質を反映して基板との界面から深さ方向に、分子配向が変化し、トラップや不純物が濃度こう配をもつとも考えられる。このような場合、我々の開発したレーザーの高い指向性を生かした時間分解全反射けい光測定が有効である⁹⁾。これは原理的には ATR IR 法と同じであるが、赤外光に比べ波長の短い分だけ深さ方向の分解能があがる。基板ガラスとして紫外より近赤外まで透明でかつけい光性不純物の含有量の低いサファイアを選び、その上にモデル二層膜をつくりデモンストレーション実験を行なった。サファイアに薄いポリスチレン膜 (S 層, 0.01~0.4 μm) をコートし、その上に別に作製した肉厚ポリスチレン膜 (B 層, ~30 μm) を密着させ、それぞれ別のけい光分子をドーブした。サファイア側から臨界角より小さい角度で励起光を導入すると、光は両層につき抜け、B 層のけい光が圧倒的に強く観測される。入射角度が臨界角より大きくなると光は全反射されるが、このとき電磁気学的には薄膜側にしみ込んでいる。図 1 にその時間分解けい光スペクトルを示す。350 nm 付近の振動構造をもつけい光は B 層に、400 nm より長波長のバンドは S 層に帰属される。入射角度を 71.9°、ゲート時間を 0.4~1.4 ns に設定するときのみ、0.01 μm の薄い S 層のけい光が強く観測される。

このようなけい光挙動の θ 依存性をさらに定量的に検討した結果、全反射下の時間分解測定により 0.01 μm オーダーの表面層の動的知見が得られることが証明された。応用例としては多層蒸着膜における表面層の選択的測定がある⁹⁾。

従来よりけい光法を用いた微少空間解析手法としては、けい光顕微鏡を用いた 2 次元方向の測定がある。その応用例は生物試料が圧倒的に多いと思われるが、時間分解測定の報告はほとんどない。我々は上述全反射けい光測定を非近接型対物レンズのついた顕微鏡で行ない、深さ方向に加え 2 次元方向の知見を一挙に求める手法を開発している (カットの図はこれを様式化したものである)。これは時間分解けい光マイクロプローブ法ともよばれるもので、有機薄膜や高分子材料の研究に今後大いに役立つものと期待している。

ゲート時間: (a) 0.4–1.4 ns
(b) 24.4–44.4 ns

図1 POPOP をドーブした $0.01 \mu\text{m}$ S 層と *N*-エチルカルバゾールをドーブした B 層からなるモデル二層膜の時間分解けい光スペクトル。(文献 7) より引用)

4. 膜形成条件の検討

シンクロナス励起モード同期色素レーザーの実効繰り返し周波数は、普通の放電型フラッシュランプに比べて 20 倍以上高い。したがって長時間を要する時間相関光子計数法によるけい光生成減衰曲線の測定時間の大幅な短縮が可能となる。これは各種有機薄膜の測定を系統的に行ない、それに基づいて新しい分子設計、薄膜設計を行なうという新しい研究パターンを可能にする。ここでは有機薄膜固有のけい光スペクトルを与え、かつ膜形成条件によりけい光特性が変化する蒸着膜をとりあげ実例として紹介する^{9),10)}。

用いた化合物は、光物理過程のよく知られたピレン環を有する長鎖カルボン酸 $(1\text{-pyrennyl})-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-COOH}$ (以後 PyC_n と略記) である。長鎖のカルボン酸は基板上における分子運動を凍結し、分子の蒸発を防ぐ役割を果たしているとみられ、この化合物の蒸着膜は芳香族炭化水素のそれに比べ室温できわめて安定である。UV 吸収スペクトルは大部分のピレン環が会合体 (A_1) を形成していることを示す。けい光スペクトルは、UV 吸収ときれいな鏡像関係になく、モノマ

図2 12-(1-ピレニル) ドデカン酸蒸着膜の時間分解けい光スペクトル (文献 9) より引用)

一けい光、420 nm のピーク (A_2)、450、480、510 nm 近傍に振動構造をもつ成分 (A_3) の 3 種類を示す。図 2 に示す時間分解けい光スペクトルは、励起直後にモノマーのけい光を与え、数ナノ秒後には A_2 と A_3 のけい光に移っていく。予想に反して、ピレン系に一般的なエキシマーけい光は主成分としては観測されていない。

このようなけい光測定を系統的に行なうことにより、各種会合体や孤立ピレン環の空間分布が、 PyC_n 系のメチレン鎖の数、蒸着スピード、ステアリン酸で希釈する場合はその wt% により変化することが明らかになった。このけい光特性は蒸着固有のものであって、同じ PyC_n の粉末、キャスト膜の結果とは大幅に異なっている。また最近山崎ら¹¹⁾や松田ら¹²⁾は、同じ PyC_n 化合物を用いて Langmuir-Blodgett 膜のけい光研究を行なっているが、ピレン環はモノマーと弱いダイマーの平衡にあり、光励起するとモノマー、ダイマー、エキシマーのけい光を与える。我々の系の A_2 に似たけい光もみられるが、 A_1 や A_3 には対応したけい光は報告されていない。蒸着膜は周期構造をもたないために回折法では何の知見も得られないが、け

