

有機材料の XAFS

近藤寛 (東京大学大学院理学系研究科*)

1. はじめに

“有機材料”という言葉で括られる物質群は、有機分子の集合体から成り、分子自身の個性と分子の集合の仕方に基づいて集合体全体で特異な物性を示す。その代表的なものを挙げれば、有機電界発光素子・有機太陽電池などの電子機能性材料や、液晶のような表示材料、そして生活の中の様々な場で広く用いられている高分子材料などになるだろう。最近では、建築物などに用いる大きな構造材料が高分子系材料に置き換えられていく一方で、数千個程度の分子集合体から成るセンサーやナノ電子デバイスの作成を目指した研究も盛んに行われており、有機材料のスケールにも非常に大きな広がりが見られるが、共通している点は分子が集合することによって初めて機能する材料であることである。

このような分子性の材料において極めて重要なのは、分子がどのように配列しているかという点である。分子性材料では構成する分子の内部自由度が大きいため、無機結晶のようにコヒーレント長の長い周期構造をとらないものが多く、回折法による完全な結晶構造解析が行われる例は少ない。それだけに、分子内の主要な部分がどのような配向をとりながら配列しているのかが分かる XAFS のような局所構造解析手法による構造情報は貴重である。特に液晶、高分子、有機薄膜などにおいては、分子の位置に関する長距離秩序がほとんど失われていても分子の配向性には一定の秩序がある場合が多いので、XAFS は非常に強力な研究手段になっている。

XAFS で有機材料を調べるのに用いられる光は、炭素、窒素、酸素、硫黄などの軽元素の K 吸収端のエネルギーに対応する軟 X 線領域の光である。軟 X 線領域の XAFS は 1990 年代初頭に手法として一応の確立を見たと言ってよいと思うが、その後も、新しい検出法の導入や空間分解能・時間分解能を向上させる取り組みが行われてきた。本稿では、始めに、有機材料における分子の配向性の評価や配向メカニズムの解明に XAFS がどのように役立てられているかについて、最近の研究例を中心に紹介する。次に、近年、急速に進歩している顕微タイプの XAFS の有機材料研究における有用性について紹介し、最後に、最近、大きな進展が見られた時間分解能の向上について紹介する。

2. XAFS による有機材料の最近の研究

2.1 分子の並び方を見定める

有機材料の分子配向性への応用例の代表的なものとして液晶がある。液晶パネルはノートパソコンや携帯電話などの表示器として重要な位置を占めているが、その表示機能の心臓部は分子の配向変化である。表示器として用いられる場合には、あらかじめ偏光子の偏光方向に液晶分子の分子軸が配向している必要がある。このような配向制御を行う方法として、基板の上に液晶をのせる前に、ポリイミドのような高分子膜を先に塗布し、その表面を布で擦る“ラビング”と呼ばれるプロセスが広く用いられている。ラビングされたポリイミド膜の配向秩序を通じてその上に堆積した液晶分子の配向性が制御される。このようにして調製した液晶は、ラビングした方向に分子軸が揃うと同時に、基板の面外方向にやや傾いてプレチルト角と呼ばれる角度を示すようになる。このような配向性をあらかじめ持つことは技術的に極めて重要であり、その配向メカニズムについて様々な角度から検討されてきた。

配向メカニズムをミクロスコピックな視点で調べるうえで、液晶分子内の部分構造や高分子の主鎖・側鎖を分けて配向性を調べられる XAFS は強力な手法である。大内らはラビングした幾つかのポリイミド膜表面の構造を表面敏感な手法である NEXAFS によって詳細に調べ、ポリイミドの中の芳香環がプレチルト角と相関のある傾きを示すことを見いだした^{1,2)}。また、Weiss らはラビングしたポリイミドに液晶分子を徐々に蒸着させながら配向の異方性を NEXAFS で定量的に調べ、分子軸がラビング方向にそろった状態が単分子層レベルからずっと維持されることを明らかにした³⁾。しかし、彼らはポリイミド表面の芳香環の傾きと液晶分子のプレチルト角との間に相関を見いだすことができなかった。

