

角度分解X線光電子分光法による
有機半導体と金属の埋もれた界面の電子構造観測
(京大化研) ○吉田弘幸, 佐藤直樹

【序】有機半導体の金属との界面の電子構造は、金属表面上への逐次蒸着により有機半導体膜の厚さを変えながら、紫外光電子スペクトル(UPS)を測定して調べられてきた。これにより、有機半導体の金属界面には電気二重層の形成による“真空準位シフト”が起こる[1]など、重要な知見が得られてきた。

しかし、有機半導体膜の厚さの関数として電子構造を調べるこの方法では、UPSが表面敏感な手法であることを考えると、膜表面近傍の電子準位を観測しているため、界面本来の情報を得ている訳ではない。いわゆる“埋もれた界面”となっている有機/金属の界面自体の電子構造を調べるのが重要である。

本研究では、角度分解X線光電子分子法(ARXPS)のデータに Target Factor Analysis (TFA)を適用することにより、内殻電子準位のエネルギーシフトを表面深さの関数として調べる新しい界面測定法を開発した。この手法を Ca, Al, Au などの金属と有機半導体 bathocuproine(BCP)、tris(8-quinolinolato)aluminum(III) (Alq₃)の界面に適用した結果を報告する。

【原理】ARXPSは、表面から10 nm程度までの深さに対する元素分布の深さプロファイル測定する分析手法として利用される[2]。以前に我々は、有機物と反応した金属と未反応の金属とで化学シフトに違いのあることを利用し、状態の異なる金属の深さプロファイルを調べることにより、金属・有機半導体界面の反応と拡散について議論した[3]。

この方法を拡張すると、元素の内殻準位が深さによって変わる場合、その変化を捉えられるはずである。図1(a)に示すように、X線を照射したとき深さ z にある厚さ dz の薄い層から放出される光電子強度がエネルギー E の関数 $f(z, E)$ で与えられるとする。この光電子は試料中を $z/\cos\theta$ だけ進んだのち試料表面から脱出する。この間に散乱を受けたため強度が $f(z, E) \exp(-z/\lambda \cos\theta)$ に低下すると考えられる。ここで、 λ は電子の非弾性平均自由行程である。角度 θ で、実際に観測される光電子強度は、 $p=1/\lambda \cos\theta$ として

$$I(p, E) = I_0 \int_0^{\infty} f(z, E) \exp(-pz) dz, \quad (1)$$

となる。すなわち、測定される信号強度は求めようとする深さプロファイル $f(z, E)$ のラプラス変換である。

これまでのARXPSでは、角度 θ を変えながら $I(p)$ を測定し、 $f(z)$ を知ることによって注目する元素分布の深さプロファイルを求めていた。本研究の方法は、スペクトル構造のエネルギー変化にも注目して、深さプロファイルエネルギーの関数 $f(z, E)$ としても求めることにより、埋もれた界面の電子構造を調べようとするものである。

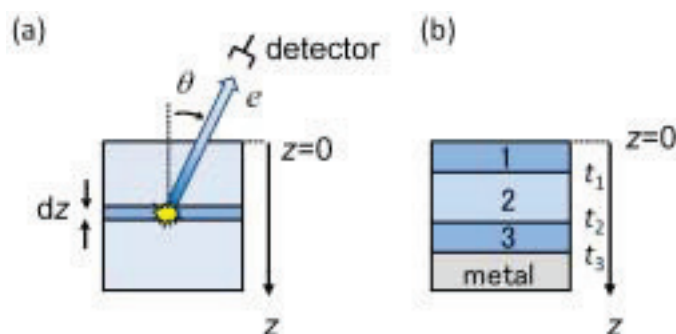


図1. ARXPSの原理(a)と解析用モデル(b).

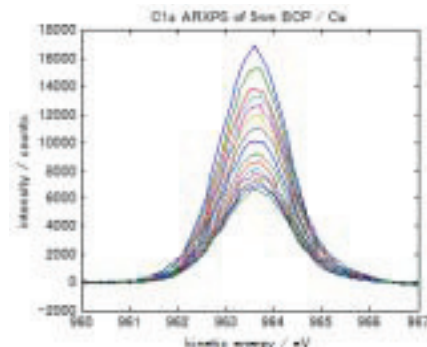


図2. BCP/CaのC1sARXPSスペクトル.

