

4P114

電子分光による F₄-TCNQ 薄膜の真空紫外光による損傷プロセスの検討

(千葉大院自然科学¹⁾、九州シンクロトロン光研究センター²⁾、
物構研³⁾、JST/さきがけ⁴⁾)

小野正樹¹⁾、奥平幸司¹⁾、大岩みか¹⁾、小笹桃子¹⁾、瀬戸山寛之²⁾、
解良聡¹⁾、間瀬一彦^{3,4)}、上野信雄¹⁾

【序】 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(F₄-TCNQ)は強い電気陰性度を有しているため、これまで種々の CT 錯体に電子受容体として用いられてきた。さらに近年では有機半導体デバイスの飛躍的な発展に伴い、有機発光素子の正孔注入材料として注目されている。有機発光素子は柔軟性や薄型化がその優位性として挙げられるが、有機分子は無機材料と比較して熱や光等に対する耐久性に劣ってしまう。今回、F₄-TCNQ に真空紫外光や軟 X 線を照射し、その損傷過程を電子分光により検討した。実際のデバイス使用状況では可視～紫外光が主な劣化原因の光になるが、有機発光素子の動作中は 10³～10⁵ V/cm の高電界中であるため、単純な可視紫外光照射では起こりえない反応も起こることが考えられる。今回の実験では光子エネルギーを大きくすることにより、単純な可視紫外光照射では起こりえない反応を起こさせ、損傷過程を検討することを試みた。

【実験】 UPS 測定による価電子帯の変化と XPS 測定による化学環境の変化を観測した。UPS 測定(VG, ARUPS-10)は分子科学研究所 UVSOR-II BL8B2 において行った。40 eV のシンクロトロン光により F₄-TCNQ 膜を損傷させ、同じ 40 eV の光を用いて UPS の測定を行った。したがって実験としては UPS スペクトルの時間変化を測定していることに対応する。ただし励起光強度は通常の有機分子の UPS 測定時より 10 倍程度強い。試料の光電流を測定することにより、全放出電子数(N_{elec})を見積もり、これを全照射量として代用した。2 重イオン化収量が無視できると仮定すれば、全放出電子数は実効吸収量に比例すると考えることができる。

XPS 測定(PHI, 1600C)は高エネルギー加速器研究機構(KEK) PF BL13C で行った。UPS 測定と同様に XPS 励起光を損傷光に用いた。hν = 687.7 eV (F 1s → σ*(C-F))と 730 eV (F 1s 電子のイオン化)を用いて測定を行った。

F₄-TCNQ 薄膜(12 nm for UPS, 15 nm for XPS)は真空蒸着法により銅基板に蒸着後、大気中に取り出し、測定装置に導入した。UPS、XPS の両実験とも試料温度は室温で行った。

【結果】 図 1 に hν = 730 eV (F 1s 電子のイオン化)における XPS スペクトルの光損傷による変化を示す(右: N 1s、左: F 1s 領域)。横軸は使用した銅基板と同等の処理をした銅のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーである。フェルミ準位は各スペクトルの測定前後に測定し、放射光ビームラインでよく見られる現象である波長のドリフトによるスペクトル毎の束縛エネルギーのズレを校正した。照射直後は N 1s 領域には 2 つのピークが観測されており、ピーク A が N≡C に由来するもの、ピーク C は shake-up サテライトである[1]。照射するにつれて新たなピーク B

が出現し、A と C の強度が小さくなっていく。一方 F 1s では新たなピークは出現せずにピークのブロード化と若干のピーク強度増大が観測された。強度が増える理由は現在検討中であるが、少なくとも F₄-TCNQ 分子の顕著な解離脱離は起こっていないと考えられる。解離脱離がなく、N 1s 領域に新たなピークが確認できることから、重合が主な損傷になっていると考えられる。結晶構造では「F と結合している C 原子」と「隣接分子の N 原子」との距離が最も接近しているため (2.97 Å) [2]、これらの 2 原子間で結合し、重合反応が起きているのではないかと考えられる。

