

## 2P179 光電子収量分光法によるチタニルフタロシアニン薄膜のイオン化エネルギーに対する大気効果の研究

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 東北大通研<sup>3</sup>, CREST<sup>4</sup>) ○本多正人<sup>1</sup>, 王穂東<sup>1</sup>, 金井要<sup>1</sup>, 小松賢市<sup>1</sup>, 石井久夫<sup>3,4</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>, 関一彦<sup>1,2</sup>

【序】近年、有機電界発光素子や有機太陽電池といった電子機能性有機物を用いた電子デバイスに関する研究が盛んに行われている。これら有機デバイスにおいて、有機薄膜のイオン化エネルギー( $I$ )、金属/有機、有機/有機などの界面での電子準位の接続など有機薄膜やその界面の電子構造の情報は、動作原理を理解し、性能向上を図るために不可欠である。従来、電子構造の研究の多くは真空中での紫外光電子分光法(UPS)やX線光電子分光法などで行われてきたが、実際のデバイスはその多くが大気中で使用されており、その電子構造は真空中で測定するものとは異なることが考えられる。本研究で取り上げたチタニルフタロシアニン(TiOPc)(図1)薄膜では、真空下と酸素雰囲気下で電気特性が異なることが報告され[1]、最近のUPSによる電子構造の研究から、特性の違いにおいて、酸素によるドーピングが大きな役割を果たすことが示されている[2]。しかし、大気に曝した試料でも測定時には真空に入れねばならず、雰囲気気体の $I$ への影響について十分詳細な検討は行われていない。

一方、大気中での測定を行える簡便な装置として、大気中に置いた試料に単色光を照射し、その光のエネルギー $h\nu$ を掃引したときの光電子放出効率を測定する大気下光電子分析装置が普及しているが、この装置では、放出された電子が大気中の酸素分子に付着して生成する負イオンを加速して放電なだれを起こし、これをカウンターで測定する手法をとっているため、逆に真空中では測定できない。したがって、真空中と大気などの気体中の両方で同一試料を測定できる手法が望まれていた。

我々は最近、このような測定ができる方法として、やはり単色光のエネルギーを掃引した時の光電子放出収量を測定するが、検出に高感度電流計を用いることで、真空中、大気中で同一試料が測定できる光電子収量分光法(PYS)装置を開発した。この装置を用いて、TiOPc薄膜の真空中、大気中、及び大気を構成する主な成分である、窒素、酸素、水蒸気雰囲気下での $I$ を測定し、これらの気体が $I$ に与える影響を評価、解明することを目的とした。

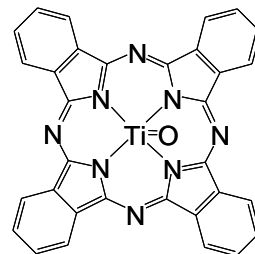


図1: TiOPcの分子構造

【実験】真空中( $\leq 1 \times 10^{-5}$  Pa)で、金蒸着基板上にTiOPcを100 nm蒸着して作製した試料について、(1)蒸着後、真空中でPYS測定を行い、(2)次に大気に曝して測定を行い、(3)再び真空に引いて測定を行う、という操作を繰り返し、 $I$ の時間変化をプロットした。蒸着後、最初の測定は真空を破ることなく行った。大気以外に酸素(1気圧)、窒素(1気圧)、水蒸気(770Pa)雰囲気下でも同様の測定を行った。

【結果・考察】真空中と大気中でのPYS測定により求めた $I$ の時間変化を図2に示す。蒸着後、真空中でそのまま測定した $I$  (5.24 eV)に対して最初の大气曝露は大きく影響せず、曝露時間が経過しても、大きく変わらなかった。しかし、一度大気に曝した試料を再び真空中で測定すると $I$ は約0.2 eV小さくなり、再び大気中で測定すると最初に大気中で測定した値に戻る傾向が見られた。その後、真空に引いて測定、大気曝露して測定、という操作を繰り返したが、図2に見られるように、 $I$ は真空中で小さくなり、大気中では大きくなるという変化を繰り返した。一度大気に曝すと、真空に引いても $I$ が戻らない事から、最初の曝露で膜中、または膜表面に

