

【序】 近年、有機半導体は、その多様な応用性が注目されている。有機半導体の性能には、有機薄膜と電極との電気伝導の効率が大きな影響を与える。有機分子／金属電極の界面での電気伝導では、有機分子の最高被占軌道(HOMO)と金属のフェルミ準位(E_F)のエネルギー差が空孔注入の障壁と考えられている。有機デバイスはしばしば多結晶上に作られるが、吸着に伴う電子状態は基板の表面状態に強い影響を受ける。しかし、基板の不均一性が薄膜の電子状態に与える影響は、これまで研究されていない。表面における空間的な不均一性と、そこでの電子状態の研究は、基板－分子相互作用の本質的な解明に繋がる。

我々は、レーザーを光源としてエネルギー分解能に優れた顕微光電子分光装置(Micro-UPS)を開発した。これを用いて多結晶銅基板上的銅フタロシアニン(CuPc)薄膜の電子構造の顕微測定を行った。

【実験】 フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー(840nm)の第 6 高調波(VUV; 140nm; 8.9eV)を、超高真空中の試料表面に反射型対物鏡で集光し、光電子を半球型分析器で検出した。装置のエネルギー分解能は 30 meV である。VUV 光のスポットサイズ($0.3 \times 0.5 \mu\text{m}^2$)ごとに光電子スペクトルを測定できる。基板には、一般的な無酸素銅を用い、鏡面研磨した後、 Ar^+ スパッタ(0.7kV)および加熱(400°C)を繰り返してクリーニングした。この銅基板では、(111)面を露出した島上の領域(半径数 $10 \mu\text{m}$)があることを表面準位の信号から確認している。CuPc は、昇華精製したもの(千葉大・上野研究室)を用い、 0.1 nm/min 以下の速度で蒸着した。実験はすべて室温で行った。

【結果と考察】 CuPc 薄膜の膜厚に伴う Micro-UPS スペクトル変化を図1に示す。基板のスペクトルでは、 E_F およびdバンドが確認できる。真空準位(VL)から、仕事関数は 4.6 eV であった。CuPcを膜厚 0.3 nm まで蒸着すると、仕事関数が 4.6 eV から 4.3 eV に急激に減少した。その後、膜厚の増加に伴い 4.2 eV まで緩やかに減少した。また、HOMO バンドは強度の増加とともに束縛エネルギー(BE)が増加している。仕事関数の急激な減少は、界面に電気二重層が形成されたためである。この結果から、膜厚 0.3 nm で単分子層が形成されたと考察した。CuPcのHOMOピークは、単分子層において、 1.6 eV にあり、膜厚を増加させると 1.8 eV まで緩やかに増加した。

