

ポリアリーレンビニレン薄膜の光学定数の決定

高田, 徳幸
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

村田, 英幸
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江良, 正直
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17216>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (1), pp.7-12, 1991-06-01. 九州大学大学院総合理工学
研究科
バージョン :
権利関係 :

ポリアリーレンビニレン薄膜の光学定数の決定

高田 徳幸***・村田 英幸**・江良 正直*
筒井 哲夫*・斎藤 省吾*
(平成3年2月28日 受理)

Determination of Optical Constants of Polyarylenevinylene

Noriyuki TAKADA, Hideyuki MURATA, Masanao ERA,
Tetsuo TSUTSUI and Shogo SAITO

The optical constants of an extremely thin film which are indispensable for precise evaluation of its non-linear susceptibilities have been determined by using the Kramers-Kronig (KK) analysis of the transmittance spectrum.

High quality thin films of poly (arylenevinylene) family were prepared from the soluble precursor polymers. The transmittance measurements were performed in the wavelength region from 340 to 1000 nm. KK analysis of the transmittance spectrum gave much accurate results than than the analysis of the reflectance spectrum did.

1. 緒 言

主鎖π共役系高分子であるポリアリーレンビニレンは、最近前駆体高分子経由での合成が可能となり、スピコート法やディッピング法などにより、容易に薄膜形成ができるようになった。それによりさまざまな光学的物性が測定されるようになり、その中で注目を浴びるようになってきたものに、3次の非線形光学効果がある^{1),2)}。我々の研究室では第3高調波発生 (THG) を測定することにより、ポリアリーレンビニレンの3次の非線形感受率 ($\chi^{(3)}$) の評価を行ってきた³⁾。ポリアセチレンに匹敵するほど大きな $\chi^{(3)}$ を示すことや、 $\chi^{(3)}$ の波長依存性を調べることにより共鳴領域での増大なども確認できた。このような研究の進展に伴い、より正確な $\chi^{(3)}$ の評価を行うことが必要となってきた。そのためには、フィルムの精度高い光学定数 (n : 屈折率, κ : 消衰係数) が必要となる。しかし、未だこれらの光学定数の精度高い値は決定されていない。そこでポリアリーレンビニレン薄

膜に適用できる光学定数の決定法についての研究を行った。

光学定数決定法の中で、まず最もよく用いられる方法の一つである、垂直入射光に対する反射スペクトルを用いた Kramers-Kronig (KK) 解析法⁴⁾ に注目した。この解析法は、垂直入射光とフィルム表面での反射光との測定困難な位相変化を、KKの関係式を用いて算出し光学定数を決定する方法であるが、いくつかの問題点をもっている⁵⁾。

第一に、反射率の絶対値を高精度に測定する必要がある。しかし一般に反射率は、サンプル表面の荒さや参照に用いるミラーの反射損失などにより大きな影響を受けるため、実験的には透過率ほど精度よく得られない。

第二に、吸収が弱い波長範囲あるいは吸収がない波長範囲においては、フィルム表面及び裏面からの反射光が多重干渉を起し、測定される反射率に大きな影響を与える。従って一般に反射スペクトルを用いる KK 解析法は、吸収が強い波長範囲で、しかも多重反射が起らないほど厚いフィルムの場合にしか適用できない。

第三に、 $0 \sim \infty$ (nm) の全波長範囲の反射スペクト

* 材料開発工学専攻

** 材料開発工学専攻博士課程

*** 材料開発工学専攻修士課程

ルが必要である。しかし実験的には、 $0 \sim \infty$ (nm) 全範囲で反射率を測定することは不可能である。そこで測定可能な $\lambda_L \sim \lambda_H$ (nm) の波長範囲で反射率を測定し、データが得られない部分は適当な近似を行うことが必要になる。ここで近似の方法によって、得られる光学定数の精度は大きく影響されるため、適切な近似方法を選択することが重要である。

