

高分子薄膜および分散物の
赤外吸収スペクトルにおける
外部電場効果の研究

Study of External Electric Field Effects on the Infrared
Spectra of Polymer Thin Films and Dispersed Compounds

2017年3月

高嶋 健二

Kenji TAKASHIMA

高分子薄膜および分散物の
赤外吸収スペクトルにおける
外部電場効果の研究

Study of External Electric Field Effects on the Infrared Spectra of
Polymer Thin Films and Dispersed Compounds

2017年3月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
化学・生命化学専攻 構造化学研究

高嶋 健二

Kenji TAKASHIMA

目次

第 1 章 序論	5
引用文献	10
第 2 章 赤外吸収スペクトルにおける電場効果の理論	12
引用文献	19
第 3 章 スピンコート法により作製した PMMA 薄膜の振動シュタルク効果の研究	20
3.1 序	20
3.2 実験	21
3.2.1 測定セルの作製	21
3.2.2 電場差スペクトル測定	22
3.3 結果と考察	23
3.3.1 電場差スペクトルの温度依存性	23
3.3.2 振動シュタルク効果の解析	24
3.4 結論	28
引用文献	29
第 4 章 高分子マトリックス法を用いた 9-CA の振動シュタルク効果の研究 ..	42
4.1 序	42
4.2 実験	42
4.2.1 測定セルの作製	42
4.2.2 赤外吸収スペクトル測定	43
4.2.3 77 K における電場差スペクトル測定	43

4.2.4	PMMA と 9-CA の比率を変えた薄膜での電場差スペクトル測定	44
4.2.5	77 K から 297 K までの電場差スペクトル測定	44
4.3	結果と考察	44
4.3.1	77 K の電場差スペクトルにおける振動シュタルク効果の解析	45
4.3.2	77 K から 297 K におけるスペクトル形状の変化	47
4.3.3	微分スペクトル成分の温度依存	47
4.4	結論	48
	引用文献	50
第 5 章 強誘電性 P(VDF-TrFE)の熱処理薄膜の電場誘起配向運動および振動シュタルク効果の研究		
		65
5.1	序	65
5.2	実験	66
5.2.1	熱処理 P(VDF-TrFE)薄膜を備えた測定セルの作製	66
5.2.2	熱処理薄膜における赤外吸収スペクトルの電場効果測定	67
5.2.3	薄膜スペクトルの熱処理前後での比較測定	68
5.2.4	熱処理なしの薄膜における赤外吸収スペクトルの電場効果測定	68
5.3	結果と考察	68
5.3.1	P(VDF-TrFE)薄膜の赤外吸収スペクトル	68
5.3.2	分極処理による効果	69
5.3.3	電場差スペクトルにおける配向分極信号と振動シュタルク効果	70
5.3.4	強誘電性分極反転のメカニズム	74
5.3.5	熱処理前後での薄膜のスペクトル変化	75
5.3.6	熱処理なしの薄膜における電場差スペクトル	76

5.4 結論	78
引用文献	80
第6章 総括	97
謝辞	101
研究業績	102

略語リスト

9CA : 9-Cyanoanthracene, 9-シアノアントラセン

5CB : 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl, 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル

DMPNA : *N,N*-Dimethyl-*p*-nitroaniline, *N,N*-ジメチル-*p*-ニトロアニリン

2-MeTHF : 2-Methyltetrahydrofuran, 2-メチルテトラヒドロフラン

IR : Infrared, 赤外

PBLG : Poly(γ -benzyl L-glutamate), ポリ(L-グルタミン酸 γ -ベンジル)

5PCH : 4-pentyl-4'-cyanophenyl-cyclohexane, 4-ペンチル-4'-シアノフェニルシクロ
ヘキサン

PMMA : Poly(methyl methacrylate), ポリメタクリル酸メチル

PVDF : Poly vinylidene fluoride, ポリフッ化ビニリデン

P(VDF-TrFE) : Poly(vinylidene fluoride-*co*-trifluoroethylene), フッ化ビニリデン/
三フッ化エチレン共重合体

P(VDF-HFP) : Poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene), フッ化ビニリデ
ン/六フッ化プロピレン共重合体

第1章 序論

物質固有の性質や化学反応の進行は、分子内または分子間の電気的作用により支配される。そのため、外部電場による分子の応答を測定、解析することは、化学現象を考察する上で重要である。有機化合物の分子レベルでの外部電場効果を分析する有効な手段として赤外分光法がある。振動バンドごとの解析で、分子の局所的な応答を考察することが可能である。また、等核2原子分子以外のほぼすべての分子が赤外活性の振動バンドを持ち、多くの分子が研究対象となりうる。

有機化合物の内、半導体における赤外吸収スペクトルの外部電場効果は、共役高分子薄膜について研究され、バンド強度変化の解析から、電荷発生と移動の機構が明らかになっている[1-5]。一方、誘電体は、半導体に比べて対象となる物質が多岐にわたる。そのため、個々の電場効果測定は行われているが、電場印加下の分子の振る舞いについて明らかになっていない部分が多い。誘電体における外部電場効果は、電場印加時と無印加時の差スペクトル（電場差スペクトル）として測定されている。電場差スペクトルには、振動シュタルク効果（電子分極信号）と配向分極信号が現れる[6-8]。

1.1 振動シュタルク効果

振動シュタルク効果とは、分子と外部電場との作用で分子の振動遷移モーメントの変化と電気双極子および分極率によるエネルギー準位変化が生じ、赤外吸収スペクトルが変化する現象である。

振動シュタルク効果に関し、精密な測定と定量的な考察が行なわれたのは

Chattopadhyay と Boxer による 1995 年の研究からである[9]. Boxer らのグループは、測定試料を 77 K で 2Me-THF, またはトルエンによる低温ガラス中に閉じ込める方法を用いている. これにより、低温で分子運動を止めて配向分極信号を抑制し、振動シュタルク効果のみを測定している. Andrew と Boxer らは、モノニトリル、鎖状ジニトリル、環状ニトリルの複数化合物の C≡N 伸縮振動に関して測定し、振動の基底と第一励起状態間での電気双極子モーメント差 $\Delta\mu$ と分極率差 $\Delta\alpha$ を算出している[10]. 鎖状ジニトリルでは分子鎖の長さ $\Delta\mu$, 環状ニトリルでは置換基のハメット則で定まる置換定数 (ハメットナンバー) と $\Delta\mu$ との相関を研究している. Park と Boxer は、ミオグロビンの中心に存在する Fe と配位する C-O での測定から $\Delta\mu$ を得た上、配位していない C-O との比較から、局所的な電場強度を算出している[11]. このように、Boxer らのグループは、CO, CN, CF, NO 伸縮振動における振動シュタルク効果を測定し、物性パラメーターの算出と局所的な電場強度の見積りを行なっている [12-16].

高分子薄膜における測定では、中林と太田が、PBLG 薄膜を Al 半透膜電極で挟んだ構造の測定セルを作製し、室温測定から CO, NH, amide I の振動に関する $\Delta\mu$ を算出している[17]. また、鈴木と古川らが PBLG の室温測定より、電極の異なる測定セルを用いて $\Delta\mu$ を算出し、電界効果トランジスター等で用いられる楕形状電極の有効電場値を算出している[18]. このように、高分子薄膜における測定でも、振動シュタルク効果に関する物性パラメーターの算出と電場強度の見積もりが研究されている. 薄膜の研究では、振動シュタルク効果と配向分極信号は分離されていない.

1.2 配向分極信号

配向分極信号は、電場の作用により分子の双極子モーメントが方向を変え、その空間分布に異方性が生じることによる信号であり、分子の配向変化を反映する。

配向分極信号の研究は、液体と固体において室温で行われている[19-28]。

浦野と濱口は、ネマチック液晶である 5CB と 5PCH の配向分極信号の測定において、時間分解赤外分光法を用いて時間依存性を研究している[19]。電場に対する応答性の遅いカルボビフェニルによる剛直部と速いペンチルによる柔軟部の存在を考察している。平松と濱口らは、配向分極信号の入射赤外光角度依存性の研究を希薄溶液により行っている。*N*-メチルアセトアミドの 1,4-ジオキサン溶液中で、バンド強度の角度依存性から、外部印加電場と赤外光の電場ベクトルのなす角度 54.7°で配向分極信号の消滅することを考察している[8,20]。これらの液晶と希薄溶液の実験は、スペーサーを介して電極付きのシリコン板で挟んだ特殊な測定用セルにより行われている[20-23]。また、Wang と重藤は、配向分極信号から分子の永久双極子モーメントを算出した[28]。DMPNA を溶解したアセトニトリルと四塩化エチレンを混合溶媒とした溶液を用いて、溶質と溶媒のバンド強度変化からアセトニトリルの永久双極子モーメントの算出を行なっている。

Naegele と Yoon は、固体である PVDF の延伸フィルムにおいて、印加電場を正負の間で往復させて、赤外吸収スペクトル変化を研究している[29]。電場に対するバンド強度変化が、バタフライ型のヒステリシスループを示すことを報告している。バタフライ型のヒステリシスループは PVDF[30], P(VDF-TrFE)[31], P(VDF-HFP)[32],そしてナイロン-11[33,34]の延伸フィルムにおいても観測され

ている。延伸フィルムは、その厚みから自立が可能であり、フィルムの両面に赤外光透過の Au, Ni などの電極を設けて、測定が行われている。

配向分極信号については、時間、角度の依存性と電場印加履歴に関する研究や永久双極子モーメントの算出が報告されている。いずれも電場印加でのバンド強度変化が配向分極信号のみに由来し、振動シュタルク効果が無視できる程度だと仮定しており、それぞれを分離した研究は行われていない。

以上述べたように、赤外分光法による有機誘電体の外部電場効果測定は、報告例が非常に限られている。この理由として赤外領域での検出器の感度が可視領域に比べて劣っていたこと、赤外吸収スペクトルに現われる電場応答による吸収強度変化が小さいこと、高電場を印加しながらのスペクトル測定に実験上の困難が伴うこと、が挙げられる[7,8]。

特に、振動シュタルク効果は3グループ[9,17,18]のみが研究を試みている。これらの研究は、個々の有機化合物の測定および物性パラメーター算出により、振動シュタルク効果の理解を進めている段階にある。このことから、様々な分子の振動シュタルク効果測定に応用可能な簡易的な測定手法を得た上、測定例を増やすことが、振動シュタルク効果の研究発展には不可欠である。また、振動シュタルク効果と配向分極信号の分離は行われていない。それぞれの信号を分離して、解析を行うことは、振動シュタルク効果と配向分極信号および電場効果全体の理解のために必要である。

そこで、本研究は、簡易作製可能で様々な誘電体の測定に応用可能な測定セルにより、高分子および低分子化合物の振動シュタルク効果測定と物性パラメーターの算出を行うことと、振動シュタルク効果と配向分極信号とを分離して解析することを目的とした。

本論文は、本章を合わせ6章から構成される。

第2章では、赤外吸収スペクトルにおける外部電場効果の理論を述べ、スペクトル変化と物性パラメーターの関係を示す。また、3から5章におけるスペクトル解析方法を示す。

第3章は、スピコート法によるPMMA薄膜を用いた測定セルにより、77 Kで配向運動を抑制して振動シュタルク効果を測定した研究について述べる。振動バンドごとの振動シュタルク効果の大きさの比較と、C=O伸縮振動に関する物性パラメーターの算出を行なった。この章で示す測定手法は、他の高分子化合物における振動シュタルク効果測定に応用可能であり、振動シュタルク効果の測定例増加につながる。

第4章では、低分子化合物の9-CAを、PMMAの薄膜中に分散させることでマトリックス単離し、振動シュタルク効果を測定した研究について述べる。77 Kにて配向分極信号を抑制して振動シュタルク効果を測定し、C≡N伸縮振動に関する物性パラメーターを算出した。また、77 Kから室温までの電場差スペクトルの温度依存性を研究した。本研究で用いた高分子薄膜でマトリックス単離する方法は、測定セルの作製が容易であり、低分子化合物の電場効果測定法として広い応用が可能である。第3章と併せて、振動シュタルク効果の研究発展につながる。

第5章では、強誘電性を持つP(VDF-TrFE)薄膜を用いて、電場差スペクトルから配向分極信号と振動シュタルク効果を分離し、配向分極信号から結晶相の分極反転機構を研究した内容について述べる。熱処理薄膜と未処理薄膜における配向分極信号の変化を比較し、強誘電性への影響を示す。

第6章は、本論文の総括であり、本研究で得られた結果をまとめる。

引用文献

- [1] Y. Furukawa, S. Furukawa, S. Maekawa, M. Ishima, *Macromol. Symp.* 184 (2002) 99.
- [2] T. Koyanagi, S. Furukawa, K. Tsutsui, Y. Wada, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 42 (2006) 156.
- [3] Y. Furukawa, H. Takao, J. Yamamoto, S. Furukawa, *Synth. Metals* 135-136 (2003) 341.
- [4] Y. Furukawa, J. Yamamoto, D-C. Cho, T. Mori, *Macromol. Symp.* 205 (2004) 9.
- [5] T. Koyanagi, M. Muratsubaki, Y. Hosoi, T. Shibata, K. Tsutsui, Y. Wada, Y. Furukawa, *Chem. Lett.* 35 (2006) 20.
- [6] W. Liptay, in: E.C. Lim (Ed.), *Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, pp. 129.
- [7] G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 213.
- [8] 平松 弘嗣, 濱口 宏夫, *分光研究* 52 (2003) 138.
- [9] A. Chattopadhyay, S.G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1449.
- [10] S.S. Andrews, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11853.
- [11] E.S. Park, S.S. Andrews, R.B. Hu, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9813.
- [12] E.S. Park, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5800.
- [13] I.T. Suydam, S.G. Boxer, *Biochemistry* 42 (2003) 12050.
- [14] L.N. Silverman, M.E. Pitzer, P.O. Ankomah, S.G. Boxer, E.E. Fenlon, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 11611.
- [15] L.J. Webb, S.G. Boxer, *Biochemistry* 47 (2008) 1588.

- [16] A.T. Fafarman, P.A. Sigala, D. Herschlag, S.G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12811.
- [17] T. Nakabayashi, N. Ohta, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1194.
- [18] K. Suzuki, K. Takashima, Y. Furukawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 456.
- [19] T.I. Urano, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 2108.
- [20] H. Hiramatsu, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 355.
- [21] K. Iwata, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 1431.
- [22] 加藤 千尋, 岩田 耕一, 濱口 宏夫, *分光研究* 40 (1991) 255.
- [23] T.I. Urano, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* 195 (1992) 287.
- [24] A. Kaito, Y.K. Wang, S.L. Hsu, *Anal. Chim. Acta.* 189 (1986) 27.
- [25] H. Toriumi, H. Sugisawa, H. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L935.
- [26] T. Nakano, T. Yokoyama, H. Toriumi, *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 1354.
- [27] 鳥海 弥和, *分光研究* 42 (1993) 215.
- [28] W-C. Wang, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 4448.
- [29] D. Naegele, D.Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 132.
- [30] A. Buchtemann, W. Stark, W. Kunstler, *Vib. Spectrosc.* 4 (1993) 231.
- [31] N. M. Reynolds, K.J. Kim, C. Chang, S. L. Hsu, *Macromolecules* 22 (1989) 1092.
- [32] H. Isoda, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 78 (2015) 12.
- [33] H. Yu, L.J. Fina, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 781.
- [34] H. Isoda, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 14309.

第2章 赤外吸収スペクトルにおける電場効果の理論

本章では、有機誘電体の赤外吸収スペクトルにおける外部電場効果について理論を述べる。電場印加による物性パラメーターの変化と、それらの振動シュタルク効果と配向分極信号としての赤外吸収スペクトル変化への影響を理論式により示す。そして、後章にて振動シュタルク効果に関する物性パラメーター算出のための解析法として用いる。

振動シュタルク効果は、外部電場の印加により、電気双極子および分極率による振動エネルギー準位の変化、そして振動遷移モーメントの変化が起こり、赤外吸収スペクトル変化の誘起される現象である。

2.1 赤外吸収スペクトルで観測される振動シュタルク効果

ここでは無配向試料、更に電場印加により分子配向の変化しない系を用いる。外部電場 F 印加による振動エネルギー準位の変化を考える。基底・第一励起状態のエネルギー準位はそれぞれ変化し、これらの準位間のエネルギー差である遷移エネルギーも変化する。遷移エネルギーの変化に伴う波数シフト $\Delta\tilde{\nu}$ は、基底・励起状態間の電気双極子モーメントの差 $\Delta\mu$ および分極率の差 $\Delta\alpha$ を用いて、式(2.1)のように表される[1]。

$$hc\Delta\tilde{\nu} = \mu \cdot fF - \frac{1}{2} fF \cdot \Delta\alpha \cdot fF \quad (2.1)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光の速度である。 f は局所電場補正項であり、

外部からの印加電場と、実際に分子に作用する電場の差を補正する項である。 $\Delta\mu$ は遷移に伴う電荷移動の大きさ、 $\Delta\alpha$ は空間電荷分布の変化の大きさを示すもので、分子周辺の化学的状態を鋭敏に反映する。

続いて、電場印加による振動遷移モーメントの変化は、以下のように表される。

$$\mathbf{M}(\mathbf{F}) = \mathbf{M} + \mathbf{A} \cdot f\mathbf{F} + f\mathbf{F} \cdot \mathbf{B} \cdot f\mathbf{F} + \dots \quad (2.2)$$

\mathbf{M} は電場無印加時の振動遷移モーメントであり、 \mathbf{A} と \mathbf{B} はそれぞれ遷移分極率および遷移超分極率である。

電場無印加時の吸収バンドの形状を記述する関数 $s(\tilde{\nu})$ は、

$$s(\tilde{\nu}) = \frac{3\varepsilon(\tilde{\nu})}{K\tilde{\nu}|\mathbf{M}|^2} \quad (2.3)$$

である[2]。ここで、 K は定数である。電場印加時のバンド形状をあらわす関数 $s^F(\tilde{\nu})$ は、式(2.1)の波数シフトのみを考慮して与えられる、すなわち振動遷移モーメントの電場による変化が微小で、バンド形状に影響しないと仮定する。すなわち、

$$s^F(\tilde{\nu}) = s(\tilde{\nu} - \Delta\tilde{\nu}) \quad (2.4)$$

電場 F 印加時の波数 $\tilde{\nu}$ での吸光係数は

$$\varepsilon(F, \tilde{\nu}) = K \tilde{\nu} \langle \{ \mathbf{e} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{F}) \}^2 s^F(\tilde{\nu}) \rangle \quad (2.5)$$

となる．ここで $\langle \rangle$ は，空間平均を表す．式(2.4)を展開し2次の項まで残して表したのち，式(2.1)～(2.3)を用いて式(2.5)を計算することにより，以下のように求められる[2-4]．電場差スペクトルは元の赤外吸収スペクトルの0次，1次，2次微分スペクトルの線形結合で表される．

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = \frac{1}{15hc} \left(\frac{B}{d\tilde{\nu}} + \frac{A}{\tilde{\nu}^2} + \frac{A^2}{\tilde{\nu}^3} + \frac{A^3}{\tilde{\nu}^4} + \frac{A^4}{\tilde{\nu}^5} + \frac{A^5}{\tilde{\nu}^6} + \frac{A^6}{\tilde{\nu}^7} + \frac{A^7}{\tilde{\nu}^8} + \frac{A^8}{\tilde{\nu}^9} + \frac{A^9}{\tilde{\nu}^{10}} + \frac{A^{10}}{\tilde{\nu}^{11}} + \frac{A^{11}}{\tilde{\nu}^{12}} + \frac{A^{12}}{\tilde{\nu}^{13}} + \frac{A^{13}}{\tilde{\nu}^{14}} + \frac{A^{14}}{\tilde{\nu}^{15}} + \frac{A^{15}}{\tilde{\nu}^{16}} + \frac{A^{16}}{\tilde{\nu}^{17}} + \frac{A^{17}}{\tilde{\nu}^{18}} + \frac{A^{18}}{\tilde{\nu}^{19}} + \frac{A^{19}}{\tilde{\nu}^{20}} + \frac{A^{20}}{\tilde{\nu}^{21}} + \frac{A^{21}}{\tilde{\nu}^{22}} + \frac{A^{22}}{\tilde{\nu}^{23}} + \frac{A^{23}}{\tilde{\nu}^{24}} + \frac{A^{24}}{\tilde{\nu}^{25}} + \frac{A^{25}}{\tilde{\nu}^{26}} + \frac{A^{26}}{\tilde{\nu}^{27}} + \frac{A^{27}}{\tilde{\nu}^{28}} + \frac{A^{28}}{\tilde{\nu}^{29}} + \frac{A^{29}}{\tilde{\nu}^{30}} + \frac{A^{30}}{\tilde{\nu}^{31}} + \frac{A^{31}}{\tilde{\nu}^{32}} + \frac{A^{32}}{\tilde{\nu}^{33}} + \frac{A^{33}}{\tilde{\nu}^{34}} + \frac{A^{34}}{\tilde{\nu}^{35}} + \frac{A^{35}}{\tilde{\nu}^{36}} + \frac{A^{36}}{\tilde{\nu}^{37}} + \frac{A^{37}}{\tilde{\nu}^{38}} + \frac{A^{38}}{\tilde{\nu}^{39}} + \frac{A^{39}}{\tilde{\nu}^{40}} + \frac{A^{40}}{\tilde{\nu}^{41}} + \frac{A^{41}}{\tilde{\nu}^{42}} + \frac{A^{42}}{\tilde{\nu}^{43}} + \frac{A^{43}}{\tilde{\nu}^{44}} + \frac{A^{44}}{\tilde{\nu}^{45}} + \frac{A^{45}}{\tilde{\nu}^{46}} + \frac{A^{46}}{\tilde{\nu}^{47}} + \frac{A^{47}}{\tilde{\nu}^{48}} + \frac{A^{48}}{\tilde{\nu}^{49}} + \frac{A^{49}}{\tilde{\nu}^{50}} + \frac{A^{50}}{\tilde{\nu}^{51}} + \frac{A^{51}}{\tilde{\nu}^{52}} + \frac{A^{52}}{\tilde{\nu}^{53}} + \frac{A^{53}}{\tilde{\nu}^{54}} + \frac{A^{54}}{\tilde{\nu}^{55}} + \frac{A^{55}}{\tilde{\nu}^{56}} + \frac{A^{56}}{\tilde{\nu}^{57}} + \frac{A^{57}}{\tilde{\nu}^{58}} + \frac{A^{58}}{\tilde{\nu}^{59}} + \frac{A^{59}}{\tilde{\nu}^{60}} + \frac{A^{60}}{\tilde{\nu}^{61}} + \frac{A^{61}}{\tilde{\nu}^{62}} + \frac{A^{62}}{\tilde{\nu}^{63}} + \frac{A^{63}}{\tilde{\nu}^{64}} + \frac{A^{64}}{\tilde{\nu}^{65}} + \frac{A^{65}}{\tilde{\nu}^{66}} + \frac{A^{66}}{\tilde{\nu}^{67}} + \frac{A^{67}}{\tilde{\nu}^{68}} + \frac{A^{68}}{\tilde{\nu}^{69}} + \frac{A^{69}}{\tilde{\nu}^{70}} + \frac{A^{70}}{\tilde{\nu}^{71}} + \frac{A^{71}}{\tilde{\nu}^{72}} + \frac{A^{72}}{\tilde{\nu}^{73}} + \frac{A^{73}}{\tilde{\nu}^{74}} + \frac{A^{74}}{\tilde{\nu}^{75}} + \frac{A^{75}}{\tilde{\nu}^{76}} + \frac{A^{76}}{\tilde{\nu}^{77}} + \frac{A^{77}}{\tilde{\nu}^{78}} + \frac{A^{78}}{\tilde{\nu}^{79}} + \frac{A^{79}}{\tilde{\nu}^{80}} + \frac{A^{80}}{\tilde{\nu}^{81}} + \frac{A^{81}}{\tilde{\nu}^{82}} + \frac{A^{82}}{\tilde{\nu}^{83}} + \frac{A^{83}}{\tilde{\nu}^{84}} + \frac{A^{84}}{\tilde{\nu}^{85}} + \frac{A^{85}}{\tilde{\nu}^{86}} + \frac{A^{86}}{\tilde{\nu}^{87}} + \frac{A^{87}}{\tilde{\nu}^{88}} + \frac{A^{88}}{\tilde{\nu}^{89}} + \frac{A^{89}}{\tilde{\nu}^{90}} + \frac{A^{90}}{\tilde{\nu}^{91}} + \frac{A^{91}}{\tilde{\nu}^{92}} + \frac{A^{92}}{\tilde{\nu}^{93}} + \frac{A^{93}}{\tilde{\nu}^{94}} + \frac{A^{94}}{\tilde{\nu}^{95}} + \frac{A^{95}}{\tilde{\nu}^{96}} + \frac{A^{96}}{\tilde{\nu}^{97}} + \frac{A^{97}}{\tilde{\nu}^{98}} + \frac{A^{98}}{\tilde{\nu}^{99}} + \frac{A^{99}}{\tilde{\nu}^{100}} \right) \quad (2.6)$$

