

## Application Note

# 真空型赤外分光システムを用いた IRRAS 法による有機単分子膜の解析

### はじめに

有機分子の化学吸着によって形成される単分子膜、Self-Assembled Monolayer; SAM に関する研究が注目されています。SAM は自然界で自発的に生じる自己組織化 / 自己集積化によって形成される規則的な会合体であり、そのプロセスを支配するのは、分子内および分子間の水素結合やファンデルワールス力などです。これらの相互作用を生じる有機分子を選択することにより、目的に応じて膜構造や膜表面の化学的性質や機能をデザインすることができます。この場合、分子レベルで形成される規則的構造を理解することが非常に重要となりますが、赤外分光法を用いることで、分子配向や結晶性等について官能基レベルで解析することが可能です。

赤外分光法による金属基板上的薄膜の分析は、一般的に、赤外光の入射角度を大きくし、入射面に平行な振動をもつ p 偏光を入射させてその反射光を測定する赤外反射吸収分光法 (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy; IRRAS) により行われますが、単分子膜の場合、その反射吸光度は  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  と非常に弱く、装置の置かれる環境によっては、大気中の水蒸気や二酸化炭素の吸収が強く現れ、薄膜の詳細な情報を得ることができません。そのため、一般的な FT-IR では、測定前に試料室内の雰囲気窒素等のガスで十分に置換する必要があり、良好なデータを得るまでには長時間を要します。一方、真空型 FT-IR では、試料の設置後、2~3 分で分光計内部を真空にすることができ、短時間で測定を開始することが可能です。ここでは、大気の影響を除去できる真空型 FT-IR を用いた IRRAS 法による、SAM 修飾基板に関する解析について紹介します。

### 試料

試料として用いた SAM 修飾基板は、金蒸着ガラス基板をアルカンチオールとメルカプトカルボン酸の混合エタノール溶液に浸漬することで調製しました。またリファレンスには、重水素置換したアルカンチオール SAM 基板を用いました。

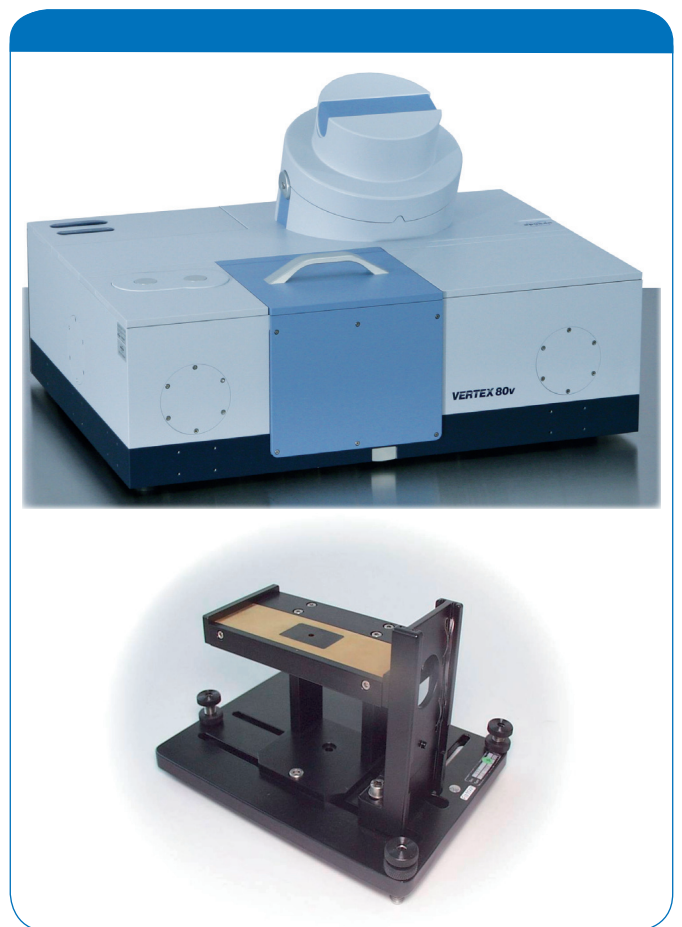


図1. VERTEX80v(上)  
IRRASアクセサリ A518/Q(下)

### 装置

測定には、試料室に入射角  $80^\circ$  の IRRAS 用アクセサリ (A518/Q) を装着した真空型 FT-IR “VERTEX 80v” を使用しました。本システムは、分光計と試料室をそれぞれ独立制御により真空排気することが可能で、今回は測定系全体を 3 hPa に減圧して測定を行いました。波数分解能は  $4\text{cm}^{-1}$ 、バックグラウンドとサンプルの積算時間は各々 2 分としました。

## 結果

図2に、測定系排気の際に一定の時間間隔で測定したリファレンス基板のシングルビームスペクトルを示します。このデータから、2分程度の短時間で水蒸気や二酸化炭素を完全に排除することが可能であり、大気による吸収が障害となるような微弱な赤外吸収をもつ試料の解析に有効であることが理解できます。

