

## レーザー顕微光電子分光による銅フタロシアニン薄膜の電子構造 および基板依存性

(理研・千葉大院自然・阪大院理) ○杉山武晴・佐々木俊英・上野信雄・宗像利明

【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。有機デバイスの性能を担う有機薄膜と電極との電気伝導では、有機分子の最高占有軌道(HOMO)と電極フェルミ準位( $E_F$ )のエネルギー差がホール注入の障壁となる。有機/基板界面の電子構造には、有機分子および基板の種類はもちろん、分子-基板相互作用の様式もまた重要であると考えられる。しかし、有機分子の配向または凝集状態に応じた基板との相互作用が界面電子構造へ与える影響には未だ不明な点が多い。また、パターニングされた基板で下地の構造が影響を及ぼす範囲は、デバイス開発において興味深い問題である。独自に開発したレーザー顕微光電子分光装置(Micro-UPS)により、パターニング基板上有機薄膜の微小領域の電子構造を比較して検討した。

【実験】 フェムト秒 Ti:Sa レーザーの第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(VG100AX)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。半波長板により励起光の偏光方向を自由に制御できる。Si 表面上に Ta を格子状に蒸着したパターニング基板を検討した。Ar<sup>+</sup>スパッタおよびアニールにより清浄化した。銅フタロシアニン(CuPc)は、昇華精製したものをを用い、0.1nm/min 程度の速度で基板に蒸着した。実験はすべて室温で行った。

【結果と考察】 光電子放射顕微鏡(PEEM)で測定した Ta/Si パターニング基板の画像を図1左側に示す。画像右側の上・下方に 4  $\mu\text{m}$  幅の Ta 格子が並び、中央には 20  $\mu\text{m}$  幅の Ta 格子が右に向かって伸びている。同様の基板について、Micro-UPS を用いて Si の価電

