

2D14

ペリレンテトラカルボキシジイミド誘導体の薄膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光
(広島大院・理¹, 早大・先進理工²)

○前田俊樹¹・細井宜伸²・古川行夫²・石橋孝章¹

【序】

n 型半導体として知られているペリレンテトラカルボキシジイミド (PTCDI) 誘導体は有機電界効果トランジスタ (OFET) の材料として注目されている。これまで、熱酸化膜付きシリコン基板上に真空蒸着により形成された PTCDI-C₈ (図 1) 薄膜について、原子間力顕微鏡 (AFM) や赤外分光を用いた薄膜構造の解析が進められてきた[1]。特に OFET の性能として重要な有機薄膜と絶縁膜の界面近傍の構造について研究されてきたが、我々はより詳細に界面付近を調べるため、界面選択的な振動和周波発生(SFG)分光による研究を行った。

振動 SFG 分光では、赤外プローブと界面種との振動共鳴による SFG 信号光強度の増大を利用することで振動スペクトルを得る。振動共鳴に加え電子共鳴も利用すると (振動電子二重共鳴 SFG)、二重共鳴による感度と分子選択性の向上が期待できる。

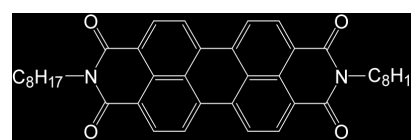


図 1. PTCDI-C₈ の構造式

二重共鳴 SFG 分光により PTCDI-C₈ 薄膜を測定すると、良好な SN 比で SFG スペクトルを得ることができた。X 線結晶回折の結果より、単結晶の PTCDI-C₈ には対称中心が存在する[2]。このことから、PTCDI-C₈ 薄膜のバルク層にも対称中心があると予想できるため、検出した SFG 信号光は界面のものであると想定できる。検出した SFG 信号光の発生源には 2 箇所考えられる。一方の可能性は PTCDI-C₈ と酸化膜との界面であり、他方は空気と PTCDI-C₈ との界面である。本研究では、SFG 信号光の発生源を特定するため、膜厚の異なる 4 種類の PTCDI-C₈ 薄膜について SFG スペクトルの相違を調べた。

【実験】

振動 SFG スペクトルは、マルチプレックス方式の分光装置で測定した[3]。広帯域赤外プローブ光は基本波(800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz)により励起したフェムト秒 OPA のシグナル出力とアイドラー出力の差周波として得た。狭帯域可視プローブ光は、基本波をピコ秒に伸張した倍波に変換した後、この倍波により励起されたピコ秒 OPA のシグナル出力として得た。PTCDI-C₈ に照射する可視および赤外プローブ光のエネルギーは、それぞれ 0.1 μJ、3~4 μJ とした。発生した広帯域 SFG 信号光は非対称ダブル分光器で分光した後、CCD 検出器で一度に検出した。

【結果と考察】

二重共鳴効果を利用して PTCDI-C₈ 薄膜を測定するために、振動バンドの SFG 信号光のエネルギーが PTCDI-C₈ の電子遷移エネルギー (488 nm) に一致するよう、可視プローブ光の波長 (529 nm) を選択した (図 2)。偏光条件は(ppp) (順に SFG 光、可視光、赤外光)として測定した。空気側から可視プローブ光と赤外プローブ光を PTCDI-C₈ 層に入射させ、反射方向に発生する SFG 信号光を検出した。得られた PTCDI-C₈ 薄膜の SFG スペクトル

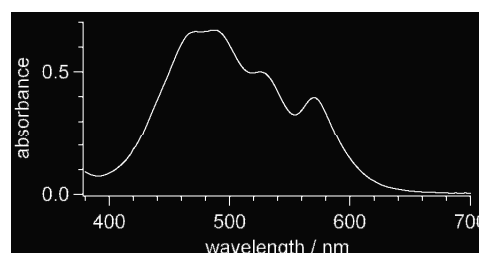


図 2. ITO ガラス上の PTCDI-C₈ 薄膜 (膜厚 200 nm) の電子吸収スペクトル

を図3(a)に示す。膜厚の異なる4種類のPTCDI-C₈薄膜（膜厚 50 nm, 100 nm, 200 nm, 300 nm）を測定した。どのスペクトルについても 1697 cm⁻¹、1657 cm⁻¹にそれぞれイミド基の C=O 対称伸縮振動、イミド基の C=O 逆対称伸縮振動が確認できる[1]。また、これらの振動バンドについて、それぞれ 1710~1680 cm⁻¹、1680~1600 cm⁻¹領域の面積強度を算出した（図 3(b)）。膜厚が大きくなるにつれて 2 本の振動バンドの強度が減少していくことが分かる。これは、得られた SFG 信号光が固体-固体界面からのものである可能性が高いことを示している。つまり、膜厚の増加に伴い可視プローブ光と SFG 光が PTCDI-C₈層により吸収され、減衰する効果が大きくなる結果、SFG 信号光の強度が減少したと考えられる。

