

## 2Da08 フッ素化フタロシアニン薄膜の分子配向と励起状態

(<sup>1</sup>千葉大院自然・<sup>2</sup>千葉大工・<sup>3</sup>分子研・<sup>4</sup>産総研・<sup>5</sup>物構研) 奥平幸司<sup>1,2</sup>、渡辺崇宏<sup>2</sup>、  
八木秀樹<sup>2</sup>、解良聡<sup>1,2,3</sup>、今村元泰<sup>4</sup>、間瀬一彦<sup>5</sup>、上野信雄<sup>1,2</sup>

**[序]** 電子親和力が強いフッ素化フタロシアニン(FCuPc)は電子輸送性をもつことから、有機 EL 素子の電子輸送層への応用が期待されている。電子輸送層にもちいられる有機分子の非占有軌道は、有機 EL 素子の電子輸送特性に大きな影響を与えることから、その正確な帰属を行うことは、高効率な素子を作製するために重要である。このような非占有軌道の情報を知る方法としては始状態の電子構造が簡単な軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)が挙げられる。一般に複雑な有機分子からなる系のスペクトルの帰属は必ずしも容易ではない。しかしながら、配向性を示す試料に関しては、分子配向を利用してスペクトルの帰属をすることができる。一方、軟 X 線照射による光分解反応において、化学結合切断が励起状態と深く関連しており、光分解反応により放出されるイオン種の励起波長依存性を測定することにより、励起状態に関する知見を得ることが期待されている。本研究では、配向性 FCuPc 膜の NEXAFS とイオン収量スペクトルを測定し、NEXAFS の帰属を行い、FCuPc の励起状態について報告する。

**[実験]** 実験は高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設(フォトンファクトリ - (PF)) BL13C を用いて行った。NEXAFS スペクトルは、試料電流を測定する全電子収量法(TEY)で測定した。部分イオン収量(PIY)スペクトルは、PF 単バンチ運転時に 624nsec の周期をもつ軟 X 線を、入射角( $\alpha$ ) = 55° で試料に入射し、Time-of-flight 法を用いて測定した。NEXAFS および PIY スペクトルは、金を蒸着したメッシュの光電流から得られる入射光強度で規格化した。実験には、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)基板上に超高真空下で FCuPc および銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着した試料(膜厚 50 Å)を用いた。

**[結果と考察]** 図 1(a), (b)はそれぞれ FCuPc/MoS<sub>2</sub>、CuPc/MoS<sub>2</sub>の炭素(C) K-edge 付近の NEXAFS スペクトルの入射角( $\alpha$ )依存性である。FCuPc および CuPc とともに、285eV~290eV の低エネルギー領域にいくつかの鋭いピークが

表れており、それらに強い $\alpha$ 依存性があることがわかる。CuPc に関してはこれらのピークは C1s  $\pi^*$ への遷移と帰属することができる。<sup>(1)</sup> これらのピークの入射角依存性から CuPc 分子は MoS<sub>2</sub> 基板上で、基板平面に対して分子平面の傾き角が 10° で配向していることがわかった。この結果は角度分解紫外光電子分光法より求めた結果とよく一致し

ている。<sup>(2)</sup> FCuPc においても CuPc との NEXAFS の類似性から、285eV~290eV 付近に現れる鋭いピークは $\pi^*$ への遷移と考えられる。特に (\*)で示した吸収ピークの $\alpha$ 依存性を計算値と比較すると、FCuPc 分子はその分子表面を基板表面から 30° 傾いて配向していることがわかった。

図 2 は FCuPc(50 Å)/MoS<sub>2</sub> のフッ素(F) K-edge 付近の NEXAFS スペクトルである。(\*)で示した第 1 吸

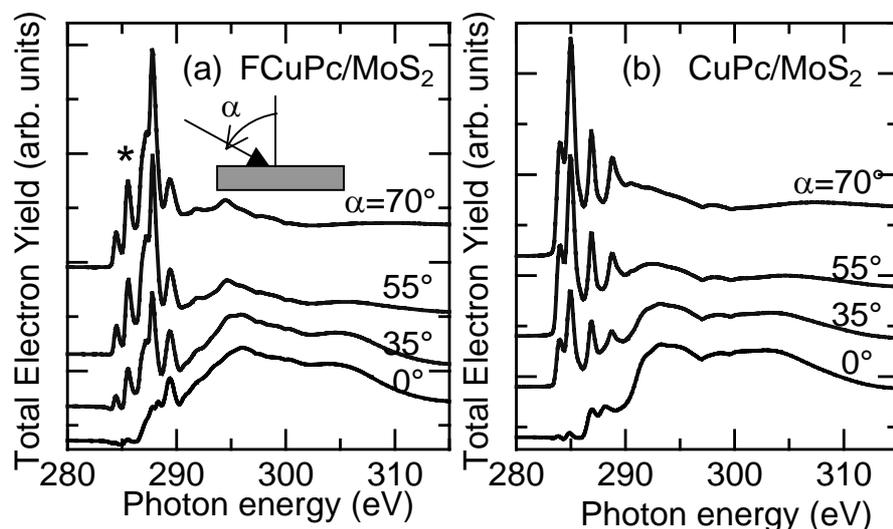


図 1 (a) FCuPc/MoS<sub>2</sub>、(b)CuPc/MoS<sub>2</sub> の C K-edge 付近の NEXAFS スペクトル

