

金属・固体表面上に吸着した芳香族カルボン酸の状態解析と 光誘起電子移動

(鹿児島大理) 蔵脇 淳一, 垂門 麻美, 楠元 芳文

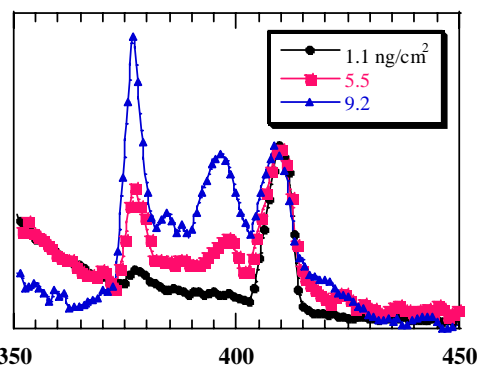
【序】 半導体工学の進歩により薄膜製作には様々な手法が用いられ、膜の生成機構の解明や膜厚・膜物性の制御といったようなナノテクノロジーとしての今後の発展が期待されている。当研究室ではこれまで、簡単な累積薄膜技術の開発並びに交互積層薄膜中での電子移動に関する分光研究を行うことを研究目的として、種々の金属薄膜や石英基板上に吸着させた表面プローブ分子の配向状態や光誘起電子移動反応に関する分光学的研究を行ってきた。今回はその基礎的知見を得る目的で、表面プローブ分子として、1-及び2-Naphthoic acid (1-NA, 2-NA), 1-Pyrenebutyric acid (PyBA), p-Nitrobenzoic acid (PNBA) を用い、表面プローブ分子の吸着構造や表面光化学反応ダイナミクスならびに表面反応に及ぼす基板表面の粗さ依存性に注目し、研究を行った。

【実験】 本研究において、表面プローブ分子として PyBA と NA を、消光剤として Anthraquinone 2-carboxylic acid (AQCA)を用いた。基板としては、粗さの異なる3種類(粗さ二乗平均 $R_z=0.30, 0.48, 2.04 \mu\text{m}$)の石英基板を使用し、表面吸着種の吸収、蛍光、および IRAS スペクトルを測定した。一方、吸着分子種の IR スペクトル測定には赤外反射分光法 (IRAS, Perkin Elmer Spectrum-One B)を、そして蛍光スペクトルは、表面蛍光法 (日立 850 型) を用いて p 偏光励起により測定した。また、蛍光寿命測定には堀場 NAES-1100 時間分解分光光度計を用いた。

【結果及び考察】

(1)表面蛍光 蛍光プローブ分子である PyBA をアセトン溶液 ($1 \times 10^{-7} \text{ M}$) から石英基板上に吸着させ、p 偏光励起により得た蛍光スペクトルはモノマー型のス

Fluorescence Spectra of PyBA Adsorbed on Solid



ペクトルを示した(図1)。さらに、粗さの異なる3種類の石英基板上に吸着させた PyBA-AQCA 系について PyBA の表面蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光消光プロットは、単純な Stern-Volmer の式に従わなかったため、Williams-Watts モデルによる改良型 Stern-Volmer の式による解析を試みた(図2,3)。図3から明らかのように、結果は直線関係を示し、本解析が妥当であることが示

唆された。 $R_z=0.3 \mu\text{m}$ の石英板においては PyBA 約 86%、 $R_z=2.04 \mu\text{m}$ を有する最も粗い基板では約 60%の割合で PyBA 蛍光が消光され、表面粗さに依存することがわかった(表1)。また、 R_z 値の増大に伴って Stern-Volmer 定数(K_{sv})が小さくなることから、 R_z 値の小さいも

のほど蛍光消光が効率よく起っていることが分かった。これらの結果は、Rz 値が小さいほど膜表面はよりフラットになるため、分子配向が規則正しくなり、より効率よく電子移動が行っているものと考えられる。