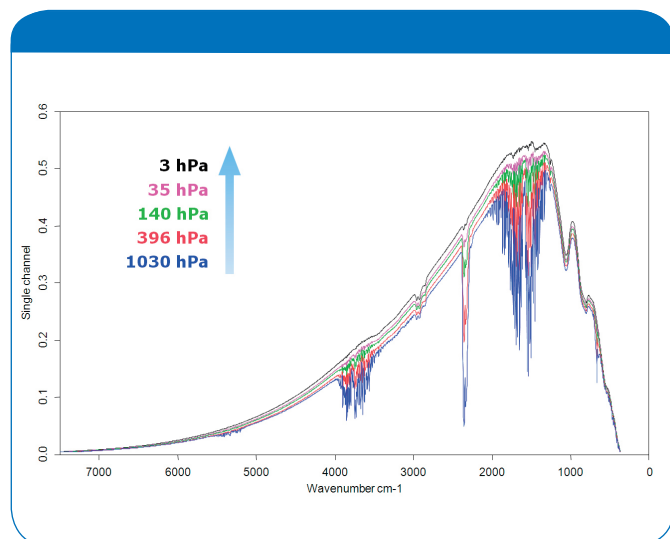


図2. 減圧に伴う水蒸気、二酸化炭素の減少の様子

図3に、混合SAM基板のIRRASスペクトルを示します。水蒸気による妨害吸収が消滅したことにより、指紋領域に現れるカルボン酸由来の吸収 ( $1740\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動、 $1460\text{ cm}^{-1}$  近傍の  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  面内変角振動、 $1260\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}-\text{O}$  伸縮振動等) も、より明瞭となっています。この領域は、わずかな水蒸気量の変動でも影響を受けやすく、パージ型分光計では微弱な吸収を再現性よく測定することは困難です。

IRRAS法では、試料基板に対して垂直な方向に遷移モーメントをもつ振動モードが強く観測され、基板表面に平行な遷移モーメントを持つものは吸収を与えません。このIRRAS法の持つ表面選択律と、各振動モードの遷移モーメントの向きを相互に考えることで、分子配向に関する解析が可能となります。

図3のスペクトルにおいて、まず  $2920\text{ cm}^{-1}$  および  $2850\text{ cm}^{-1}$  に、分子骨格のメチレン鎖に由来する  $\text{CH}_2$  伸縮振動モードが観測できます。いずれのピークも比較的低い波数位置にあることから、吸着分子のパッキング状態は密であると考えられます。加えて、いずれも分子鎖の長軸

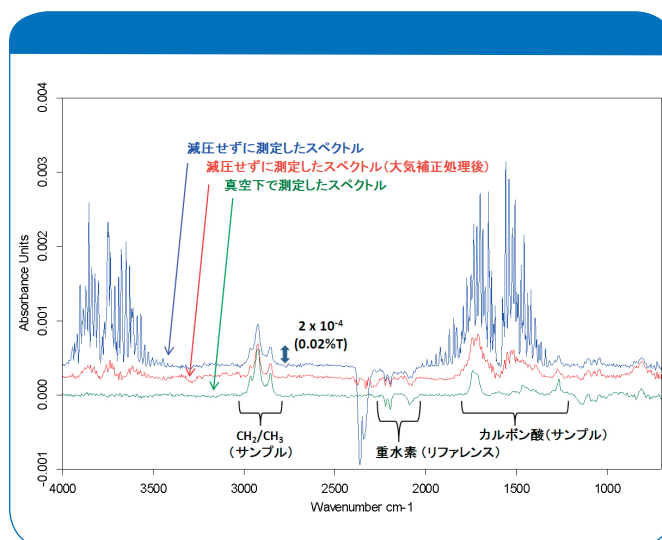


図3. 混合SAM修飾基板のIRRASスペクトル

方向に対して直交した方向に遷移モーメントをもつことを、上記の表面選択律と照らし合わせて考えると、吸着分子は基板法線方向からある程度傾いていることが推察されます。

一方、カルボン酸由来の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動バンド ( $1740\text{ cm}^{-1}$  近傍) が現れていることから、メルカプトカルボン酸の末端に位置するカルボニル基は、基板法線方向を向いていることが分かります。これに対し、通常  $3300\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  を中心に現れる  $\text{OH}$  伸縮振動バンドが今回のスペクトルでは見られません。これは、末端の  $-\text{OH}$  基が基板平面と平行な方向を向いているためではないかと考えられます。

以上のように、IRRAS法を用いることで、基板に対する分子の配向状態を官能基レベルで議論することが可能です。さらには、吸収ピークの位置やバンド半値幅を解析することで、結晶性や配向の乱れに関する情報が得られることから、SAMの形成過程における吸着時間と構造の関係などを理解するうえで、非常に有効な分析法と言えます。

とくに、真空 FT-IR を用いることで、測定の高効率化と解析精度の向上が可能となるため、今後のさらなる活用が期待されます。

## 参考文献

- A. Ulman, *Chem. Rev.* 96, 1533 (1996)
- A. Simon, G. Zachmann, *Vibrational Spectroscopy*, 60, 98 (2012)
- L.E. Dunlop et al, *Thin Solid Films*, 517, 2048 (2009)