収ピークの強度が、斜入射で( $\alpha$ が大きくなるにつれて)、小さくなっており、図 1(a)の  $\pi^*$ への遷移と逆になっている。FCuPc 分子が $\pi$ 共役系平面分子であることを考慮すると、F K-edge NEXAFS の第 1 吸収ピークは F1s から $\pi^*$ ではなく、これと直交している $\sigma^*$ への遷移であることがわかる。この $\sigma^*$ 遷移のピーク強度の $\alpha$ 依存性を、計算値と比較すると、分子の傾き角が  $30^\circ$  となり、C 領域の NEXAFS の結果と一致する。

FCuPc に F K-edge、および C K-edge 付近の軟 X 線を照射すると、 $F^+$ 、 $CF^+$ 、 $CF_3^+$ イオンが放出される。これは、F および C K-edge 領域の軟 X 線によって、FCuPc 分子の C-F 結合および C-C 結合が切断されていることを意味する。図

3(a),(b)はそれぞれ FCuPc およびテフロン(PTFE)の F K-edge 付近の  $F^+$ イオンの PIY スペクトルと NEXAFS スペクトルを示したものである。FCuPc の場合、第 1 吸収帯付近で  $F^+$ イオンの収量が急激に増大している(ただし PIY のピーク位置は NEXAFS の第 1 吸収ピークより約 1.4eV 高エネルギー位置にシフトしている)。一方、図 3(b)に示すように PTFE では  $F^+$ イオン収量の増大が F1s  $\sigma(C-F)^*$ への遷移である第 1 吸収帯でみられ、F1s  $\sigma(C-F)^*$ への遷移で C-F 結合の選択的切断がおこなっていることを示している。これは他のフッ素化合物であるポリビニリデンフルオライド等でも報告されている。<sup>(3)</sup> 上述した  $F^+$ イオンの PIY スペクトルの結果と、FCuPc と PTFE の F K-edge NEXAFS スペクトルの第 1 吸収ピークのエネルギー位置が近いことを考慮すると、FCuPc の F

K-edge NEXAFS の第 1 吸収ピークは、F1s から $\sigma(C-F)^*$ への遷移と帰属できる。これは、先に示した NEXAFS の $\alpha$ 依存性からの第 1 吸収ピークは $\sigma^*$ への遷移であるという結果と一致している。F1s 電子を励起した場合、F1s にできた hole と励起された電子との相互作用が大きく、励起状態が安定化し、本来最も低エネルギー領域に現れる $\pi^*$ よりも低エネルギー領域に $\sigma(C-F)^*$ がシフトしたことによるものと考えられる。

以上の結果は、配向性分子薄膜における NEXAFS の入射角依存性、および内殻電子励起による放出イオンのイオン収量スペクトルは、NEXAFS スペクトルの帰属に有効であることを示している。当日は  $CF^+$ イオンのイオン収量スペクトルの結果も示し、他のピークの帰属に関する報告も行う。

[参考文献]

- [1] T. Okajima, et al., Surf. Rev. Lett., 9 (2002) 441.
- [2] K. K. Okudaira, et al., J. Appl. Phys. 85 (1999) 6453. [3] K. K. Okudaira, et al., Surf. Rev. Lett 9 (2002) 335.

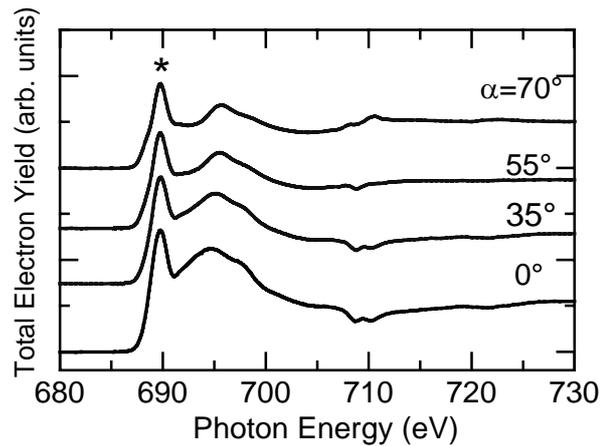


図 2 FCuPc/MoS2 の F K-edge 付近の NEXAFS スペクトル

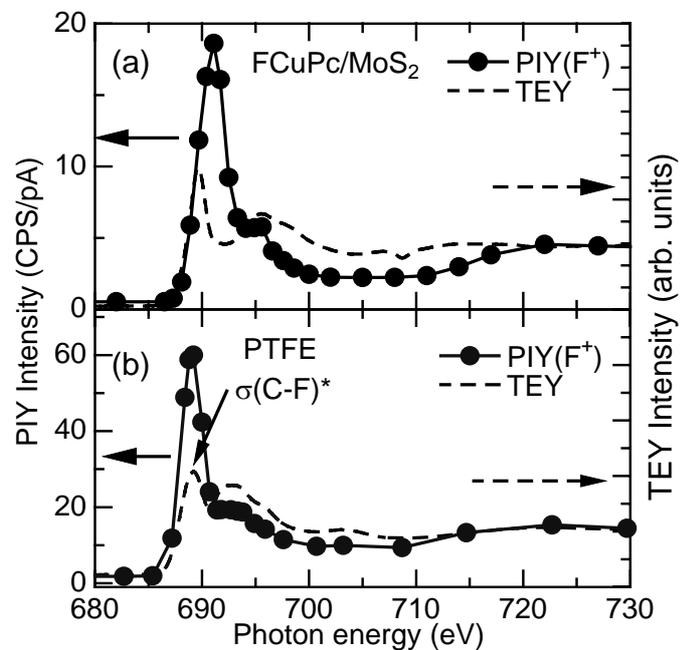


図 3 (a)FCuPc/MoS2、(b)PTFE<sup>(3)</sup>の F K-edge 付近の  $F^+$ イオン収量スペクトル