ここで，

$$A_\chi = \frac{1}{3|\mathbf{M}|^2} \text{Tr}(\mathbf{A}^\top \mathbf{A}) + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{10|\mathbf{M}|^2} \left\{ (\text{Tr} \mathbf{A})^2 + \text{Tr}(\mathbf{A}^2) - \frac{2}{3} \text{Tr}(\mathbf{A}^\top \mathbf{A}) \right\} + \frac{2}{3|\mathbf{M}|^2} \sum_{i,j} M_i B_{ij} + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{5|\mathbf{M}|^2} \sum_{i,j} \left(M_i B_{jj} + M_i B_{jji} - \frac{2}{3} M_i B_{ijj} \right) \quad (2.7)$$

$$B_\chi = \frac{10}{|\mathbf{M}|^2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu} + \frac{3(3\cos^2 \chi - 1)}{|\mathbf{M}|^2} \left(\Delta \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{M} + (\mathbf{M} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu}) \text{Tr} \mathbf{A} - \frac{2}{3} \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu} \right) + \frac{5}{2} \text{Tr}(\Delta \boldsymbol{\alpha}) + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{|\mathbf{M}|^2} \left(\frac{3}{2} \mathbf{M} \cdot \Delta \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{M} - \frac{1}{2} |\mathbf{M}|^2 \text{Tr}(\Delta \boldsymbol{\alpha}) \right) \quad (2.8)$$

$$C_\chi = |\Delta\boldsymbol{\mu}|^2 \left[5 + (3\cos^2\chi - 1)(3\cos^2\zeta - 1) \right] \quad (2.9)$$

ここでの i, j はベクトルおよびテンソルの成分の添字で、分子内直交座標系での x, y, z のいずれかである。 χ は \mathbf{F} と赤外光の電場ベクトルとのなす角度、 ζ は \mathbf{M} と $\Delta\boldsymbol{\mu}$ のなす角度である。

本研究で作製した測定セルでは、いずれも入射させた赤外光の電場ベクトルと印加電場の関係は垂直であり、 χ は 90° となる。

本研究では、振動シュタルク効果について、C=O 伸縮振動と C≡N 伸縮振動の定量的な解析を行う。ここで、C=O 伸縮振動や C≡N 伸縮振動を 1 次元の 2 原子分子振動であると仮定する[5]。z 軸を結合と平行な方向に設定し、振動遷移モーメントも z 軸に平行とした。 $\Delta\alpha_{zz}$ と A_{zz} は平行な成分として、 $\Delta\alpha_{//}$ と $A_{//}$ として表記する。一方、 $\Delta\alpha_{xx}$, $\Delta\alpha_{yy}$, A_{xx} と A_{yy} は垂直成分であり、非対角成分は零となる。これらの仮定は C≡N 伸縮振動における解析で行われている[5]。また、式(2.7)において、遷移超分極率 \mathbf{B} に関する項は、非常に小さく無視できる[6]。したがって、式(2.7)-(2.9) における A_χ , B_χ と C_χ について、以下のように書き換えられる。

$$A_\chi = \frac{A_{//}^2}{5|\mathbf{M}|^2} \quad (2.10)$$

$$B_\chi = \frac{6}{|\mathbf{M}|} A_{//} |\Delta\boldsymbol{\mu}| + \frac{3}{2} \Delta\alpha_{//} \quad (2.11)$$

$$C_\chi = 3|\Delta\boldsymbol{\mu}|^2 \quad (2.12)$$

式(2.10)と(2.11)における遷移モーメントの絶対値 $|\mathbf{M}|$ は、下記の関係式から得られる。

$$|\mathbf{M}| = \sqrt{\frac{3(\ln 10)\varepsilon_0 hc}{2\pi^2 N_A \tilde{\nu}}} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.13)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 ε_0 は真空中での誘電率、 c_0 は真空中での光速、 $\varepsilon(\tilde{\nu})$ はモル吸光係数である。

以上のように、振動シュタルク効果の現われた赤外吸収スペクトルの解析により、 $|\Delta\mu|$ 、 A_{\parallel} 、 $\Delta\alpha_{\parallel}$ の値が得られる。なお、本研究において、電気双極子モーメントと分極率の単位は、cgs 単位系である D と \AA^3 で示す。式(2.11)と(2.12)のように、 $|\Delta\mu|$ と $\Delta\alpha_{\parallel}$ は、 C_{χ} と B_{χ} からそれぞれ算出される。 C_{χ} と B_{χ} は、SI 単位系で $(\text{JmV}^{-1})^2$ と Jm^2V^{-2} で表されるため、D と \AA^3 との関係を以下に示す。

$$1 \text{ D} \cong 3.3564 \cdot 10^{-30} \text{ JmV}^{-1}$$

$$1 \text{ \AA}^3 \cong 1.11265 \cdot 10^{-40} \text{ Jm}^2\text{V}^{-2}$$

2.2 配向分極信号を考慮した赤外吸収スペクトルにおける外部電場効果

電場印加による赤外吸収スペクトルの配向分極信号は、分子の電気双極子と外部印加電場との静電気作用による、分子配向の変化に起因する。分子（官能基）が自由に回転運動できる系においても、電場印加時のスペクトル変化の理

論式は、式(2.6)のように、0次、1次、2次微分スペクトルの線形結合で表される [2,7,8]. 微分成分のうち、 A_χ と B_χ に温度の項が加わり、以下のように表される.

$$\begin{aligned}
A_\chi &= \frac{1}{3|\mathbf{M}|^2} \text{Tr}(\mathbf{A}^\top \mathbf{A}) + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{10|\mathbf{M}|^2} \left\{ (\text{Tr} \mathbf{A})^2 + \text{Tr}(\mathbf{A}^2) - \frac{2}{3} \text{Tr}(\mathbf{A}^\top \mathbf{A}) \right\} \\
&+ \frac{2}{3|\mathbf{M}|^2} \sum_{i,j} M_i B_{ij} + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{5|\mathbf{M}|^2} \sum_{i,j} \left(M_i B_{jij} + M_i B_{jji} - \frac{2}{3} M_i B_{ijj} \right) \\
&+ \frac{1}{15|\mathbf{M}|^2 kT} \sum_{i,j} \left[10M_i A_{ij} \mu_{pj} + (3M_i A_{ji} \mu_{pi} + 3M_i A_{jj} \mu_{pj} - 2M_i A_{ij} \mu_{pj}) (3\cos^2 \chi - 1) \right] \\
&+ \frac{1}{10kT} \left(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\alpha}_p \cdot \mathbf{M} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\Delta \boldsymbol{\alpha}) \right) (3\cos^2 \chi - 1) \\
&+ \frac{1}{30k^2 T^2} |\Delta \boldsymbol{\mu}_p|^2 (3\cos^2 \eta - 1) (3\cos^2 \chi - 1) \tag{2.14}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_\chi &= \frac{10}{|\mathbf{M}|^2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu} + \frac{3(3\cos^2 \chi - 1)}{|\mathbf{M}|^2} \left(\Delta \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{M} + (\mathbf{M} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu}) \text{Tr} \mathbf{A} - \frac{2}{3} \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu} \right) \\
&+ \frac{5}{2} \text{Tr}(\Delta \boldsymbol{\alpha}) + \frac{3\cos^2 \chi - 1}{|\mathbf{M}|^2} \left(\frac{3}{2} \mathbf{M} \cdot \Delta \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{M} - \frac{1}{2} |\mathbf{M}|^2 \text{Tr}(\Delta \boldsymbol{\alpha}) \right) \\
&+ \frac{1}{kT} \left[5(\boldsymbol{\mu}_p \cdot \Delta \boldsymbol{\mu}) + \left\{ 3(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\mu}_p)(\mathbf{M} \cdot \Delta \boldsymbol{\mu}) - (\boldsymbol{\mu}_p \cdot \Delta \boldsymbol{\mu}) \right\} (3\cos^2 \chi - 1) \right] \tag{2.15}
\end{aligned}$$

k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また、 $\boldsymbol{\mu}_p$ と $\boldsymbol{\alpha}_p$ はそれぞれ分子の双極

子モーメントおよび分極率であり， η は \mathbf{M} と $\boldsymbol{\mu}_p$ とのなす角を示す．一方， C_χ は，振動シュタルク効果のみの場合と同じで温度の項が加わらず，配向分極信号が現れない．

引用文献

- [1] C.A.G.O. Varma, L.J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* 8 (1971) 1.
- [2] W. Liptay, in: E.C. Lim (Ed.), *Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, pp. 129.
- [3] G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 213.
- [4] H. Hiramatsu, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 355.
- [5] S.S. Andrews, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11853.
- [6] J.R. Reimers, J. Zeng, N.S. Hush, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 1498.
- [7] S.A. Locknar, L. A. Peteanu, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4240.
- [8] M. Ponder, R. Mathies, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5090.

第3章 スピコート法により作製した PMMA 薄膜の振動シュタルク効果の研究

3.1 序

本章では、PMMA (図 3.1) 薄膜における振動シュタルク効果測定について述べる。外部電場によって誘起される赤外吸収スペクトルの変化は、主に振動シュタルク効果と分子の配向変化 (配向分極信号) に因る[1]。このため、振動シュタルク効果の選択的な測定には、分子の配向変化を抑制することが必要である。Boxer らのグループ[1-10]は、2-MeTHF などの溶媒中に測定対象分子を溶解させて、77 K のガラス状態とした上で振動シュタルク効果を測定している。2-MeTHF の融点は、137 K であるため、77 K で固体状態であり、溶媒分子の配向変化を抑制している。一方で、分散させた測定対象分子と溶媒分子の配向変化について温度依存性の測定が望まれるが、溶媒分子の融点が 77 K に近く、固体で測定できる温度領域は限られている。

中林ら[11]と鈴木ら[12]は、室温でも固体である PBLG の薄膜における電場効果測定を行なっている。ただし、いずれも低温を含め温度依存性については測定していない。

非晶性の熱可塑性樹脂、PMMA は、透明性や耐久性などの特性を持つ汎用プラスチックとして知られる。特に、絶縁性から、電界効果トランジスターの誘電体層[13-15]など、近年注目されている有機電子デバイスに広く利用されている。PMMA のガラス転移温度は、380 K [16]と熱可塑性樹脂では比較的高い。このため、低温から室温の温度領域での分子運動性の低下が期待され、振動シ

シュタルク効果を選択的に測定可能だと考えられる。また、PMMA はスピコート法により平滑性の良好な薄膜作製が可能である。測定領域で電場を均一に印可した精度の高い測定が期待できる。更に、既報[5-7,11,12]では、低分子の C=O 伸縮振動について大きな振動シュタルク効果を観測し、定量的な解析を行っている。よって、PMMA 分子内の C=O 伸縮振動について、同様の解析が期待される。

本研究では、PMMA のスピコート薄膜と赤外光透過の Al 電極による測定セルを用いて、簡便で、精度の高い電場効果測定を行なった。PMMA 薄膜について、77 から 297 K の間で電場印可時の赤外吸収スペクトルを測定した。温度依存性をもとに、電場印加による振動シュタルク効果と配向変化について述べる。更に 77 K で得られたスペクトルから、振動モードごとの振動シュタルク効果について考察した上、C=O 伸縮振動に関する $|\Delta\mu|, A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$ を算出した。

3.2 実験

3.2.1 測定セルの作製

PMMA (M_w ; 996,000) をシグマアルドリッチより購入した。クロロホルムに溶解させ 5 wt% 溶液を調製した。BaF₂ 基板 (ピュアオプティクス製) 上に、下電極として Al を真空蒸着した。水晶振動子で測定した厚みは 4 nm であり、赤外光を透過した。前述の PMMA のクロロホルム溶液を用いて、スピコートを行い (3000 rpm, 30 秒)、BaF₂ 基板上に PMMA 薄膜を作製した。触針式膜厚計 (KLA-Tencor Alpha-Step 500) による厚み測定では、500 nm であった。更に赤外

光透過の上電極として Al を 4 nm 真空蒸着して測定セルとした (図 3.2). 電場を印加して測定可能な範囲は 5 mm × 5 mm であった. この測定セルをクライオスタット (Oxford Instruments 製, DN1754) に取り付け, 1.0×10^{-2} Pa まで真空引きした後, 液体窒素により 77 K まで冷却した.

3.2.2 電場差スペクトル測定

赤外スペクトル測定は, 液体窒素で冷却する MCT 検知器を備えた FT-IR 分光器, Varian 製 FTS-7000e を用いた. 測定は, 分解能 4 cm^{-1} で実施し, データ補間により, 得られたスペクトルのデータ点間隔は波数で 0.24 cm^{-1} であった. 印加する外部電場と透過させる赤外光は, セルに対し図 3.2 で示す方向であった.

薄膜の赤外吸収スペクトルを積算回数256回の測定により得た. 続いて, 電場を印加した時と無印加時の差スペクトルである電場差スペクトルを測定した. 電場印可時と無印可時の強度スペクトルから, 参照スペクトルを介さずに直接差スペクトルを算出する, FT-IR 差スペクトル法を用いた. 電場 F と 0 MV/cm の差スペクトルは下記式より算出した.

$$\log \frac{B(0)}{B(F)} = \log \frac{B_R}{B(F)} \frac{B(0)}{B_R} = \log \frac{B_R}{B(F)} - \log \frac{B_R}{B(0)} = A(F) - A(0) = \Delta A \quad (3.1)$$

ここで, $A(F)$ と $A(0)$ はそれぞれ電場 F と 0 MV/cm における吸光度スペクトルである. また, $B(F)$ と $B(0)$ は, 電場 F と 0 MV/cm における強度スペクトルである. この方法では, 電場差スペクトルの算出に参照スペクトルである B_R は用いない. 電圧の印加には電源装置 ADVANTEST 製 R6161 を用いた. この電源装置と分光

器および制御PCを接続し，電場切り替えと信号積算を連動させた．電圧の印加時と無印加時における薄膜の強度スペクトルをそれぞれ100回ずつ積算した．そして，この操作を20回繰り返した．つまり，それぞれ2000回ずつ積算して $B(F)$ と $B(0)$ を得た上で，電場差スペクトル ΔA を得た．77 Kにて，電場差スペクトルは，電圧値，0, 100, 120, そして140 Vにおいて測定した．これは膜厚を考慮した電場値で，0.0, 2.0, 2.4, そして2.8 MV/cmに相当する．

77 Kでの測定後，温度依存性を観測するため，100, 150, 200, 250, と297 Kにおいて，薄膜の赤外吸収スペクトル，および電場2.8 MV/cmでの電場差スペクトルを同様に測定した．

3.3 結果と考察

3.3.1 電場差スペクトルの温度依存性

77 Kで得られた測定セルの赤外吸収スペクトルを図3.3(a)に示す．1732 cm^{-1} 付近に見られる最も強いバンドは，PMMAのC=O伸縮振動モードである．図3.3(b)に77 Kにおいて，電場2.8 MV/cm印加により得た電場差スペクトルを示す．1732 cm^{-1} 付近のPMMAのC=O伸縮振動モードは，元のバンド形状の波数に関する二次微分形に近い形状を示した．77 Kから297 Kにおける，測定セルの赤外吸収バンド，電場差スペクトルの温度依存性を図3.4(a)および(b)にそれぞれ示す．電場を印加していない測定セルの赤外吸収スペクトルで，1680–1780 cm^{-1} の領域では，大きな変化は見られない．図に示していないが，1100–4000 cm^{-1} も同様である．電場差スペクトルにおいては，77–150 Kの温度領域で変化が見

られない。一方で、150 K より高い温度では、変化が見られる。このことは、150 K 以下で得られるスペクトルの変化が、振動シュタルク効果に由来すると示している。150 K より高い温度でのスペクトル変化は、振動シュタルク効果に加え、電場による分子配向、または分子・結晶構造の変化が見られていると考えられる。150 K より高い温度で、電場無印加時の測定セルのスペクトルに変化が見られないことは、分子構造や結晶構造の変化がないことを示している。PMMA は非晶性樹脂であり、150–297 K では相転移を起こさない。よって、150 K より上の温度での電場差スペクトルの変化は分子配向の変化、つまり配向分極信号によるものだと推測される。

3.3.2 振動シュタルク効果の解析

PMMA 薄膜の赤外吸収スペクトルのバンド帰属[16,17]を表 3.1 に示した。表 3.1 と図 3.3(b)より、振動シュタルク効果の発現が、振動モードによって異なり、C=O 伸縮振動において最も大きいことがわかる。2849 cm^{-1} に観測される CH_2 対称伸縮、1487 cm^{-1} の CH_2 はさみ、1450 cm^{-1} の CH_3 ひねり、1386 cm^{-1} の CH_3 縦ゆれの赤外バンドでは、振動シュタルク効果によるスペクトル変化が観測されない。一方で、2997, 2952 と 2919 cm^{-1} の CH_3 逆対称伸縮、 CH_3 対称伸縮と CH_2 逆対称伸縮、1275 と 1245 cm^{-1} の C–O 伸縮、そして 1194 と 1151 cm^{-1} の C–C 伸縮の各振動バンドは、電場差スペクトルにおける信号が小さい。これらの結果より、変角振動では、振動シュタルク効果の発現が小さいと考えられる。

77 K における C=O 伸縮振動バンドの 0.0, 2.0, 2.4, および 2.8 MV/cm 印加下の電場差スペクトルを図 3.5(a)に示した。得られた電場差スペクトルにおいて、極大値は 1717 cm^{-1} 、極小値は 1730 cm^{-1} にて観測されたが、極大値から極小値

までの強度差 ΔA を F^2 対してプロットしたものを図 3.5(b)に示した. ΔA は外部 F^2 に比例しており, 式(2.6)における振動シュタルク効果の理論式に従っている.

測定セルの PMMA 薄膜における C=O 伸縮振動バンドのスペクトル ($1680\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$) を図 3.6(a)に示す. 得られた伸縮振動バンド形状は, 非対称であった. そのため, 2本のバンドの集合であるとしてフォークト関数を用いてバンド分割を行なった. 2つのバンドの波数位置は下記に示す試行錯誤法により決定した. まず, 波数位置2点を仮定し, ピーク強度と半値幅は可変とする最小2乗法より, 2つのバンドを算出した. その後, 各バンドについて, 波数に対する0次, 1次, 2次微分スペクトルを計算した. 式(2.6)に基づいて, 測定で得られた電場差スペクトルに対し, 0次, 1次, 2次スペクトルにより最小2乗法による分割を行なった. 実測の電場差スペクトルと分割した微分スペクトルの和により算出された電場差スペクトルにおける誤差の2乗和を計算した. その2乗和が最小となった 1741 および 1731 cm^{-1} にバンド位置を決定した.

2つのバンドは, 図 3.6(a)に明らかなように, 1731 cm^{-1} のバンドのほうが, 1741 cm^{-1} のバンドよりも非常に大きな吸光度となった. このため, 1731 cm^{-1} のバンドが C=O 伸縮振動に帰属され[16,17], 一方で, 1741 cm^{-1} のバンドは, PMMA の凝集体の C=O 伸縮振動バンド[18]や, 結合音および倍音によるものだと考えられる. 77 K , 2.8 MV/cm における実測および分割により算出された電場差スペクトルをそれぞれ図 3.6(b)の赤実線と黒点線に示す. また, 分割で得られた0次, 1次, 2次微分スペクトルを図 3.6(c)に示す. 算出された電場差スペクトルはこれら0次, 1次, 2次微分スペクトルの和である. 得られた0次, 1次, 2次微分スペクトルの係数について, F^2 に対し, プロットしたものをそれぞれ図 3.7(a)-(c)に示した. それぞれの微分スペクトルの係数は, 式(2.6)に従って,

F^2 とほぼ比例の関係を示した。式(2.6)の A_χ, B_χ , および C_χ の値は、図 3.7 のプロットの最小 2 乗法で得た傾きから算出し、それぞれ表 3.2 に示した。この最小 2 乗法による計算で同時に得られた標準誤差を、 A_χ, B_χ , および C_χ に伝播させた値を誤差値として算出し、表 3.2 に合わせて示した。

バンド分割で、1741 および 1731 cm^{-1} をバンド位置としてガウス関数を用いた場合、 C_χ の値は、 $(1.92 \pm 0.03), (1.53 \pm 0.02) \times 10^{-61} \text{ J}^2\text{m}^2/\text{V}^2\text{f}^2$ であった。ガウス関数を用いた場合と、フォークト関数を用いた場合の誤差の大きさは同程度であった。この後の解析は、フォークト関数を用いて得られた A_χ, B_χ , および C_χ により行う。

一方、図 3.6(a)における 1732 cm^{-1} のバンドを C=O 伸縮振動バンドのみで構成される単一のバンドであると仮定して、同様にフォークト関数で 1 本のバンドに近似して解析を行なった。得られたバンドを図 3.8(a)に、その波数に対する 0 次、1 次、2 次微分スペクトルで分割を行い、その和から算出された電場差スペクトルを図 3.8(b)に示した。実測の電場差スペクトルと、分割により算出した電場差スペクトルの誤差が大きく、特に実測における 1740 cm^{-1} 近傍のスペクトル形状を再現できなかった。よって、単一のバンドであるとする仮定は、適切でない。

1731 cm^{-1} の C=O 伸縮振動バンドについて得られた A_χ, B_χ と C_χ の値より $|\Delta\mu|$, $A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$ の値を算出した。1741 cm^{-1} バンドの振動に関するパラメーターは、信頼性ある帰属が行えなかったため、算出しなかった。振動シュタルク効果に関するパラメーターを得るにあたり、C=O 伸縮振動は 1 次元の直線振動であると仮定し、式(2.11)-(2.13)を基に解析を行なった。式(2.14)において、C=O 結合のモル濃度は、PMMA の密度 1.2 g/cm^3 [19] と、繰り返し単位あたりの分子量 100 g/mol

から 12 mol/L と算出して用いた。1731 cm^{-1} の C=O 伸縮振動における $\epsilon(\tilde{\nu})$ の値は、C=O 結合のモル濃度と、薄膜の厚み 500 nm およびランバート・ベールの法則から、算出した。算出された $|M|$ の値は 0.18 D であった。PMMA 薄膜は、透明であり、散乱する赤外光はわずかであると考えられるため、算出された $|M|$ の信頼性は高い。 $A_{//}$ の値は、 A_{χ} と $|M|$ より算出した。また $|\Delta\mu|$ は C_{χ} , そして $\Delta\alpha_{//}$ は、 $B_{\chi}, A_{//}, |\Delta\mu|$ と $|M|$ より得た。得られた $|\Delta\mu|, A_{//}$, および $\Delta\alpha_{//}$ は表 3.3 に示した。 A_{χ}, B_{χ} と C_{χ} を得る際の最小 2 乗法に伴う誤差 (標準誤差) を伝播させ、 $|\Delta\mu| = 0.0633 \pm 0.0001 \text{ D/f}$, $A_{//} = 2.0 \pm 0.1 \text{ \AA}^3/\text{f}^2$, そして $\Delta\alpha_{//} = -3.3 \pm 0.2 \text{ \AA}^3/\text{f}^2$ と算出された。 A_{χ} の寄与が小さいとして、 $A_{\chi}=0$ と仮定すると $|\Delta\mu| = 0.0617 \pm 0.0002 \text{ D/f}$, $\Delta\alpha_{//} = -0.26 \pm 0.01 \text{ \AA}^3/\text{f}^2$ と得られた。 $|\Delta\mu|$ は、 $A_{\chi} \neq 0$ として得られた値とほぼ同じである。一方で、 $\Delta\alpha_{//}$ は、 $A_{\chi} \neq 0$ とした場合では異なった値であった。一般的に、 $A_{//}$ の値は、セルや分子の置かれた環境に敏感であり、 $\Delta\alpha_{//}$ の誤差値は、 $A_{//}$ の影響を受けるため大きくなる。

中林と大田[11]は、PBLG のエステルの C=O 伸縮振動に関する $|\Delta\mu|$ を 0.06 D/f と算出しており、本研究における PMMA とほぼ同じ値となっている。また、Schneider と Boxer[20]は、複数の低分子化合物の C=O 伸縮振動の測定より 0.031 から 0.130 D/f と算出しており、PMMA の繰り返し単位と構造の近い酢酸メチルにおいて、エステル基上の C=O 伸縮振動が 0.063 D/f と同値になっている。Andrews と Boxer[4]は、様々な直鎖および環状のニトリルにおいて C≡N 伸縮振動の $|\Delta\mu|$ を算出して、0.04 から 0.10 D/f と得ている。PMMA の C=O 伸縮振動の $|\Delta\mu| = 0.0633 \text{ D/f}$ は、C≡N 伸縮振動での値よりも大きな値である。

3.4 結論

PMMA のスピコート薄膜と赤外光透過の Al 電極による, BaF₂/Al/PMMA (500 nm)/Al の多層構造の測定セルを用いて, 温度範囲 77 から 297 K の間で, PMMA 薄膜の電場差スペクトルを FT-IR 差スペクトル法により測定した.