い分光法によって初めて膜形成法とマイクロ構造の関係、膜形成機構が明らかになってきた。

5. 非線形光挙動

通常けい光測定において用いるレーザー光の出力は小さいが、それでも有機薄膜のけい光スペクトルが変化し光劣化が示唆されるケースが多い。一方、我々は高分子のレーザー光化学の研究により、分子集合体においては励起光強度に関する非線形光化学挙動がきわめて一般的であることを報告してきた¹³⁾。したがって有機薄膜についても当然そのような新しい挙動が期待されるわけで、実際我々は上述ポリ(N-ビニルカルバゾール)とPyC_n系蒸着膜について既に興味ある結果を得ている。

PyC_nの蒸着膜を300 W Xe ランプとXeCl エキシマーレーザー(308 nm, 6 ns, ~10 mJ·cm⁻²)で照射し、その変化をけい光スペクトルで追跡した¹⁴⁾。Xe ランプ照射の場合けい光スペクトルはほぼ一様に減少するが、レーザー励起の場合蒸着膜固有のけい光はシフトし、強度は複雑な増減を示す。この変化はわずかな数発のレーザー照射で検出され、すなわちマイクロ構造は微妙にしかし効率よく変化していくことがわかった。一方、ポリ(N-ビニルカルバゾール)フィルムは光反応を起こす例であるが¹⁵⁾、我々は系を簡単にするために、ポリ(N-ビニルカルバゾール)とN-イソプロピルカルバゾールをポリスチレンフィルムに低濃度ドーブし、照射実験を行なった¹⁶⁾。その結果、前者の反応は光酸化反応でエキシマー形成サイトで起こることが明らかになった。いずれの場合も光変化はエキシマーレーザーの強度に非線形的に起こっており、多光子過程が寄与しているものと結論された。

6. おわりに

パルスレーザーを用いた有機薄膜研究で特に新しい展開と思われる動向について紹介した。現在においては、光物理過程の解明、新測定法の開発、膜形成条件の検討、新しい非線形的光化学現象の探索といった研究が錯綜しているが、いずれは「パルスレーザーによる有機薄膜構造の制御と評価」といったかたちで整理されてくるものと期待している。

このほかパルスレーザーによる新しい測定法として見落とせないのは、レーザーホトリシスすなわち励起状態や反応中間体のUV吸収スペクトルの直接測定である。残念ながら現段階では種々の実験上の困難があるが、最近有機固体の過渡吸収スペクトル測定について新しい進歩がみられている。一つはピコ秒二光子ホトリシスであって、透明なバルク固体や肉厚フィル

ム一般に適用できる¹⁷⁾。もう一つは固体粉末などの不透明散乱試料に適用可能な時間分解拡散反射スペクトル測定法である¹⁸⁾。詳細は省略するが、このような新測定法は工夫により有機薄膜にも適用可能になると考えられ、今後、有機薄膜研究におけるパルスレーザーの役割はさらに増加していくものと考えている。

文 献

- 1) W. Klöpffer: *J. Chem. Phys.*, **50**, 2337 (1969)
- 2) A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 22 (1977)
- 3) H. Masuhara, N. Tamai, N. Mataga, A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi: *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 113 (1982)
- 4) H. Masuhara, N. Tamai, N. Mataga: *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 209 (1982)
- 5) M. Hauser, R. Frey, U.K.A. Klein, U. Gösele: *Acta Physica Chemica*, **23**, 21 (1977)
- 6) G. Peter, H. Bässler, W. Schrof, H. Port: *Chem. Phys.*, **94**, 445 (1985)
- 7) H. Masuhara, N. Mataga, S. Tazuke, T. Murao, I. Yamazaki: *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 415 (1983); H. Masuhara, S. Tazuke, N. Tamia, I. Yamazaki: *J. Phys. Chem.*, submitted (1986)
- 8) Y. Taniguchi, M. Mitsuya, N. Tamai, I. Yamazaki, H. Masuhara: *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 596 (1985)
- 9) M. Mitsuya, Y. Taniguchi, N. Tamai, I. Yamazaki, H. Masuhara: *Thin Solid Films*, **129**, L45 (1985)
- 10) Y. Taniguchi, M. Mitsuya, N. Tamai, I. Yamazaki, H. Masuhara: *Polymer Preprints, Jpn.*, **34**, 2861 (1985)
- 11) T. Yamazaki, N. Tamai, I. Yamazaki: *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 326 (1986)
- 12) 村形忠弘, 宮下徳治, 松田 実: コロイドおよび界面化学討論会予稿集 (1985)
- 13) 増原 宏: レーザー研究, **13**, 722 (1985)
- 14) 板谷 明, 川村恒夫, 増原 宏, 三矢宗久, 谷口彬雄: 第52回日本化学会年会, 1F47 (1986)
- 15) A. Itaya, T. Ueda, K. Okamoto, S. Kusabayashi: *Polymer Preprints, Jpn.*, **27**, 1092 (1978)
- 16) A. Kurahashi, A. Itaya, H. Masuhara: *Polymer Preprints, Jpn.*, **35**, 478 (1986)
- 17) H. Masuhara: *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, ed. by, M. Winnik, D. Reidel, in press (1986)
- 18) K. Imagi, N. Ikeda, H. Masuhara: *Polymer Preprints, Jpn.*, **35**, 468 (1986)