

3P113

偏光変調方式高感度反射ステップ走査型フーリエ変換赤外分光システムの製作と π 共役高分子の単分子膜と累積膜への応用

(埼玉大理工¹, 名大院工²)

○佐々木 江里¹, 坂本 章¹, 児玉 誠一郎², 永野 修作², 関 隆広²

【序】有機 EL 素子では一般に金属を電極に用いているため、それらを対象として赤外分光を行う場合、高感度反射赤外分光法が有用である。特に有機 EL 素子中の非常に薄い(数十~百ナノメートル程度の)有機薄膜の赤外吸収スペクトルを測定する際には、金属基板や測定環境の変動の影響を受けにくい偏光変調方式の高感度反射赤外分光法が有用と考えられる。さらに、電場によって正孔・電子を注入した際に起こる有機薄膜における分子構造変化を明らかにすることを目的として、有機 EL 素子を駆動するための電場変調を加える場合、フーリエ周波数・偏光・電場の 3 つの変調周波数を十分に離す必要がある。本研究では、フーリエ変調周波数を十分に小さくすることが可能なステップ走査型フーリエ変換赤外分光計を用いて、偏光変調方式高感度反射赤外分光システムの製作を行った。そして、疎水性 π 共役高分子である *HT*-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の単分子膜、5 層累積膜およびスピんキャスト膜の赤外スペクトルの測定を行い、測定結果の比較・検討を行った。

【実験】[試料] *HT*-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)と液晶との混合水面膜を、Au 基板には垂直浸漬法を、BaF₂ 基板には水平付着法を用いて転写し、その後、液晶を乾燥除去することで、単分子膜および 5 層累積膜を得た [1, 2]。

[測定装置] ステップ走査型フーリエ変換赤外分光計 (BIO-RAD, FTS 6000) からの赤外光を外部に導き、ワイヤーグリッド偏光子に通した後、ZnSe 製光弾性変調器 (Hinds Instruments, PEM-100; 駆動周波数: 37 kHz) を用いて偏光変調を加えた。偏光変調された赤外光を Au 基板上の有機薄膜へ入射角約 85° で入射し、反射光を MCT 検出器で検出した。検出したインターフェログラムの DC 成分 (P 偏光と S 偏光の和スペクトル成分) は、MCT 検出器からの出力信号をフーリエ変換赤外分光計のローパスフィルターを通すことで得た。AC 成分 (P 偏光と S 偏光の差スペクトル成分) は、ハイパスフィルターを通した後、ロックイン増幅器 (SRS, SR830) を用いて復調することで得た。干渉計の走査には、DC 成分 (和スペクトル成分) と AC 成分 (差スペクトル成分) を別々の走査で測定する連続走査と、それらを同じ走査中に測定可能なステップ走査を用いた。

【結果と考察】 Au 基板上に成膜した *HT*-ポリ(3-ヘキシルチオフェン) 単分子膜の高感度反射赤外スペクトルを、ステップ走査 (25 回積算) および連続走査 (1000 回積算) で測定した結果をそれぞれ図 1 (a), (b) に示す。また、BaF₂ 基板上に成膜した単分子膜の赤外透過スペクトル (2000 回積算) を図 1 (c) に示す。図 1 の 3 つのスペクトルの測定に要する時間はほぼ同じ (約 35 分) にした。

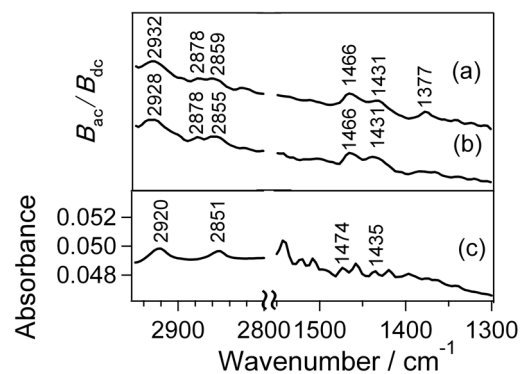


図1 ステップ走査(a)と連続走査(b)で測定した *HT*-ポリ(3-ヘキシルチオフェン) 単分子膜 (Au 基板上) の偏光変調方式高感度反射赤外スペクトル, および同試料 (BaF₂ 基板上) の赤外透過スペクトル (c)

図 1 から、偏光変調方式高感度反射赤外測定では、通常の透過測定では測定が困難な低波数領域のバンドについても測定が可能であることが分かる。また、図 1(a), (b) から、ステップ走査で測定したスペクトルと連続走査で測定したスペクトルの S/N 比には、それほど大きな差がないことが分かった。電場変調を加える場合には、ステップ走査を用いることになるが、連続走査と同等の S/N 比でスペクトル測定が可能と考えられる。