得られた電場スペクトルでは, 77 から 150 K までは変化が見られなかったが, 150 K を上回る温度では, スペクトル形状が変化した. このことは, 電場差スペクトルにおいて, 150 K 以下では振動シュタルク効果に由来する信号が現われ, 一方で 150 K を上回る温度領域では, 振動シュタルク効果と電場による分子配向変化による信号が現われることを示している. 得られた振動シュタルク効果は, 振動モードにより異なった. 伸縮振動においては振動シュタルク効果が現われ, 変角振動では, 振動シュタルク効果が観測されなかった.

薄膜の赤外吸収スペクトルの 1732 cm⁻¹ 近傍に現われた僅かに非対称性を持つ振動バンドと, それに関する電場差スペクトルにおける信号より, 最小 2 乗法による電場差スペクトルへの振動バンドの 0 次, 1 次, 2 次微分スペクトルの分割により, 1741 と 1731 cm⁻¹ の 2 つのバンドを決定した. 1731 cm⁻¹ の振動バンドを C=O 伸縮振動として帰属し, 振動シュタルク効果の現われた電場差スペクトルについて, C=O 伸縮による 1 次元振動と仮定して解析した. $|\Delta\mu|$ と $\Delta\alpha_{//}$ が, それぞれ 0.0633 D/f と -3.3 Å³/f² と得られた.

本章で示したスピコート薄膜による赤外吸収スペクトルにおける電場効果の簡易測定手法は, 他の高分子化合物にも応用可能である. 今後, 高分子化合物の振動シュタルク効果について測定例が増加し, 現象の理解が進むと期待される.

引用文献

- [1] H. Hiramatsu, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 355.
- [2] G.U. Bublitz, S.G. Boxer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 213.
- [3] A. Chattopadhyay, S.G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 1449.
- [4] S.S. Andrews, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11853.
- [5] E.S. Park, S.S. Andrews, R.B. Hu, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9813.
- [6] E.S. Park, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5800.
- [7] I.T. Suydam, S.G. Boxer, *Biochemistry* 42 (2003) 12050.
- [8] L.N. Silverman, M.E. Pitzer, P.O. Ankomah, S.G. Boxer, E.E. Fenlon, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 11611.
- [9] L.J. Webb, S.G. Boxer, *Biochemistry* 47 (2008) 1588.
- [10] A.T. Fafarman, P.A. Sigala, D. Herschlag, S.G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12811.
- [11] T. Nakabayashi, N. Ohta, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1194.
- [12] K. Suzuki, K. Takashima, Y. Furukawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 456.
- [13] G. Horowitz, F. Deloffre, F. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, A. Yassar, *Synthetic Metals* 54 (1993) 435.
- [14] T.S. Huang, Y.K. Su, P.C. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 092116.
- [15] Y. Yun, C. Pearson, M.C. Pettya, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2009) 034508.
- [16] H. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 1697.
- [17] H.A. Willis, V.J.I. Zichy, P.J. Hendra, *Polymer* 10 (1969) 737.
- [18] J. Spěvák, B. Schneider, J. Baldrian, J. Dybal, J. Štokr, *Polym. Bull.* 9 (1983)

495.

[19] MSDS of PMMA (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182265>).

[20] S.H. Schneider, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 9672.

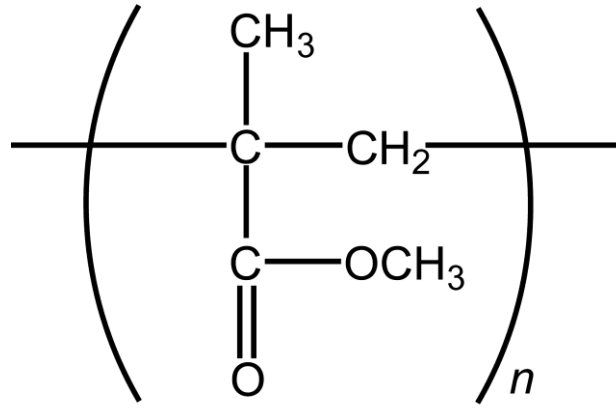


図 3.1 PMMA の分子構造

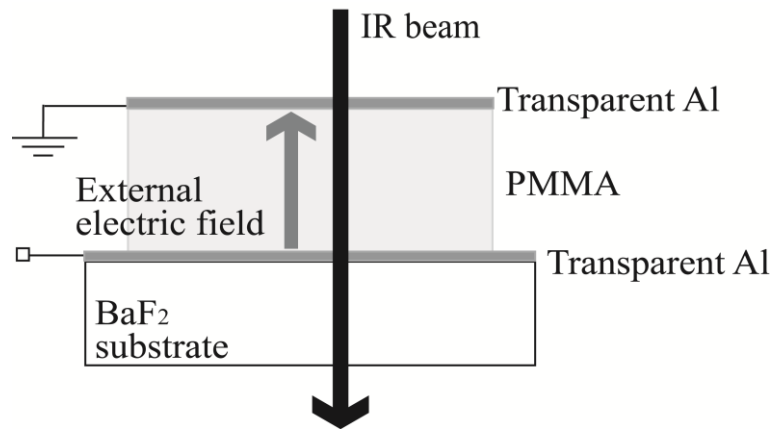


図 3.2 測定セルの概略図

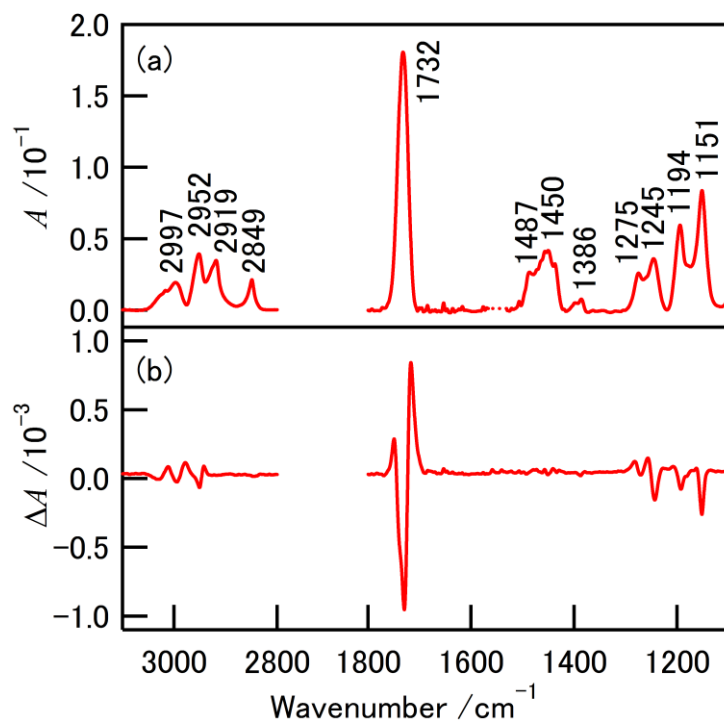


図 3.3 77 K における, (a)電場無印加時の測定セルの赤外吸収スペクトル, (b)電場 2.8 MV/cm での電場差スペクトル

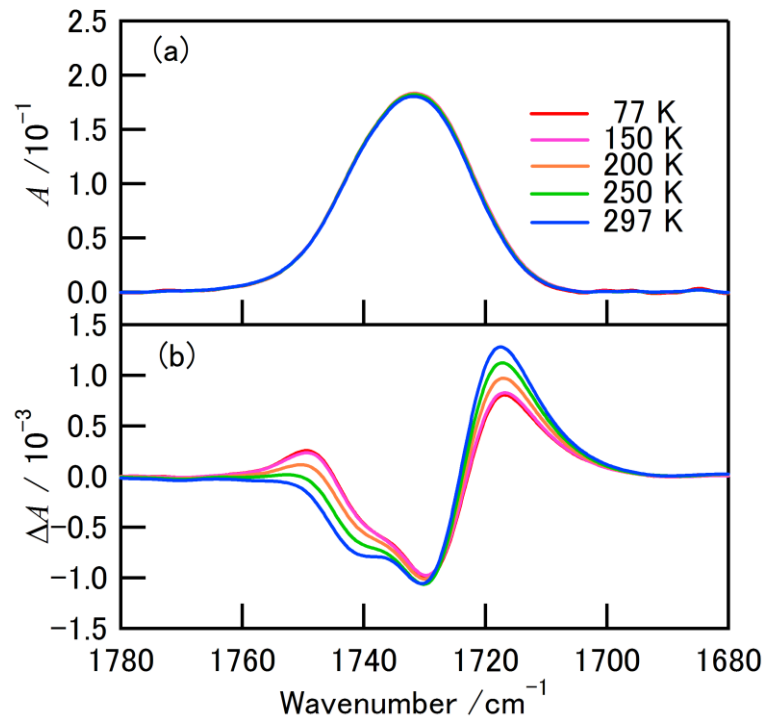


図 3.4 77 K (赤) , 150 K (桃) , 200 K (橙) , 250 K (緑) , 297 K (青) における, (a)測定セルの電場無印加時の赤外吸収スペクトル, (b) 電場 2.8 MV/cm での電場差スペクトル

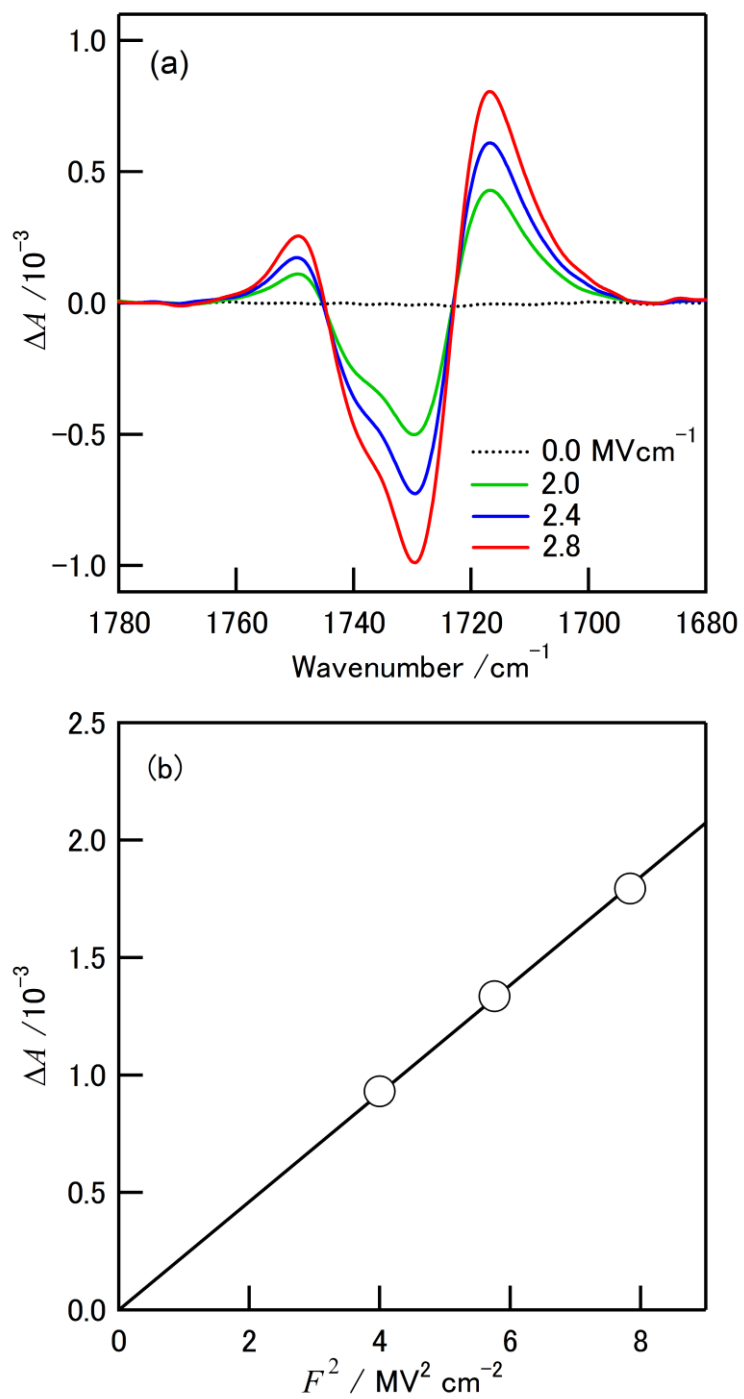


図 3.5 (a)77 K における印加電場ごとの電場差スペクトル, (b)電場値の 2 乗に対する電場差スペクトルの信号強度の関係

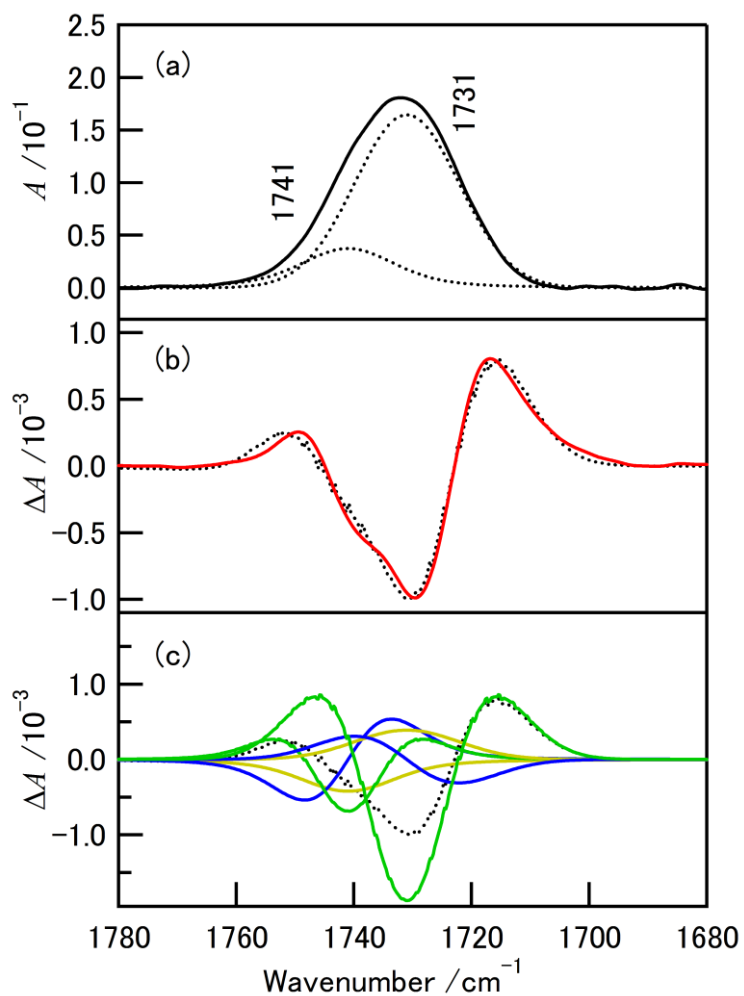


図 3.6 (a)測定セルの電場無印加時の赤外吸収スペクトル(77 K), (b) 77 K, 電場 2.8 MV/cm での電場差スペクトル (赤), (c)分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑), そしてそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として(b)にも表す.

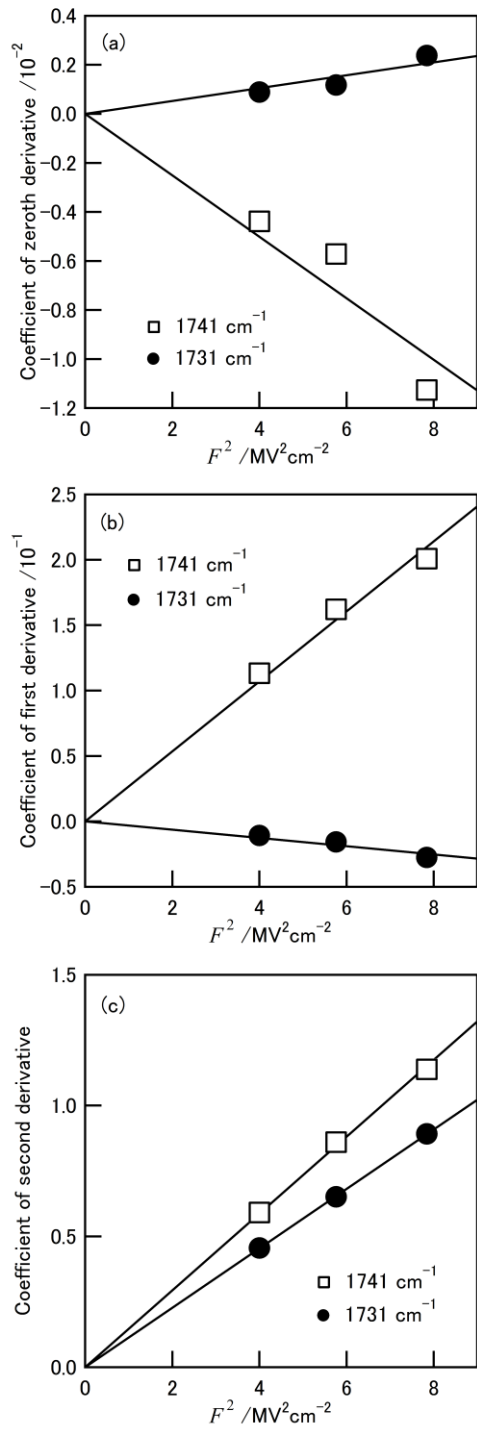


図 3.7 電場の二乗に対する(a) 0 次, (b) 1 次, (c) 2 次微分形成分の係数のプロット

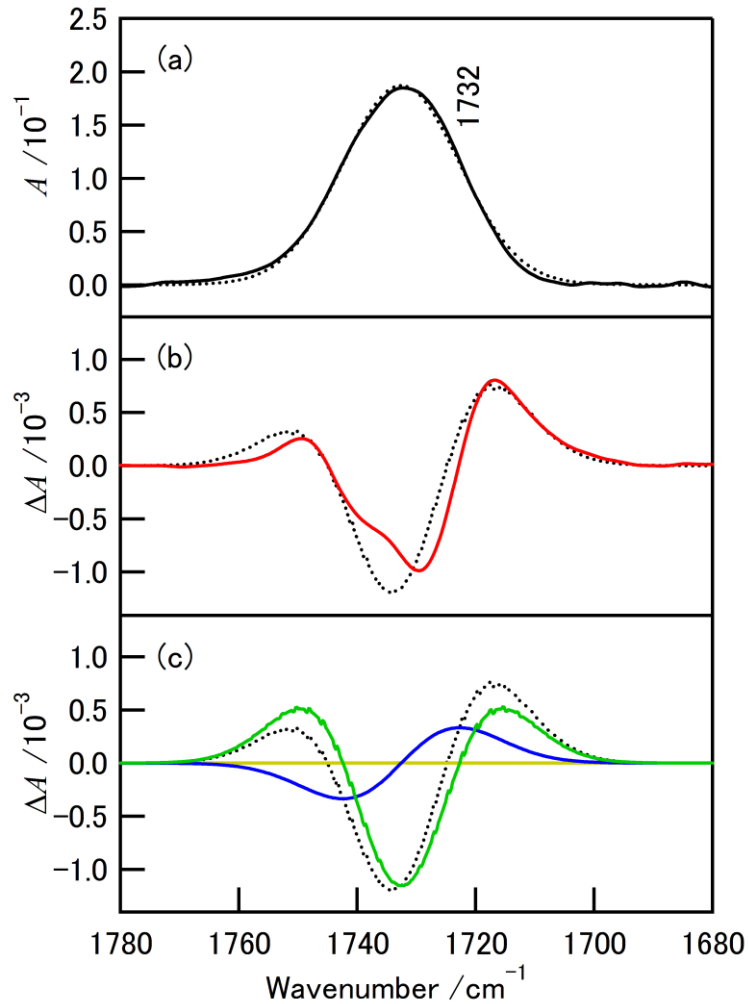


図 3.8 (a)PMMA の C=O 伸縮バンドの赤外吸収スペクトル (実線) と単一バンドとして近似したピーク (点線), (b) 77 K, 電場 2.8 MV/cm での電場差スペクトル (赤), (c)分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑), そしてそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として(b)にも表す.