何らかの不可逆な変化が起こっていると考えられる。

水蒸気雰囲気下で同様の実験を行った結果を図3に示す。真空中でそのまま測定した  $I$  (5.24 eV) に対して、水蒸気雰囲気中では、 $I$  は 0.05 eV 程度大きくなったが、一度水蒸気に曝した試料を再び真空中で測定すると、 $I$  は約 0.2 eV 小さくなった。さらに、水蒸気に曝す、真空中に引く、という操作を繰り返すことで、真空中での  $I$  は、蒸着後、真空中でそのまま測定した  $I$  に対して、約 0.3 eV 小さくなり、水の  $I$  に対する影響は、大気の影響よりも大きいという結果が得られた。酸素についても、大気と同様に、真空中でそのまま測定した  $I$  に対し、最初の酸素曝露では大きく変化せず、一度酸素曝露した後、真空中に引いて測定すると、 $I$  が小さくなり、再び酸素に曝すと最初に酸素雰囲気下で測定した値にもどる傾向があったが、その変化量は約 0.1 eV であり、大気や水に比べ小さかった。また、窒素については、大きな変化が見られなかった。これらの結果から、真空中と大気中での  $I$  の振舞いは、大気中の酸素と水により引き起こされ、特に水による影響が最も大きいと結論付けられた。この  $I$  の振舞いの要因として、例えば、吸着した水が TiOPc の膜表面で電気二重層を形成することや、吸着により膜構造の変化が誘起され、それに伴い膜全体としての電子構造が変化すること、吸着により、TiOPc 分子の電子構造の変化することなどが考えられる。

さらに、赤外反射吸収分光法(IRRAS)により、大気曝露前後の分子配向を評価した。膜厚 20 nm では、TiOPc 分子は雰囲気によらず、基板上に寝た配向をとっており、大気曝露による分子配向の変化を伴うような膜構造の変化はないことがわかった。しかし、図4に示した膜厚 3 nm の TiOPc 薄膜の IRRAS スペクトルでは、一度大気に曝した試料を測定すると、 $817\text{ cm}^{-1}$  に新しいピークが見られ、 $871\text{ cm}^{-1}$  と  $893\text{ cm}^{-1}$  のピークの強度比が変化した。この結果から、バルクの膜構造は大気の影響を受けないが、膜表面では大気曝露により変化するといえる。

発表では、膜構造の変化と  $I$  の変化の関係も含め、大気による  $I$  の変化の要因について詳細に議論する。

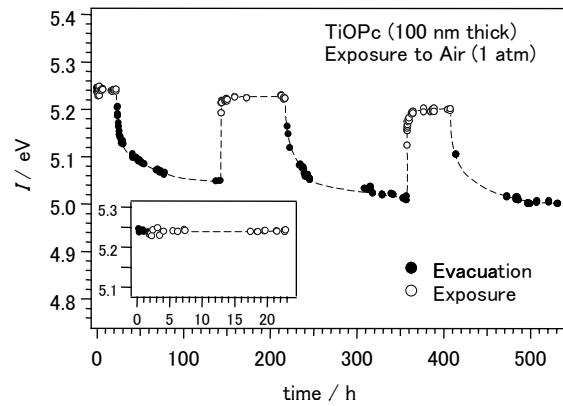


図2: 真空中と大気中での TiOPc の  $I$  の変化

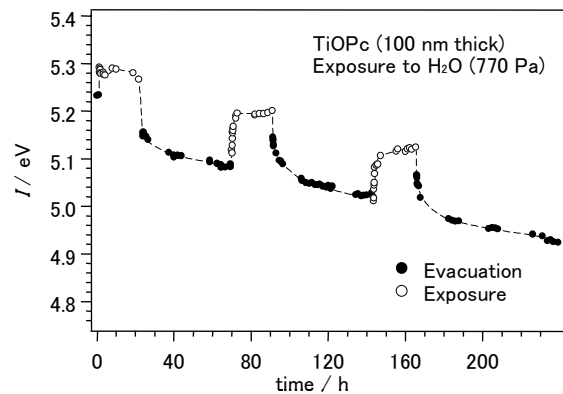


図3: 真空中と水蒸気雰囲気下での TiOPc の  $I$  の変化

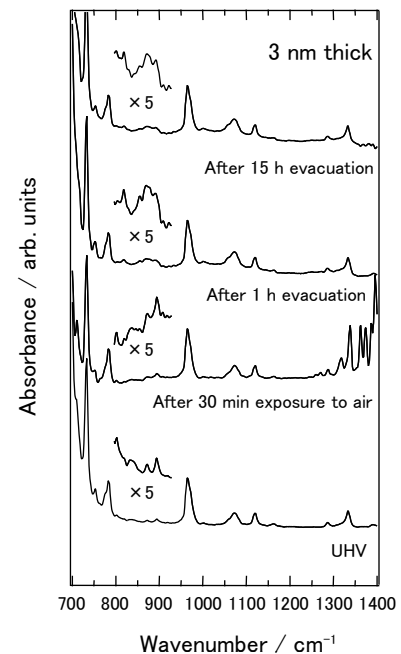


図4: 真空中と大気中での膜厚 3 nm の TiOPc 薄膜の IRRAS スペクトル

[1] H. Tada, H. Touda, M. Takada, K. Matsushige, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 873

[2] T. Nishi, K. Kanai, Y. Ouchi, M. R. Willis, K. Seki, Chem. Phys. Lett., submitted.