上記の反射型 KK 解析法の問題点を検討した結果、ポリアリーレンビニレン薄膜の光学定数を精度高く決定するためには、測定精度が高い透過スペクトルを基本とし、多重干渉をも考慮する解析法を用いる必要がある。そこで本研究では、Nilsson らの論文⁶⁾に基づき反射型 KK 解析法を拡張した透過スペクトルによる KK 解析法 (透過型 KK 解析法) を用いて光学定数を精度高く求める方法を検討した。具体的には三種のポリアリーレンビニレン、ポリ (p-フェニレンビニレン) (PPV)、ポリ (2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン) (MO-PPV) およびポリ (2,5-チエニレンビニレン) (PTV) (Fig. 1) の光学定数をこの方法によって求め、その値が高い精度で得られていることを確認した。

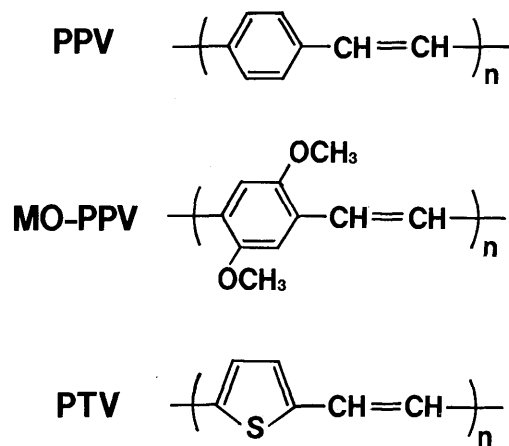


Fig. 1 Chemical structures of polyarylenevinylene: PPV, MO-PPV, PTV

2. 理 論

2-1 透過スペクトルを用いた K-K 解析法

Fig. 2 に示すフィルム透過率 T_f は、フィルム内の

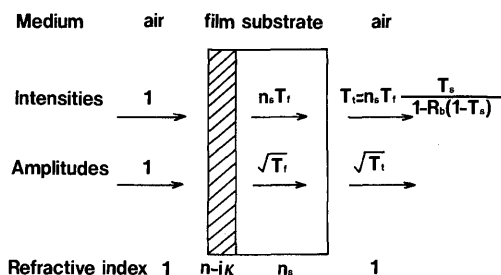


Fig. 2 Change of intensity and amplitude of incident light into film on substrate

の多重反射を考慮した合成振幅透過率 t_f の自乗で表すことができる。

$$t_f = \frac{t_{af} t_{fs} \exp(i \delta_f)}{1 + r_{af} r_{fs} \exp(2i \delta_f)} = \sqrt{T_f} e^{i \theta_f} \quad (1)$$

ここで、 $r_{af} = (1 - \bar{n}_f) / (1 + \bar{n}_f)$, $r_{fs} = (\bar{n}_f - n_s) / (\bar{n}_f + n_s)$, $t_{af} = 2 / (1 + \bar{n}_f)$, $t_{fs} = 2 \bar{n}_f / (\bar{n}_f + n_s)$ (添字の a, f, s はそれぞれ空気、フィルム、基板を表す。), $\bar{n}_f (= n - i\kappa)$ はフィルムの複素屈折率、 n_s は基板の屈折率、 $\delta_f = 2\pi \bar{n}_f d_f / \lambda$, d_f は膜厚、 θ_f はフィルム入射光と全フィルム透過光との位相変化を示している。(1) 式を、波長 λ において n, κ をパラメータとする関数であるので次式のように整理する。

$$t_f = A(n, \kappa) + iB(n, \kappa) \quad (2)$$

$$T_f = |A(n, \kappa)|^2 + |B(n, \kappa)|^2 \quad (3)$$

$$\theta_f = \arctan (B(n, \kappa) / A(n, \kappa)) \quad (4)$$

従って T_f, θ_f がわかれば (3), (4) 式を連立させることにより、 n, κ が決定できる。これらの式を実際に解くために Newton-Raphson 法 (2-2) を用いた。