表 3.1 観測された赤外バンドと帰属

波数 / cm^{-1}	バンド強度	帰属	振動シュタルク効果
2997	弱	CH ₃ 逆対称伸縮	小
2952	中	CH ₃ 対称伸縮	小
2919	中	CH ₂ 逆対称伸縮	小
2849	弱	CH ₂ 対称伸縮	—
1732	強	C=O 伸縮	大
1487	弱	CH ₂ はさみ	—
1450	中	CH ₃ ひねり	—
1386	弱	CH ₃ 縦ゆれ	—
1275	弱	C-O 伸縮	小
1245	中	C-O 伸縮	中
1194	中	C-C 伸縮	中
1151	強	C-C 伸縮	中

表 3.2 最小 2 乗法により得られた A_χ , B_χ と C_χ の値^a

波数 / cm^{-1}	A_χ ($10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2f^2$)	B_χ ($10^{-40} \text{ Jm}^2/\text{V}^2f^2$)	C_χ ($10^{-61} \text{ J}^2\text{m}^2/\text{V}^2f^2$)
1741	-1.3 ± 0.1	8.0 ± 0.3	1.73 ± 0.02
1731	0.26 ± 0.03	-0.94 ± 0.08	1.338 ± 0.003

^a 標準誤差も記載

表 3.3 得られた C=O 伸縮振動バンドの $|M|$, $|\Delta\mu|$, $A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$ の値^a

波数 (cm ⁻¹)	$ M $ (D)	$ \Delta\mu $ (D/f)	$A_{//}$ (Å ³ /f)	$\Delta\alpha_{//}$ (Å ³ /f ²)
1731	0.18	0.0633 ± 0.0001	2.0 ± 0.1	-3.3 ± 0.2

^a 標準誤差も記載

第4章 高分子マトリックス法を用いた9-CAの振動シュタルク効果の研究

4.1 序

本章では、9-CA (図 4.1) を PMMA の薄膜中に分散させて孤立系とし、振動シュタルク効果を測定、解析した研究について述べる。振動シュタルク効果に関する測定例は限られている。低分子化合物についても、測定例の増加による振動シュタルク効果の更なる理解のため、簡易測定手法の確立が望まれる。スピコート法による PMMA 薄膜は、①室温で固体、②平滑性が高い、③薄膜のため高電場が低電圧で印加可能であり、電場効果測定に有効であった。赤外分光法による振動に関する分野で、PMMA など高分子化合物をマトリックスとして電場効果測定を行なった例はない。ただし、蛍光分光分析において測定対象分子を PMMA に分散させる手法により、電子準位のシュタルク効果測定が報告されている[1-3]。以上のことから、PMMA をマトリックスに低分子化合物を分散させて孤立系として、振動シュタルク効果の測定を試みた。

本研究では、9-CA の 77 K での振動シュタルク効果測定と理論式に基づいた解析により、 $C\equiv N$ 伸縮振動に関する $|\Delta\mu|$, $A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$ の算出を行なった。また、温度を 77 K から室温 (297 K) の間で変化させ、電場印加時の赤外吸収スペクトルにおける温度の影響を考察した。

4.2 実験

4.2.1 測定セルの作製

BaF₂ 基板 (ピアーオプティクス) 上に、Al を赤外光透過電極として 4 nm 真

空蒸着した。9-CA と PMMA (M_w ; 996,000) をいずれもシグマアルドリッチより購入した。9-CA と PMMA の繰り返し単位につき、所望のモル比で混合し、クロロホルム溶液を調製した。混合モル比と溶液濃度は後述する。クロロホルム溶液は、ミリポアろ過により不純物を除去した。Al 電極を蒸着した BaF₂ 基板上に、クロロホルム溶液を用いてスピコートを行い、試料薄膜を作製した。更に薄膜上に赤外光透過 Al 電極を 4 nm 真空蒸着し、図 3.1 と同構成の測定セルを得た。電場を印加しながらスペクトル測定の可能な範囲は 5 mm × 5 mm であった。

4.2.2 赤外吸収スペクトル測定

測定セルについて、電場無印加時の赤外吸収スペクトルと、電場印加時と無印加時の差スペクトルである電場差スペクトルを測定した。使用装置、検出器、分解能、データ点間隔は 3 章の測定と同様である。また、印加した外部電場、透過させた赤外光は、図 3.1 に示した方向である。電場無印加時の薄膜の赤外吸収スペクトルは、積算回数 256 回の測定より得た。電場差スペクトルは、式(3.1)の FT-IR 差スペクトル法により得た。電圧の印加時、無印加時における薄膜の強度スペクトルをそれぞれ 100 回積算し、そして、この操作を 20 回繰り返した。つまり、それぞれ 2000 回の積算により、式(3.1)の $B(F)$ と $B(0)$ を得た上で、電場差スペクトル ΔA を得た。

4.2.3 77 K における電場差スペクトル測定

9-CA と PMMA の繰り返し単位につき、モル比 1:10 に混合して調整したクロロホルム溶液 5 wt% を用いて、薄膜を作製した。触針式膜厚計 (KLA-Tencor

Alpha-Step 500) で測定した膜厚は $1.10 \mu\text{m}$ であった。測定セルをクライオスタットに取り付けて、液体窒素により 77 K とした。電場無印加時の赤外吸収スペクトル、電圧値 140, 160, 180, そして 200 V (電場 1.3, 1.5, 1.6, そして 1.8 MV/cm に相当) の四点についての電場差スペクトル測定を行なった。

4.2.4 PMMA と 9-CA の比率を変えた薄膜での電場差スペクトル測定

濃度依存性を確認するため、9-CA と PMMA の繰り返し単位につき、モル比 1:40 に混合して調整したクロロホルム溶液 $5 \text{ wt}\%$ を用いて、薄膜を作製した。薄膜の膜厚は $1.20 \mu\text{m}$ であった。 77 K にてスペクトル測定を行なった。電場差スペクトル測定は、電圧値 180, 220, 240 V (電場 1.5, 1.8, そして 2.0 MV/cm に相当) の三点で行なった。

4.2.5 77 K から 297 K までの電場差スペクトル測定

9-CA と PMMA の繰り返し単位につき、モル比 1:10 に混合して調整したクロロホルム溶液 $5 \text{ wt}\%$ を用いて、薄膜を作製した。膜厚は 900 nm であった。温度を 77 K から室温まで、77, 100, 150, 200, 225, 250, 275, および 297 K と変化させ、各温度において、電場無印加時の薄膜の赤外吸収スペクトル、電場差スペクトルを測定した。電場差スペクトル測定は、印加電圧 120 V (電場 1.3 MV/cm に相当) で行なった。

4.3 結果と考察

4.3.1 77 K の電場差スペクトルにおける振動シュタルク効果の解析

77 K における、電場無印加時の薄膜の赤外吸収スペクトルと、電場 1.3 MV/cm 印加時の電場差スペクトルを、2240 と 2190 cm^{-1} の範囲について、図 4.2(a)と(b) にそれぞれ示した。観測された 2217 cm^{-1} 付近のバンドは、9-CA の C≡N 伸縮振動に帰属される[4].

電場差スペクトルの強度を比較するため、2170–2270 cm^{-1} における最大値 2212 cm^{-1} と最小値 2219 cm^{-1} の差を $|\Delta A|$ と定義した。C≡N 伸縮振動バンドのピーク強度 A との比、 $|\Delta A|/A$ を電場の 2 乗 (F^2) に対してプロットした (図 4.3)。式 (2.7)に従い、電場の 2 乗に対し、強度が線形に増加していることが確認された。

観測された C≡N 伸縮振動のバンドは、フォークト関数を用いて、最小 2 乗法にてフィッティングを行なった (図 4.2(a))。この後の解析では、フィッティングで算出されたバンドを、元スペクトル (または 0 次微分スペクトルと呼ぶ) として用いた。この元スペクトルの波数に関する 1 次、2 次微分形を計算して、電場 1.3 MV/cm における電場差スペクトルを 0 次、1 次、2 次微分スペクトルにて最小 2 乗法による分割を行なった。算出された 0 次、1 次、2 次微分スペクトル、およびその総和を図 4.2(c)に示した。測定された電場 1.5, 1.6, 1.8 MV/cm における電場差スペクトルについても同様の解析を行なった。それぞれ分割の際に得られた 0 次、1 次、2 次微分スペクトルの係数を、 F^2 に対してプロットしたものを図 4.4(a)-(c)にそれぞれ示した。これらのプロットは、直線状となり線形の関係を示した。このことは、式(2.1)に従っている。 A_χ , B_χ と C_χ は、それぞれ、 $(5.79 \pm 0.22) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2 f^2$, $(3.30 \pm 0.14) \times 10^{-40} \text{ Jm}^2/\text{V}^2 f^2$, と $(2.98 \pm 0.05) \times 10^{-62}$

J^2m^2/V^2f^2 となった(表 4.1). $\varepsilon(\tilde{\nu})$ は, 薄膜の赤外吸収スペクトルの吸光度を測定した上, 膜厚と PMMA における 9-CA のモル濃度から, ランバート・ベールの法則に従って算出した. モル濃度算出に用いた PMMA と 9-CA の密度は, 文献値よりそれぞれ 1.20 [5], 1.2 g/cm³[6]とした. 得られた $|M|$ の値は 0.095 D であった. A_χ, B_χ, C_χ より $|\Delta\mu|, A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$ を算出し, 表 4.2 に示した. 3章の PMMA の C=O 伸縮振動における振動シュタルク効果の解析同様, 9-CA の C≡N 伸縮振動を 2 原子分子の振動と仮定した. Andrews と Boxer[7]は, 芳香環を有する複数のニトリル化合物において, C≡N 伸縮振動に関する $|\Delta\mu|$ を電場差スペクトル測定より, 0.0125 – 0.0497 D/f と算出している. 芳香環上で, C≡N 以外に付加している官能基が, C≡N に対し電子求引の働きをする場合, $|\Delta\mu|$ は小さい値を示している. 9-CA の $|\Delta\mu|$ の値は, ハメット数が 0.2 である 2-クロロベンゼンの 0.0306 D/f に近い値である. 9-CA の外側の二つの六員環は, C≡N 伸縮振動に対し, 電子求引の効果を及ぼしていると考えられる.

濃度依存性を研究するため行なった 9-CA と PMMA の繰り返し単位のモル比 1:40 (濃度 2.4 mol%)としたときのスペクトル測定結果を図 4.5 に示した. 9-CA の C≡N 伸縮振動について, 薄膜スペクトルと電場差スペクトルの形状は, 10 mol%とほぼ同じであった. これまでと同様の方法で, A_χ, B_χ と C_χ を算出した. A_χ, B_χ, C_χ および C_χ より得られた $|\Delta\mu|$ を表 4.2 に示した. 2.4 mol%で得られた $|\Delta\mu|$ は, 0.0319 ± 0.0004 D/f であり, 10 mol%のサンプルで得られた 0.0299 ± 0.0003 D/f と比べやや大きくなった. 濃度が高くなることにより, 近接する電気双極子同士が打ち消しあう相互作用が生じると考えられる.

本研究では, 簡易的に平滑性の優れた薄膜が作製できることから, PMMA をマトリックスとして用いた. しかし, PMMA は, C=O 結合を持つため, C≡N 結

合と相互作用を及ぼすことが考えられる。今後、マトリックスとして極性基を持たない高分子化合物を用いて、同様の測定をすることが必要である。

4.3.2 77 K から 297 K におけるスペクトル形状の変化

温度を 77, 100, 150, 200, 225, 250, 275, および 297 K と変化させた場合における、スペクトル測定結果を図 4.6 に示した。図 4.6(a)は、2170–2270 cm^{-1} における電場無印加時の薄膜の赤外吸収スペクトルである。図 4.6(b)は、電場 1.3 MV/cm 印加時の電場差スペクトルである。77 K から 200 K までは、薄膜スペクトル、電場差スペクトルとも同形状を示しているが、それより上の温度領域では、スペクトル形状の変化が見られた。200 K までの温度領域で測定されたスペクトル変化が、振動シュタルク効果のみによる信号であり、200 K より上の温度領域で観測された変化は、振動シュタルク効果と配向分極信号によると考えられる。PMMA の振動については、2章で示したように 150 K より上の温度領域で変化が見られ、それが分子配向によると考察した。温度を上げることにより、マトリックスである PMMA の分子の配向変化が誘起され始め、分散している 9-CA の配向変化が、マトリックスより若干高い温度で誘起され始めることが考えられる。

4.3.3 微分スペクトル成分の温度依存

スペクトル形状の影響を考察するため、77, 100, 150, 200, 225, 250, 275, および 297 K の電場差スペクトルについても、薄膜スペクトルの 0 次, 1 次, 2 次微分スペクトルで分割を行い、それぞれ図 4.7(a)-(h)に示した。これらの結果から各温度での A_x , B_x と C_x を得た (表 4.3)。また、 A_x , B_x と C_x の算出値を、絶対温

度に対しプロットして図 4.8(a)-(c)にそれぞれ示した。

0 次微分成分を反映する A_x は、77 K から 225 K までほぼ一定で、正の値である。それより高温になると大きく減少して 275 K では負の値となっている。0 次微分の係数は温度の上昇と共に下がり続けることから、 $C\equiv N$ 結合が電場と平行に近づく配向変化の誘起が考えられる。1 次微分成分を反映する B_x は、200 K までほぼ一定であるが、より高温領域で増加して、297 K では 77 K の 3 倍程度の値を示している。1 次微分の係数上昇は、低波数シフトを示しており、配向変化による分極率などの電気的な変化が考えられる。一方、2 次微分成分を反映する C_x については、電場差スペクトル形状に明瞭な変化の出る 200 K より高温側でも、ほぼ一定である。このことから、2 次微分成分には配向分極信号は現れず、振動シュタルク効果による $|\Delta\mu|$ は、低温にすることなく室温のスペクトル測定で得られると考えられる。

4.4 結論

9-CA を PMMA 薄膜中に分散させて測定セルを作製し、赤外吸収スペクトルにおける電場効果測定を行なった。77 K にて、9-CA の $C\equiv N$ 伸縮振動バンドについて、振動シュタルク効果を観測した。得られた電場差スペクトルを、電場無印加時の薄膜スペクトルの 0 次、1 次、2 次微分成分に分割して、それぞれの係数を得た。 $C\equiv N$ 伸縮振動を 2 原子分子振動と仮定すると、 $|\Delta\mu|$ は 0.0299 ± 0.0003 D/f であった。9-CA の外側二つの六員環は、 $C\equiv N$ 伸縮振動に対し、電子求引の効果을及ぼしていると考えられる。温度を上昇させて、297 K までの 7 点の温度にて、電場差スペクトルを測定した。200 K より高い温度領域では、スペクトル

形状が変化し、配向分極信号が現れたと考えられる。電場差スペクトルを薄膜スペクトルの微分成分に分割すると、0次、1次微分スペクトルの割合変化が大きく、配向分極信号がこれらの微分成分に現れる。一方、2次微分に関する C_x および振動シュタルク効果による $|\Delta\mu|$ は、室温でのスペクトル測定で得ることが可能である。測定対象物を高分子化合物中に分散させて薄膜を作製し、電場効果を測定する本手法は、他の低分子化合物に応用可能である。本手法が、低分子化合物における振動シュタルク効果の測定例の増加と、現象の更なる理解に寄与すると期待される。

引用文献

- [1] M. Ponder, R. Mathies, J. Phys. Chem. 87 (1983) 5090.
- [2] S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita, N. Ohta, Thin Solid Films 311 (1997) 239.
- [3] M.S. Mehata, T. Iimori, T. Yoshizawa, N. Ohta, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 10985.
- [4] S.R. Langhoff, C.W. Bauschlicher, D.M. Hudgins, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1632.
- [5] MSDS of PMMA (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182265>).
- [6] The density of 9-cyanoanthracene is referred to Online Chemical CAS Database with Global Chemical Suppliers provided by Global Chemical Network (<http://www.chemnet.com/cas/>) with CAS No. 1210-12-4.
- [7] S.S. Andrews, S.G. Boxer, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 11853.

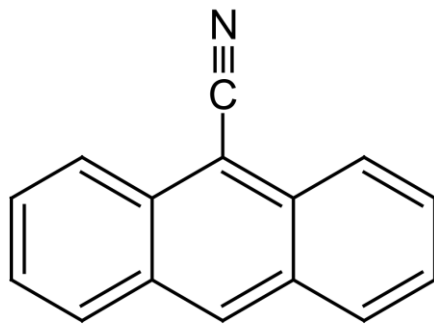


図 4.1 9-CA の化学構造

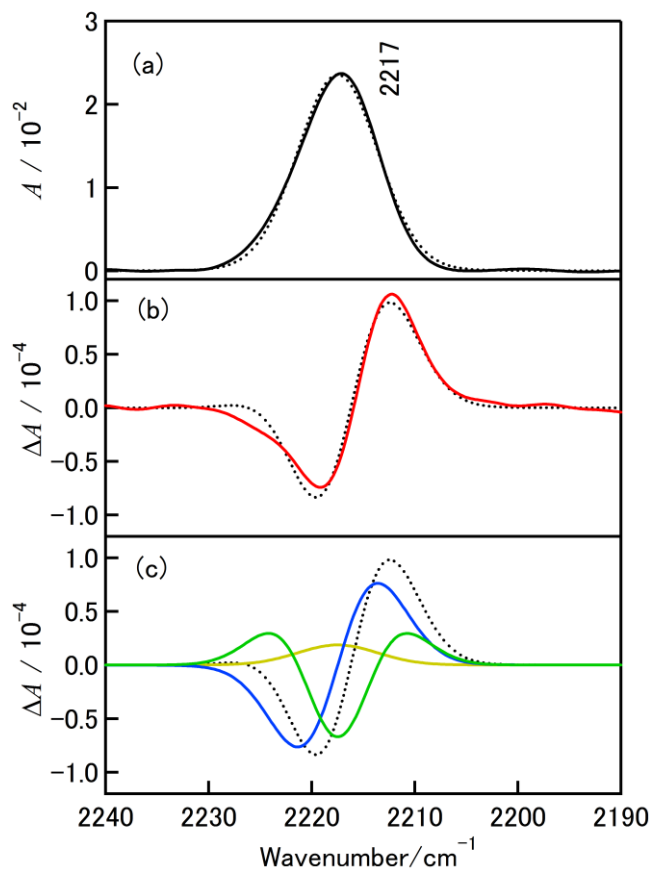


図 4.2 (a) 9-CA の 77 K での赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティングで得られたバンド (黒点線), (b) 77 K で 1.3 MV/cm 印加時の電場差スペクトル (赤実線), (c) 分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) スペクトルとそれらの和 (黒点線). この和は黒点線として (b) にも表す.

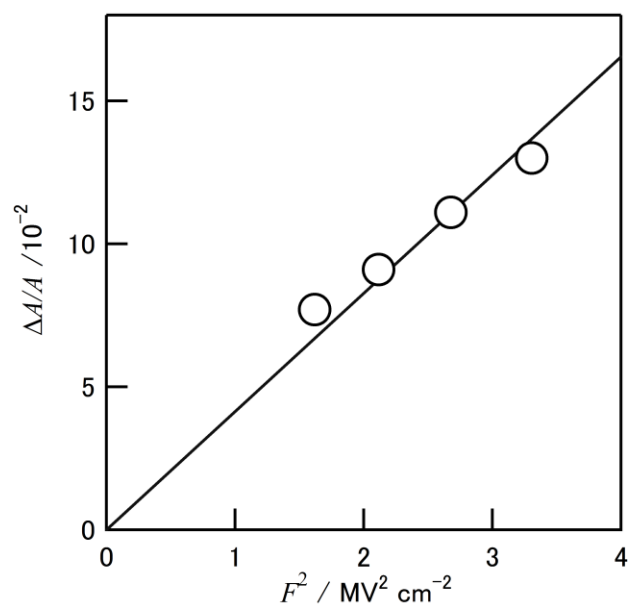


図 4.3 C≡N 伸縮振動の $\Delta A/A$ の F^2 に対するプロット

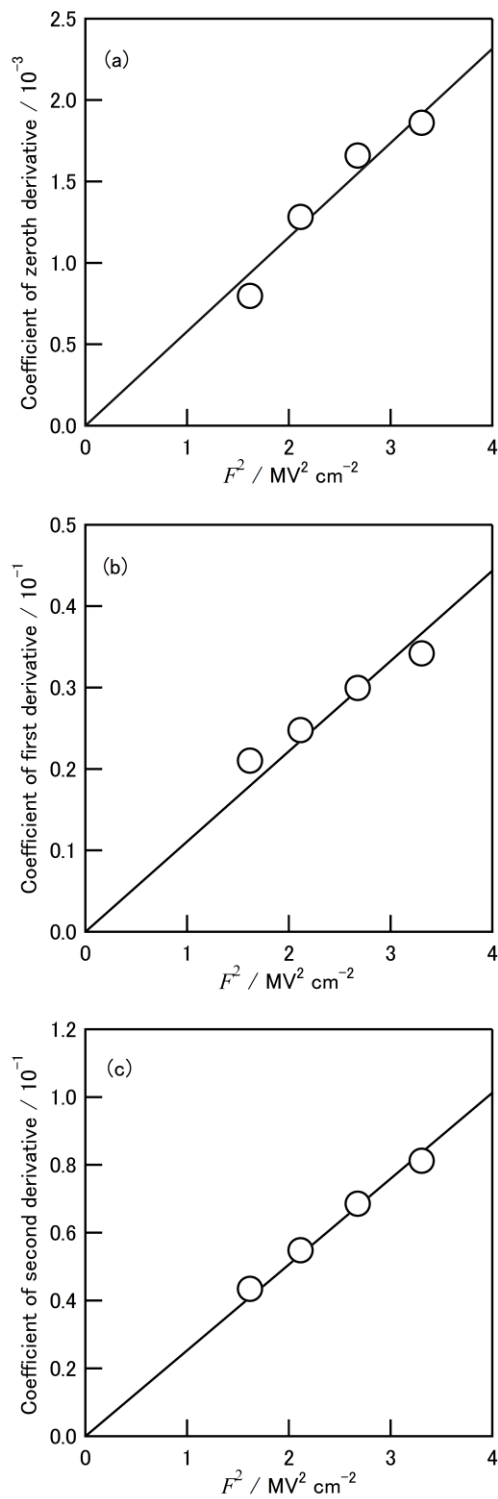


図 4.4 電場の二乗に対する、(a)0次、(b)1次、(c)2次微分スペクトルの係数の F^2 に対するプロット

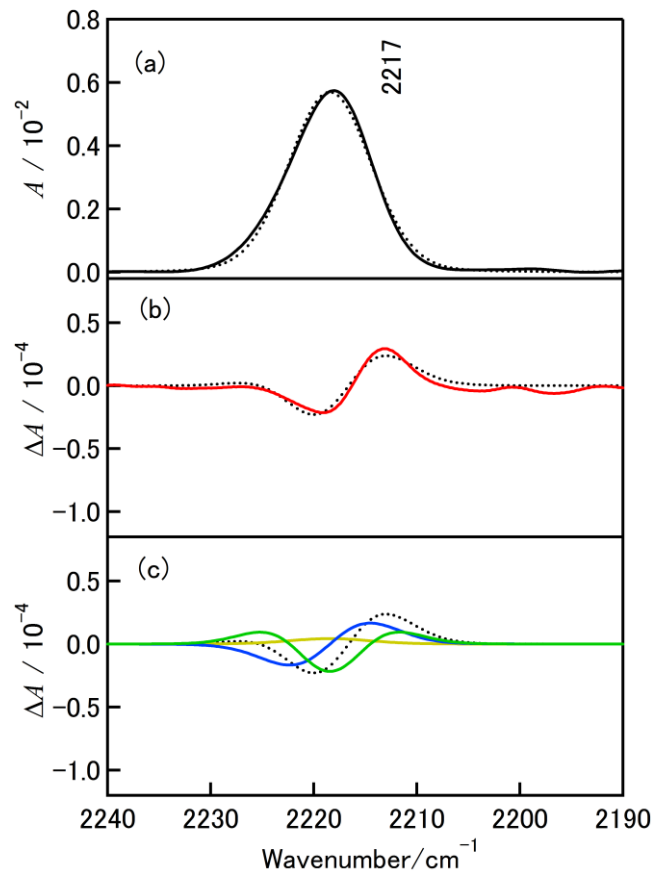


図 4.5 (a) 9-CA (1:40) の 77 K での赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティングで得られたバンド (黒点線), (b) 77 K で 1.3 MV/cm 印加時の電場差スペクトル (赤実線), (c) 分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) スペクトルとそれらの和 (黒点線). この和は黒点線として (b) にも表す

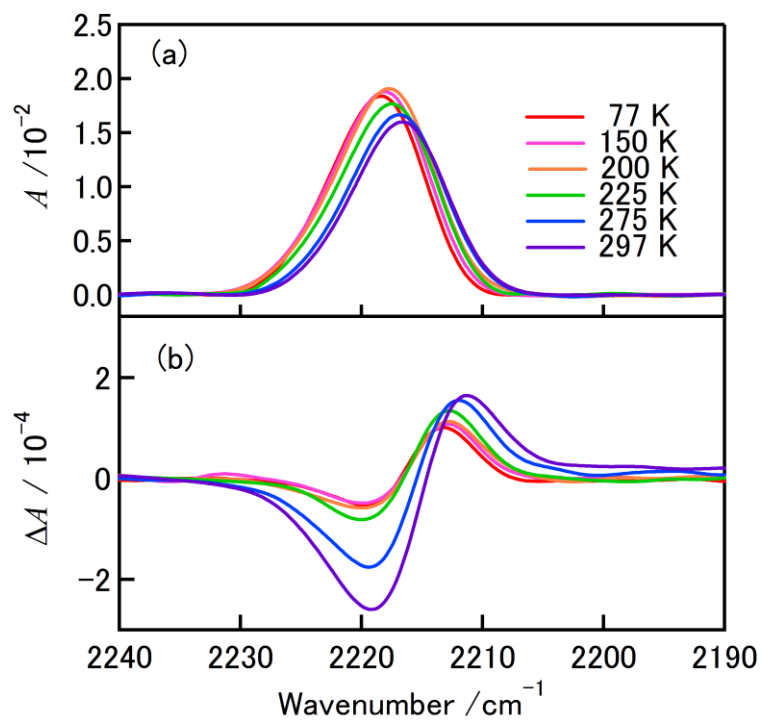


図 4.6 77 K (赤) , 150 K (桃) , 200 K (橙) , 250 K (緑) , 297 K (青) における, (a)測定セルの電場無印加時の赤外吸収スペクトル, (b)電場 1.6 MV/cm での電場差スペクトル

