

## 角度分解X線光電子分光法による内殻準位の深さプロファイル： 有機半導体と金属の埋もれた界面の電子構造

(京大化研<sup>1</sup>、JST さきがけ<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>) ○吉田弘幸<sup>1,2</sup>、伊藤英輔<sup>3</sup>、原 正彦<sup>3</sup>、佐藤直樹<sup>1</sup>

【序】 有機半導体と金属の界面の電子構造は、金属表面上に有機半導体膜の蒸着を繰り返しながら、光電子分光法(PES)により調べられてきた[1]。この方法では、有機半導体の膜厚の関数として膜表面の電子準位を調べており、PES が表面敏感な手法であることを考えると、界面本来の情報が得られているわけではない。有機・金属界面自体の電子構造を調べるには、いわゆる“埋もれた界面”の測定が必要である。

昨年の本討論会で、角度分解X線光電子分子法(ARXPS)を拡張して、内殻電子準位を深さの関数として調べる新しい測定法を提案した。この手法を Ca、Al、Au などの金属と有機半導体 bathocuproine (BCP) の薄膜に適用し、その結果、金属/有機界面、さらには有機表面最上層で分子の一層のみがエネルギー準位に有意な違いがあることが分かった。

本研究では、この測定法の精度向上を目指し、角度分解X線光電子分光のために設計された VG Theta Probe を用いた測定により、本測定法の特徴やデータの信頼性を検討したので報告する。

【原理】 ARXPS は、表面から 10 nm 程度までの元素の深さ分布(濃度)を測定する分析手法として利用されている[2][3]。この方法では、各元素の内殻準位の信号強度を光電子の検出角度の関数として測定し、元素の濃度分布に変換する。これに対して、本研究の手法では、図 1 に示すように強度だけでなく、スペクトルのエネルギー分布についても解析に取り込むことにより、表面からの深さに対する内殻準位を求める。

深さ  $z$  にある厚さ  $dz$  の層から放出される光電子の強度が、そのエネルギー  $E$  の関数として  $I(p, E)$  で与えられるとする。 $\lambda$  を電子の非弾性平均自由行程、 $p = 1/\lambda \cos \theta$  とすると、測定される光電子強度は、

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

と表わされ、 $I(p, E)$  は求めようとする内殻準位の深さ分布  $f(z, E)$  のラプラス変換となる。

そこで、測定したスペクトルの角度変化が、

$$f(p, E) = c_0(p)f_0(E) + c_1(p)f'(E) + c_2(p)\frac{f''(E)}{2} + \dots \quad (2)$$

のように展開できると仮定し、展開係数  $c_1(p)$  を target factor analysis (TFA) を用いて求めることにより、 $I(p, E)$  を精密に定量化した。そして 3 層からなるモデルを仮定し、界面の座標  $t_1, t_2, t_3$  と各層の内殻準位  $E_1, E_2, E_3$  をパラメータとして、(1)式に基づき  $I(p, E)$  から深さの関数として内殻準位を  $f(z, E)$  を求めた。

【実験】 Au、Ag、Al、Ca などの多結晶金属表面上に、有機半導体 tris(8-hydroxy quinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>)、*N,N'*Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*diphenylbenzidine (TPD) を真空蒸着して試料とした。有機半導体層は、蒸着速度 0.1 nm s<sup>-1</sup> で膜厚 1–15

nm とした。X 線光電子スペクトルには、単色化 X 線源 ( $\text{AlK}\alpha$ ,  $h\nu = 1487 \text{ eV}$ ) を用い、VG Theta Probe により、基板の角度を変えることなく、一度に  $23\text{--}83^\circ$  の範囲を測定した。

### 【結果・考察】

測定した  $\text{C}1\text{s}$  内殻準位スペクトルの例を図 2 に示す。角度を変えると、スペクトルの強度とピーク位置が変化した。この変化を TFA により解析し、(2) 式の展開係数を求めた。

テイラー展開の第一項の係数  $a_0$  はスペクトル強度に、また一次微分の係数  $a_1$  はスペクトルのエネルギーシフトに対応する。これを精査したところ、検出角度が  $40^\circ$  以下では、 $a_0$  が膜厚から予想されるスペクトル強度とよく一致しないことが分かった。この Theta Probe では取込み角  $55^\circ$  を中心に、特殊な静電レンズを使用して  $60^\circ$  という広い角度範囲を一度に取り込む。このレンズの収差のために、取込み角の両端では十分に精密なエネルギープロファイルが得られないと考えられる。

このことから、解析には、 $40\text{--}70^\circ$  の範囲で測定したデータを用いた。この角度範囲では、ピークシフトは  $a_1$  とよく一致し、本研究で採用したモデルによりスペクトルの差異がよく表わさせることがわかった。

このようにして求めた  $c_i(p)$  について、3 層からなるモデルを適用してエネルギー準位と層の厚さを求めた。得られた TPD と金属界面の  $\text{C}1\text{s}$  準位を図 3 に模式的に示す。発表では、金属/有機界面の電子構造、有機表面の電子準位、真空度の界面準位に及ぼす影響についても議論する。

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [2] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S. A. L. Bergstrom, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phonom.* **4**, 93 (1974).
- [3] H. Yoshida, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141915 (2007).

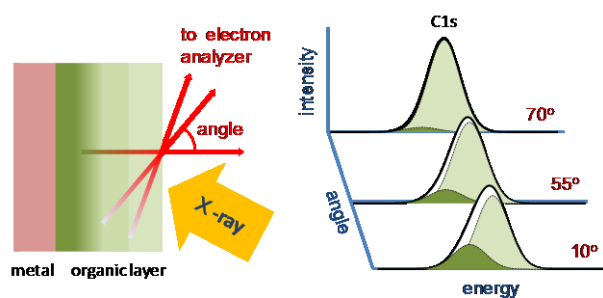


図 1. 測定原理

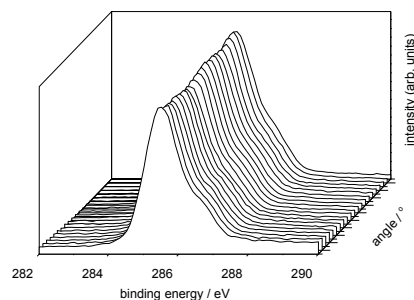


図 2. Ag 上の膜厚 5 nm の TPD の  $\text{C}1\text{s}$  内殻準位の X 線光電子スペクトル

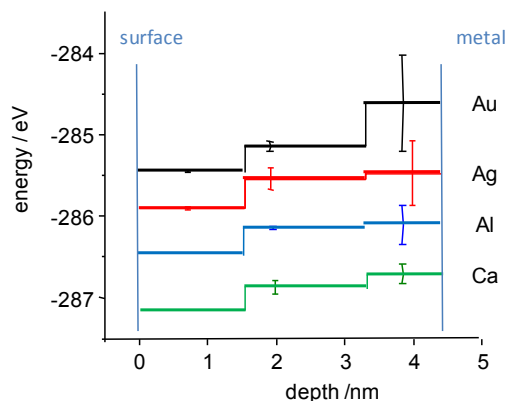


図 3. TPD と金属界面の電子構造