次に (1) 式を変形させて

$$\ln t_f = \ln \sqrt{T_f} + i \theta_f \quad (5)$$

とする。 $\ln t_f$ の実数部 $\ln \sqrt{T_f}$ と虚数部 θ_f の間には、次のような関係式が成り立つ。(いわゆる透過型 KK の関係式である。)

$$\theta_f(\lambda_0) = \frac{2\lambda_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln\sqrt{T_f(\lambda)}}{\lambda_0^2 - \lambda^2} d\lambda - \frac{2\pi d_f}{\lambda_0} \quad (6)$$

ここで (6) 式を解くのに2つの問題点が生じる。

第一に、測定波長範囲に限界 ($\lambda_L \sim \lambda_H$) がある。(緒言に示した反射型 KK 解析法と同様の問題) そこで、(6) 式の積分を3つの部分に分けて考える。

$$\int_0^\infty = \int_0^{\lambda_L} + \int_{\lambda_L}^{\lambda_H} + \int_{\lambda_H}^\infty \quad (7)$$

右辺の第1項及び第3項は、測定波長範囲外の積分であるので、ある適当な近似が必要となる。そこで我々は各種の近似法⁷⁾ について検討し、最適な方法として次の様な近似を行った。

$$\begin{aligned} 0 \sim \lambda_L: \text{Abs}(\lambda) &= \text{Abs}(\lambda_L) \cdot (\lambda/\lambda_L)^P \\ (\text{Abs}(\lambda): \text{Absorbance}, P: \text{経験的パラメーター}) \\ \lambda_H \sim \infty: T_f(\lambda) &= T_f(\lambda_H) \quad (\text{constant}) \end{aligned}$$

ここで、測定限界波長 (λ_H) より長波長側で透過率を一定にしたのは、ポリアリーレンピレン薄膜においてその波長範囲では吸収スペクトルにほとんど変化がなく一定だからである。

第二に、精度高い膜厚が必要なことである。しかし最近では触針法などにより、高い精度で膜厚測定ができるようになった。

以上により T_f の波長依存性を知れば、 θ_f が (6) 式により各波長ごとに求められ、さらに得られた T_f , θ_f から (3), (4) 式を用いて光学定数値を決定することができる。従って光学定数値の精度は、実測される膜厚 d_f 及び透過率 T_i の測定精度と計算によって求められるフィルム透過率 T_f の計算精度に依存する。

それでは精度高い T_f がどのように測定値 T_i から計算されるかを示すことにする。Fig. 2 に示してあるように、 T_f と T_i との関係式は

$$T_i = n_s T_f \times T_s / (1 - R_b(1 - T_s)) \quad (8)$$

で表される。ここで、 n_s は基板の屈折率、 T_s は基板表面の透過率 ($T_s = 4n_s / (1 + n_s)^2$) であり、 R_b は基板側から入射した光がフィルム界面で反射するときの反射率を示している。従って (8) 式を用いれば、 T_f は

実験データ T_i から計算できることになる。しかし、 R_b は実験的には測定することができない成分である。そこで次に示すような反復法を用いることで、精度高い T_f を求める。

I) 最初は $R_b(\lambda) = 0$ (初期値) とおくことにより、(8) 式より ${}^1T_f(\lambda)$ (第1近似値) を、さらに (6) 式より ${}^1\theta_f(\lambda)$ (第1近似値) を求める。

II) 次節 (2-2) で示す NR 法により、 ${}^1T_f(\lambda)$ と ${}^1\theta_f(\lambda)$ から光学定数 (${}^1n(\lambda)$, ${}^1\kappa(\lambda)$) を求める。この光学定数値もやはり近似値であることに注意する。

III) 求めた光学定数を用いて、 $R_b(\lambda)$ のよりよい近似値を計算によって求める。(Heavens らにより、 R_b は n , κ の関数として得られている⁸⁾。)