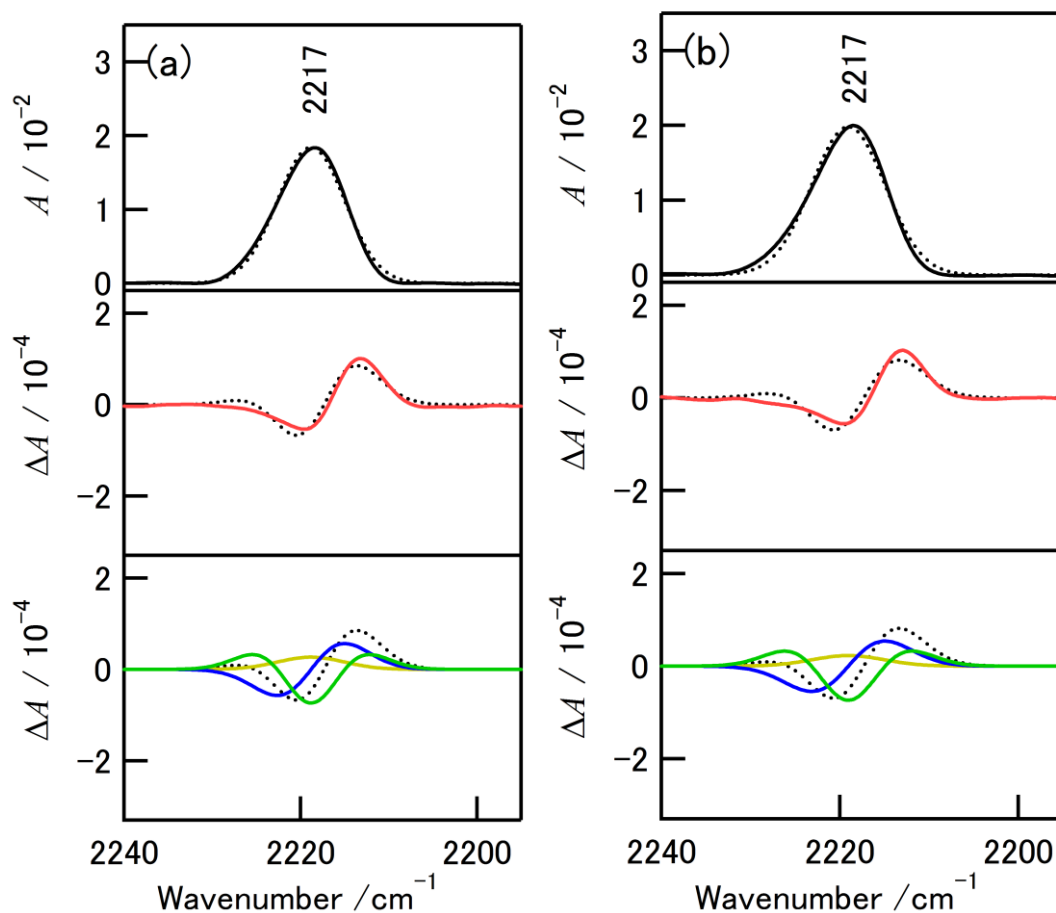


図 4.7 (a)77 K, (b)100 K におけるスペクトルの比較

[上段] 9-CA の赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティング計算で得られたバンド (黒点線), [中段] 140 V(1.6 MV/cm)印加時の電場差スペクトル (赤実線), [下段]分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) 成分とそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として中段にも表す.

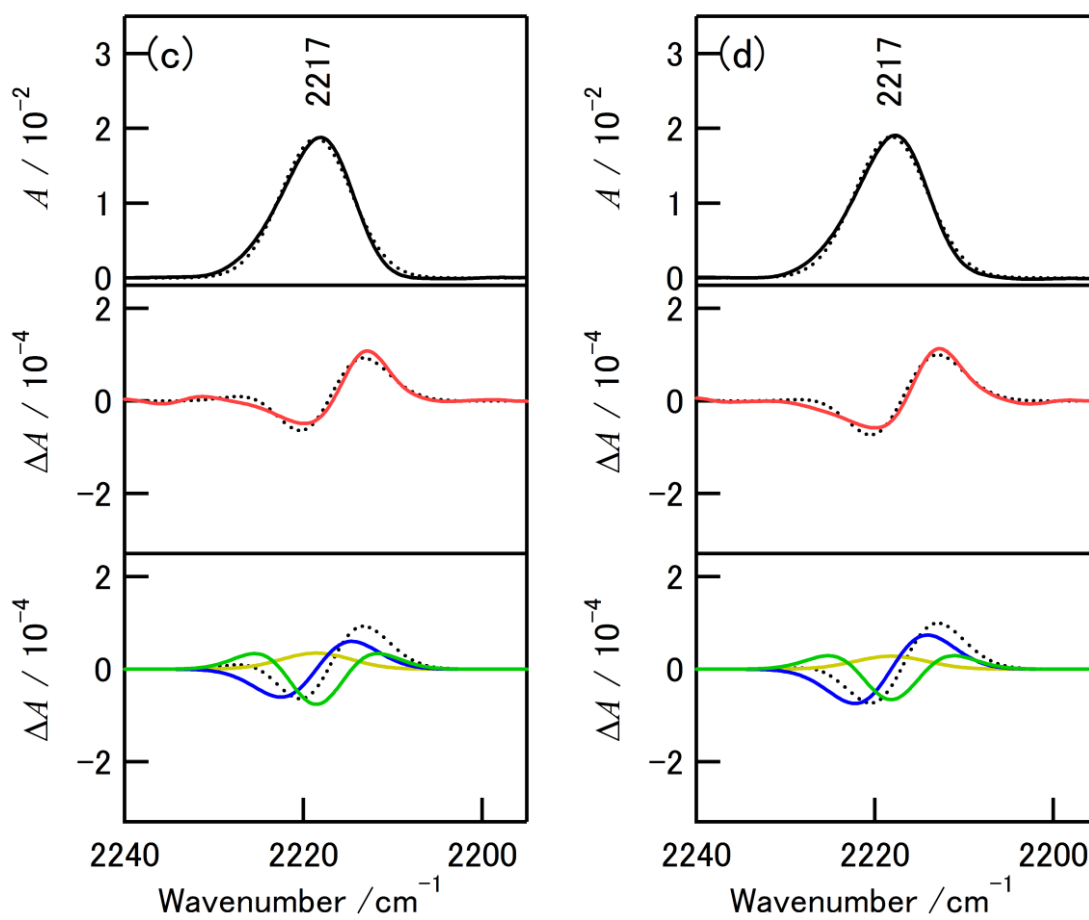


図 4.7 (c)150K, (d)200 K におけるスペクトルの比較

[上段] 9-CA の赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティング計算で得られたバンド (黒点線), [中段] 140 V(1.6 MV/cm)印加時の電場差スペクトル (赤実線), [下段]分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) 成分とそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として中段にも表す.

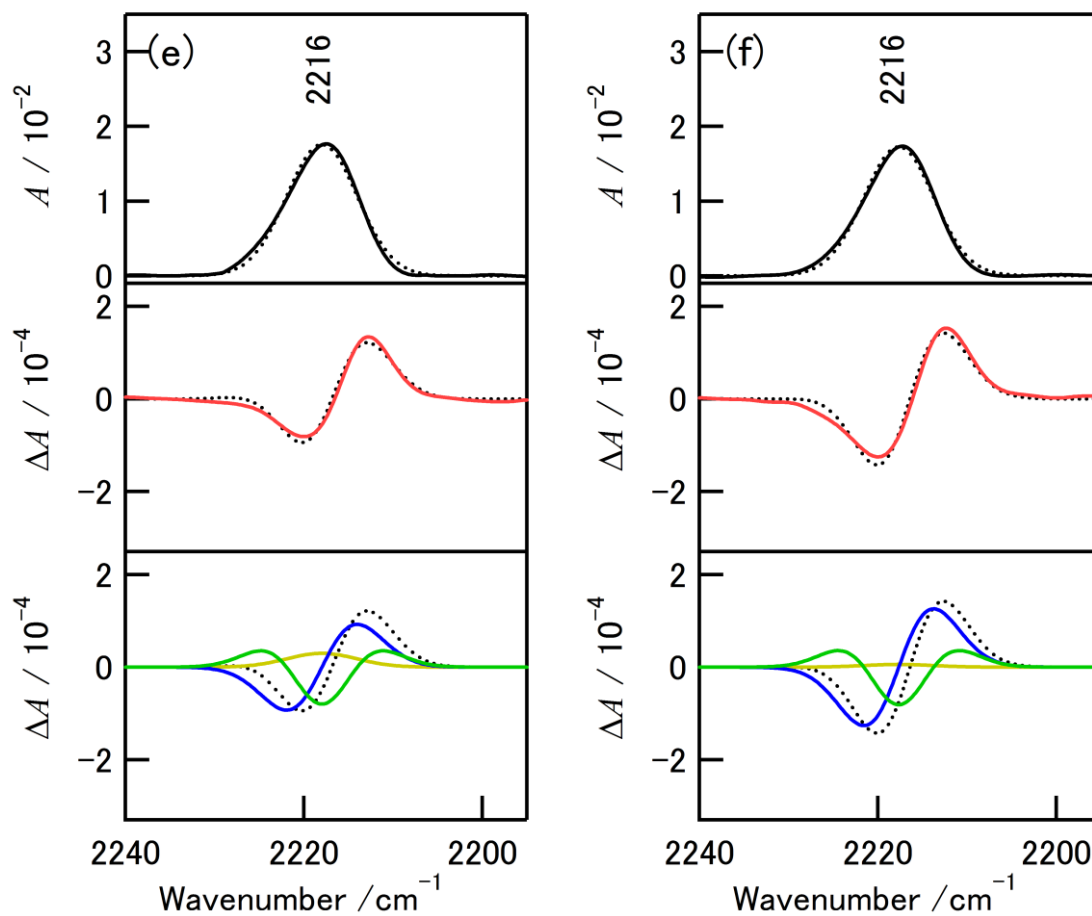


図 4.7 (e)225 K , (f)250 K におけるスペクトルの比較

[上段] 9-CA の赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティング計算で得られたバンド (黒点線), [中段] 140 V(1.6 MV/cm)印加時の電場差スペクトル (赤実線), [下段]分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) 成分とそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として中段にも表す.

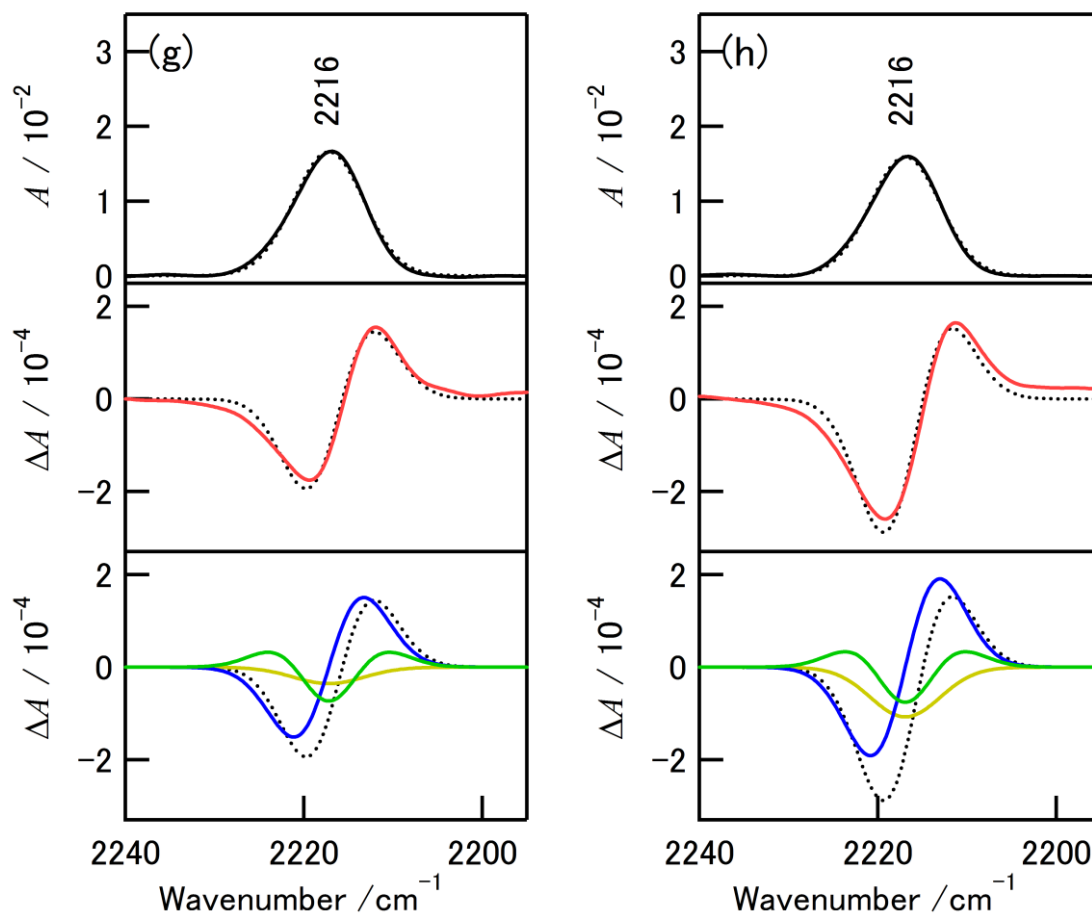


図 4.7 (g)275K, (h) 297 K におけるスペクトルの比較

[上段] 9-CA の赤外吸収スペクトル (黒実線) とフィッティング計算で得られたバンド (黒点線), [中段] 140 V(1.6 MV/cm)印加時の電場差スペクトル (赤実線), [下段]分割計算で得た 0 次微分 (黄), 1 次微分 (青), 2 次微分 (緑) 成分とそれらのスペクトルの和 (黒点線). このスペクトルの和は黒点線として中段にも表す.

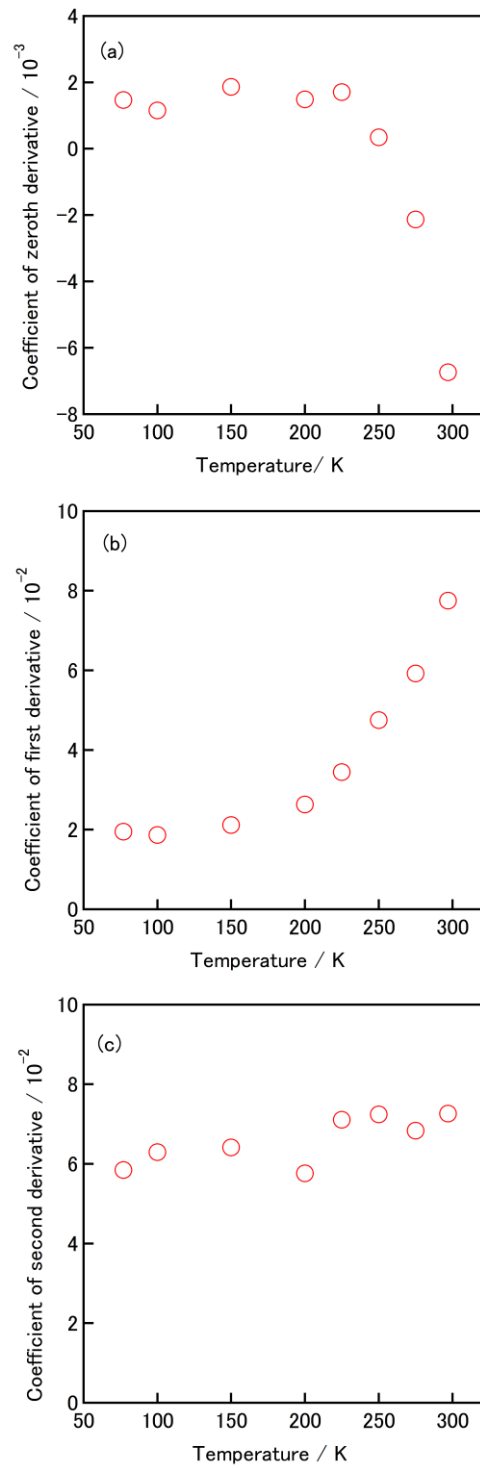


図 4.8 (a)0 次, (b) 1 次, (c) 2 次微分スペクトル成分の係数の温度変化

表 4.1 77 K のスペクトルから算出された 9-CA の $|\Delta\mu|$, $A_{//}$ と $\Delta\alpha_{//}$

$ M $ (D)	$ \Delta\mu $ (D/f)	$A_{//}$ ($\text{\AA}^3/f$)	$\Delta\alpha_{//}$ ($\text{\AA}^3/f^2$)
0.093	0.0299 ± 0.0003	1.5 ± 0.2	0.047 ± 0.400

表 4.2 混合比を変えた場合の 9-CA の C≡N 伸縮における A_χ , B_χ , C_χ と $|\Delta\mu|$

混合比	A_χ ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2f^2$)	B_χ ($10^{-40} \text{ Jm}^2/\text{V}^2f^2$)	C_χ ($10^{-62} \text{ J}^2\text{m}^2/\text{V}^2f^2$)	$ \Delta\mu $ (D/f)
1:10	5.79 ± 0.22	3.30 ± 0.14	2.98 ± 0.01	0.0299 ± 0.0003
1:40	4.11 ± 0.33	2.60 ± 0.09	3.41 ± 0.08	0.0319 ± 0.0004

表 4.3 温度変化させた測定での A_x , B_x と C_x の算出結果

温度	A_x ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2 f^2$)	B_x ($10^{-40} \text{ Jm}^2/\text{V}^2 f^2$)	C_x ($10^{-62} \text{ J}^2 \text{m}^2/\text{V}^2 f^2$)
77 K	6.05	2.40	2.85
100 K	4.77	2.29	3.06
150 K	7.69	2.60	3.12
200 K	6.14	3.23	2.80
225 K	7.05	4.23	3.46
250 K	1.42	5.83	3.52
275 K	-8.82	7.27	3.33
297 K	-27.9	9.52	3.53

第5章 強誘電性 P(VDF-TrFE)の熱処理薄膜の電場誘起配向運動および振動シユタルク効果の研究

5.1 序

強誘電性高分子は、高分子化合物でありながら方向の反転する自発分極を有し、柔軟な圧電センサやアクチュエータなどの素子用材料となっている。強誘電性高分子として、PVDF, P(VDF-HFP), P(VDF-TrFE) (図 5.1) などが知られている。古川らは、PVDF とその共重合体の強誘電性の研究について総説にまとめている[1]。PVDF の結晶相のうち、 β 相が強誘電性を示す。 β 相は、斜方晶の結晶構造 (格子定数 : $a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 2.56 \text{ \AA}$ (高分子主鎖軸) ; $Z = 2$) を有し、空間群 $Cm2m$ (C_{2v}) に属する[2,3]。この高分子鎖は全トランス型の直鎖状のコンフォメーションをとる。 CF_2 基が双極子を持つため、全トランス型の高分子鎖全体、そして β 相の結晶格子も電気双極子を持つ。強誘電特性は、極性の CF_2 基を含む高分子鎖の反転に由来すると考えられる。PVDF は、強誘電性薄膜の作製は難しい。一方で、P(VDF-TrFE)の強誘電性薄膜は作製が容易であり[1,4-9]、メモリーなど電界効果トランジスターに用いられている。

P(VDF-TrFE)膜の分子や固体構造は、X 線回折法[10,11]、ラマン分光法[10,12]、赤外分光法[10,13-16]を用いて研究されている。P(VDF-TrFE)膜は、キュリー温度前後で熱処理を施すことにより、結晶性が顕著に増し、強誘電性の指標となる残留分極値が 85 mC/m^2 と、大きくなることが報告されている[8,9]。Naegle と Yoon は、PVDF の延伸フィルムにおいて、印加電場を正負の間で往復させて、各印可電場での赤外吸収スペクトル変化を測定している[17]。 512 cm^{-1} のバンド

(CF₂はさみ振動モード)および 446 cm⁻¹のバンド (CF₂横揺れ振動モード)のスペクトル強度変化について考察し、電場に対するバンド強度変化が、バタフライ型のヒステリシスループを示したことを報告している。しかし、強誘電体ゲート絶縁膜としても使われる P(VDF-TrFE)薄膜の電場誘起赤外分光測定は行われていない。

本章では、P(VDF-TrFE)の熱処理薄膜における、赤外吸収スペクトルの外部電場効果の研究について述べる。印加電場を正負の間で段階的に往復させ、各電場においてスペクトル測定を行なった。β相に帰属されるバンドの強度変化より、寄与の大きな配向分極信号と微小な振動シュタルク効果を解析した。また、バンド強度変化および配向分極信号から、強誘電性特有の分極反転機構を考察した。

5.2 実験

5.2.1 熱処理 P(VDF-TrFE)薄膜を備えた測定セルの作製

BaF₂ 基板上に赤外光を透過する Al 電極 (厚み 4 nm) を真空蒸着した。P(VDF-TrFE) (重合モル比, 3:1) の粉末をクレハ化学より購入した。P(VDF-TrFE) の 2-ブタノン溶液を 5 wt% となるよう調製し、その溶液を用いてスピコート法により薄膜を作製した。触針式膜厚計(KLA-Tencor Alpha-Step 500)により計測した薄膜の膜厚は 350 nm であった。BaF₂ 基板上の薄膜について、その結晶性を増大させるため、ホットプレート上にてキュリー点付近の 120 °C で 2 時間、熱処理を施した[8]。更に薄膜上に、厚み 4 nm の Al 層を真空蒸着法で作製して、

測定セル (図 5.2) を得た。電場を印加しながら測定できる部分の広さは、5 mm × 5 mm であった。外部電場の印加方向は、赤外光の光電場ベクトルに対し垂直の方向であった (図 5.2)。なお、本章で断りなく測定セルと表記する場合は、この熱処理した P(VDF-TrFE) 薄膜による測定セルを指す。

5.2.2 熱処理薄膜の赤外吸収スペクトルの電場効果測定

スペクトル測定に用いた装置、検出器、測定分解能、およびデータ点間隔は 3, 4 章と同様であった。まず、薄膜の赤外吸収スペクトルを測定した。積算回数は 256 回であった。外部電場を印加した際の変化は、ポーリング後の電場印加時、無印加時の電場差スペクトルとして測定した。電場差スペクトルは、式 (3.1) を基に、FT-IR 差スペクトル法を用いて得た[23]。ポーリング後の 0 V での強度スペクトルを B_{off} とした。-105 V にて 10 分間のポーリング処理を行い、その後、0 V として、256 回の積算測定で薄膜のスペクトルを得た。そして、電極間に電場を印加し、各電場で積算 256 回で強度スペクトルを測定し、 B_{on} とした。なお、電場を変化させてからスペクトル測定を開始するまでの時間は、1 分間であった。 B_{on} と B_{off} から電場差スペクトルを算出した。

電圧印加装置は ADVANTEST 製 R6161 を用い、薄膜へ 105 から -105 V (電場 3.0 から -3.0 MV/cm に相当) の間で段階的に変化させ、各電場でスペクトル測定を行なった。

観測された薄膜の赤外吸収スペクトルは、フーリエ関数を用いて最小 2 乗法によりデコンボリュートを行い、各バンドを得た。その際、重なり合うバンドも分割した。それら元スペクトル (0 次微分スペクトル) の波数に関しての 1 次、2 次微分スペクトルを算出した。観測された電場差スペクトルは、最小 2 乗

法により 0 次, 1 次, 2 次微分スペクトルに分割を行なった.

