

パルス分子線を用いた高質量有機分子の精密蒸着基板の作製とその電子物性の解明

(慶大理工) ○関野 祐司・中村 恒幸・平田 直之・長岡 修平・中嶋 敦

【序】 π 共役系を有する有機半導体分子から構成される有機薄膜は、次世代の光学デバイスや電子デバイスを担う機能性材料として大きく期待されている。特に有機薄膜と金属・半導体基板の界面における電子状態や電荷移動の理解は、有機薄膜の機能性を制御する上での重要な知見を与える[1, 2]。近年の超短パルスレーザー技術の発達にともない、固体表面ならびに有機-金属・半導体界面の電子状態を、2光子光電子分光法(2PPE)を用いて占有準位のみならず非占有準位をも同時に観測することが可能となった。

一方でオリゴアセンやフェニルアミン誘導体に代表される有機半導体分子の薄膜では、これらの酸化物をはじめとする不純物が有機薄膜中におけるポーラロンの束縛サイトとして作用し、その電荷移動特性を低下させる要因となっている。そのため、高機能性・精密有機薄膜を創成するためには、蒸着種の化学組成を分析、さらには制御した有機分子線による薄膜形成が強く求められる。そこで、本研究では高温パルスバルブによる高融点・高質量有機分子のパルス分子線技術を利用し、質量分析を介して化学組成を制御した有機分子線による精密有機薄膜の作製を提案し、その一環として p 型有機半導体として広く利用されている銅フタロシアニン: CuPc のパルス分子線を生成させ、水素終端シリコン基板: H-Si(111)への蒸着を試みた。さらに作製した有機薄膜の電子物性を紫外光電子分光法(UPS)ならびに 2PPE により評価し、既報の CuPc 薄膜の UPS スペクトル[3]と比較検証を行った。

【実験方法】水素終端シリコン基板: H-Si(111)はピラニア試薬(conc. H_2SO_4 : 30% H_2O_2 =3:1)にて化学研磨ならびに酸化膜を形成させた Si(111)基板 ($3 \times 7 \text{ mm}^2$, n 型, $\sim 0.05 \text{ } \Omega\text{cm}$) を 5% フッ化水素酸, 40% フッ化アンモニウム水溶液へ順次に浸漬・エッチングさせることで作製した。

H-Si(111)基板は飛行時間型質量分析器(TOF-MS)を搭載したパルス分子線蒸着チェンバー(到達真空度 $1.7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) 内へセットし、 250°C に加熱した高温パルスバルブ(10 Hz, He 押圧: 2 atm)により生成した銅フタロシアニン(CuPc)分子線を蒸着させた。CuPc パルス分子線の質量スペクトルはNd:YAG レーザーの第五高調波($h\nu = 5.8 \text{ eV}$)による光イオン化を介した TOF-MS により測定した。

作製した CuPc/H-Si(111)精密蒸着基板は高真空下において表面電子分光測定チェンバー(μ メタル製, 到達真空度 $1.2 \times 10^{-10} \text{ Torr}$) 内へ搬送し, XYZ θ マニピュレータに保持した。CuPc/H-Si(111)基板へバイアス電圧(-1.00 V)を印加後, He I 共鳴線($h\nu = 21.2 \text{ eV}$)および Ti:Sapphire レーザーの第三高調波(4.36–4.60 eV)を照射し, 放出された光電子の運動エネルギーを半球型電子エネルギー分析器(Thermo VG Scientific Alpha 110)により測定することで, CuPc/H-Si(111)基板の UPS および 2PPE スペクトルを得た。

【結果および考察】図 1 に CuPc 分子線の光イオン化質量スペクトルを示す。質量スペクトルにおいて、主に 2 本のピークが ($m/z = 576, 1152$) が観測され、それぞれ CuPc のモノマーとダイマーに帰属される。一方 $m/z = 578$ においてもピークが観測されているが、これは CuPc の銅の同位体分布を反映している。また低質量域に観測されたピーク群は CuPc の光解離によるフラグメントであると考えられる。以上の質量スペクトルによる評価の結果、不純物の含

有量が極めて少ない CuPc 分子線が高温パルスバルブにより生成されていることを確認した。

図 2 に、CuPc 分子線パルスを H-Si(111)基板へ 1 時間 (36000 パルス) 蒸着後の UPS スペクトルを蒸着前の H-Si(111)基板のスペクトルとともに示した。H-Si(111)基板の UPS スペクトルでは、 -2.3 eV 付近に価電子帯に由来したピーク A が観測されているが、CuPc 蒸着後はピーク A の強度は減少し、その一方で、新たなピーク B, C がそれぞれ -2.8 , -1.3 eV 付近に出現した。これら 2 つのピークは 370°C に加熱した CuPc 蒸着により形成した有機薄膜の UPS スペクトルにおいても観測されており[3]、それぞれ CuPc の占有軌道に由来するピークである。