CuPc 単分子層に対して、場所を変えて測定した Micro-UPS スペクトルを図2に示す。ランダム

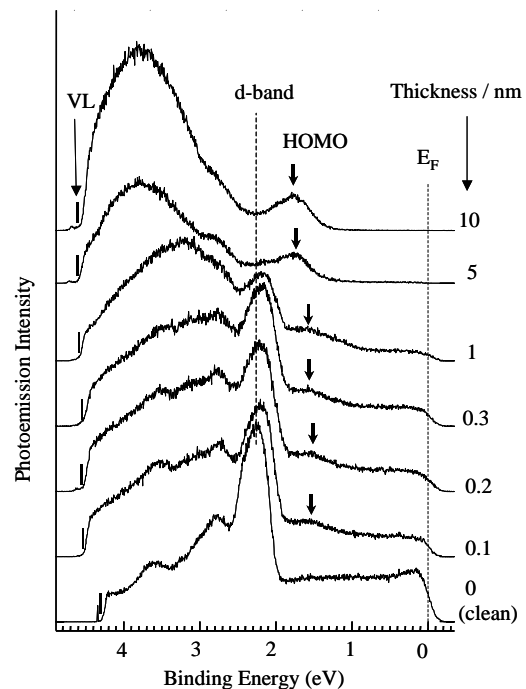


図1: 多結晶銅基板上的 CuPc 膜厚依存

な場所で測定した a-c では弱い HOMO のピークが 1.6 eV にあり、仕事関数は 4.3 eV であった。数 10 μm の特定の領域で測定した e-g では HOMO ピークが 1.2 eV に強く現れ、仕事関数は 4.5 eV であった。HOMO バンドが強いにも関わらず BE が小さいのは、膜厚依存での傾向と反対である。HOMO の立ち上がりは、 E_F の 0.7 eV まで近づいている。顕著な偏光依存性は見られなかった。CuPc の吸着により、仕事関数が 0.3 eV 減少することを踏まえると、(I)と(II)の測定点での基板は、それぞれ多結晶表面、(111)面領域であることがわかる。(I)と(II)で、HOMO および仕事関数の差が、0.4 eV および 0.2 eV と異なっている。これは、CuPc の HOMO が真空準位に対して固定されていないことを示している。

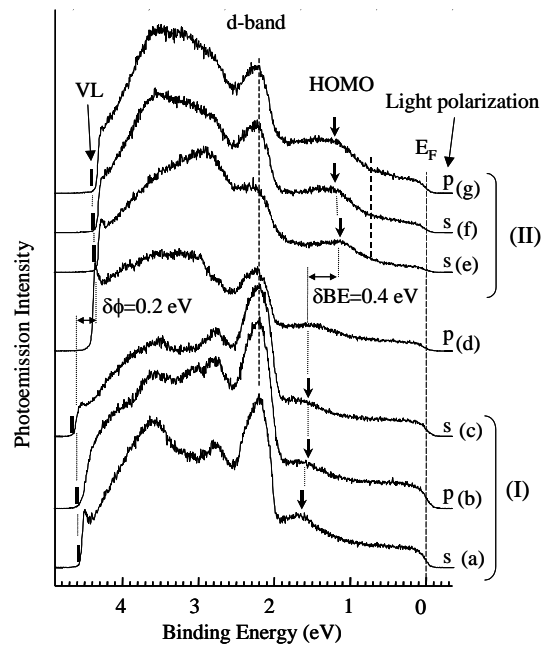


図2: CuPc 単分子層の場所依存

貴金属単結晶面上では、CuPc は寝て配向していることが知られている。ここでの(111)面でも CuPc は寝た配向をしていると考えられる。Cu(111)の閉じた d 殻構造とバンドギャップにより、CuPc の吸着は弱いことが示唆される。(II)での HOMO のピーク位置が高配向性グラファイト(HOPG)上での値に近いのは、CuPc の吸着状態が似ているためだと考えられる。しかし、HOMO のバンド幅は HOPG 上での値(0.17 eV)に比べて広い。これは、基板上(111)面のテラスが比較的狭い(表面準位の位置と幅から平均テラス長は 5 nm 程度と見積もられる)ため、ステップ端との相互作用により分子配向と結合様式が乱れたためと考えられる。(I)の多結晶域で HOMO のピーク位置が(111)面上での値と違うことは、CuPc の結合様式が異なることを示している。多結晶域の基板のスペクトルには幅の狭い構造が見られないことから、(111)面よりもさらにステップ長が短いと考えられる。ステップ長が分子サイズに近くなると、明確な吸着サイトが無くなるため寝た配向がとれず立って配向することが知られている。この基板の多結晶域でも同様に立って配向していると考えられる。(111)面の寝た配向では1分子あたりの専有面積が大きくなる。その結果、 π 軌道による HOMO の信号は強くなり、基板の信号は散乱され弱くなることから、スペクトルの強度を理解できる。

HOMO のピーク位置の差は、基板と CuPc 分子の距離から考察できる。寝た分子と立った分子(基板表面からの距離は、およそ 2 Å および 5 Å)で、正孔の緩和エネルギーは、鏡像ポテンシャルだけで考えると約 1 eV の差が生じる。遮蔽効果等を考えれば、HOMO ピークの差 0.4 eV は妥当な値である。

多結晶基板上有機薄膜の電子構造が、基板の表面構造に依存して変化することが実験的に明らかとなった。正孔の注入障壁および仕事関数が異なるという結果は、実用上重要な多結晶基板において大きな意義を持っている。以上の結果は、有機薄膜の電子状態を解明する上で、エネルギー分解能の高い顕微光電子分光が有効であることを示している。