(2) 吸着状態解析

粗さの異なる石英基板に一定量の PyBA をドープした際(20.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の IRAS スペクトルを測定した。PyBA の COOH バンドを示す 1690cm^{-1} 付近のピークに注目し、その IRAS スペクトル強度を $R_z=2.04\ \mu\text{m}$ を有する石英基板と $R_z=0.30\ \mu\text{m}$ の石英基板とで比較した結果、その強度は $R_z=2.04\ \mu\text{m}$ における強度が $R_z=0.30\ \mu\text{m}$ における強度の約 1.46 倍に相当することがわかった。このことから R_z 値の増大に伴い、IRAS スペクトルの強度も増加することがわかる。これは R_z 値が増加するほど石英基板表面がより粗くなるため、その表面積が増加し、表面に吸着する分子の数が増えたことによるものであると考えることができる。

一方、AQCA の場合、アセトン溶液から石英基板に吸着させた AQCA の IRAS スペクトルには、 1370cm^{-1} に COO-イオンの対称伸縮に基づくバンドが観測され、COOH 基によって石英基板表面に化学吸着していることがわかった。また、表面の粗い基板と平坦基板とでは、得られた IRAS スペクトルの強度にちがいが見られ、平坦な薄膜の方が強度的に強いことがわかった。このことは平坦薄膜の方が入射赤外光の p 偏光成分と吸着 AQCA との相互作用が強く、AQCA は基板に対して垂直に高度に吸着配向していることを示唆する結果が得られた。

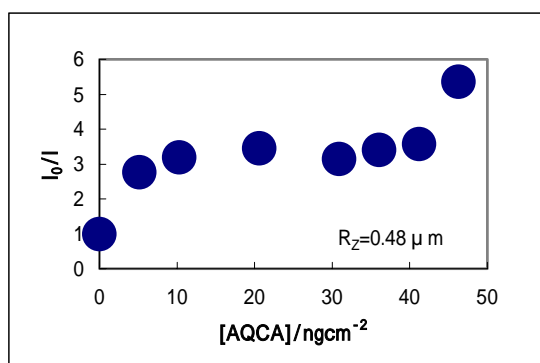


図 2 . Plot of I_0 / I vs. $[AQCA]$

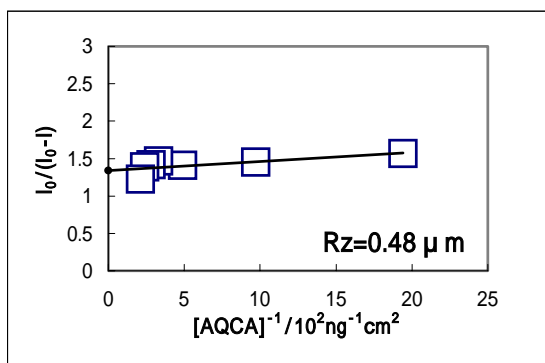
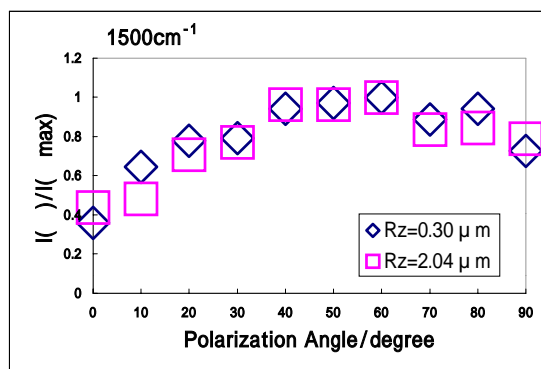


図 3 . Modified Stern-Volmer plot



$R_z (\mu\text{m})$	$K_{sv} \times 10^{-3}$	fa
0.30	1.20	0.861
0.48	0.23	0.744
2.04	0.18	0.591

表 1 Summary of the Results

図 4 . IRAS スペクトルの偏光角度依存性