5.2.3 熱処理前後での薄膜スペクトルの比較測定

4 nm の Al 電極を真空蒸着した BaF₂ 上に, スピンコートにより P(VDF-TrFE) 薄膜を作製した. 膜厚は 520 nm であった. この薄膜について, 120 °C, 2 時間の熱処理前後で赤外吸収スペクトルを測定した. 薄膜のスペクトル測定条件は, 5.2.2 と同様であった.

5.2.4 熱処理なしの薄膜における赤外吸収スペクトルの電場効果測定

スピンコートにより作製した PVDF-TrFE 薄膜を熱処理せず, それ以外は 5.2.1 と同様に測定セルを作製した. 膜厚は 400 nm であった. 5.2.2 と同様の方法でスペクトル測定を行なった. ポーリングは, 薄膜へ 120 V (電場 3.0 MV/cm に相当) 印加した. その後の電場差スペクトルは, 薄膜へ 120 から -120 V (電場 3.0 から -3.0 MV/cm に相当) の間で段階的に変化させて, 各印加電場における強度スペクトルから算出した.

5.3 結果と考察

5.3.1 P(VDF-TrFE)の熱処理薄膜の赤外吸収スペクトル

熱処理を施した P(VDF-TrFE)薄膜を用いた Al/P(VDF-TrFE)/Al/BaF₂ 構造の測定セルについて, 作製時 (電場印加前) の赤外吸収スペクトルを図 5.3(a)に示した. 観測された P(VDF-TrFE)のバンドは, 既報[13-15]を基に C_{2v} 対称と近似して解析

を行なった. 全トランス型である β 相の PVDF 分子鎖は C_{2v} 対称であり[24–27], 全トランス構造をとる P(VDF-TrFE)分子鎖において, 主に PVDF の β 相のバンドが観測された. バンドの帰属は表 5.1 に示した. 主鎖の方向を x 軸, 主鎖を通り C 原子を含む面に平行な z 軸を定義した. 振動モードは a_1, a_2, b_1 , または b_2 である. その内, a_1, b_1 と b_2 モードは赤外活性であり, 一方で a_2 モードは赤外不活性である. a_1, b_1 と b_2 モードの振動遷移モーメントは, それぞれ z, x と y 軸に平行である. 1246 および 1121 cm^{-1} 付近に観測されるバンドはアモルファス由来すると帰属した[15]. β 相とアモルファス由来のバンドは, 重なり合って観測された.

5.3.2 ポーリングによる効果

ポーリングのため電場 3 MV/cm を 10 分間, 測定セルに印加し, その後, 電場を除去した. 電場を除去した薄膜の赤外吸収スペクトルを図 5.3(b)に示した. 電場が除去されても, ポーリング後のバンド強度は初期状態に戻らず, 高分子鎖の配向変化の状態が, 残存していることを表している. a_1 バンドに帰属される $1430, 1289$ および 849 cm^{-1} のバンド強度はポーリングにより減少した. 一方, b_2 バンドの 1181 と 884 cm^{-1} , b_1 バンドの 1401 と 1078 cm^{-1} は増加した(図 5.3). a_1 バンドの遷移モーメントは, z 軸に平行である. CF_2 基の永久双極子モーメントは z 軸に平行である. よって, a_1 バンドの遷移モーメントは, CF_2 基の永久双極子と平行である. a_1 バンドの強度減少は, CF_2 基が外部電場印加により, 電極面に垂直となる方向へ動くことを示している. b_2 バンドで見られる強度増加は, a_1 の変化と同時に起こっている. b_1 バンドの強度増加は, 高分子鎖が電極面に平行となる方向へ動くことを示している.

5.3.3 電場差スペクトルにおける配向分極信号と振動シュタルク効果

測定セルに対し -0.57 , -0.71 , -1.3 と -3.0 MV/cm 印加して得られた電場差スペクトルを図 5.4 に示す. 3.0 MV/cm から -3.0 MV/cm へ下げていく過程で設定した電場値であり, 各電場値での強度スペクトルから電場差スペクトルを算出した. 電場差スペクトルにおいて, 上向きのバンドは, 外部電場印加によるバンド強度の増加を示し, 一方, 下向きのバンドは, バンド強度の減少を表している. ここで, a_1 , b_2 と b_1 モードとして, それぞれ 849 , 884 と 1401 cm^{-1} バンドのスペクトル変化に注目した.

-0.57 MV/cm の電場差スペクトルで, 849 cm^{-1} の a_1 バンドは増加している. この強度増加は, a_1 モードの遷移モーメントが基板に垂直な方向に回転していることを示す. -0.71 MV/cm において, このバンドの強度が非常に小さくなっている. -1.3 と -3.0 MV/cm で, 852 cm^{-1} で下向きのバンドが観測される (図 5.4(c) と(d)). これらの下向きの大きさが増加することは, それぞれのバンドの遷移モーメントが, 0.0 MV/cm の状態から電極平面の垂直方向へ動いていることを示している.

-0.57 MV/cm において, 884 cm^{-1} の b_2 バンドの強度は減少している. このことは, バンドの遷移モーメントが電極面に対し垂直な方向に動いていることを示している. このことは, a_1 バンドの結果と合致する. -0.71 MV/cm において, $888/878$ cm^{-1} で, 波数に関する 2 次微分形状が見られた. これは振動シュタルク効果だと考えられる[27]. 図 5.4(c)と(d)では, 電場の絶対値の増加に伴い, 880 cm^{-1} が増加している. この結果は, バンドの遷移モーメントが電極面と平行な方向に動いていることを表している. その一方で, ピーク位置が低波数へシフト

トしている。このことは、振動シュタルク効果が大きく影響していることを示している。

観測された電場差スペクトルは、振動シュタルク効果と高分子鎖の再配向に由来すると考えられる。そこで、電場差スペクトルを、元のスペクトルの0次、1次、2次微分スペクトルに最小2乗法により分割した。二次微分成分は、バンド幅の増加に由来するものであり、一般的に正であることから、分割の際も正とした。結果を図5.5に示す。 -0.57 MV/cm では、 849 と 884 cm^{-1} バンドの0次微分スペクトルが支配的であり、 849 cm^{-1} は正、一方、 884 cm^{-1} は負として現れている。 -0.71 MV/cm では、両バンドとも0次微分スペクトルの信号は、1次、2次微分スペクトル同様に小さい。 -1.3 と 3.0 MV/cm では、両バンドとも0次微分スペクトルの信号が大きくなっている。ただし、 849 cm^{-1} は負、一方、 884 cm^{-1} は正である。いずれの電場値の差スペクトルでも、 849 と 884 cm^{-1} バンドの1次微分成分の寄与は大きい。既報[28,29]と、2、3章において、等方的で配向変化を起こさない試料で振動シュタルク効果のみが観測される場合、0次微分成分は、1次、2次微分成分より小さくなっている。一方、外部電場により再配向を起こす試料では、0次微分スペクトルの寄与が大きい[30]。そのため、 -0.57 、 -1.3 と 3.0 MV/cm で観測された0次微分スペクトルの大きな寄与は、高分子鎖の再配向によるものだと考えられる。 849 と 884 cm^{-1} バンドについて、式(2.6)において $(fF)^2 A_x$ で表される、0次微分スペクトル成分の係数について、印加電場に対しプロットしたものを図5.6(a)と(b)にそれぞれ示した。また、ポーリング後の薄膜におけるバンド強度(A)に対する、電場印加による強度変化(ΔA)の割合、 $\Delta A/A$ を印加電場に対しプロットしたものを図5.6(c)と(d)にそれぞれ示した。ここで、 ΔA は電場差スペクトルにおいて上向きに現れた場合を正、下向きを負として、

バンドの高さ（深さ）から算出した．また， A は図 5.3(b)のピーク強度である．図 5.6 において，赤と青線は，印加電場が 3.0 から -3.0 MV/cm の間での測定結果と 1.7 から -1.7 MV/cm の間での測定結果である．0 次微分スペクトル成分の係数， $\Delta A/A$ をプロットしたいずれの場合も，849 cm^{-1} バンドは，2 つの極大値をもつヒステリシスループ，884 cm^{-1} バンドは，2 つの極小値をもつヒステリシスループを示した．極大値または極小値を示す ± 0.6 MV/cm 付近の電場値は，既報の抗電場値にほぼ一致する[1]．また，スペクトル測定時の最大印加電場が ± 3.0 または， ± 1.7 MV/cm とした場合，ヒステリシスループ全体の形状は異なるが，極大値と極小値の電場値は変わらない．本測定で得られた 2 つの急峻な極大または極小を持つヒステリシスループ形状は，これまでに報告がなされていない．PVDF[17,18]やその共重合体，P(VDF-TrFE)[19]と P(VDF-HFP)[20]について，バタフライ型のヒステリシスループが報告されている．

薄膜のスペクトル(図 5.3(b))で高強度の 1401 cm^{-1} の b_1 バンドは，-0.57 MV/cm において，1397 cm^{-1} に弱い下向きのバンドが観測されている．-0.71 MV/cm において，1407/1394 cm^{-1} に微分形状の信号が観測されている．これは，振動シュタルク効果によるものだと考えられる．印加電場が大きくなるに従い，微分形状の信号は大きくなる．1480 から 1350 cm^{-1} までの電場差スペクトルに対し，0 次，1 次，2 次微分スペクトルで分割した結果を図 5.7 に示す．-0.57 MV/cm においては，0 次，1 次，2 次微分スペクトルの全てが寄与している．一方，-0.71，-1.3，-3.0 MV/cm において，電場差スペクトルは 1 次微分スペクトルの寄与，つまり振動シュタルク効果の寄与が大きい．1401 cm^{-1} にみられる b_1 バンドについて，印加電場に対し，0 次微分スペクトル成分の係数， $\Delta A/A$ プロットをプロットしたものを図 5.8(a)と(b)に示した．1401 cm^{-1} の $\Delta A/A$ プロットは小さく，二箇

所の極値を持っていない。主鎖に平行な遷移モーメントを持つバンド強度は、反転運動では変化しておらず、外部電場により高分子主鎖は変化していないことを表す。このことは、外部電場により高分子主鎖を軸として回転運動が起こったことを示している。

他の結晶相のバンドである 1078 cm^{-1} バンド (CC 逆対称伸縮, b_1)、 1181 cm^{-1} バンド (CF_2 逆対称伸縮, b_2)、 1289 cm^{-1} バンド (CC 対称伸縮, a_1)、 1430 cm^{-1} バンド (CH_2 はさみ, a_1)、 2976 cm^{-1} バンド (CH_2 対称伸縮, a_1)、 3014 cm^{-1} バンド (CH_2 逆対称伸縮, b_2) についても、印加電場に対し $\Delta A/A$ をプロットしたものを図 5.9 に記載した。1289、1430 と 2976 cm^{-1} の a_1 バンドと、1181 と 3014 cm^{-1} の b_2 バンドでは、いずれも二箇所の極小、または極大を持つヒステリシスループが見られた。なお、 1181 cm^{-1} の b_2 バンドは、図 5.4 の電場差スペクトルにおいて、 -0.71 MV/cm で $1189/1163\text{ cm}^{-1}$ の 2 次微分形状、 -1.3 MV/cm で 1195 cm^{-1} の下向きの信号がみられている。これは振動シュタルク効果[28]によるものだと考えられる。 1078 cm^{-1} の b_1 バンドでは、 1401 cm^{-1} バンドで見られなかった 2 箇所の極値が見られた。ただし、強度変化は小さい。これは、 1125 cm^{-1} 付近のアモルファス相のバンド、 1181 cm^{-1} の b_2 バンドの重なりの影響によると考えられる。

5.3.4 強誘電性分極反転のメカニズム

巨視的な分極反転は、クリスタリット (晶子) の分極反転に起因し、クリスタリット内の高分子鎖の動きに関係する。この分極反転は、ポテンシャルの極小となる二状態間の挙動により説明できる。

PVDF やその共重合体において、報告されているバタフライ型のヒステリシス

ループ[17-20]は、クリスタリット内の高分子主鎖を軸とした回転運動に関係している。いずれのバタフライ型のヒステリシスループにおいても2箇所の極大、または極小をもっている。しかし、本研究で観測されたヒステリシスループの極値付近での先鋭な形状は、既報と異なっている。 $\Delta A/A$ プロットの急峻な変化は、抗電場値付近で見られている。ここからは、分子挙動の観点から二つの極値を持つヒステリシスループについて考察する。

分極反転時の分子挙動について、 849 cm^{-1} バンド (CF_2 対称伸縮, a_1) のヒステリシスループを用いて、図 5.10 にて論ずる。このバンドの遷移モーメントは CF_2 基の永久双極子と平行である。このため、このバンドの振舞いが、永久双極子、つまり分子全体の分極の動きを反映する。

図 5.10 において矢印は、バンドの遷移モーメントを表す。 F は外部印加電場、 θ は遷移モーメントと電極表面の垂線とのなす角度である。本研究における測定では、IR ビームの電場ベクトルと Al 電極は平行である。赤外活性バンドの強度は、遷移モーメントと IR ビームの電場ベクトルの内積の 2 乗に比例する。そのため、バンド強度は、遷移モーメントの電場ベクトルへの正射影成分の 2 乗に比例することとなる。遷移モーメントの正射影成分は赤線で表す。

(a) 0 MV/cm では、 CF_2 基の配向が残った状態であり、クリスタリットにおいてポテンシャルエネルギーが極小となる状態である。この安定な初期状態の角度である θ_0 は、図 5.10(a)へ破線で示した。もう一つの安定状態（ポテンシャルエネルギーの極小となる状態）は、図の矢印が逆を向いた状態である。 θ は、実際には分布を持っており、熱処理したスピコート膜のポーリング後の配向状態に依存する。図 5.10 においては、一つの双極子について考える。

(b) 外部電場が印加されることにより、双極子を回転させようとする静電気力

が働き、 θ 値は大きくなる ($\theta > \theta_0$). ただし、双極子は安定状態付近で束縛されたままである。バンドの強度は増加する。

(c)および(d) 印加電場が大きくなると、永久双極子は $\theta = \theta_c$ において急に反転する。この電場値において、印加電場による静電エネルギーは初期の安定状態の束縛を上回る。この電場値は、抗電場 F_c に一致する。双極子が反転した後は、印加電場の影響により、 θ は θ_0 より小さくなる。以上により、バンド強度の急激な減少が観測される。

(e) 外部電場がさらに大きくなると、 θ の減少が続く。双極子は、常誘電的な挙動を示す。

(f) 電場が 0 MV/cm に戻すと、 θ は θ_0 に変化する。バンド強度は、初期状態に戻る。これは残留分極の状態である。

5.3.5 熱処理前後での薄膜のスペクトル変化

熱処理の前後における P(VDF-TrFE)薄膜の赤外吸収スペクトルを図 5.11(a)と (b)にそれぞれ示した。図 5.11(b)の 1122 と 1240 cm^{-1} のバンドはアモルファスに由来する[15]。いずれのバンドも強度減少がみられ、熱処理によるアモルファス成分の減少が考えられる。

熱処理後のスペクトル (図 5.11(b)) において、赤外活性の a_1 , b_1 , そして b_2 バンドの強度の大きい 847 cm^{-1} (CF_2 対称伸縮), 883 cm^{-1} (CH_2 横ゆれ), 1400 cm^{-1} (CH_2 縦ゆれ) バンドに注目した。熱処理により 1400 cm^{-1} バンドは、847 と 883 cm^{-1} バンドと比べ大幅に強度増加した。このことは、熱処理により、高分子鎖が電極垂直な方向に動いたことを示している。一方、847 と 883 cm^{-1} バンドは、それぞれ僅かに増加、減少している。高分子鎖を軸とした回転方向では、 CF_2

基が電極面に平行となる方向への動きが僅かに起こったことが考えられる。この熱処理による結果は、既報[14]の傾向と一致する。

5.3.6 熱処理なしの薄膜における電場差スペクトル

熱処理していない P(VDF-TrFE) 薄膜のポーリング前、後の赤外吸収スペクトルを図 5.12(a)と(b)にそれぞれ示した。ポーリング後のスペクトル (図 5.12(b)) において、赤外活性の a_1 , b_1 , そして b_2 バンドの強度の大きい 847 cm^{-1} (CF_2 対称伸縮), 885 cm^{-1} (CH_2 横ゆれ), 1404 cm^{-1} (CH_2 縦ゆれ) バンドに注目した。ポーリングにより, 847 cm^{-1} バンドは強度の減少, 885 と 1404 cm^{-1} バンドは増加を示した。熱処理膜と同様に, a_1 バンドの強度減少と b_1 バンドの強度増加により, CF_2 基が電極面に垂直となる方向へ動くこと, そして b_1 バンドの強度増加により, 高分子鎖が電極面に平行となる方向へ動くことを表している。

図 5.12(b)の $847, 885$ と 1404 cm^{-1} バンド (それぞれ a_1 , b_1 と b_2) の強度の関係を, 図 5.3(b)における熱処理膜のバンドで比較すると, 熱処理品では b_1 バンドの強度が大きい。このことは, 熱処理により, 高分子鎖が電極面に平行となる方向へ動いたことを表している。一方, a_1 と b_2 バンドの強度の関係は顕著には変化がない。よって高分子鎖を軸とした回転には, 熱処理の影響の小さいことが考えられる。

測定セルに対し $3.0, -0.63, -0.75, -1.1$ そして -1.5 MV/cm 印加して得られた電場差スペクトルを図 5.13 に示す。 3.0 MV/cm から -3.0 MV へ下げていく過程で印加した電場値である。ここで, a_1, b_2 ,そして b_1 モードとして, 主に図 5.12(b)の $847, 885$ と 1404 cm^{-1} バンドのスペクトル変化に, それぞれ注目した。

3.0 MV/cm の電場差スペクトルで、 849 cm^{-1} の a_1 バンドは減少となっている。ポーリング後の安定な状態から、 CF_2 基が電極面に垂直となる方向へ動くことを示している。-0.63 MV/cm において、前記バンドの強度が増加に転じ、逆の電場印加されることで、 CF_2 基が安定状態よりも電極面に平行な方向に動いていることを示す。以上は、熱処理膜と同様である。-0.75 MV/cm において、前記バンドの強度は、ほとんど変化していない。熱処理品の-0.71 MV/cm (図 5.4(b)) では、強度が急激に下がっている。-0.75 MV/cm でも分極反転の進んでいないことが考えられる。-1.1 MV/cm では強度が下がり、-1.5 MV/cm でほぼゼロとなっている。-1.1 から-1.5 MV/cm の間で、十分な分極反転が完了したことが考えられる。

885 cm^{-1} の b_2 バンドの強度は、3.0 MV/cm において増加し、-0.63 MV/cm で減少していることは、熱処理膜と同様であり、 a_1 バンドの結果とも合致する。-0.75 MV/cm において、-0.63 MV/cm の場合と変化していない。-1.1 MV/cm で強度がゼロに近くなり、-1.5 MV/cm で増加に転じている。-1.1 から-1.5 MV/cm の間で、十分な分極反転が完了したことが考えられる。-1.1 MV/cm で $879/888\text{ cm}^{-1}$ に微分形がみられ、振動シュタルク効果による信号だと考えられる。

1404 cm^{-1} の b_1 バンドは、3.0 MV/cm において、 $1410/1393\text{ cm}^{-1}$ に微分形状の信号が観測されている。これは、振動シュタルク効果によるものだと考えられる。-1.1, -1.5 MV/cm でも微分形状がみられ、振動シュタルク効果の寄与が大きい。

図 5.12(b)の 847 と 885 cm^{-1} バンドについて、ポーリング後の薄膜におけるバンド強度 (A) に対する、電場印加による強度変化 (ΔA) の割合、 $\Delta A/A$ を印加電場に対しプロットしたものを図 5.14(a)と(b)にそれぞれ示した。既報[17-20]の

ようなバタフライ型のヒステリシスループがみられた。±0.6 MV/cm 付近で極大、極小がみられ、既報[1]の抗電場と一致するが、熱処理薄膜と異なり、急峻な形状でない。分極反転が、抗電場値付近において、同時でなく徐々に起こっていくことを示している。ヒステリシスループの形状は、熱処理、つまり初期状態（ポーリング前）の分子配向分布や結晶相の割合に大きく依存する。

5.4 結論

P(VDF-TrFE)（重合モル比，3:1）の熱処理したスピコート薄膜により測定セルを作製し，外部電場を印加して，赤外吸収スペクトルを測定した。観測されたバンドは， β 相に帰属され， C_{2v} 対称として解析した。電場を印加することによるスペクトル変化は，高分子鎖の回転運動に伴う配向分極信号と振動シユタルク効果によるものであった。849 cm^{-1} バンド（ CF_2 対称伸縮， a_1 ），884 cm^{-1} バンド（ CH_2 横ゆれ， b_2 ）および1401 cm^{-1} バンド（ CH_2 縦ゆれ， b_1 ）について，観測された電場差スペクトルを0次，1次，2次微分スペクトル成分にて分割を行なった。849と884 cm^{-1} バンドの強度変化は，0次微分スペクトル成分が支配的ではほぼ配向分極信号によるものであり，高分子鎖の回転運動が起こったことを示す。1401 cm^{-1} バンドの電場差スペクトルにおける0次微分成分の寄与は，無視できる程度であり，高分子鎖を軸とした回転運動の起こることと一致する。849 cm^{-1} と884 cm^{-1} バンドの電場に対する $\Delta A/A$ プロットは，抗電場値である±0.6 MV/cm 付近で急激な増加または減少を示した。一方で，熱処理をしていない薄膜の $\Delta A/A$ プロットは，既報で測定されているバタフライ型と同様であった。観

測された熱処理膜の急峻なヒステリシスループ形状は、熱処理により分子配向が揃ったことと高い結晶性に由来すると考えられる。本研究において、強誘電性高分子薄膜の分極反転挙動の研究に赤外分光法が有効であることを示した。電界効果トランジスターなど電子デバイスの評価法発展が期待される。

引用文献

- [1] T. Furukawa, *Phase Transitions* 18 (1989) 143.
- [2] J.B Lando, H.G. Olf, A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 4 (1966) 941.
- [3] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polym. J.* 3 (1972) 600.
- [4] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) L109–L112.
- [5] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer* 22 (1981) 1312.
- [6] T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 948.
- [7] Y. Higashihata, J. Sako, T. Yagi, *Ferroelectrics* 32 (1981) 85.
- [8] H. Kodama, Y. Takahashi, T. Furukawa, *Ferroelectrics* 203 (1997) 433.
- [9] T. Furukawa, T. Nakajima, Y. Takahashi, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 13 (2006) 1120.
- [10] K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer* 25 (1984) 195.
- [11] J.A. Day, E.L.V. Lewis, G.R. Davies, *Polymer* 33 (1992) 1571.
- [12] K. Tashiro, M. Kobayashi, *Polymer* 29 (1988) 426.
- [13] K.J. Kim, N.M. Reynolds, S.L. Hsu, *Macromolecule* 22 (1989) 4395.
- [14] K. Tashiro, M. Kobayashi, *Spectrochim. Acta* 50A (1994) 1573.
- [15] K.J. Kim, S.L. Hsu, *Polymer* 35 (1994) 3612.
- [16] A.A. Prabu, J.S. Lee, K.J. Kim, *Vib. Spectrosc.* 41 (2006) 1.
- [17] D. Naegele, D.Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 132.

- [18] A. Büchtemann, W. Stark, W. Künstler, *Vib. Spectrosc.* 4 (1993) 231.
- [19] N.M. Reynolds, K.J. Kim, C. Chang, S.L. Hsu, *Macromolecules* 22 (1989) 1092.
- [20] H. Isoda, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 78 (2015) 12.
- [21] H. Yu, L. Fina, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1996) 781.
- [22] H. Isoda, Y. Furukawa, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 14309.
- [23] T. Koyanagi, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 42 (2006) 156.
- [24] G. Cortili, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta* 22A (1997) 285.
- [25] S. Enomoto, Y. Kawai, M. Sugita, *J. Polym. Sci. Part A-2* 6 (1968) 861.
- [26] F.J. Boerio, J.L. Koenig, *J. Polym. Sci. Part A-2* 9 (1971) 1517.
- [27] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, *Macromolecule* 8 (1975) 158.
- [28] S.S Andrews, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11853.
- [29] K. Takashima, Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.* 78 (2015) 54.
- [30] W.-C. Wang, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 4448.

