

1Pp122 ケルビン法によるチタニルフタロシアニン薄膜の表面電位に関する研究

(名大院理¹, 名大VBL², 名大物質国際研・高等研究院³)
 ○今井邦博¹, 林直樹², 金井要¹, 大内幸雄¹, 関一彦³

【序】我々は先に、有機電界発光素子の発光材料として用いられるトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq_3)を金属上に遮光下で真空蒸着により堆積させたところ、膜厚 560 nm で 28 V に及ぶ巨大な表面電位が自発的に発生し、さらにこの電位が可視光吸収により抑制されたり消失したりする現象を見出した[1]。我々のグループでは、この巨大表面電位の形成機構として Alq_3 分子の永久双極子がある程度配列しながら堆積していくモデルを提案し、 Alq_3 以外の極性分子についても巨大表面電位が自発形成されるかを研究している。チタニルフタロシアニン(OTiPc)は、図 1 に示すようにフタロシアニン環の中心に $\text{Ti}=\text{O}$ 基が入った極性分子であり、フタロシアニン環から突き出した O 原子から Ti 原子の向きに 1.6 デバイの永久双極子を持つ。OTiPc は有機電界発光素子の正孔輸送材料として用いられるほか、光導電性物質として複写機などの感光体にも用いられる。MoS₂ 上およびグラファイト上の OTiPc 超薄膜の配向に関する研究は準安定原子電子分光(MAES)を用いてすでに行われており、表面第 1 層の OTiPc 分子はどちらの界面でもフタロシアニン環を基板側に向け、O 原子を真空側に突き出した配向をしていることが分かっている[2][3]。この OTiPc 分子を真空蒸着により Au 蒸着膜上に堆積させ、ケルビン法により表面電位の膜厚依存性を測定したところ、巨大表面電位は発生しなかったが特徴的な変化を観測したのでここに報告する。

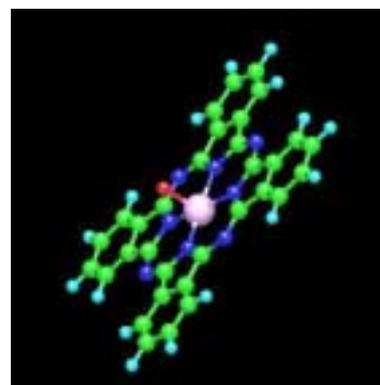


図 1 OTiPc の分子構造

【方法】OTiPc はアルドリッチから購入した Dye content 95% のものを 2 回真空昇華精製して使用した。Au 基板は、表面が自然酸化した Si(100)上に 20 nm 程度の Au を真空蒸着したものを用了。測定は導入層、蒸着槽、測定槽の 3 槽からなる超高真空装置を用い、金基板の作製から測定までの一連の操作は全て超高真空中で行った。またケルビン法の参照電極は測定槽内に配置されており、蒸着時に金属や有機物が参照電極に付着して参照電極の仕事関数が変化することがないようにしている。

ケルビン法測定のエネルギーダイアグラムを図 2 に示す。試料と参照電極を閉回路でつなぐと両者のフェルミ準位 E_F が揃うように電荷が移動し、参照電極の仕事関数 ϕ_R と試料の仕事関数 ϕ_S の差に相当する接触電位差 V_{CPD} が発生する。参照電極の仕事関数 ϕ_R は仕事関数が既知である 6 種類の金属蒸着膜の測定より 4.3eV と決定された。また、 Alq_3 膜の測定時と同様に波長 550 nm 以下の光を遮断できる赤色フィルターを全てののぞき窓につけた条件とつけていない条件