一方 $h\nu = 687.7 \text{ eV}$ (F1s $\rightarrow \sigma^*(\text{C-F})$) では N 1s 領域における新たなピーク B の出現は大きなものではなく、N1s(N≡C)の強度減少が見られた。N を含む原子団(CN など)が解離していることを示しており、励起波長により解離過程が異なることを示唆している。

UPS スペクトル ($h\nu = 40 \text{ eV}$) では損傷が進むにつれて、(1) 4 eV 付近の π バンドの増加、(2) 7 eV のピーク幅減少、(3) 12 eV 付近の強度増大などの変化が観測された(図 2)。このうち 12eV 付近には σ 結合が現れるため、この領域の強度増加は重合であるとした XPS 結果と矛盾しない。当日は分子軌道計算結果を含め、解離過程についてさらに検討する。

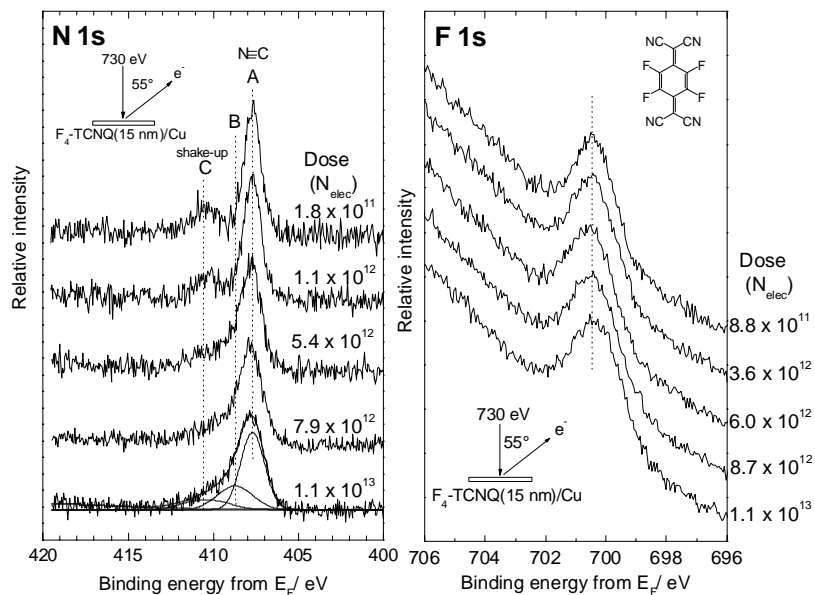


図 1. 軟 X 線損傷による F₄-TCNQ 薄膜(15 nm)の XPS スペクトルの変化。(左) N 1s 領域。(右) F 1s 領域。励起波長と損傷波長はともに 730 eV。照射量は試料からの光電流から見積もった全放出電子数で表した。

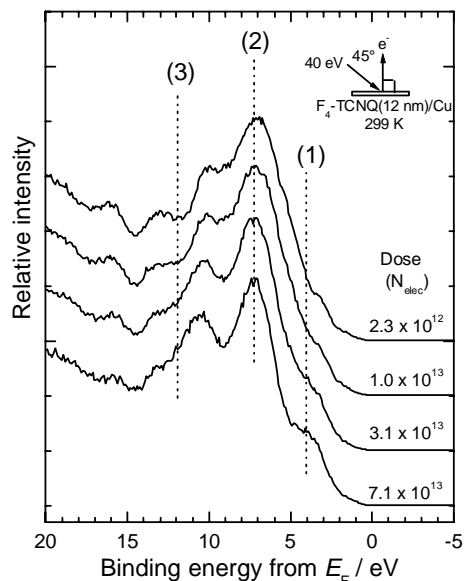


図 2. VUV 光損傷による F₄-TCNQ 薄膜(12 nm)の UPS スペクトルの変化。励起波長と損傷波長はともに 40 eV。照射量は試料からの光電流から見積もった全放出電子数で表した。点線は本文で述べた特徴の束縛エネルギー位置を示した。

[1] B. M. Monroe and R. S. Swingle II, *J. Elect. Spect. Related Phenom.* **9** (1976) 479.
 [2] T. J. Emge et. al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **65** (1981) 161.