

第 65 回春季講演会の公募シンポジウムとして“pMAIRS 法：非平滑・非晶質薄膜の分子配向を明らかにできる新手法”というタイトルで採択していただき、3月17日（土）に早大理工の53号館201教室でおよそ4時間に渡り開催した。招待講演5件と一般講演1件の計6件の講演で、常時50名以上の聴衆を迎えることができ、非常に盛況だった。

p 偏光多角入射分解分光法（p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry; pMAIRS）は、主として有機薄膜中の分子配向を、官能基単位で定量的に明らかにできる分光分析手法で、最近、急速に実用的な完成度を高めて産学を問わず導入が急速に進んでいるものである。

OPV や OFET など、応物で注目を集める光電変換デバイスは、鍵となる部分が有機物の薄膜層からなり、その薄膜中での分子の配向と分子間相互作用を具体的に把握する必要がある。これは特に、分子構造と物性の相関を定量的に理解するのに不可欠な情報である。

マクロスコピックな物性を理解するうえで重要な平均的な分子配向を解析するのに、分光学的な手法が強力であることは言うまでもない。しかし、薄膜のように界面がスペクトルに大きく影響する場合、基板や薄膜がもつ界面の影響を定量的に詳しく解析する必要があり、それにはフレネルの光学理論が避けて通れない。フレネルの理論やその発展形であるアベルの理論を活用するには、薄膜の各層の表面・界面が平滑である必要がある。これは、Langmuir-Blodgett (LB) 膜や自己組織化膜 (SAM) のような、極めて特殊な平滑膜では成り立つ。しかし、工業的により重要なスピコート膜やバーコート膜を分子レベルのスケールから見ると、平滑とはとても言えない荒れた表面トポグラフィーをもち、分光学的な構造解析の対象にはなりにくい。これは、すべての分光分析法に共通の悩みで、光学原理を使う以上避けがたいことと半ば諦められてきた。

この状況に風穴を開けたのが pMAIRS 法である。pMAIRS は、薄膜に平行および垂直な電場ベクトルを考え、それぞれが垂直透過測定で薄膜に吸収される際のスペクトル（各々 IP および OP スペクトルという）を、ひとつの試料から同時に得られるように工夫した測定法である。いわば、従来の“垂直透過 (Tr) 法”と“反射吸収 (RA) 法”で得られる2つのスペクトルの同時測定を実現させた方法である。このとき、IP スペクトルと OP スペクトルの縦軸のスケールが共通になるように工夫してある点が、他の分光法にはない pMAIRS 法固有の画期的な点である。従来の Tr および RA の組み合わせ測定法では、縦軸のスケールが互いに大きく異なるため、それぞれのスペクトルから読み取ったバンドの強度比から、直接、分子配向に換算することはできず、基板の屈折率の波数分散など、細かい事前情報が必要である。このため、Tr/RA 法は定量的な解析にとっては絵に描いた餅となり、まったく普及しなかった。

一方、pMAIRS スペクトルから読み取る IP および OP スペクトルは、縦軸が共通なので、単純な強度比から分子配向を読み取れる。とくに、赤外分光法と組み合わせると、バンドごとに官能基の配向が識別できる。さらに、比を取ることで表面粗さによる影響がほぼキャンセルされ、粗表面に強い分子配向解析が実現する。

こうした利点は、スピコート膜やキャスト膜のような現実の薄膜の構造解析にうってつけで、近年、急速に応用分野で注目を集めている。このシンポジウムでは、広い分野で pMAIRS 法を活用して研究を進めて終わられる研究者を集めて、現状を詳しくお話しいただいた。以下、招待講演の概要を示す。

初めに、開発者である長谷川健（京大化研）が、上記の pMAIRS の特徴について、原理と具体的な応用事例を用いて概観を述べた。これまでの赤外分光法との組み合わせを、可視や遠赤外などの領域に発展させた場合についての質問があり、ダビドフ分裂などに重要な知見を与える重要な手法になることを述べた。

続いて、東工大の安藤慎治先生が、ポリイミド薄膜の反応課程の追跡を含む、高分子化学への応用としての pMAIRS 解析の事例を示された。この講演で注目すべきは、エリプソメトリーと pMAIRS から得たオーダーパラメータの定量的比較が示され、膜厚 500 nm 程度までなら両者が完全に一致し、一切の仮定を必要としない pMAIRS の強力さを実証していただいたことであろう。

続いて、北陸先端大の長尾祐樹先生が、燃料電池のキーデバイスであるナフィオン膜と電極の接続の要となる、“ionomer としての”ナフィオンの、界面での分子配向を pMAIRS でとらえた様子を講演された。電極として薄く金属蒸着した試料でも pMAIRS スペクトルが測れていることも含めて、挑戦的な内容であった。

産業界からは、SONY の永井さえ氏が蒸着ペンタセン薄膜の分子配向を、下地基板の性質を制御して変化させる様子を pMAIRS で見事にとらえた様子が紹介された。絵にかいたような話が具体的にスペクトルとして描き出されることは、pMAIRS の本質を分かりやすく伝えてくれた。

京大化研の若宮淳志先生は、溶液プロセスに使いにくい不溶性化合物に保護基を付けて湿式で製膜し、その後、保護基を外す“反応”を経て目的の薄膜を得る研究例を示された。その際、脱保護はもちろん、その前後での大きな分子配向の変化が鮮やかに赤外 pMAIRS 法でとらえられることを示されて、当日の白眉であった。

最後に、九大先導研の柳田剛先生が、究極の非平滑薄膜として ZnO ナノワイヤで覆われたシリコン表面に吸着した、構造が互いに酷似したケトン構造異性体の吸着構造の識別について紹介された。他の分析手法では識別できなかった微量化学種吸着を、pMAIRS で初めて鮮明に吸着配向まで描き出し、これによって ZnO を触媒とした新たな有機化学反応機構を提案できる可能性をお話しされた。

このように、pMAIRS 法はすでに広範囲の領域の科学者によって実用的に利用が進み、今後、加速度的に利用者が増えていくことを予感させた。とくに海外での利用者の拡大が大いに注目すべき点となろう。