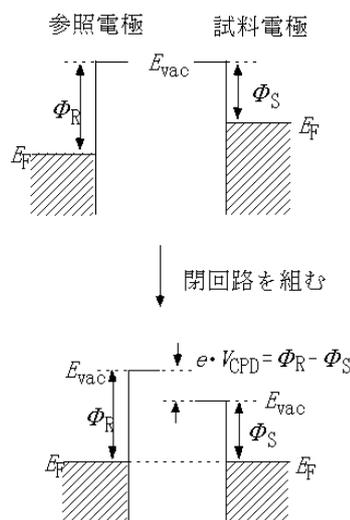


図 2 ケルビン法測定のエネルギーダイアグラム

E_{vac} : 真空準位のエネルギー
 E_F : フェルミ準位
 ϕ_S : 試料の仕事関数
 ϕ_R : 参照電極の仕事関数

で測定を行ったが、OTiPcの吸収波長領域が波長600 nm以上にあるため、赤色フィルターをのぞき窓につけた場合でも完全な遮光状態では測定ができなかった。

【結果及び考察】図3及び図4にAu蒸着膜上にOTiPcを堆積させたときの試料の仕事関数の膜厚依存変化を示す。図3は図4の膜厚40 nm以下の領域を拡大したものである。縦軸は試料の仕事関数 ϕ_s 、横軸はOTiPcの膜厚である。赤色フィルターをつけた場合は膜厚1.3 nmまでに急激な仕事関数値の減少がみられるが、その後膜厚18 nmまでに0.3 eV程度増加し、膜厚18 nm以上では緩やかに仕事関数値が減少した。また赤色フィルターをつけていない場合は、膜厚18 nmまでは赤色フィルターがある場合と同様に仕事関数値が変化したが、膜厚18 nm以上で赤色フィルターがある場合と比べて仕事関数値が緩やかに減少した。したがって、OTiPcではAlq₃のような巨大表面電位の発生はみられなかったが、膜厚1.3 nmから18 nmまでの仕事関数値の増加は、他の有機分子ではみられない特徴的な傾向である。現在のところこの仕事関数値の増加の要因は不明であるが、これを含め、観測された仕事関数値の変化について、例えば以下の機構が考えられる。まず、表面第1層に堆積するOTiPc分子が文献[2]、[3]と同じくフタロシアニン環をAu側に向けて堆積し、Au表面にしみだした電子の波動関数が金属内部に押し戻され、それによって仕事関数が減少する。同時にOTiPc分子自身の双極子が仕事関数を増加させる方向に寄与するが、Au表面がある程度OTiPc分子で覆われるまでは波動関数の押し戻しによる効果の方が大きく、仕事関数は膜厚1.3 nmまで減少する。膜厚18 nmまでは、フタロシアニン環をAu側に向けて堆積するOTiPc分子がO原子をAu側に向けて堆積するOTiPc分子より多いために仕事関数が増加し、膜厚18 nm以降はAuとOTiPcのフェルミ準位が一致するようにバンドが曲がるために仕事関数がゆるやかに減少する。以上のモデルの妥当性を検証するために、発表までに表面敏感な測定手法であるMAESにより、最表面近傍のOTiPc分子の配向を調べ、膜厚増加に伴う仕事関数値の減少、増加、減少のメカニズムに関して議論する予定である。

【参考文献】

- [1] E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matsuie, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita, and K. Seki, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 7306.
- [2] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K. K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota, and T. Tsuzuki, *J. Electron Spectrosc.* **88-91** (1998) 885.
- [3] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K. K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota, and T. Tsuzuki, *Thin Solid Films* **327-329** (1998) 278.

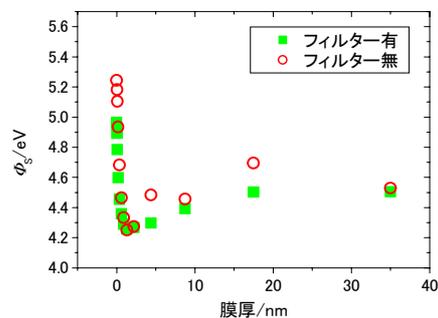


図3 試料の仕事関数のOTiPc膜厚依存性(膜厚40 nm以下)

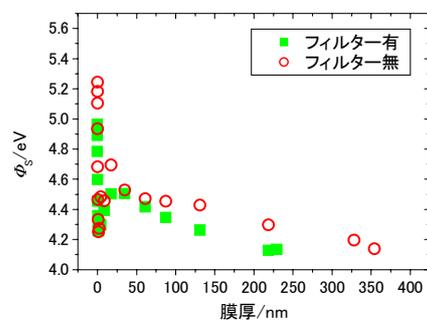


図4 試料の仕事関数のOTiPc膜厚依存性(全膜厚)