最近、Stöhr らはラビングのような機械的な処理ではなく、低速イオンビームを用いた配向制御層の作成と NEXAFS による配向評価を行った⁴⁾。Figure 1(a) に示すような入射方向 (極角 α : 45° , 方位角: x 軸方向) のイオンビームをポリイミド膜に照射すると、芳香環の π^* への遷移によるピーク強度の偏光依存性は Figure 1(b) のようになる。光の電場ベクトルがイオンビームを入射した x 軸方向に平行な場合 (黒四角) に顕著な偏光依存性が見られ、芳香環が表面平行から 19° 傾き (γ), x 軸方向に並ぶ傾向

* 東京大学大学院理学系研究科 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-4418 FAX: 03-3812-1896 E-mail: kondo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

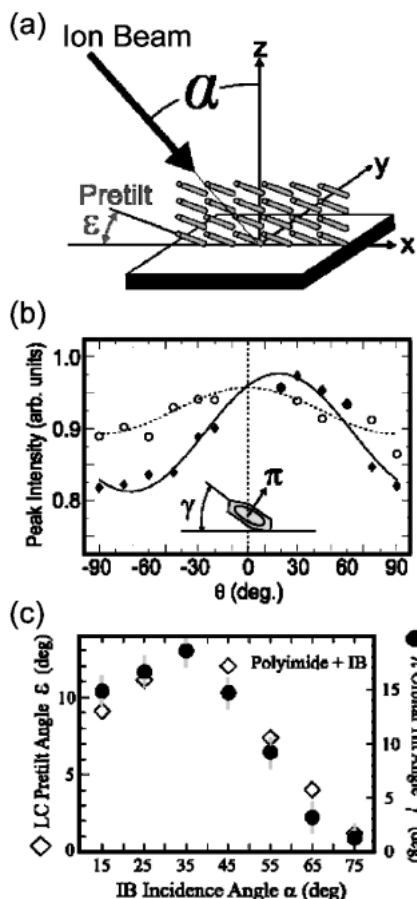


Figure 1. (a) Experimental geometry and liquid-crystal orientation on ion-beam-irradiated polyimide surfaces. (b) NEXAFS peak intensity arising from π bonds of ring structures in polyimide after ion-beam irradiation at $\alpha=45^\circ$ measured as a function of electric field vector E orientation in the (x, z) plane (diamonds) and (y, z) plane (open circles). (c) Liquid-crystal pretilt angle ϵ (open diamonds) and molecular tilt angle γ (solid circles) as a function of ion-beam incidence angle α (ref. 4).

があることが分かった。さらに興味深いのは、この芳香環の傾き角 γ はイオンビームの極角 α によって制御が可能であること (Fig. 1(c) 白四角) である。さらに、その上に作成した液晶相のプレチルト角 ϵ が γ と非常によい相関を示しながら変化する (Fig. 1(c) 黒丸) ことも分かった。このことは、ポリイミドの芳香環の傾きが液晶相のプレチルト角を作る原因になっていることを指摘した大内らの研究を支持すると同時に、イオンビームによってプレチルト角を含めた高度な液晶の配向制御ができることを明確に実証している。Stöhr らはポリイミド表面の芳香環の配列の異方性が液晶分子の配列にそのまま転写しているかのように見える実験事実に対して、液晶分子の π 共役系とポリイミド表面の π 共役系が互いの重なりが最大になるような配置をとることによって界面エネルギーを安定化することができるためと説明している⁵⁾。さらにこの他にも、ポリイミドを偏光 UV 光で処理した場合の効果⁶⁾や、ポリイ

