

銅フタロシアニン薄膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光

(広島大院・理¹, コニカミノルタテクノロジーセンター(株)²)○西田祐¹・西川雄司²・石橋孝章¹

【序】

銅フタロシアニン(CuPc)(図1)は有機発光ダイオード(OLED)などの分子素子の材料であり、OLED としては CuPc をホール注入層、NPD(図 2)をホール輸送層として利用される。それらの薄膜界面での分子構造はホールの受け渡し効率などに密接に関係しているため重要である。そこで本研究では界面選択的な振動 SFG 分光を、CuPc 薄膜と NPD 積層 CuPc 薄膜の系に適用することを試みた。振動 SFG 分光は、紫外または可視プローブと赤外プローブを試料に照射して、発生する和周波信号光を検出する振動分光である。二次の非線形光学効果に基づく現象なので、反転対称性を持つ分子やバルク層では禁制となる。CuPc は D_{4h} 対称性で反転対称性があり、また結晶構造としても対称性を持つため[1]振動 SFG 禁制であるが、薄膜界面付近では対称性が破れ SFG 活性になる可能性がある。

SFG 測定は、発生する和周波の波長が CuPc と電子共鳴する条件下で行う、振動電子二重共鳴 SFG を適用した。測定対象となる分子の電子共鳴を利用することで、分子選択性が向上し、高感度化した測定を行うことができる。

【実験】

使用した SFG 分光装置は、マルチプレックス方式のものであり[2]、基本となるレーザーシステムは繰り返し周波数 1kHz、発振波長 800 nm、パルス幅 110 fs、パルスエネルギー 3.5 mJ である。この出力を波長変換して広帯域赤外プローブと狭帯域可視プローブを得た。可視プローブ 687 nm、赤外プローブ $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ で発生する和周波が 624 nm 付近となる CuPc について

二重共鳴の条件下(図 3)で、500 nm 酸化膜付 Si 基板上に真空蒸着させた CuPc 薄膜と NPD 積層 CuPc 薄膜を測定した。試料に照射するパワーは、赤外プローブが $2\text{ }\mu\text{J}$ 、可視プローブが $0.1\text{ }\mu\text{J}$ である。

【結果と考察】

CuPc 薄膜の膜厚が 20, 60, 120, 150, 200, 300 nm の試料を測定したところ、反転対称性を持つ CuPc から強い SFG 信号を得ることができた。偏光条件は SSP 偏光で測定した(順に、SFG 信号光:S 偏光、可視プローブ:S 偏光、赤外プローブ:P 偏光)。膜厚が異なる試料のスペクトルを振動バンドの波数と減衰定数が各膜厚で共通の値をもつように式(1)を用いてフィッティングを行った。

$$I_{SFG} = (b_0 + b_1\omega_{IR}) \left| \chi_{NR} + \sum_{r=1}^5 \frac{A_r e^{i\theta_r}}{\omega_{IR} - \Omega_r + i\Gamma_r} \right|^2 \quad (1)$$

ここで A_r は振動バンド振幅、 Γ_r は減衰定数、 Ω_r は共鳴振動数である。さらに空気側と基板側の界面が

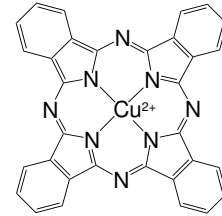


図 1 銅フタロシアニン(CuPc)

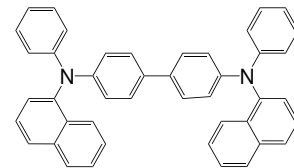
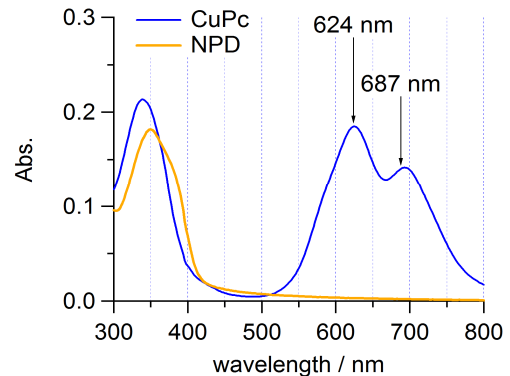


図 2 NPD

図 3 CuPc と NPD の電子吸収スペクトル
熔融石英基板上 CuPc(膜厚 20 nm)、
NPD(膜厚 20 nm)

ら発生する SFG 信号に影響を与えるフレネル係数 (式 2)をそれぞれ計算し、それらの干渉の効果を考慮に入れた上で、フィッティングによって得られた振動バンド振幅と比較した(図 5)。

$$\chi_{eff,ssp}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SF})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\sin\theta_{IR}\chi_{yyz}$$

$$F_{yyz} = L_{yy}(\omega_{SF})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\sin\theta_{IR} \quad (2)$$