IV) 再度 (8) 式を用いて、 ${}^2T_f(\lambda)$ (第2近似値) が計算される。

以後 II) ~ IV) を、条件 $|{}^{i+1}n - {}^i n| + |{}^{i+1}\kappa - {}^i \kappa| < \epsilon$ を

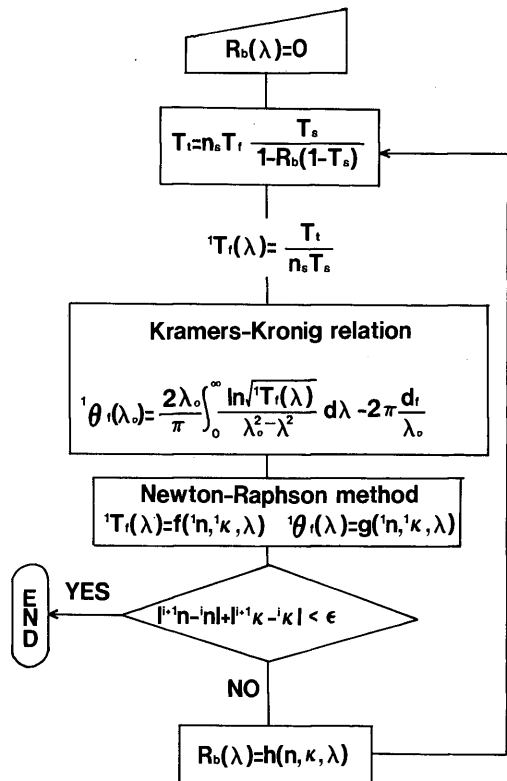


Fig. 3 Flow chart of KK analysis of transmittance data

満たすまで繰り返していくことにより精度高い T_f を得ることができる。

以上の流れは、Fig. 3 のフローチャートに示した。

2-2 Newton-Raphson (NR) 法⁹⁾

${}^i T_f(\lambda)$, ${}^i \theta_f(\lambda)$ を用いて、どのようにして ${}^i n(\lambda)$, ${}^i \kappa(\lambda)$ を求めるかを以下に示す。まず次の2つの等式を考える。

$$U(n, \kappa, \lambda) = T_{fcal}(n, \kappa, \lambda) - {}^i T_f(\lambda) \quad (9)$$

$$V(n, \kappa, \lambda) = \theta_{fcal}(n, \kappa, \lambda) - {}^i \theta_f(\lambda) \quad (10)$$

ここで、 T_{fcal} , θ_{fcal} は (3), (4) 式で示される関数であり、 ${}^i T_f(\lambda)$, ${}^i \theta_f(\lambda)$ は波長 λ での第 i 近似値 (2-1参照) である。

n , κ を変化させることにより、理論値 (T_{fcal} , θ_{fcal}) と第 i 近似値 (${}^i T_f$, ${}^i \theta_f$) が同時に一致したとする。そのときの値が求める光学定数値である。そこで (9), (10) 式を解くために NR 法を適用した。この方法は次式に基づく反復法によって行われた。

$${}^{i+1} n_j = {}^i n_j + 1/\Delta [V(\partial U/\partial \kappa) - U(\partial V/\partial \kappa)]$$

$${}^{i+1} \kappa_j = {}^i \kappa_j + 1/\Delta [U(\partial V/\partial n) - V(\partial U/\partial n)]$$

ここで $\Delta (= (\partial U/\partial n)_j (\partial V/\partial \kappa)_j - (\partial V/\partial n)_j (\partial U/\partial \kappa)_j)$ はヤコビアンを示す。

条件として、 $|{}^{i+1} n_j - {}^i n_j| + |{}^{i+1} \kappa_j - {}^i \kappa_j| < 10^{-5}$ を満たしたら計算を終了させればよい。