ミドに側鎖を加えてラビングした場合の主鎖と側鎖の傾き角とプレチルト角との関係⁷⁾がごく最近の NEXAFS による研究によって明らかにされている。

2.2 有機材料と基板の界面を調べる

有機材料の中で近年注目されているものの一つに機能を持った有機単分子膜があり、センサーや太陽電池などの分子デバイスとして開発研究が行われている。このような系では分子が基板にどのように結合をしているかが重要であるため、様々な表面科学的手法によって分子の吸着構造が調べられている。機能性単分子膜の中で最近、特に多くの研究が行われているものの一つにチオール系自己組織化膜がある⁸⁾。チオール分子はチオール基の硫黄原子の部分で金属基板に結合し、高い構造秩序性を持つ膜を自発的に形成することが知られている。基板と直接結合している分子の部位に注目して、その周りの局所構造を調べることができる surface EXAFS (SEXAFS) はこのような系の分子と基板の界面構造を研究するのに適した手法である。ここでは、アルカンチオール自己組織化膜がどのようなメカニズムで高度な秩序構造を形成するかを界面構造の変化から調べた研究⁹⁾を応用例として紹介する。

Cu(100)単結晶表面にアルカンチオールを単層吸着させると Fig. 2(a)に示したような自己組織化構造を形成する。しかし、この自己組織化過程は吸着後数十時間を要する遅い過程であることが STM 観察によって分かった。この過程のアルキル鎖の配向性の経時変化を調べても有意な変化は見いだされなかった。そこで、吸着直後と自己組織化が完了したときの界面構造の違いを硫黄 K 吸収端 SEXAFS によって調べた。Figure 2(b)にそれぞれの SEXAFS スペクトルをフーリエ変換して得た動径分布関数を示す。直入射と斜入射のそれぞれの条件で得た第一近接銅 (Cu1) からの散乱ピークから有効配位数を求め、その比を色々な結合サイトに対する計算値と比較して、最もふさわしいサイトを決めることができる。この場合の硫黄の結合サイトは自己組織化前後でともに 4-fold hollow サイトで違いがなかった。両者の違いとして見いだされたのは、自己組織化後に、隣接する硫黄原子からの散乱 (S-S1) が直入射で見られるようになることと、硫黄原子に直接結合した炭素原子からの散乱 (S-C) が斜入射で弱くなることである。隣接硫黄原子からの散乱ピークの出現は、自己組織化前の硫黄原子が 4-fold-hollow サイトをランダムに占めているのに対し、自己組織化後には 4-fold hollow サイトを占めながら一定の配置の秩序を持つことによるものであり、このピークの解析から隣りの硫黄原子が第二近接 4-fold hollow サイトに吸着していることが分かった。自己組織化後には $c(2 \times 6)$ の周期構造を持つことが低速電子線回折で確認されるが、このような隣接硫黄原子との関係を満たす硫黄原子の配置モデルをユニークに導くことができる。また、隣接炭素原子からの散乱ピークの減少は S-C 軸が自己組織化後に表面垂直方向から傾くことを示し

