

導電性高分子薄膜の表面電子状態：準安定励起原子電子分光法による研究
(千葉大工) 細貝拓也, Hao Xiaotao, 満尾徳孝, 解良 聡, 奥平幸司, 上野 信雄

【序】

有機電界発光素子や有機太陽電池に代表されるような有機光電子デバイスは、有機ヘテロ接合界面におけるキャリアの注入/輸送/分離/再結合によって機能する。そのため、それらの有機デバイスの動作には、有機ヘテロ界面における最高被占有軌道や最低空軌道などのエネルギーレベル配列や分子間の波動関数の重なりを制御しなければならない[1]。

界面の電子構造を探る手法として、これまで固体試料表面の価電子帯構造や真空準位を直接決定することができる紫外光電子分光法(UPS)が多く用いられてきた。しかし、UPSのような試料プローブに光、または電子を用いた実験手法では、得られる情報は試料表面だけでなく表面下数層の情報も含んでしまうため、試料表面から外側に存在する分子軌道だけを選択的に観測することはできない。

一方、準安定励起原子電子分光法(MAES)は、試料プローブに用いる励起状態の希ガス原子が試料内部に侵入することができないため、固体試料表面から外側に張り出した分子軌道のエネルギー分布を選択的に観測することができる。また、MAESはUPSと比較することでバンドの軌道の帰属を行うことができ、表面に存在する分子の配向を定性的に決定することができる[2]。

そこで本研究は、薄膜作製条件によって基板上で分子配向が変化することが報告され[3]、また有機光電子デバイスの材料として重要なポリ-3-ヘキシルチオフエン(P3HT)(図1)薄膜の表面電子状態を MAES により明らかにすることを目的とした。その結果、MAES は P3HT 薄膜の表面分子配向の違いを反映したスペクトルを示し、作製方法によって表面より外側に染み出す波動関数を制御することができることがわかった。

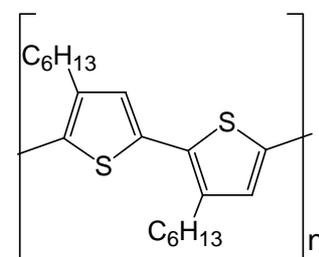


図 1 P3HT の化学構造式

【実験】

大気下において、AuコートしたSiウエハー上にスピンコート法または浸漬法でP3HT薄膜(膜厚: ~ 10 nm)を作製した。試料は作製後、数分のうちに本実験装置の超高真空チャンバー(8×10^{-8} Pa)に導入し、試料内部の不純物を取り除き、さらに膜の結晶性を高めるため 180 °C、1 時間の加熱処理を行った。試料加熱終了後、自然冷却させ室温に戻った後にMAESを測定した。

【結果と考察】

スピコート膜および浸漬膜の MAES スペクトルを図 2 に示す。縦軸は放出光電子の規格化強度、横軸は基板のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーを表す。

まず、スピコート膜のスペクトルに着目すると、明瞭なバンド(A)~(C)が観測された。これまでに報告されているP3HTのバンドの帰属[4,5]および分子軌道計算(B3LYP/6-31G)を参考にすると、バンド(A)はポリチオフェン主鎖上のC 2p- C 2pやS 3p- C 2pのバンド、(B)は主に側鎖のヘキシル基のC 2p-H 1sの(擬)バンド、(C)は主に側鎖のC 2p- C 2pおよび側鎖先端

のメチル部分のC 2p- H 1sのバンドに由来する。一方、浸漬膜では、(A)のバンドは見られず、スペクトルは主に(C)のヘキシル基のバンドが支配的であることがわかる。これまでに報告されているP3HTの分子配向を参考にすると[3]、浸漬膜の表面に存在するP3HTの配向は、スペクトルにおいて主鎖上の電子が見られずまたヘキシル基先端のメチル部分のバンドの寄与が大部分であることから、バルク中と同様にヘキシル基およびチオフェン環平面が基板に対して垂直に近い配向をしていることが示唆される。一方、スピコート膜では主鎖上のバンドが見られるが、最も強いバンドは浸漬膜と同じヘキシル基先端のバンドであるため、表面のP3HTの配向は、バルク中で報告されているようにヘキシル基およびチオフェン環平面が基板に対して完全に平行になっているわけではなく、基板面に対してある程度傾いていることが考えられる。また、P3HTは薄膜の作製方法を選択することで、表面外側に染み出す波動関数が異なり、有機ヘテロ界面を作製したときの電子軌道の重なりを制御できる可能性が示された。

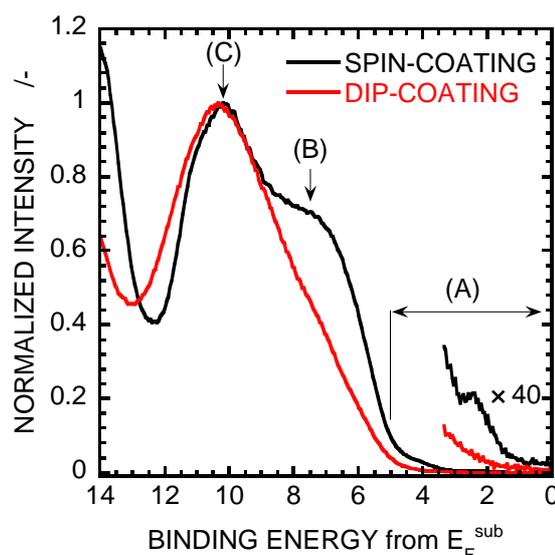


図 2 P3HT 薄膜の MAES スペクトル

【参考文献】

- [1] H. Ishii et al., *Adv. Mater.*, **11**(1999)605
- [2] S. Kera et al., *Phys. Rev. B.*, **63**(2001)115204
- [3] H. Sirringhaus et al., *Science.*, **401**(1999)685
- [4] E. Z. Kurmaev et al., *Phys. Rev. B.*, **64**(2001)045211
- [5] J. Ghijsen et al., *J. E. S. R. P.*, **78**(1996)355