3. 実 験

ポリアリーレンピニレンの合成は、スルホニウム塩構造 (PPV, MO-PPV) 及びチオフェニウム塩構造 (PTV) の前駆体高分子を経由する方法で行った。合成法については、我々の研究室の以前の報告の中に詳細に述べられている¹⁰⁾。MO-PPV 及び PTV 前駆体高分子は、水溶性あるいは有機溶媒 (ジクロロメタン, テトラヒドロフラン) の溶液から石英ガラス基板上にスピコートあるいはディッピング法で成膜し、一方 PPV 前駆体高分子は、LB (ラングミュア・プロジェクト) 法を応用して配向構造を制御した膜を作製した。その後、酸触媒下で脱離反応を行わせることにより、目的のポリアリーレンピニレン構造をもつ均一な薄膜

状サンプル (膜厚 1000Å 以下) を得た。

ポリアリーレンピニレン薄膜の吸収スペクトルは、日立330型分光光度計を用いて室温で測定した。また反射スペクトル測定は、同じ分光計に5°の正反射測定用付属装置を取り付けて行った。ここで各波長での実測される反射率の値は、Al ミラーの反射率を100%とした時の相対値であるので、それを考慮して絶対反射率に変換した。各ポリアリーレンピニレン薄膜の膜厚は、触針法 (測定精度は 10Å) によって測定した。

4. 結果及び考察

透過型 KK 解析法を用いて、LB 法を用いて作製した PPV 薄膜 (膜厚 250Å) の光学定数値を 340~1000nm の波長範囲で決定した。解析精度の確認のため、すでに報告されている導波路法を用いて得られた波長 633nm の面内屈折率の値¹¹⁾と比較した。ただし PPV は 633nm には吸収がないので、 $\kappa=0$ である。PPV の導波路を用いて求めた屈折率の値は 2.085 であり、我々が透過型 KK 解析法で求めた屈折率の値は 2.066 であった。値の差が 1% 以内であることから、非常に高い精度で光学定数値が得られていることが確認できた。また導波路を用いる方法は、一波長の光学定数を求めるのに複雑な操作を行い、かつその波長のレーザーが必要となるのに対し、透過型 KK 解析法は簡単な吸収スペクトルの測定により広範囲で光学定数が決定できる利点がある。

そこで MO-PPV 及び PTV の光学定数は、透過型 KK 解析法により求め、その結果を以下に示すことにする。

4-1 MO-PPV 及び PTV 薄膜の光学定数

MO-PPV (膜厚 490Å), PTV (540Å) の吸収スペクトル及び透過型 KK 解析法から求めた光学定数の波長依存スペクトルをそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示した。

まず屈折率に関して、最大ピークが MO-PPV, PTV でそれぞれ 2.27 (550nm), 2.98 (670nm) を示した。PTV においてはポリアセチレンに近い位大きな値であることから、金属的反射はこの大きな屈折率に依存していると考えられる。また分散域より長波長側の屈折率の値を比較すると、PTV の方が非常に大きくなっていることが注目される。

次に消衰係数についてであるが、 $\pi - \pi^*$ 遷移に基づく吸収ピークの位置が、PTV の方が MO-PPV より

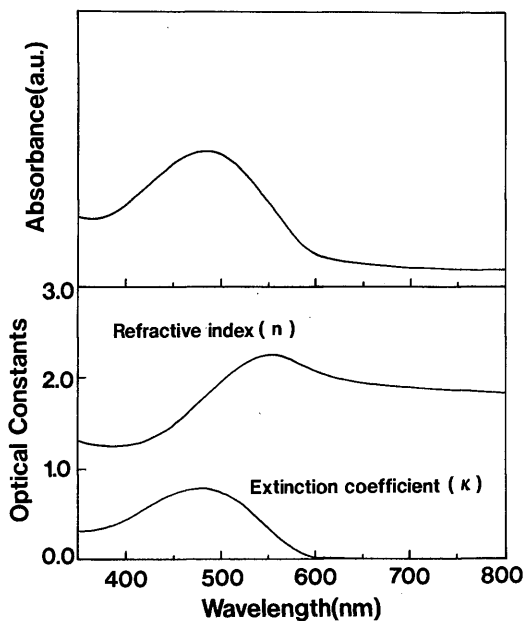


Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum (above) and optical constants (below) of MO-PPV