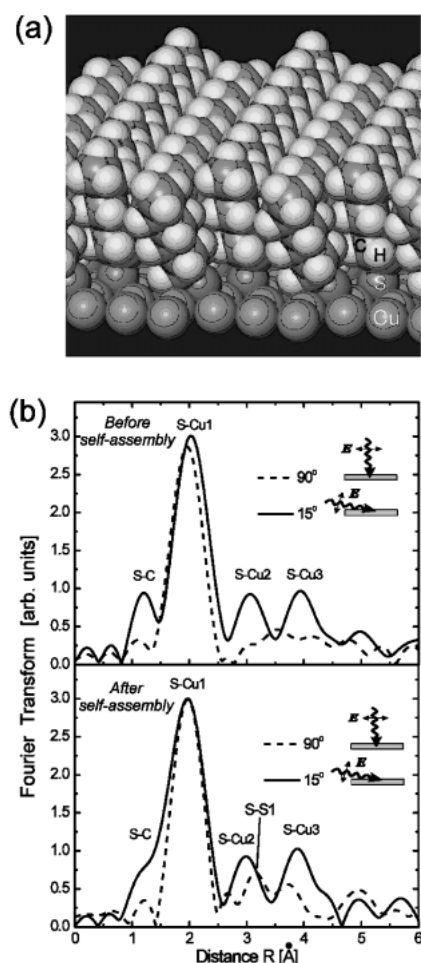


Figure 2. (a) A bird's-eye view of the self-assembled structure of hexanethiolate on Cu(100) obtained by geometrical optimization of the alkyl chains based on the force-field method assuming the $c(2 \times 6)$ -S structure that was deduced from the SEXAFS, LEED and XPS results. (b) Fourier transforms of the EXAFS oscillation functions measured for the hexanethiolate monolayer adsorbed on Cu(100) before (upper) and after (lower) self-assembly. (ref. 9)

ている。これは $c(2 \times 6)$ -S 構造とアルキル鎖が好む安定構造の間に最大で31%もの格子不整合が存在するため、S-C 軸を立てたままでは系全体で安定な構造を取れないためと考えられる。Figure 2(a)に示した図は分子力場法によって求めた $c(2 \times 6)$ -S に結合するアルキル鎖の安定構造であるが、S-C 軸が平均して 21° (実測は 19°) まで傾くことによって格子不整合がほとんど解消されることが分かった。このように SEXAFS による界面構造変化の追跡は、硫黄配置の秩序化と、それに伴うアルキル鎖との格子不整合を S-C 層がバッファー層として緩和することによって自己組織化が進行することを明らかにした。

3. 微小領域の分子を識別する

サブマイクロメートルオーダーの微小領域の分子を見分けることができる顕微タイプの XAFS は、近年、著しい

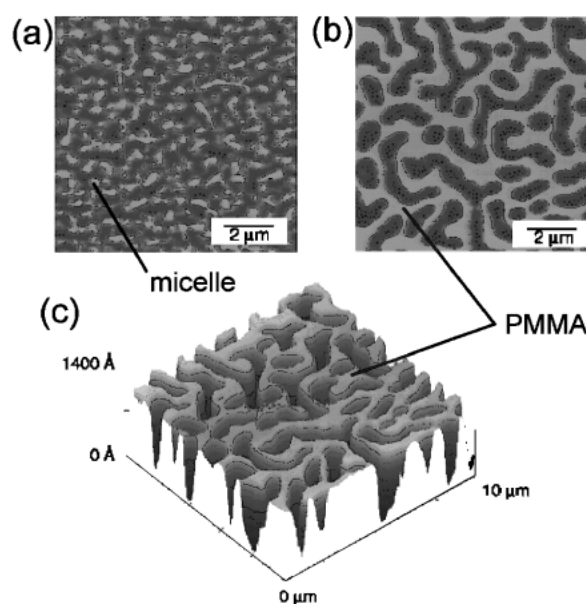


Figure 3. AFM topographical images of polymer blend samples where a mixed layer consisting of PS and 30% copolymer was floated on the PMMA layers. The samples were washed in cyclohexane to selectively dissolve the PS homopolymer after reaching the thermodynamical equilibrium at 180°C . The thickness of the mixed PS/copolymer layer is larger in (a) and less in (b) than the micelle diameter (570 \AA). (c) Three-dimensional view of (b). (ref. 12)

進歩を示している。最高分解能は数十ナノメートルに到達しており、個々の分子を見分けるのは無理だが、分子の集合体を作るメソスコピックスケールの構造体を化学的な目で見分けるのに威力を発揮している。この手法の原理や実験の実際については、本シリーズの中の記事¹⁰⁾ですでに解説されているのでそれを参照していただくとして、ここでは高分子材料への応用の一例を紹介する。