1452, 1413 cm^{-1} バンドについて、特に膜厚が厚い試料では、振動バンド振幅は空気側界面のフレネル係数の膜厚変化に似た変化をしていることから、空気側からの SFG 信号が主に測定されていると考えられる。1520, 1500, 1470 cm^{-1} バンドについて、膜厚が厚い試料で振動バンドが検出されなくなっているのは、振動非共鳴の信号が強くノイズレベルが高くなり、フィッティングできなくなっているためであると考えている。全ての振動バンドについて、膜厚が薄いときに振動バンド振幅の変化が、フレネル係数の変化と一致していないのは、両界面からの信号が干渉しているためであると考えられる。

CuPc のみの試料で空気側の界面から信号が検出されているならば、CuPc 層の上に NPD を積層すれば CuPc の振動スペクトルに変化が見られる可能性がある。NPD(膜厚 20 nm)を積層した CuPc(膜厚 20 nm)の試料について、PPP 偏光で測定し、比較のために NPD(膜厚 20 nm)のみ CuPc(膜厚 20 nm)のみの試料のスペクトルも測定した(図 6)。NPD の信号は CuPc の信号よりも圧倒的に弱い、NPD を積層した CuPc の振動スペクトルは CuPc のみの振動スペクトルと比べると変化が見られているため、NPD と CuPc の界面からの信号が検出されていると考えられる。

CuPc 薄膜の膜厚依存性と NPD 積層試料については、基板側でない界面が測定されていることで一貫性のある結果が示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Kambayashi, et al.: *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, **5** (2005) 143-146.
- [2] T. Maeda and T. Ishibashi: *Appl Spec*, **61** (2007) 459-464.

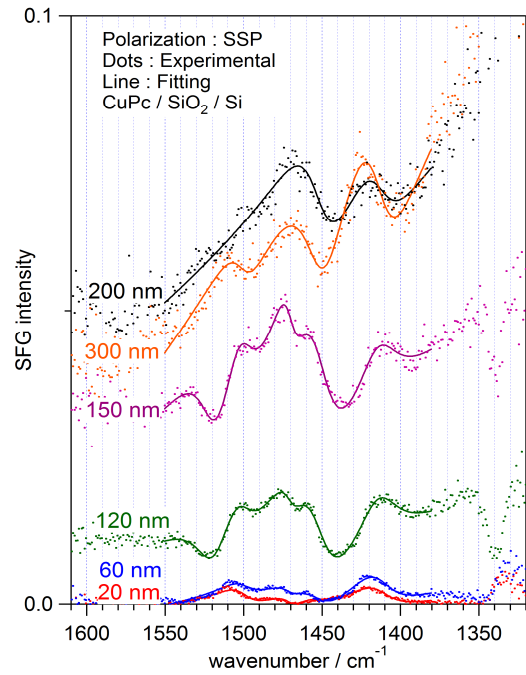


図 4 CuPc 薄膜(20~300 nm) の SFG スペクトル

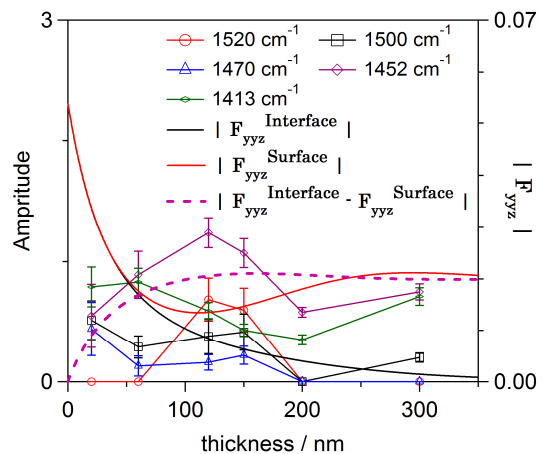


図 5 CuPc 薄膜(20~300 nm)の SFG スペクトルの振動バンド振幅とフレネル係数の膜厚依存性

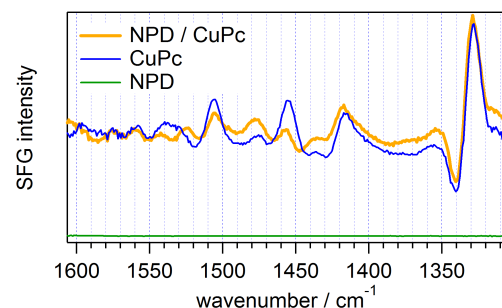


図 6 NPD(20 nm)積層 CuPc(20 nm)、CuPc(20 nm)、NPD(20 nm)の SFG スペクトル