

レーザー顕微光電子分光による チタニルフタロシアニン薄膜での島形成と電子構造

(関東学院大工¹・千葉大院自然²・理研³・阪大院理⁴・CREST⁵)

杉山武晴¹・佐々木俊英²・上野信雄²・宗像利明^{3,4,5}

【序】

有機デバイスは多様な応用性が注目され近年活発に研究が行われている。有機薄膜 / 電極界面の電気伝導では、有機層の最高被占軌道(HOMO)が正孔の伝導経路となり金属のフェルミ準位(E_F)とのエネルギー差が正孔の注入障壁になると考えられている。しかし、有機分子の吸着様式や基板との相互作用、さらには有機分子同士での相互作用が電子状態に与える影響には未だ不明な点が多い。また、有機薄膜は不均一に膜が成長することも知られており、有機デバイスの実用化および高性能化への障害のひとつとなっている。表面での局所的な膜構造や分子配向、そして電子状態を明らかにすることが有機薄膜の電子的特性の本質的な解明に繋がると期待される。本研究では独自に開発したエネルギー分解能に優れるレーザー顕微光電子分光(micro-UPS)により、分子内永久双極子を持つチタニルフタロシアニン(TiOPc)薄膜について微少領域の電子状態の解明を目指した。

【実験】

フェムト秒 Ti:Sa レーザー(Coherent; Mira900/RegA9050)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、光電子を半球型エネルギー分析器(VG100AX)で検出した。装置のエネルギー分解能は30 meV、空間分解能は0.3 μm である。VUV光のスポットサイズ(0.3 \times 0.5 μm^2)毎に光電子スペクトルを測定できる。試料を高精度ステージにより走査することで、特定の束縛エネルギーでの光電子強度による顕微画像を測定することができる。試料基板には高配向性グラファイト(HOPG)を用いた。TiOPcは昇華精製したものを使用し、0.1 nm/min程度の蒸着速度でHOPG上に蒸着した。実験はすべて室温で行った。

【結果と考察】

TiOPc 薄膜の光電子スペクトルでは、カットオフの位置が膜厚の増加に伴って変化した。これは仕事関数の変化に対応しており、界面における電気2重層の形成を示している。分子内永久双極子を持つTiOPcは、単層膜において酸素原子を真空側に突き出し双極子モーメントを揃えて配向することにより、仕事関数が増加する。2層目の分子は、1層目の分子と酸素原子を突合わせるように対を成して配向することで双極子の寄与が打ち消され、仕事関数が減少することが知られている。膜厚0.04 nmのTiOPc薄膜では、カットオフの位置が測定場所によって異なるmicro-UPS結果が得ら

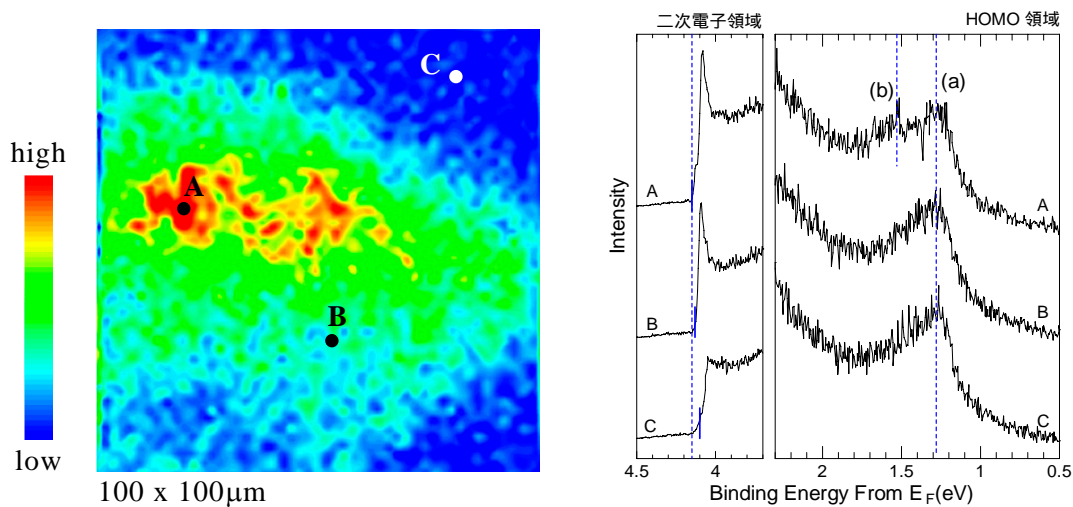


図1 TiOPc(0.04 nm)薄膜の顕微画像(左)および micro-UPS の結果(右)

れた。カットオフの位置(束縛エネルギー: $BE=4.15$ eV)にアナライザーを固定して試料を走査することで得た顕微画像を図1(左)に示す。顕微画像では、数 $10 \mu\text{m}$ 四方の領域においてカットオフでの信号が強い島が形成されており、TiOPc 薄膜の電子構造が場所により不均一となっていることが分かる。各場所での電子構造に関して、A - C の点での micro-UPS 結果を図1(右)に示す。島内部の明るい領域 A では、カットオフが高 BE 側、即ち小さな仕事関数を示し、TiOPc の HOMO が2つのピーク((a) $BE=1.3$ eV, (b) $BE=1.5$ eV)として観測された。島の外側 B、さらに C へ移動すると、仕事関数が増加し、HOMO は高 BE 側のピーク(b)が消失してピーク(a)が単一のピークとして観測された。仕事関数の変化は、島は分子が集まり2層膜を形成した領域である事を示している。島の外側は、分子が拡散し単層膜が形成されていると考えられる。また、ピーク(a)および(b)は、それぞれ1層目および2層目 TiOPc 分子に由来するピークであると考えられる。ピーク(a)および(b)のエネルギー差 0.2 eV は、He 光源を使用した UPS で観測された値と良く一致している。HOMO および仕事関数の相関関係は、薄膜における TiOPc 分子の配向および対形成によるモデルから整合性良く理解できる。さらに、蒸着から1日経過すると島の像が不明瞭になり、アニールでほぼ消失した。経時変化の追跡から TiOPc 分子が拡散し、アニールにより均一な膜構造が形成される過程を捉えることができた。

膜成長過程における島形成、および拡散といった有機薄膜の性質を局所的な電子構造の差異を通して明らかにすることができた。レーザーの特性を生かした顕微光電子分光の高いエネルギー分解能が、有機薄膜の不均一性を解明する上で有効であることを示している。有機分子の電子状態の空間的な不均一性を明らかにすることが、分子 基板および分子間相互作用の本質的な解明に繋がると期待される。