顕微タイプの XAFS がよく用いられる試料は高分子のブレンド材料が多い¹¹⁻¹⁴⁾。高分子ブレンドにおいて各成分が空間的にどのような分布を示すかを知ることは技術的に重要であるとともに、凝縮相の分子科学としても興味深い。異なる機能を持つ高分子どうしをブレンドして高機能化を図る場合に問題になるのが、両者が混ざり合わずに分離してしまうケースが多い点である。このような問題を解決するために、Zhu らは二つの高分子成分から成るコポリマーを導入することによって、両方の成分をマイクロエマルジョンとして互いに相手の成分の中に分散させることに成功した¹²⁾。コポリマーをただ導入しただけでは、コポリマーだけでミセルを作ってしまう、その中に目的とする高分子成分を取り込まない。彼らは系を薄膜化して膜厚をミセルの直径より薄くすることによってミセル化を阻害した。この研究において用いられた高分子は、バルクでは互いに混ざり合わないポリスチレン (PS) とポリメチルメタクリレート (PMMA) とそのコポリマー (PS-PMMA) である。彼らは PMMA の膜の上に PS とコポリマーの混

合膜 (0.7 : 0.3) をのせ、真空中で長時間アニールして熱平衡状態にした後、PS だけ溶ける溶媒で洗浄して残ったものの凹凸を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。Figure 3 に示したのは PS とコポリマーの混合膜厚が十分厚いとき (a) とミセルの直径 ($570 \mu\text{m}$) より薄くしたとき (b) の AFM 像である。両者は明らかに異なり、前者ではコポリマーのミセルによると思われる微粒子が観測されるのに対し、後者では PMMA が迷路のような構造を作り、その3次元像 (c) を見ると分かるように、基板までとどく柱状構造を形成していることが分かる。このことは、

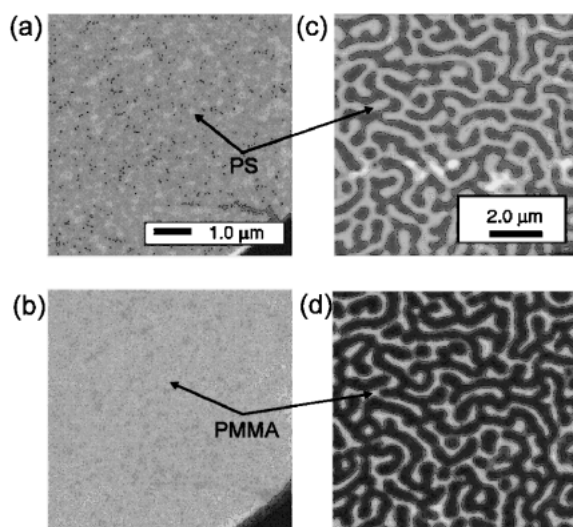


Figure 4. NEXAFS microscopy images showing the effect of the PS/copolymer layer thickness on morphology. (a), (c) and (b), (d) are the PS and PMMA distributions, respectively. The thickness of the PS/copolymer layer is larger in (a), (b) and less in (c), (d) than the micelle diameter. (ref. 12)

膜厚を薄くしたときにコポリマーのミセルの形成が阻害され、PS または PMMA をコポリマーが囲んだマイクロエマルジョン相が生成したことを示唆している。

しかし、このようなことを結論するには、PS を洗い出して残ったものの凹凸を観察しただけでは不完全であり、洗浄過程がモルフォロジーを変えている可能性もある。Zhu らは PS と PMMA を見分けられる顕微 XAFS を用いて洗浄しない試料を調べた (Fig. 4)。a, b は厚い混合膜のをせたものを観察したもので、a が PS, b が PMMA の分布を見ている。b では分かりにくいですが a では明らかに球形のミセルを形成していることが分かる。一方、膜厚を薄くしたときの観察結果 (c, d) は、AFM 像と同様に PS (c) と PMMA (d) が互いにいれこの迷路のような構造を作りながら分布していることを示しており、この系に本質的な構造であることが証明された。

以上のように微小領域の化学種を見分けることができる顕微 XAFS の現在の分解能は、分子量の比較的大きな分子や高分子を含む材料のドメイン構造を見るのにちょうどよい程度である。実用化されている微細加工精度ともコンパラであり、LSI, CD, DVD などの微細加工製品をメソスコピックスケールの分解能で化学分析する手段としても有効であろう。しかし、ミクロスコピックな視点での研究の道具には空間分解能がもう一歩であり、今後の分解能の向上が期待される。