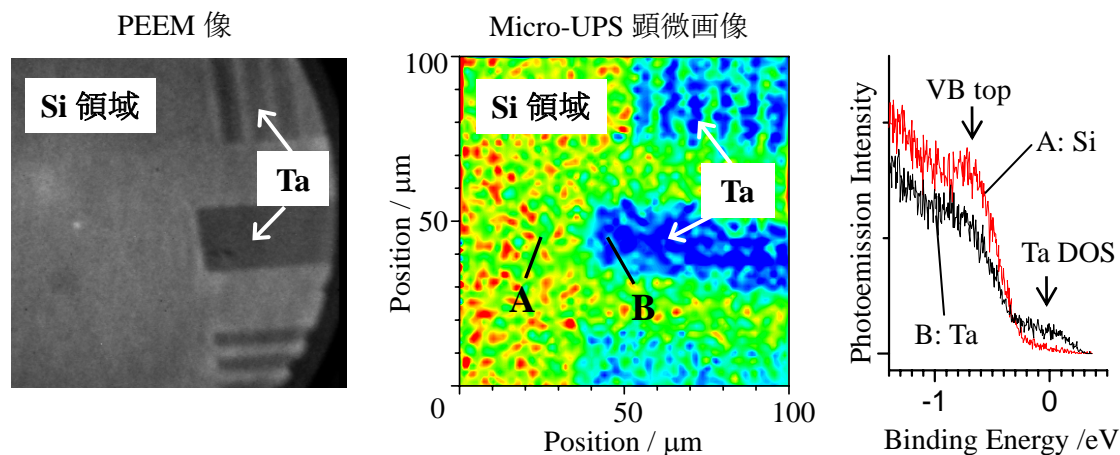


図1 Ta/Si 基板の顕微画像と光電子スペクトル

子帯のピークにアナライザーを固定し試料を走査して顕微画像を得た(図1中央). 画像左側の Si 領域では光電子信号が強く, 矢印で示した Ta では信号が弱くなっている. A および B で測定した光電子スペクトルを示す(図1右側). 横軸は  $E_F$  を基準とした束縛エネルギー ( $E_B$ ), 縦軸は光電子信号強度である. Si 領域の A では, 約 0.65 eV に価電子帯のピーク (VB top)が確認できる. 一方, Ta では,  $E_F$  近傍に電子状態密度(Ta DOS)を持つ金属の特徴を示している. Ta のスペクトルには, Si のスペクトルも反映されているが, これは下地となる Si からの光電子も観測しているためである. また, 仕事関数は, Si および Ta の両方において 4.58 eV であった. Ta/Si 基板に CuPc を 0.5 nm 蒸着した Micro-UPS の結果を図2に示す. 図1の A および B と同じ場所で測定した結果で, それぞれ Si および Ta 上での CuPc 薄膜のスペクトルである. Si および Ta 上ともに, 仕事関数が 4.26 eV に減少した. Si および Ta 上で, HOMO バンドのピーク位置が 0.05 eV 程度異なっている(挿入図に拡大して示した). また, Si 上の HOMO バンドの信号は Ta 上よりも僅かに強く, 2<sup>nd</sup> HOMO バンドの信号も強い. Si または Ta の CuPc との相互作用および状態が異なることが反映された結果であると考えられる. 下地パターンと CuPc 薄膜の電子構造の関係を調べるために, 図1A-B 間の Ta と Si の境界について光電子信号を走査した結果を図3に示す. 基板については価電子帯のピークで測定し, CuPc 薄膜では 2<sup>nd</sup> HOMO バンドのピークで測定した. 横軸については, 信号の変化の中心を2つの結果で揃えた. 基板では, Si-Ta 間で信号の変化が 5  $\mu\text{m}$  程度の範囲で変化した. PEEM 像からは Ta-Si の構造の境界は極めて狭いと考えられる. Ta-Si の境界線がステージ移動方向に対して傾いている可能性に加え, 表面構造の変化に比べて電子構造の変化はより広い可能性も考えられる. 電子構造の変化には, Ta パターンの厚さやエッジ付近での均一性も寄与すると考えられる. 一方, 同じ Ta-Si 境界において, CuPc 薄膜の電子構造が変化する範囲が 17  $\mu\text{m}$  程度に広がっていることがわかる. CuPc 薄膜の電子構造は, 下地基板の構造を直接的に反映せず, 電極からの距離に依存して変化するという興味深い結果を示している. さらに, CuPc 薄膜の電子構造が Ta-Si 境界を中心にして非対称に変化している可能性も検討中である.

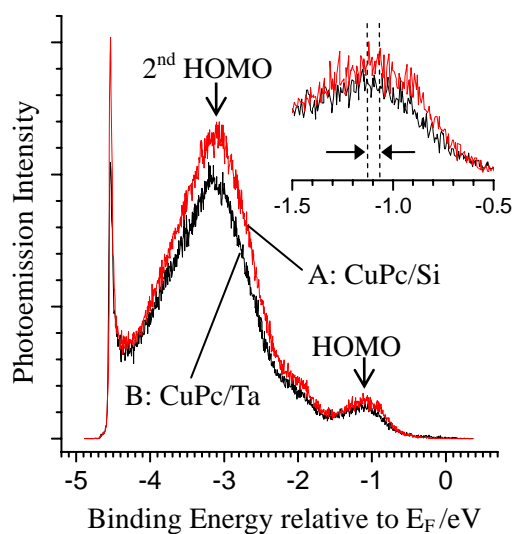


図2 Ta/Si 上 CuPc 薄膜の光電子スペクトル

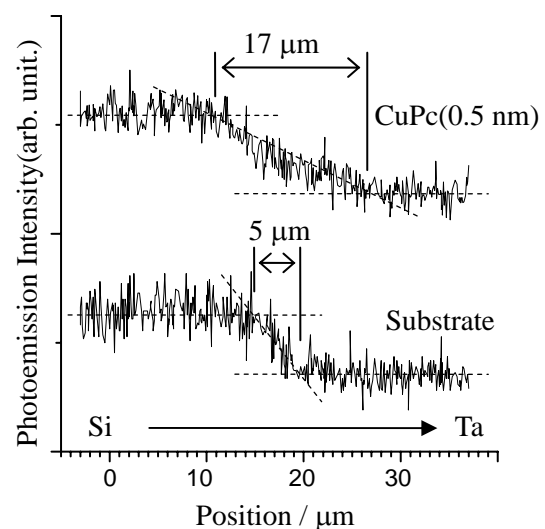


図3 光電子信号の走査