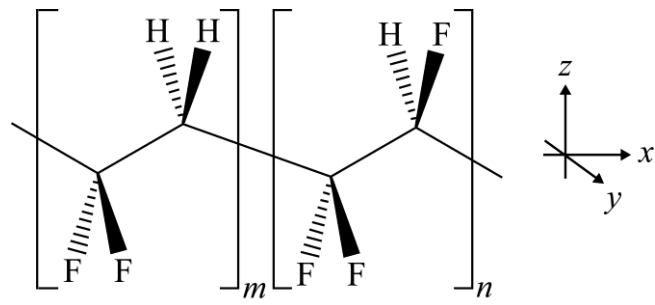


図 5.1 P(VDF-TrFE)の化学構造と座標

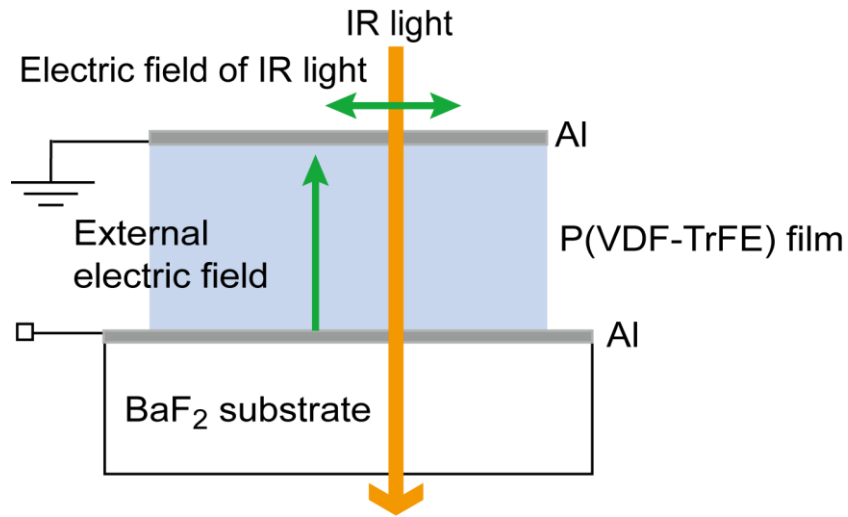


図 5.2 測定セルの概略図

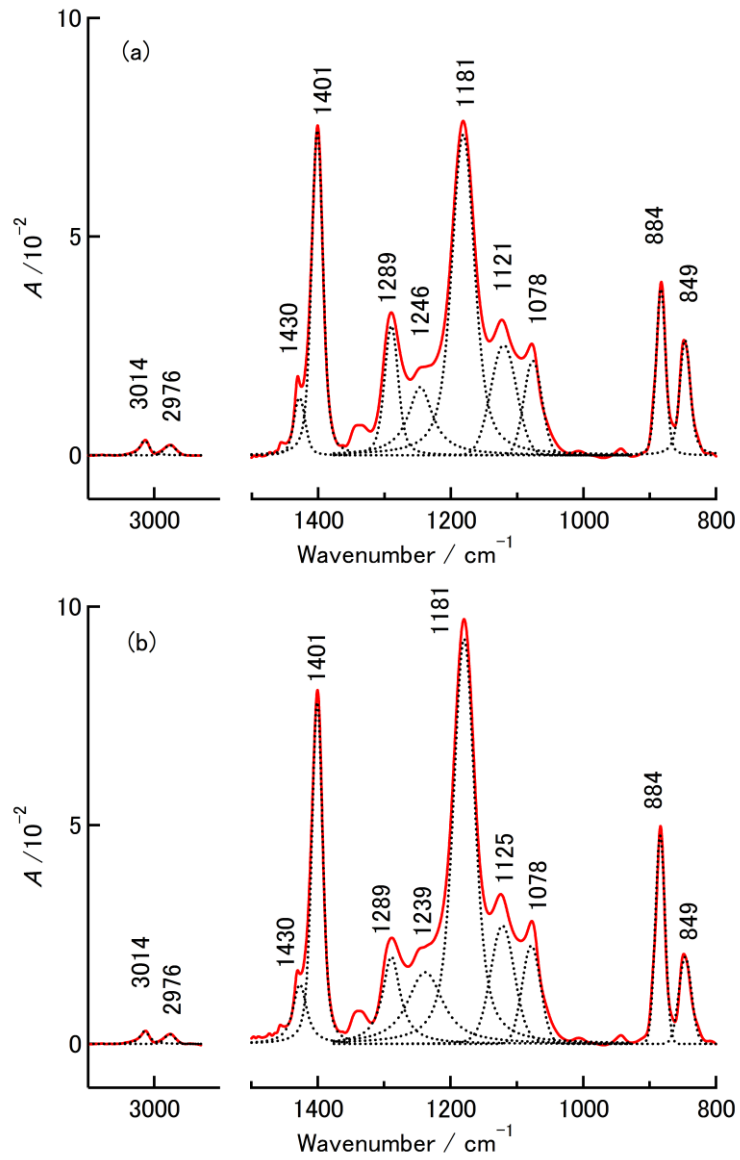


図 5.3 熱処理 P(VDF-TrFE) 薄膜の(a)ポージング前と(b)ポージング後の赤外吸収スペクトル

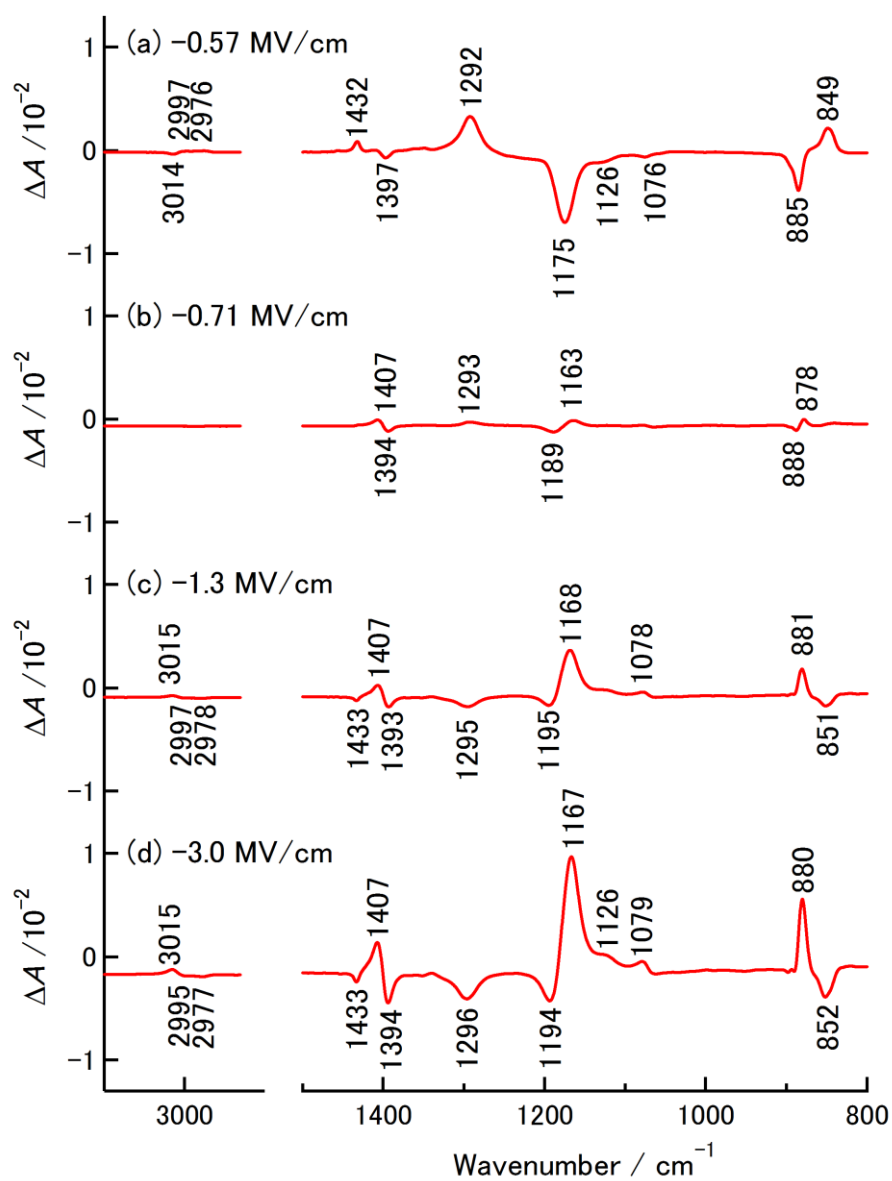


図 5.4 ポーリング後の測定セルにおける(a)-0.57, (b)-0.71, (c)-1.3, (d)-3.0 MV/cm の電場差スペクトル

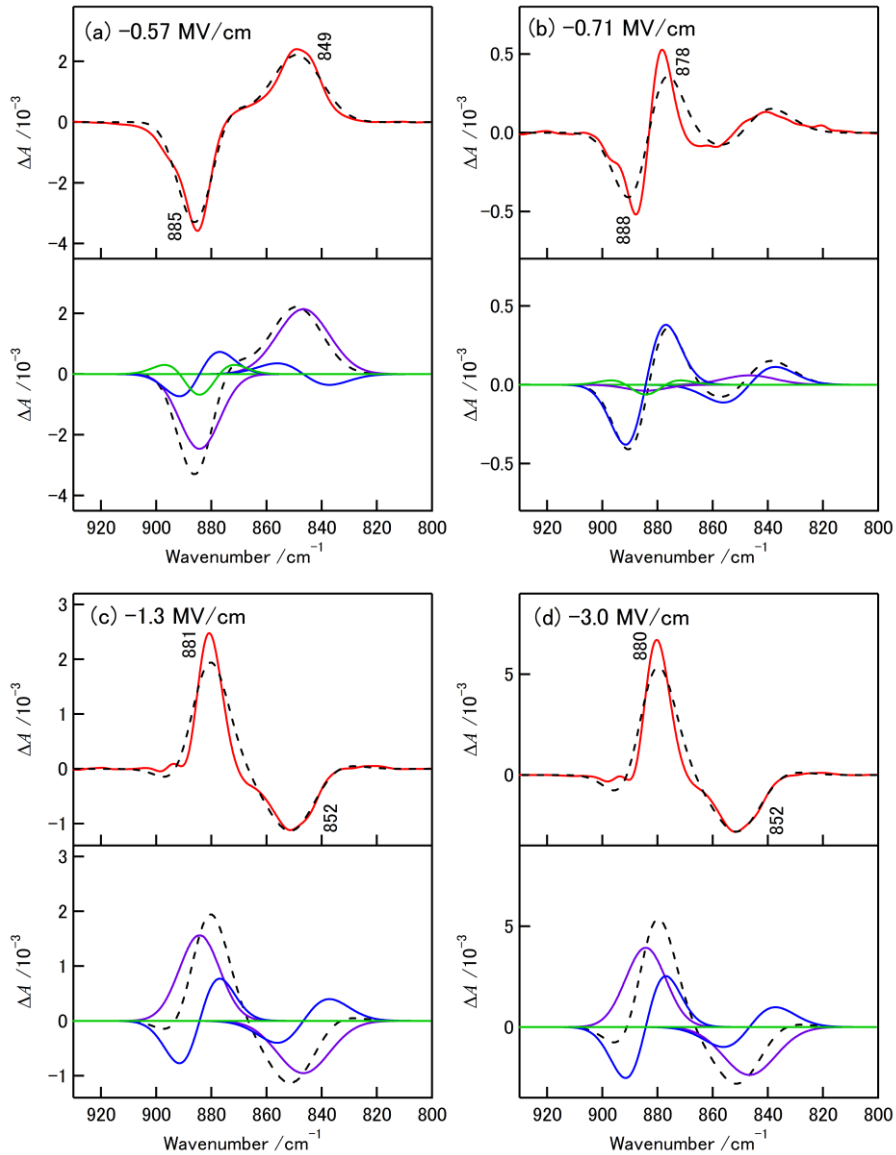


図 5.5 930 から 800 cm^{-1} 領域における(a)-0.57, (b)-0.71, (c)-1.3, (d)-3.0 MV/cm での電場差スペクトルの微分スペクトル成分への分割. [上段]観測された電場差スペクトル (赤線), [下段]分割で得られた 0 次微分 (紫線), 1 次微分 (青線), 2 次微分 (緑線) スペクトル成分. 黒点線は, 分割したスペクトルの和を表す.

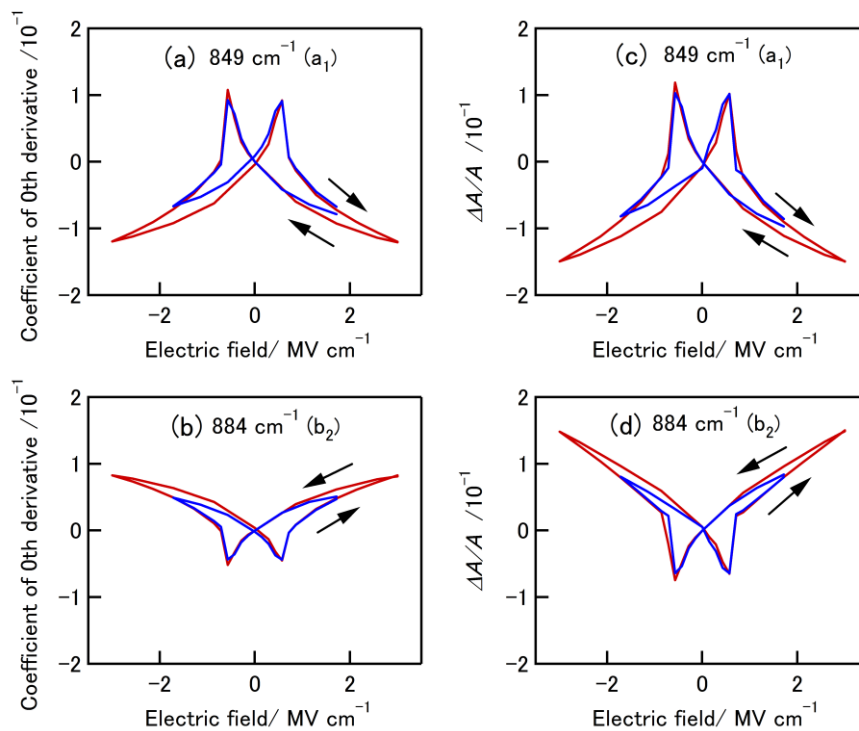


図 5.6 849 cm⁻¹ バンド (CF₂ 対称伸縮, a₁) における印加電場と(a)0 次微分スペクトル成分の係数と(b)ΔA/A の関係, および 884 cm⁻¹ バンド (CH₂ 横ゆれ, b₂) における印加電場と(c)0 次微分スペクトル成分の係数, (d)ΔA/A の関係. 赤線と青線は, 最大印加電場値をそれぞれ 3.0 と 1.7 MV/cm とした場合の結果である.

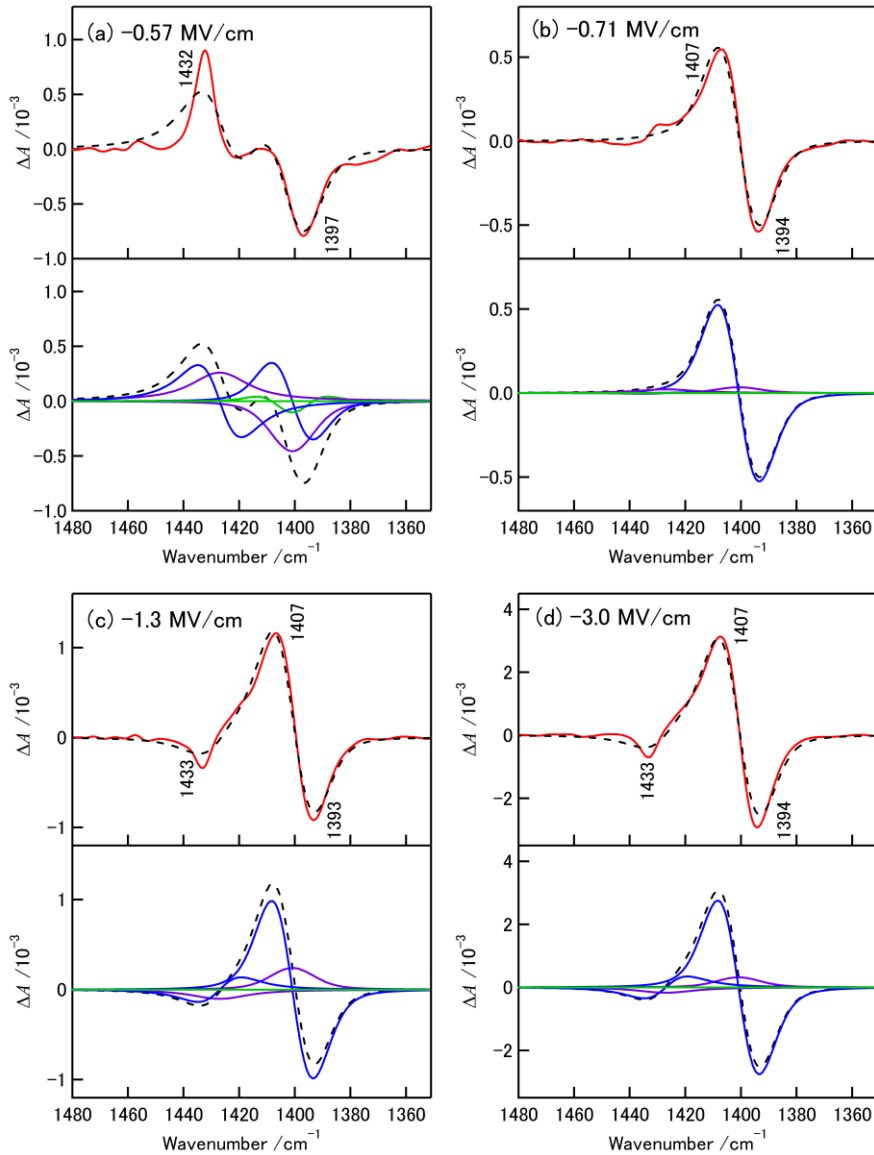


図 5.7 1480 から 1350 cm^{-1} の領域における (a)-0.57, (b)-0.71, (c)-1.3, (d)-3.0 MV/cm での電場差スペクトルの微分スペクトル成分への分割. [上段]観測された電場差スペクトル (赤線), [下段]分割で得られた 0 次微分 (紫線), 1 次微分 (青線), 2 次微分 (緑線) スペクトル成分. 黒点線は, 分割したスペクトルの和を表す.

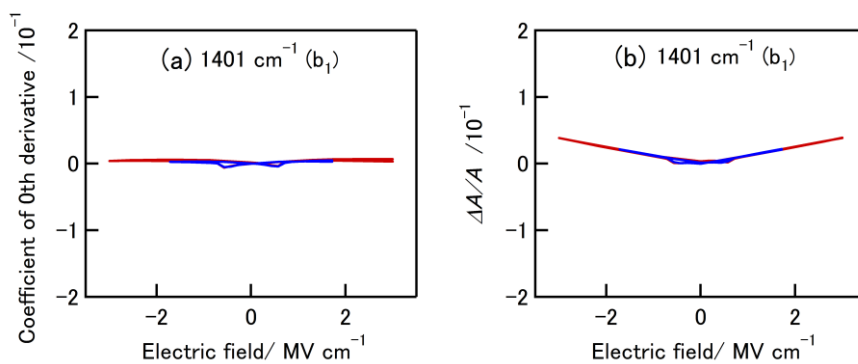


図 5.8 1401 cm⁻¹ バンド (CH₂ 縦ゆれ, b₁) における印加電場と(a)0 次微分スペクトル成分の係数, (b)ΔA/A の関係. 赤線と青線は, 最大印加電場値をそれぞれ 3.0 と 1.7 MV/cm とした場合の結果である.

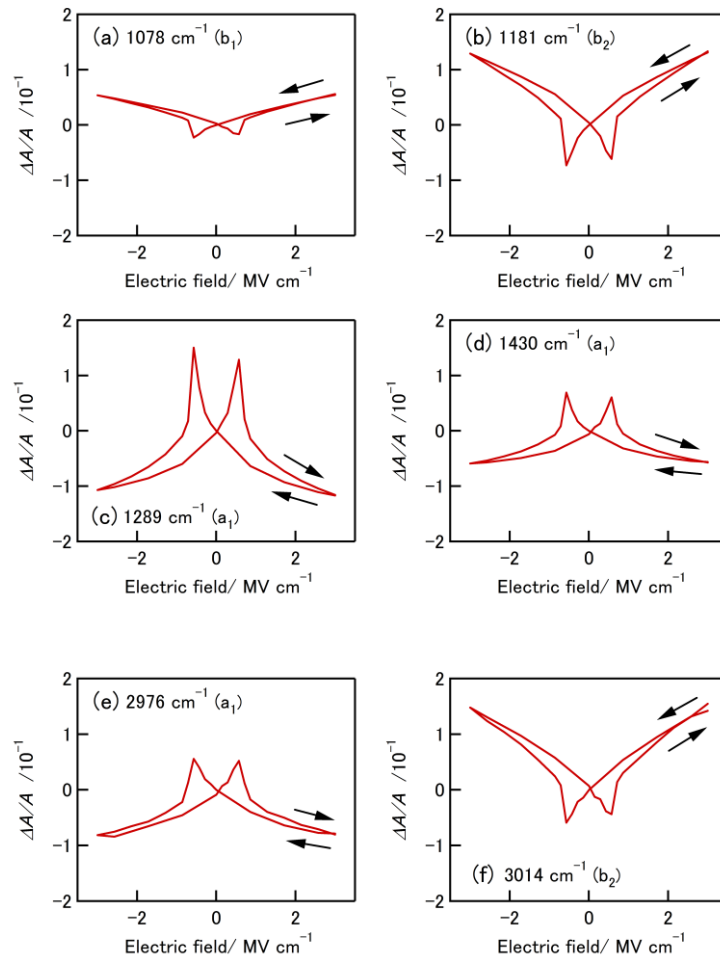


図 5.9 (a) 1078 cm^{-1} バンド (CC 逆対称伸縮, b_1), (b) 1181 cm^{-1} バンド (CF_2 逆対称伸縮, b_2), (c) 1289 cm^{-1} バンド (CC 対称伸縮, a_1), (d) 1430 cm^{-1} バンド (CH_2 はさみ, a_1), (e) 2976 cm^{-1} バンド (CH_2 対称伸縮, a_1), (f) 3014 cm^{-1} バンド (CH_2 逆対称伸縮, b_2) における, 最大印加電場値 3.0 MV/cm の測定における印加電場に対する $\Delta A/A$.