4. 分子の動的プロセスを見る

空間分解能の他に分光法の発展の方向として重要なのが時間分解能の向上である。ある動的なプロセスを理解するためには、その変化していく過程を時間を追って観察する必要がある。XAFS の測定は、通常、分光器を回してエ

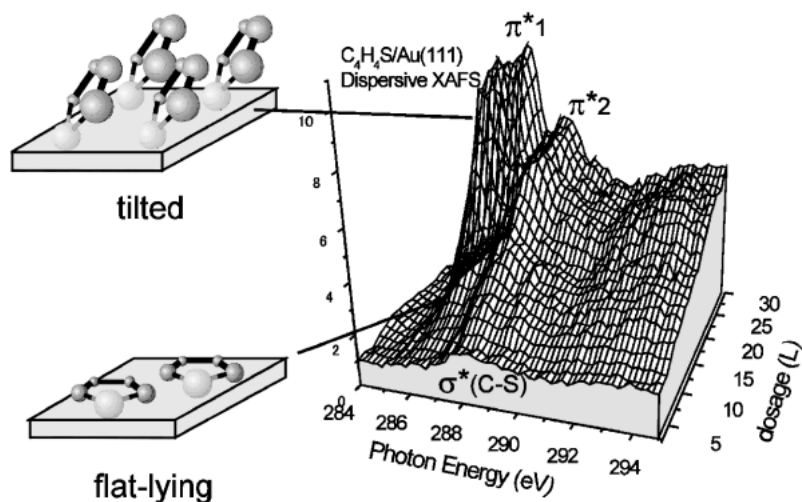


Figure 5. Evolution of monolayer of thiophene ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) on Au(111) observed by in-situ monitoring with the energy-dispersed C K-edge NEXAFS. Every spectrum was taken in 30 sec. A flat-lying monolayer is initially formed, which is followed by transformation to the compressed-monolayer phase with a tilted geometry as shown in the illustration. (ref. 16).

エネルギーを掃引するために、一つのスペクトルを得るのに数分から数十分程度の時間を要する。そのため、有機材料の XAFS も、事実上、静的な状態のみしか調べることができなかった。

しかし、最近、雨宮らはエネルギー分散光と位置敏感型電子エネルギー分析器を組み合わせて、分光器を回すことなく、10秒から30秒の積算で一つのスペクトルが測定できる軟 X 線領域のエネルギー分散型 XAFS を開発した^{15,16)}。この手法を用いれば、有機薄膜の成長過程や有機材料に熱や光などの刺激を加えたときの変化をリアルタイムで追跡することができる。Figure 5 に示したのはチオフェン (C_4H_4S) の単分子膜を蒸着しながらその膜成長過程を分散型の C-K NEXAFS で追跡したものである¹⁶⁾。初めはチオフェン環に平行な遷移モーメントを持つ σ^* (C-S) 軌道への遷移によるピークが徐々に成長していく。X 線の電場ベクトルは表面平行面内にあるので、チオフェン環は横たわって吸着が進むことが分かる。チオフェンの導入を続けると、あるところから今度は遷移モーメントが環に直交する π^* 軌道への遷移ピークが急激に現れ、やがて変化しなくなる。これは横たわって吸着したチオフェン分子が表面に敷き詰まると、環を傾けてより密に充填した相 (compressed monolayer) に転移して分子密度を増加させ、やがて飽和することに対応している。

時間分解能はまだよくないが、分光器を回さずに電子取量法で XAFS スペクトルを得る測定モードが実現されたことは、時間分解タイプの軟 X 線 XAFS の開発への道を開いた。現在の最先端の光源と検出技術を結集すればマイクロ秒オーダーの時間分解測定が可能であり、有機材料の外部刺激に対する動的応答など、これまで XAFS では切り込むことができなかった現象に応用することができるようになることが期待される。

