

分子配向に依存したフタロシアニン薄膜の HOMO バンド微細構造

(千葉大工¹、分子研²) ○本多浩之¹、山根宏之¹、深川弘彦¹、解良聡^{1,2}、奥平幸司¹、上野信雄¹

1. 序論

近年、有機分子材料を有機電界発光(EL)素子、トランジスタ、太陽電池等へ応用する研究が盛んに行われている。これらのデバイス物性に直接関与する有機/無機界面におけるエネルギー準位接合に関する情報を得る上で、光電子分光法は非常に有用な手法である。エネルギー準位接合に関する議論を行う際の重要な問題点として、界面電気二重層がその電子構造へどのような影響を及ぼすかといったことが挙げられる。しかし分子拡散や有機/金属界面化学反応などによる膜構造や系

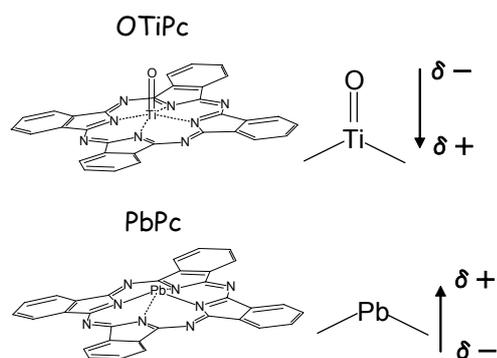


図1：OTiPc, PbPc分子が持つ双極子モーメント

の変化に起因する電子構造の複雑化によって、一般的な有機/無機の系では界面電気二重層の影響を調べるのが困難である。このため電気二重層を意図的に制御できる系を用いた研究を行う必要がある。本研究においてはHOPG基板上にOTiPc, PbPc超薄膜を作製し、デバイスの特性に大きく影響するHOMOバンドに注目して高分解能UPS測定を行った。OTiPc, PbPc分子は図1に示すような分子内双極子を持っており、HOPG基板上に意図的に電気二重層が一様に形成された系や分子対を形成し双極子相殺した系を作製することが可能である。このような系での高分解能UPS測定により、分子配向の違い、つまり電気二重層の有無に起因したHOMOバンドの微細構造を検出することに成功した。

2. 結果と考察

図2にHOPG基板上に作製したOTiPc超薄膜の2次電子のCutoff領域(a)および全域(b)、HOMO領域(c)のUPSスペクトルを示す。横軸は基板のFermi端(E_F^{sub})を基準とした電子の束縛エネルギー(E_B)である。なお室温(295K)で測定したAu(Poly)蒸着膜のUPS Fermi端から算出した装置分解能は約60meVである。まず全域(b)のスペクトルに注目すると加熱処理前後において価電子帯領域のスペクトル構造が大きく変化している。次に2次電子のCutoff領域(a)からCutoffの位置(真空準位に相当)が低束縛エネルギー側へ大きくシフトしていることがわかる。このシフト量は0.23eVである。ここでHOMOバンドの加熱処理前後での構造変化に注目する(c)。OTiPc分子のHOMOバンドは単一の π 軌道に帰属されるにもかかわらず、蒸着直後(c)-(ii))において複数のピーク(A, B, C)が観測されている。このピーク間隔は(A-B: 0.22eV)(B-C: 0.15eV)である。また加熱処理後(c)-(iii))においてサテライト構造(a_1, a_2)は存在するものの高 E_B 側のピーク(B, C)が消失している。準安定励起原子電子分光法(MAES)による研究から、OTiPc分子は蒸着直後分子対を形成して凝集構造をとり、加熱処理によって拡散し酸素原子を真空側に向けて配向することがわかっている[1]。ここで分子内双極子の向きを考慮すると、蒸着直後においてOTiPc分子は分子対を形成し双極子を相殺しているため電気二重層は存在しない。一方で、加熱処理を行うと酸