次に、ステップ走査で測定した HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の単分子膜、5 層累積膜、およびスピんキャスト膜 (Au 基板上) の偏光変調方式高感度反射赤外スペクトルを図 2 に示す。また、図 3 に BaF₂ 基板上に成膜した同様の試料の紫外・可視吸収スペクトルを示す。図 3(a), (b) から見積もられた高分子 1 層分の吸光度は約 0.015 であり、これを用いてスピんキャスト膜(図 3(c))の実効的な層数を見積もると約 7.6 層となった。図 4 に HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の層数および実効的な層数に対して高感度反射赤外吸収バンドの強度(図 2 の 2928, 2855, 1466 cm⁻¹)をプロットしたものを示す。図 2 と図 4 から、2928 cm⁻¹のバンド強度は単分子膜から 5 層累積膜で約 2.7 倍に、2855 cm⁻¹のバンド強度は約 2.8 倍に、1466 cm⁻¹のバンド強度は約 3.1 倍になっているが、5 倍にはなっておらず、線形な層数依存性が見られなかった。この結果は、単分子膜すなわち累積膜の 1 層目と 2~5 層目では、 π 共役高分子の基板に対する配向が異なる可能性を示唆する。また、図 4 から、単分子膜、5 層累積膜、およびスピんキャスト膜の赤外吸収強度の層数依存性が直線的でないこともわかる。この結果は、スピんキャスト膜では、 π 共役高分子の基板に対する配向が垂直なものと同様に平行なものが混在していることに由来すると考えられる。今後、赤外吸収強度の層数依存性をより詳細に測定し、X線構造解析の結果と合わせて、高分子膜の累積による膜構造の変化や、高分子の配向の変化について考察する予定である。

【参考文献】

- [1] S. Nagano, T. Seki, K. Ichimura, *Langmuir*, **17**, 2199-2205 (2001).
 [2] S. Nagano, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2074-2075 (2002).

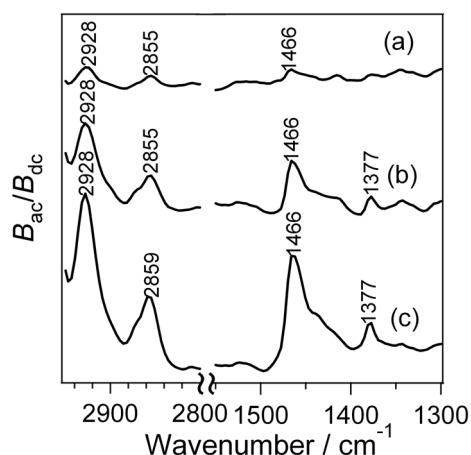


図 2 ステップ走査で測定した HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の単分子膜(a), 5 層累積膜(b), およびスピんキャスト膜(c)の偏光変調方式高感度反射赤外スペクトル(Au 基板上)

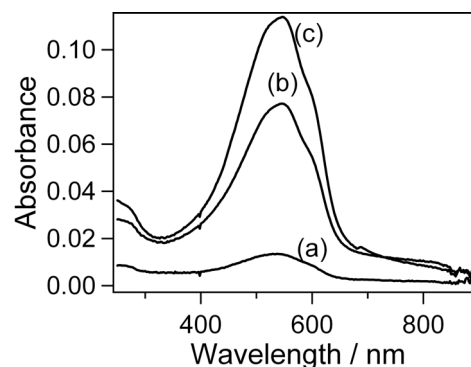


図 3 HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の単分子膜(a), 5 層累積膜(b), およびスピんキャスト膜(c)の紫外・可視吸収スペクトル(BaF₂基板上)

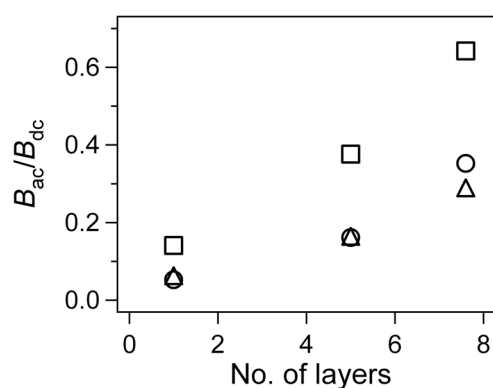


図 4 HT-ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の層数および実効的な層数に対する赤外吸収強度のプロット。□: 2928 cm⁻¹, △: 2855 cm⁻¹, ○: 1466 cm⁻¹.