

1P054

パラニトロアニリン-ポリエチルアクリレートの金属界面での分子運動性の調査

(静大院・工) ○望月良剛、田坂茂、杉田篤史

序

異種物質同士の接触が起こる界面領域ではバルク状態とは異なる分子運動性が現われ、しばしば機能性材料としての応用がなされている。粘着性高分子ポリエチルアクリレート(PEA)(Fig.1(a))は金属と接触する界面ではバルク状態とは異なる熱的性質を示し、これは分子運動性の違いに帰因するためと考えられる。このような界面領域における場の効果は通常溶液状態や結晶状態の中での場とは異なるものと思われる。本研究では PEA と金属とが接触する界面

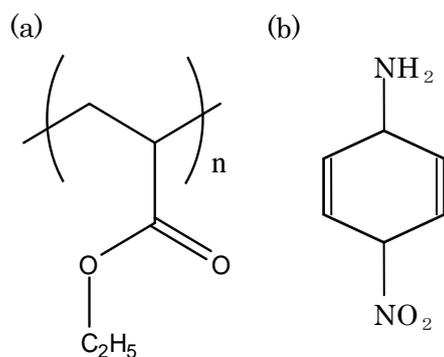


Figure1 (a)PEA (b)PNA の化学構造

領域について調査する目的でこのような領域における有機色素分子の運動性について調査した。金属界面に有機色素ドーブ薄膜を作製し、作製した薄膜の膜厚と表面構造を確認するために原子間力顕微鏡(AFM)による調査とその界面物性に対してラマン分光散乱法を用いて調査を行った。

実験

試料はガラス基板表面に銀薄膜をコートし、その上に PEA 薄膜を堆積したものである。銀薄膜は真空蒸着法によって作製し、その膜厚はおおよそ 5 nm である。PEA 薄膜には 1 wt% の p-ニトロアニリン(PNA)(Fig.1(b))をドーブした。これをスピコート法と溶液キャスト法により銀表面で薄膜化させた。溶液濃度を調節することによって膜厚の制御を行い、薄膜構造、膜厚の異なる試料を用意した。

薄膜表面の構造は原子間力顕微鏡(キーエンス VN-8010)を用いた。色素/高分子薄膜の分子運動性はラマン散乱分光によって行った。ラマン分光計には顕微鏡光学系を組み込むことにより空間分解能 100 μm で行った。ラマン散乱スペクトルの励起は Nd:YAG レーザーの第 2 高調波光(532 nm)を用いた。

実験・考察

Fig.2 はスピコート法及び溶液キャスト法で作製した薄膜の光学顕微鏡像と原子間力顕微鏡像を示す。薄膜の作製方法によってその構造が大きく変化していることが確認できる。溶液キャスト法を用いた場合、平均膜厚は 1 μm 以上の場合には均一な構造を作ることができるが、1 μm 以下になると厚さ 1 μm 程度の凸突起した構造が現われる(Fig.2)。これに対してスピコート法を用いた場合は表面の凹凸の少ない均一性の高い薄膜を作製することができ、 μm 単位から nm 単位までの均一性の高い薄膜の作製が出来た。

Fig.3 は溶液キャスト法、スピコート法で作製した銀表面に高分子薄膜を堆積した試料のラマン散乱スペクトルを示す、比較のために PNA の微結晶のラマン散乱スペクトルを示す。微結晶、スピコート膜、溶液キャスト膜のラマン散乱スペクトルは大きく異なることが分かる。微結晶のラマン散乱スペクトルは鋭いピークによって特徴付けられるが PEA 中のそれはブロードな構造となっている。これは PEA 中での PNA 分子は溶液に近い運動性の自由度の大きな構造を持っていることによる。スピコート膜では微結晶の場合にはあまり見られない 1335 cm^{-1} の NO_2 対称伸縮振動のラマン散乱スペクトル、 1400 cm^{-1} 及び 1600 cm^{-1}

cm^{-1} のベンゼン環の伸縮振動が強い、これはニトロ基が銀表面吸着し、表面プラズモン共鳴効果が現われた結果ではないかと考えている。またベンゼン環の信号も大きいこれは表面プラズモンポラリトンの影響が共役ベンゼン環にも及んでいることを示すものであろう。