5. おわりに

本稿では、最近の有機材料の XAFS の研究例を紹介しながら、XAFS が有機材料の構造の理解にどのように役立てられているかを説明した。有機材料の構造情報を XAFS から引き出す研究の紹介ではスペクトルに現れるピークの帰属について触れなかったが、正しいピークの帰属がこのような研究の前提条件であり、その土台となる理論的な研究も精力的に行われている¹⁷⁻¹⁹⁾。多くの有機材料の XAFS スペクトルは、それを構成する分子の基底状態もしくは内殻励起状態の理論計算結果を用いて概ね正しく帰属されているが、固体基板と強く相互作用している分子吸着系の場合には励起状態の理論的取扱いが発展途上にあり、今後の課題になっている。また、本稿では紙数の都合で

紹介できなかったが、内殻電子をプローブとして有機材料の電子構造を調べる研究にも XAFS が応用されていることを指摘しておきたい²⁰⁾。後半で紹介した XAFS の空間分解能と時間分解能の向上は現在進行中の実験的な進歩の方向性であるが、どちらも光の輝度に頼る改良は試料の破壊などによる限界が見えてきており、検出系もしくは測定モードの抜本的な改良が求められている。今後、有機材料という非常に幅広い物質群を研究している大勢の研究者との交流や、様々な測定技術に取り組んでいる異分野の研究者の参画によって、XAFS 分光法に革新的な進展が見られることを期待したい。

参考文献

- 1) Y. Ouchi, I. Mori, M. Sei, E. Ito, T. Araki, H. Ishii, K. Seki and K. Kondo: *Physica B* **208-209**, 407 (1995).
- 2) I. Mori, T. Araki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki and K. Kondo: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 371 (1996).
- 3) K. Weiss, Ch. Wöll and D. Johannsmann: *J. Chem. Phys.* **113**, 11297 (2000).
- 4) J. Stöhr and M. G. Samant, J. Luning, A. C. Callegari, P. Chaudhari, J. P. Doyle, L.A. Lacey, S. A. Lien, S. Purushothaman and J. L. Speidell: *Science* **292**, 2299 (2001).
- 5) J. Stöhr and M. G. Samant: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **98/99**, 189 (1999).
- 6) T. Sakai, K. Ishikawa, H. Takezoye, N. Matsuie, Y. Yamamoto, H. Ishii, Y. Ouchi, H. Oji and K. Seki: *J. Phys. Chem. B* **105**, 9191 (2001).
- 7) N. Matsuie, H. Oji, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki and M. Hasegawa: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **367**, 2947 (2001).
- 8) F. Schreiber: *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- 9) H. Kondoh, N. Saito, F. Matsui, T. Yokoyama, T. Ohta and H. Kuroda: *J. Phys. Chem. B* **105**, 12870 (2001).
- 10) 「マイクロ XAFS」早川慎二郎: 放射光 **14**, 143 (2001).
- 11) H. Ade et al.: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3755 (1998).
- 12) S. Zhu, Y. Liu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, D. Gersappe, D. A. Winesett and H. Ade: *Nature* **400**, 49 (1999).
- 13) A. P. Hitchcock: *J. Synchrotron. Rad.* **8**, 66 (2001).
- 14) C. Morin, H. Ikeura-Sekiguchi, et al.: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **480**, 196 (2002).
- 15) K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L718 (2001).
- 16) K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* in press.
- 17) L. Yang, H. Ågren, L. G. M. Pettersson and V. Carravetta: *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **83**, 209 (1997).
- 18) P. Väterlein, R. Fink, E. Umbach and W. Wurth: *J. Chem. Phys.* **108**, 3313 (1998).
- 19) H. Oji, R. Mitsumoto, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, T. Yokoyama, T. Ohta and N. Kosugi: *J. Chem. Phys.* **109**, 10409 (1998).
- 20) 最近の研究例として、T. Hatusi, K. Okamoto, T. Yokoyama, Y. Kitajima, H. Tanaka, E. Ojima, A. Kobayashi and T. Ohta: *Chem. Phys. Lett.* **330**, 309 (2000).