PTCDI-C₈ 薄膜試料は、ほぼ同様の方法で作製すれば、減衰全反射法 (ATR) による赤外スペクトルの形状は常に再現するが、SFG スペクトルの形状は異なる場合があることを見出した。例として、2 種類の PTCDI-C₈ 薄膜（試料 A, 試料 B, 膜厚 50 nm）について測定した SFG スペクトル（偏光条件: (ppp)）と ATR による赤外スペクトルを図 4 に示す。SFG 信号光、可視プローブ光の波長はそれぞれ 561 nm、618 nm とした。これらの試料の SFG スペクトルを比較すると、1653 cm⁻¹の振動バンドに対する 1697 cm⁻¹の振動バンドの相対強度は、試料 A の場合の方が大きいことが分かる。しかし、両試料の赤外スペクトルの形状は良く似ており、上記のような違いは見られない。これは、バルク層を主に測定対象とする赤外スペクトルでは区別することのできない固体-固体界面の構造を、SFG 分光により区別することができたことを示している。

【参考文献】

- [1] Y. Hosoi, Y. Furukawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **471**, 189 (2007).
- [2] A. L. Briseno et al., *Nano Lett.*, **7**, 2847 (2007).
- [3] T. Maeda and T. Ishibashi, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 459 (2007).

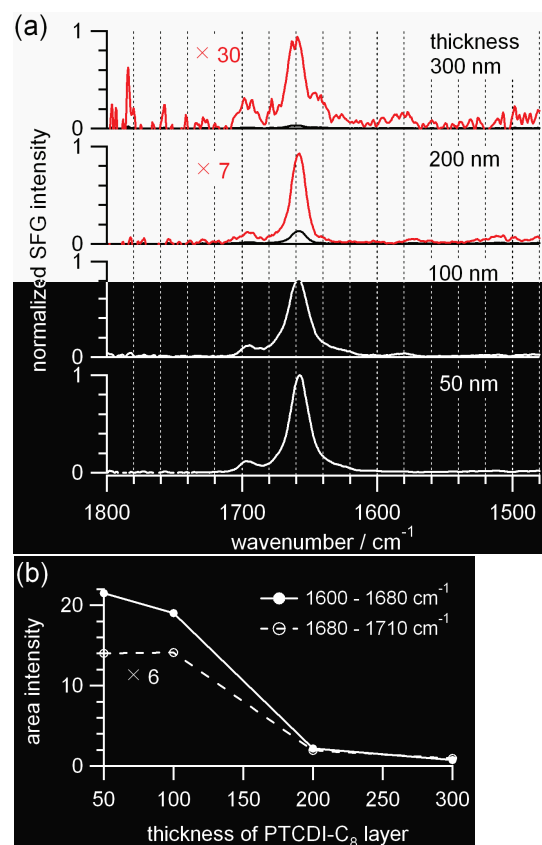


図 3. (a) PTCDI-C₈ 薄膜の SFG スペクトルただし、膜厚 200 nm, 300 nm に対応するスペクトルについては拡大図も示した。
(b) 1710-1680 cm⁻¹ (白丸) 領域と 1680-1600 cm⁻¹ (黒丸) 領域の面積強度

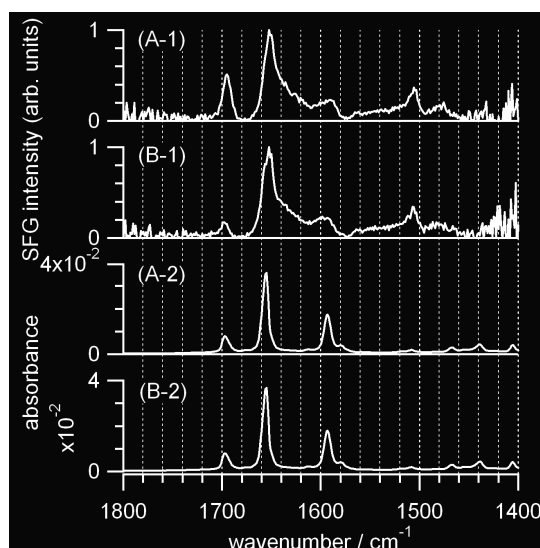


図 4. (A-1) 試料 A の SFG スペクトル (B-1) 試料 B の SFG スペクトル (A-2) 試料 A の赤外スペクトル (B-2) 試料 B の赤外スペクトル