一方比較的膜厚の厚い溶液キャスト法で作製した薄膜のラマン散乱スペクトルではニトロ基の対称伸縮振動の寄与は小さくベンゼン環の伸縮振動 1400 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} の影響が大きいことが分かる。ニトロ基の信号が弱くなった理由については現在検討中である。また 900 cm^{-1} におけるラマン散乱信号についても微結晶のものでは見られておらず、その帰属についても現在考察を行っている。アミド基に関する信号が弱いこれは直接吸着に関わらないため表面プラズモン共鳴の影響を受けていないからなのであろう。

参考文献

- [1] Wenqiang Ma, Yan Fang, J.Colloid and Interface Science 303 (2006) 1-8

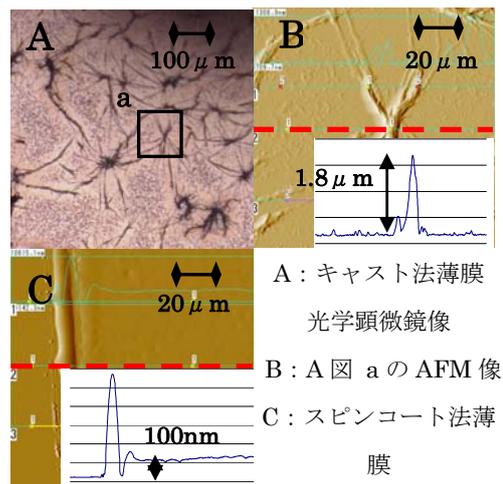


Figure2 各薄膜の光学顕微鏡像と AFM 像

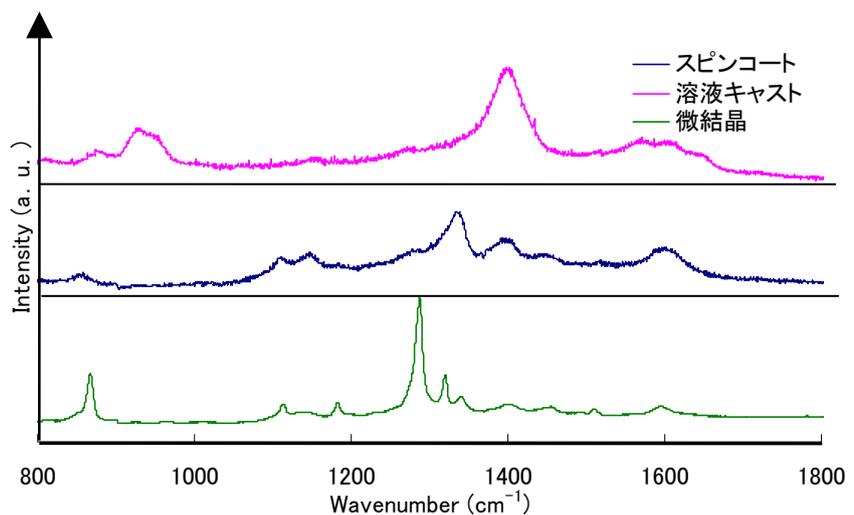


Figure3 銀界面上での薄膜のラマンスペクトル

Table1 ラマン散乱周波数のピーク周波数とその帰属 [1]

波数(cm^{-1})	帰属バンド
1600	C=C 伸縮振動
1400	ベンゼン環伸縮振動
1335	NO_2 対称伸縮振動
1290	C-NH ₂ 伸縮振動
1165	C-H
900	—
860	ニトロ基の C-N の伸縮