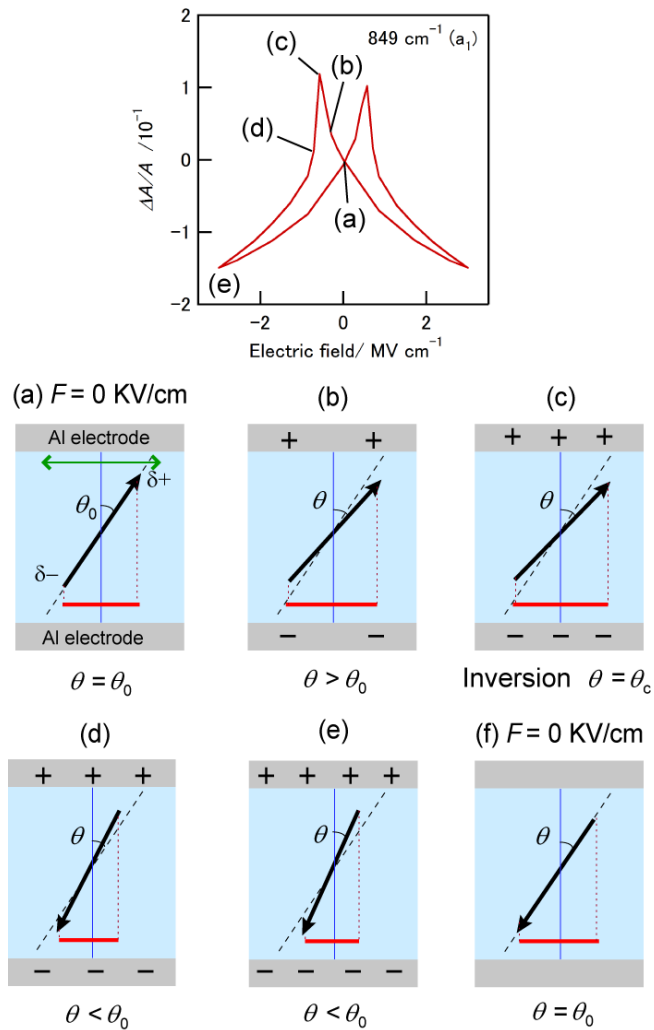


図 5.10 849 cm^{-1} バンド (CF_2 対称伸縮, a_1) の電場に対する $\Delta A/A$ とその 6 点における双極子モーメント (黒矢印) の回転運動の概略図. 概略図の内, 緑矢印は赤外光の電場ベクトルの方向, 赤線は双極子モーメントの射影成分を表す. $\Delta A/A$ の図における (f) は, (e) を経た後に電場ゼロとなる点であるが, (a) と重複する点であり示していない.

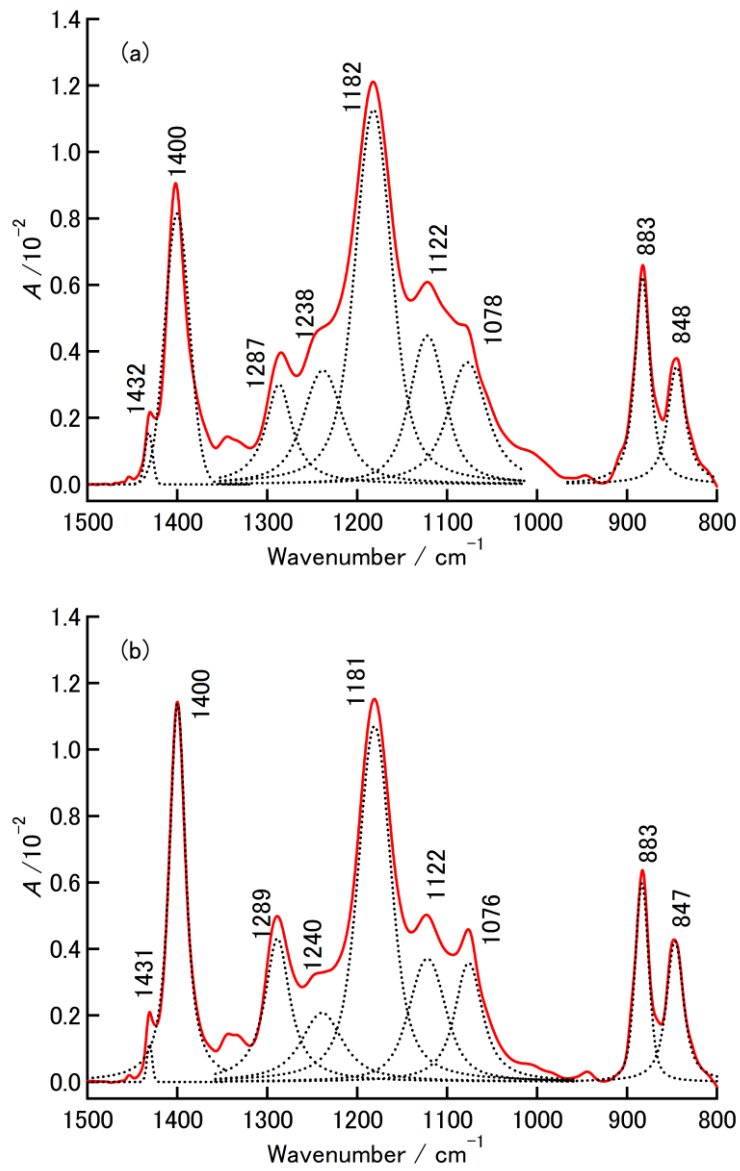


図 5.11 P(VDF-TrFE) 薄膜の(a)熱処理前と(b)後の赤外吸収スペクトル

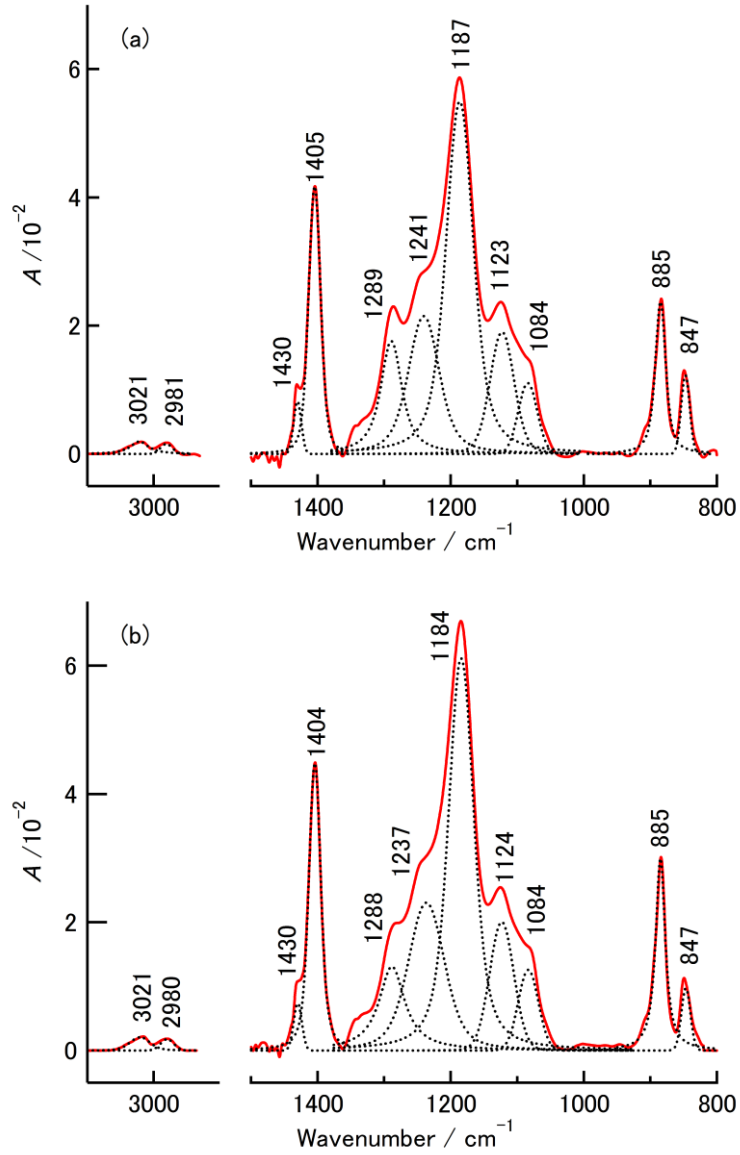


図5.12 熱処理していないP(VDF-TrFE) 薄膜の(a)ポーリング前と(b)ポーリング後の赤外吸収スペクトル

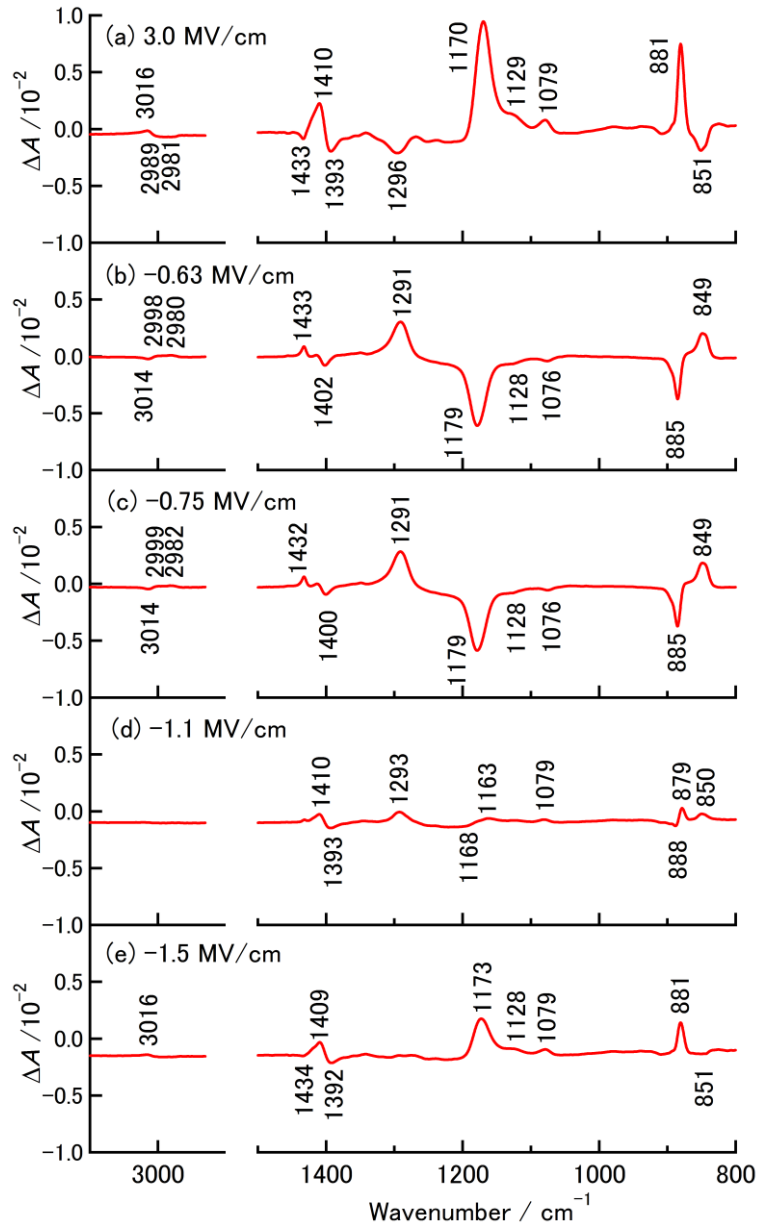


図 5.13 ポーリング後の未処理セルの(a)3.0, (b)-0.63, (c)-0.75, (d)-1.1, (e)-1.5 MV/cm の電場差スペクトル

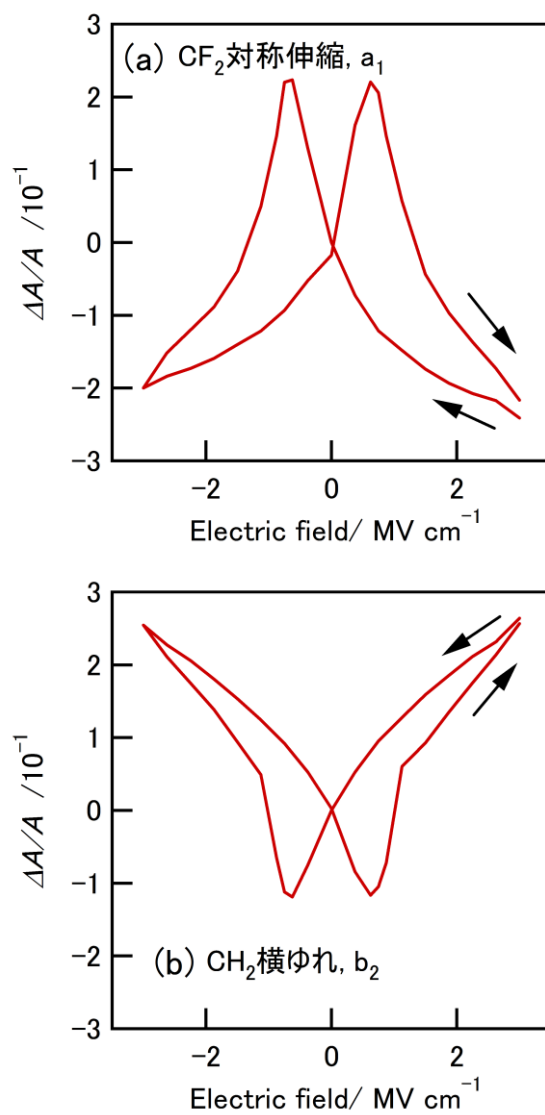


図 5.14 (a) 847 cm^{-1} (CF_2 対称伸縮, a_1), (b) 885 cm^{-1} (CH_2 横ゆれ, b_2) バンドにおける印加電場と $\Delta A/A$ の関係.

表 5.1 熱処理 P(VDF-TrFE)のスピンキャスト膜における観測された赤外バンドのピーク波数 (cm^{-1}) 強度と帰属

ピーク波数 (cm^{-1})	強度	帰属	対称種
3014	弱	CH_2 逆対称伸縮	b_2
2976	弱	CH_2 対称伸縮	a_1
1430	弱	CH_2 はさみ	a_1
1401	強	CH_2 縦ゆれ	b_1
1289	中	CC 対称伸縮	a_1
1246	弱	アモルファス	—
1181	強	CF_2 逆対称伸縮	b_2
1121	中	アモルファス	—
1078	中	CC 逆対称伸縮	b_1
884	中	CH_2 横ゆれ	b_2
849	中	CF_2 対称伸縮	a_1

第6章 総括

本研究では、有機誘電体の薄膜における赤外吸収スペクトルの外部電場効果について測定と解析を行なった。高分子薄膜をスピコート法により作製した測定セルを用いて、77 Kにて配向分極信号を抑制し、振動シュタルク効果の測定および解析を行なった。また、低分子化合物を高分子薄膜中に分散させて測定セルを作製し、振動シュタルク効果及び電場差スペクトルの温度依存の測定と解析を行なった。高分子、低分子化合物の様々な誘電体に応用可能な測定セルにより、電場効果測定を行なう手法を確立した。また、強誘電性の高分子薄膜において、配向分極信号と振動シュタルク効果とを分離して測定と解析を行い、配向分極信号から分極反転機構モデルを示した。

第3章では、スピコートにより作製した PMMA 薄膜を用いた、BaF₂/Al/PMMA/Al の測定セルにより、振動シュタルク効果の測定を行なった。温度が 150 K 以下の領域では、温度によらず電場差スペクトルの形状が一定で、150 K より高温では形状変化することが観測された。150 K 以下では振動シュタルク効果のみ、150 K から室温では振動シュタルク効果と配向分極信号が同時に測定されることがわかった。振動シュタルク効果は、伸縮振動バンドに比べ、変角振動では小さいことがわかった。C=O 伸縮振動に帰属されるバンドが現れる波数 1732 cm⁻¹ 付近では最も大きな振動シュタルク効果が得られた。薄膜のスペクトルにおいて、この波数付近で得られたバンド形状は、非対称で観測された。2つのバンドからなると仮定してフィッティングした上、電場差スペクトルをそれらの微分スペクトルで分割して、誤差最小となる波数組み合わせを算出し、1731 cm⁻¹ を C=O 伸縮バンドと決定した。また、各微分スペクトルの係数

から、 $|\Delta\mu|$, $A_{//}$, $\Delta\alpha_{//}$ を得た。本研究手法は、一般的な高分子薄膜に応用可能であり、高分子化合物の測定および解析例の増加が期待される。

第4章では、低分子である9-CAをPMMAの薄膜中に分散させることでマトリックス単離し、振動シュタルク効果を測定した。77 Kにおける電場差スペクトル上で、 2217 cm^{-1} 付近にC≡N伸縮振動に由来する大きな振動シュタルク効果が観測された。微分スペクトルによる解析でC≡N伸縮振動に関する $|\Delta\mu|$, $A_{//}$, $\Delta\alpha_{//}$ を得た。 $|\Delta\mu|$ は、既報のC≡N基を持つ芳香族化合物におけるC≡N伸縮振動の結果と同程度であり、特に、電子求引性の官能基を持つ芳香族化合物に近い値であった。9-CAの外側のベンゼン環は、中央のベンゼン環上のC≡N基に対し、電子求引の働きをしていることがわかった。77から297 Kにおいて、電場差スペクトルの温度依存性を測定したところ、2次微分スペクトルの係数は、ほぼ一定であり、温度依存のないことがわかった。一方、0次と1次微分スペクトルの係数は、200 Kまではほぼ一定であるが、それより高い温度では変化が観測された。200 Kまでは振動シュタルク効果のみが測定され、200 Kより高温では配向分極信号も同時に現われることがわかった。また、温度上昇と共にC≡N結合が外部電場と平行に近づく配向変化が誘起されることがわかった。高分子薄膜中に測定対象物を分散させる本手法は、他の低分子の電場効果測定法に広く応用が可能である。

第5章では、強誘電性を持つP(VDF-TrFE)の熱処理薄膜における電場差スペクトルを測定し、配向分極信号と振動シュタルク効果を確認した。薄膜の赤外吸収スペクトルにおいて、PVDFの β 相由来のバンドが観測され、高分子鎖の因子群を C_{2v} として解析を行なった。電場差スペクトルにおいて、 a_1 , b_1 , b_2 対称種に帰属されるバンド強度に変化が見られた。電場差スペクトルにて、 a_1 と b_2 モー

ドのバンドでは、0次微分スペクトル成分が支配的であり、振動シュタルク効果が主として現れる1次と2次微分成分は小さい。このことから、0次微分成分へは、振動シュタルク効果よりも配向変化信号の寄与が非常に大きいことがわかった。 a_1 , b_1 , b_2 バンドの0次微分成分の係数を外部電場に対してプロットすると、高分子主鎖に垂直な方向に遷移モーメントを持つ a_1 と b_2 バンドにおいて、ヒステリシスループが得られた。一方、 b_1 バンドでは変化が非常に小さく、ヒステリシスも観測されなかった。このことから、外部電場により、高分子主鎖を軸とした回転運動が起こることがわかった。 a_1 と b_2 バンドのヒステリシスループにて ± 0.6 MV/cm付近に極大/極小が存在し、文献の抗電場値とほぼ一致することを確認した。この電場付近では急激な強度変化を示し、強誘電性の起源となる高分子の安定な二状態間の反転モデルで説明できた。熱処理をしていない薄膜におけるプロットは、抗電場付近での強度変化が緩慢となり、分子の反転する電場値に分布があることをわかった。熱処理により分子配向が揃ったことと、非晶相の存在による反転運動の抑制が考えられる。強誘電性高分子薄膜の分極反転挙動の研究に赤外分光法が有効であることを示した。

本研究の手法により、様々な高分子や低分子化合物において電場効果の簡易的な測定が可能となるため、測定例が増え、振動シュタルク効果と配向分極信号の理解が進むことが期待される。振動シュタルク効果は、電気的環境を鋭敏に反映するため、分子内の微視的な作用を検知する上で有効である。このことから、振動シュタルク効果と巨視的な電気物性の関係が明らかになれば、異種材料の界面や相境界など、これまで解明できなかった巨視的な電気物性への微視的作用のメカニズムを知る手段となり得る。そのため、今後、振動シュタルク効果の測定により得られる振動の基底・励起状態間の電気双極子モーメント

や分極率の差について、分子構造だけでなく、電気物性との関係も明らかにすべきである。また、本研究では、配向分極信号と振動シュタルク効果を分離した上で配向分極信号を解析した。特に、特徴的な配向変化（分極反転）を示すことで電子デバイスに用いられている強誘電性高分子薄膜において、測定と解析を行なったことは意義深い。材料の複合化の進む電子デバイスの分野において、各分子由来のバンド解析を本研究と同様に行うことにより、電気物性への寄与を切り分けられ、評価法の発展につながると期待される。配向分極信号については、今後、電子デバイスの耐久性にも影響する、温度の影響を定量的に研究することが望まれる。

謝辞

古川行夫教授には、研究の進め方や学会発表、論文作成に至るまで、長年にわたりご指導いただきました。現在の私が研究開発者としてあるのは、古川先生のご指導の賜物であり、心より深く感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、貴重なアドバイスをいただきました、中井浩巳教授と井村考平教授に感謝申し上げます。

古川研究室で研究を進めるにあたり、多くの方々にご協力いただきました。社会人博士課程の同期生の百瀬美穂博士、山本潤氏、同時期に博士課程に在籍した磯田隼人氏には、研究について議論する機会をいただき、多くの発見がありました。感謝申し上げます。また、実験環境の整備にご協力いただいた、学生、卒業生の皆さまに感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、日頃よりご助言、ご協力いただいたキャノン株式会社 周辺機器事業本部 主幹研究員の日野哲男博士に心より感謝申し上げます。また、社会人博士課程への進学のご支援、本研究を行うにあたりご助言と激励をいただきました、キャノン株式会社の関係者の皆さまには感謝申し上げます。

その他、ご協力、激励いただいた全ての皆さまに感謝申し上げます。

研究業績

種類別	発表者名，題名，発表・発行掲載誌名，発表・発行年月
論文	<p>○ Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Vibrational Stark effect (VSE) on the infrared spectrum of a poly(methyl methacrylate) thin film" <i>Vib. Spectrosc.</i>, 78 (2015) 54.</p> <p>○ Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Vibrational Stark effect of 9-cyanoanthracene dispersed in a poly(methyl methacrylate) film" <i>Chem. Phys. Lett.</i>, 633 (2015) 252.</p> <p>○ Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Voltage-induced infrared absorption from a spin-cast thin film of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE))" <i>Anal. Sci.</i>, 33 (2017) 59.</p>
講演	<p>高嶋 健二，鈴木 賢司，古川 行夫 "高分子マトリックス法による 9-シアノアントラセンの振動シュタルク効果の測定" 分子構造総合討論会 2005，タワーホール船堀，東京，2005 年 9 月 22 日.</p> <p>高嶋 健二，古川 行夫 "低温における 9-シアノアントラセンの振動シュタルク効果測定" 日本化学会第 87 春季年会，関西学院大学千里山キャンパス，吹田，2007 年 3 月 25 日.</p> <p>高嶋 健二，古川 行夫 "フッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体薄膜の赤外吸収スペクトルの外部電場効果" 日本化学会第 95 春季年会，慶応義塾大学日吉キャンパス，横浜，2012 年 3 月 27 日.</p> <p>高嶋 健二，古川 行夫 "熱処理した P(VDF-TrFE)薄膜の赤外吸収スペクトルの外部電場効果" 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会，愛媛大学城北地区，松山，2012 年 9 月 14 日.</p>

種類別	発表者名, 題名, 発表・発行掲載誌名, 発表・発行年月
講演	<p>Kenji Takashima, Yukio Furukawa "External electric field effect on the infrared spectra of ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer thin films" Great Scientific Exchange 2012, Sheraton Kansas City Hotel at Crown Center, Kansas City, USA, October 4, 2012.</p> <p>Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Infrared spectral changes of poled thin films of ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer after the removal of an external electric field" 19th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, July 7, 2013.</p> <p>Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Electric field effect on the infrared spectrum of a poly(methyl methacrylate) thin film at low temperature" 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Kobe National Convention Center, Kobe, Japan, August 26, 2013.</p> <p>高嶋 健二, 古川 行夫 "強誘電性フッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体薄膜における電場誘起回転運動の赤外分光研究" 平成 25 年度日本分光学会年次講演会, 大阪大学豊中キャンパス, 吹田, 2013 年 11 月 21 日.</p> <p>Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Infrared study on electric field induced structural changes in ferroelectric vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer thin films " 2nd International Conference on Functional Materials Science 2014, The Santosa Villas and Resort Lombok, Lombok, Indonesia, November 12, 2014.</p>
(論文)	<p>Kenji Suzuki, Kenji Takashima, Yukio Furukawa "Field-effect transistor configuration for the measurement of infrared Stark spectra" <i>Sci. Technology of Adv. Mat.</i>, 7 (2006) 456.</p>