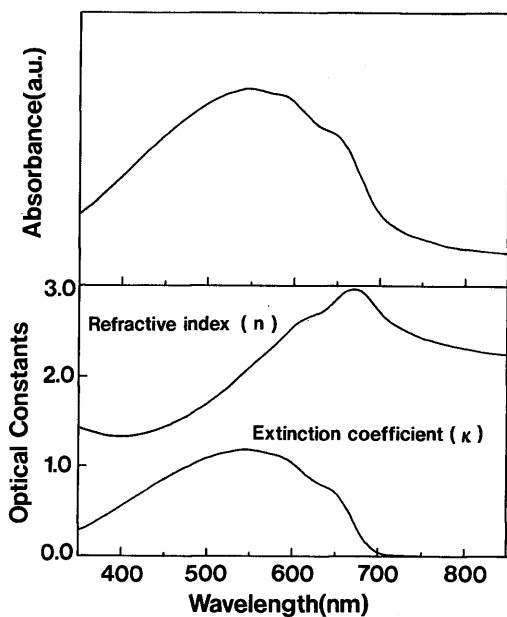


Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum (above) and optical constants (below) of PTV

かなり長波長側にシフトしていることがわかる。このことは、PTVの方がイオン化ポテンシャルの小さい複素環をもつため、主鎖上の π 電子の非局在化の割合が促進され、励起エネルギーの低下をもたらしたからである。さらに消衰係数の値を比較すると約0.4だけ PTVの方が大きいことがわかるが、励起エネルギーの低下による遷移確率の増大のためと考えられる。

4-2 MO-PPV, PTVの吸収係数

光学定数は(11)式を使って、ポリアリーレンビレンの吸収係数 α を導くのに使われる。

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda \quad (11)$$

Fig. 6, Fig. 7はそれぞれPTV, MO-PPVの(11)式より求めた α のスペクトル(実線)と吸収スペクトルから求めた実験値(破線)を示している。この結果、

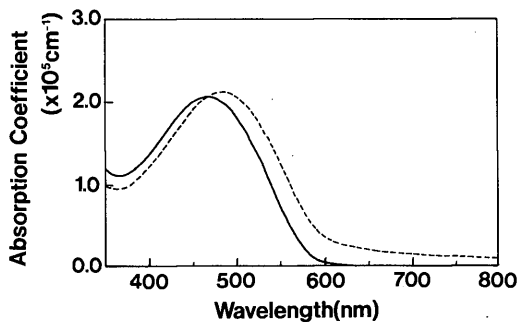


Fig. 6 Absorption coefficient of MO-PPV : calculated value (solid line); measured value (broken line)

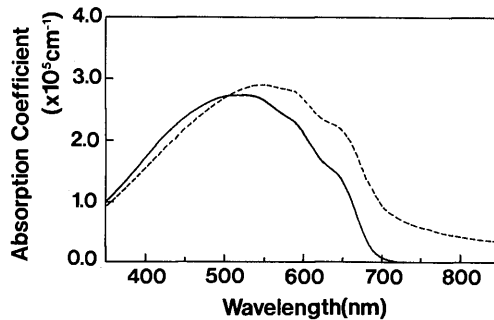


Fig. 7 Absorption coefficient of PTV : calculated value (solid line); measured value (broken line)

実験値 α が (11) で求めた α の値より、PTV では 500nm, MO-PPV では 460nm より長波長側でかなり大きくなっていることがわかる。また実験値 α の最大ピークが、(11) 式の α では PTV, MO-PPV とともに約 10nm ブルーシフトしているようにみえる。これは、(11) 式より求めた α は純粹にフィルムによって吸収された光の割合を表しているのに対して、実験値 α の方は表面から反射された光も α の中に含まれているため、本当のフィルム内の吸収のみを表していないことが原因である。 π 共役系高分子の光物性を議論するためには、本報告で求めた真の吸収係数 α を用いることが必要である。