また CuPc 分子線パルスを 1 時間 (36000 パルス) 蒸着させた H-Si(111)基板の 2PPE スペクトルを図 3 に示した。光子エネルギーを 4.35 eV から 4.75 eV まで変化させて測定した結果 4 本のピークが観測された。ピーク D は光子エネルギーに対してシフトをしないことから、真空準位よりもエネルギーの高い非占有準位由来であることがわかる。一方、ピーク E は光子エネルギーに対して $1\Delta h\nu$ のシフトをしていることから非占有準位に由来するピークであり、さらに偏光依存性を有することから鏡像準位であると考えられる。またピーク F とピーク G は光子エネルギーに対するシフト量が $2\Delta h\nu$ であることから占有準位由来のシグナルであり、そのエネルギー準位はそれぞれ -1.2 eV と -1.4 eV に帰属される。特にピーク G は UPS で観測された CuPc の HOMO からの光電子脱離 (ピーク C) に対応していると考えられる。

本研究において、高温パルスバルブを用いたパルス分子線蒸着により、CuPc 精密蒸着膜の形成ならびに 2PPE 測定からその非占有準位の電子状態に関する新たな知見を得た。パルス分子線技術を用いた蒸着法は、蒸着有機分子の化学組成さらにはパルス数により蒸着量を精密に規定した有機薄膜の形成に効果的であることが示唆される。本手法は、高融点・高質量を有する様々な有機半導体分子における高純度な有機薄膜の形成とその電子物性の解明する上で極めて有用な手法になると考えている。

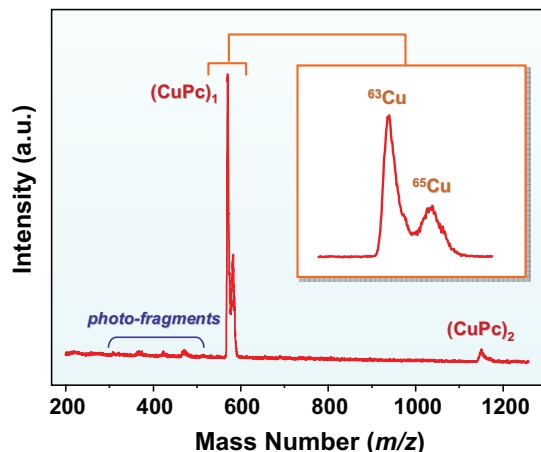


図1 CuPcの光イオン化質量スペクトル($h\nu = 5.8$ eV)

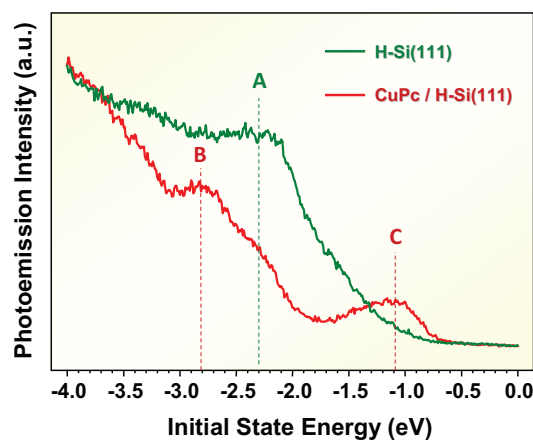


図2 H-Si(111)基板およびCuPc蒸着基板のUPSスペクトル

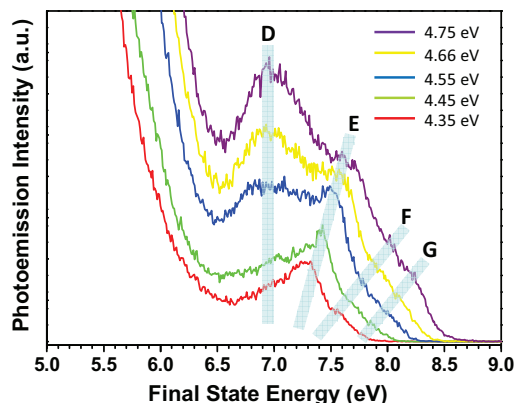


図3 CuPc/H-Si(111)基板の2PPEスペクトルと光子エネルギー依存性

- [1] X.-Y. Zhu, *Surf. Sci. Rep.* **56**, 1 (2004).
- [2] I. Yamamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 115404 (2008).
- [3] M. Gorgoi, *et al.*, *Org. Electron.* **6**, 168 (2005).