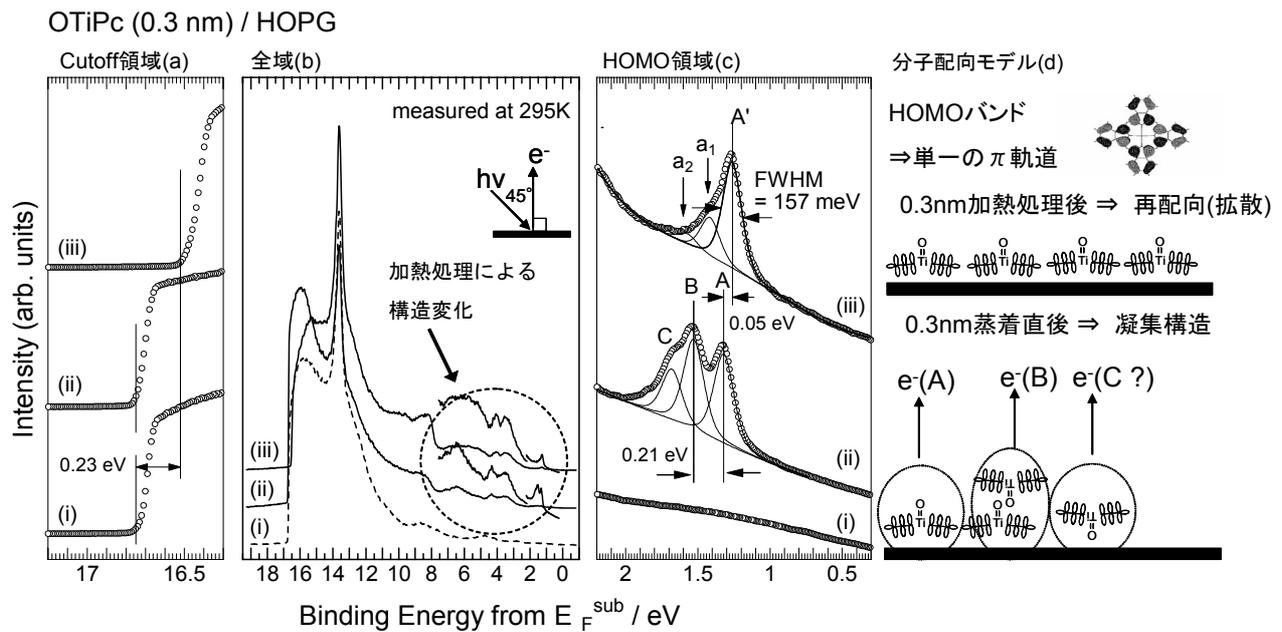


図2: HOPG基板上に作製したOTiPc超薄膜のUPSスペクトル加熱処理効果
 (i)HOPG (ii)0.3nm蒸着直後 (iii)0.3nm加熱処理後

素原子を真空側に向けて配向するため電気二重層が発生する。図2に注目すると、加熱処理後に真空準位シフトが起こっている(a)ことや加熱処理後のHOMOバンドの形状((c)-(iii))がCuPc配向膜の形状とほぼ一致している[2]ことから図2(d)に示すように加熱処理後において、酸素原子を真空側に向けた配向膜を形成していると考えられ、MAESの結果と一致する。次に蒸着直後のHOMOバンド((b)-(ii))のピークA,Bのエネルギー差(0.21eV)が真空準位シフト量(0.23eV)とほぼ一致することからピークAは部分的に存在する酸素原子を真空側に向けて配向した分子、ピークBは分子対を形成した分子からの光電子放出を捕らえたものと考えられる。しかしピークA((c)-(ii))とA'((c)-(iii))は同じ酸素原子を真空側に向けて配向した分子を捕らえたものでも関わらず、0.05eV程度のエネルギー差が存在する。これは加熱処理前後における、酸素原子を真空側に向けて配向した分子のパッキング密度やドメインの大きさの違いに起因した電子構造の違いを捕らえたものと考えられる。また前述したように加熱処理後のHOMOバンド((c)-(iii))に注目すると高 E_B 側にサテライト構造(a_1, a_2)が観測されている。種々のフタロシアニン分子は0.1~0.2eV付近に分子振動が存在することやCuPc配向膜においても同様な構造が観測されていることから、このサテライト構造(a_1, a_2)は分子振動との結合によるものと考えられる。このことを考慮すると、蒸着直後のHOMOバンド((b)-(ii))のピークCは膜の不均一性(例えば酸素原子を基板側に向けた配向の存在)やピークA,Bに付随する振動構造の重ねあわせによる構造であると考えられる。また同様な測定をPbPc分子についても行った。この系においても分子配向に依存したHOMOバンド微細構造を検出することに成功した。

このように分子配向がよく規定された系において高分解能UPS測定を行うことで、分子配向、つまり電気二重層が電子構造へ及ぼす影響を調べることが可能である。またこの結果は分子内双極子の制御により、基板のフェルミ端を基準とした有機薄膜のエネルギー準位位置を意図的に制御することが可能であることを示している。

[1] S. Kera et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40, 783 (2001)

[2] S. Kera et al., Chem. Phys. Lett. 364, 93 (2002)