4-3 PTV の正反射率

ここでは、膜厚 5000Å 以上の厚膜における実測の正反射率と n , κ のスペクトルから理論的に導出した反射率との比較を行った。この程度の厚いフィルムの場合、吸収が強い波長範囲では透過スペクトルは測定できない。従ってフィルム裏面から反射される光はないと言え、測定される反射率はフィルム表面（フィルム-空気界面）のみの反射とみなせる。理論的には次式で表すことができる。

$$R_{af} = |r_{af}|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (12)$$

一方、吸収がない波長範囲では、フィルム表面及び裏面からの反射光が多重干渉を起こし波状曲線を示す (Fig. 8 の破線)。従って (12) 式は、Fig. 8 から分かるように 680nm より短波長側 (吸収の強い波長範

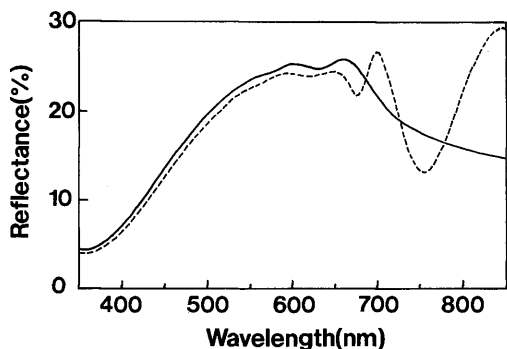


Fig. 8 Absolute reflectance of PTV : calculated value (solid line); measured value (broken line)

囲) で成り立つと考える。

そこで PTV 薄膜の光学定数值 (Fig. 5) を (12) 式に代入して、 R_{af} を計算してみた。結果を Fig. 8 の実線で表した。計算値 R_{af} と測定値 R_{af} が 680nm より短波長側で、ほぼ一致していることがわかる。ここで数%実測反射率の方が低いのは、フィルム表面の荒さや Al 鏡の損失による散乱のためと考える。

以上より透過型 KK 解析法によって得ることができた PTV 薄膜の光学定数は、バルクの光学定数をよく表していると言える。

5. ま と め

反射型 KK 解析法の問題点を検討した結果、ポリアリーレンピニレン薄膜に適用できる光学定数の決定法としては、透過スペクトルを用いた KK 解析法が適することが分かった。この方法を用いて三種のポリアリーレンピニレン, PPV, MO-PPV, PTV 薄膜の光学定数を決定した。光学定数值が高い精度で得られていることを PPV の場合について確認した。さらに PTV の厚膜の測定正反射率が、透過型 KK 解析法により求めた薄膜の光学定数から精度よく再現できることから、バルクの光学定数が高い精度で得られたと考えられる。

参 考 文 献

- 1) F. Kajzar, J. Messier, *Thin Solid Films*, **132**, 11 (1985).
- 2) T. Kanetake et al., *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2287 (1989).
- 3) T. Kaino, K. Kubodera, H. Kobayashi, T. Kurihara, S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2002 (1988).
- 4) 高橋博彰, 平石次郎, 石井紀彦, *分光研究*, **25** (3), 153 (1976).
- 5) N. Takada, H. Murata, T. Tsutsui, S. Saito, R. P. P. J., **33**, 463 (1990).
- 6) P. O. Nilsson, *Appl. Opt.*, **7** (3), 435 (1968).
- 7) F. Stern, in "Solid State Physics" edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic, New York (1968), 15, p. 331.
- 8) O. S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Butterworths Scientific Publications, London (1950), p. 136 and 139.
- 9) U. Itoh, K. Sakashita, Y. Igarashi, *Thin Solid Films*, **121**, 7 (1984).
- 10) H. Murata, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Synth. Met.*, **36** (1), 95 (1990).
- 11) R. Burzynski, P. N. Prasad, F. E. Karasz, *Polymer*, **31**, 627 (1990).