有機/金属界面での相互作用による有機層での内殻準位のシフトは、0.1 eV 程度の小ささが予想される[4]。これは、XPS の分解能 1-2 eV よりも小さく、測定したスペクトルからピークを分離するのは困難である。しかし、スペクトルのシフトがそのように微小であれば、スペクトルとその微分によってテイラー展開して、スペクトルシフトをその展開係数で表示することができる。そこで TFA[5]を用いて平均スペクトルとその微分の係数を求める方法により、ARXPS データ $I(p, E)$ の微小なスペクトルシフトを解析した。

一方、逆ラプラス変換は精度が低い[6] ため、図 1(b) に示す 3 層からなるモデルを考え、界面の座標 t_1, t_2, t_3 ならびに $f(E)$ の各層での内殻準位 E_1, E_2, E_3 をパラメータとして最小二乗法を用いた。

【実験方法】 仕事関数の異なる金属 Au, Al, Ca を真空蒸着して得られた多結晶金属表面上に、有機半導体 BCP, Alq₃ を蒸着速度 0.15-0.2 nm s⁻¹ で真空蒸着して膜厚 1-15 nm の試料を調製した。ARXPS は、MgK α ($h\nu=1254$ eV) を線源とし、電子エネルギー分析装置 CLAM2 (VG Microtech) を用いて、基板の角度を 10-70° の範囲で変えながら測定した。

【結果・考察】 Ca 上に蒸着した BCP (膜厚 5 nm) について、角度を変えながら測定した C1s 準位のスペクトルを図 2 に示す。図 3 は、BCP (膜厚 5 nm) について測定した ARXPS データを TFA で解析した一階微分の係数を示したものである。この係数はスペクトルの低エネルギーシフトに等しい。この結果から、 p の変化に応じてスペクトルが 50 meV 程度シフトすることがわかる。また、基板の金属の種類により $p=1$ 付近の様子が大きく異なるのは、有機/金属界面での電子構造の違いを反映している。

このような BCP/金属のデータを 3 層モデルにより解析して得たパラメータを図 4 にまとめた。この結果から、次のような結論が得られた。

1. 有機半導体表面での内殻準位のシフト (surface core level shift) は、0.2-0.4 eV 程度である。
2. 金属との界面では金属の仕事関数に応じて顕著な内殻準位のシフトが見られた。このような変化はほぼ一分子程度の厚さで起こっている。

発表では、Alq₃ の結果についても述べるとともに、本研究の方法の特徴や発展性について議論する。

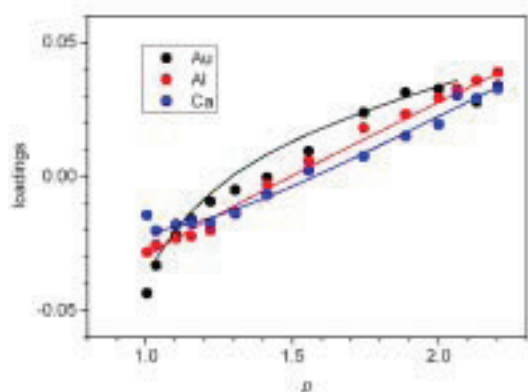


図 3. TFA の結果 (一階微分の係数で、スペクトルシフトに対応する)。

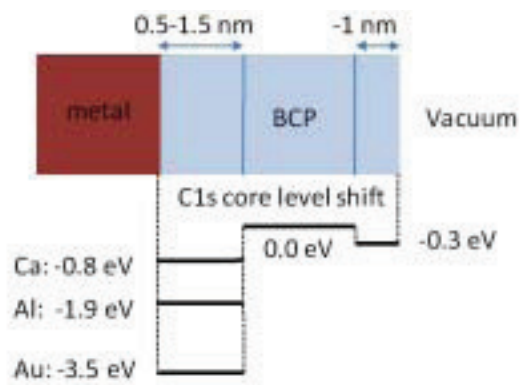


図 4. モデルによる解析結果 (各層の厚さと C1s 準位を示す)。

- [1] Ishii, Sugiyama, Ito, Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
 [2] Fadley, Baird, Siekhaus, Novakov, Bergstrom, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phonom.* **4**, 93 (1974).
 [3] Yoshida, Sato, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141915 (2007).
 [4] 例えば、Mitsuya, Sato, *Langmuir* **15**, 2099 (1999).
 [5] Malinowski, "Factor Analysis in Chemistry," 3rd ed. Wiley (2002).
 [6] P. J. Cumpson, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phonom.* **73**, 25 (1995).