

4P130 内殻吸収スペクトルによるシリコン基板上に作製した フッ素化フタロシアニン薄膜の分子配向と電子状態の研究

(¹千葉大工, ²千葉大院自然, ³物構研, ⁴CREST さきがけ)

○奥平 幸司^{1,2}, 笠井 明久², 解良 聡^{1,2}, 間瀬 一彦^{3,4}, 上野 信雄^{1,2}

[序]フッ素化フタロシアニンは、大気中で安定でかつ電子輸送性を示すことから、有機デバイスの電子輸送層への応用が期待されている^[1]。高効率な有機デバイスを作製するためには、高い電荷移動度を持つ有機層で、デバイスを構成する必要がある。有機分子の伝導機構は、電子輸送性を示す物質の場合、特に非占有軌道の電子状態と深く関連している。さらにキャリアの移動は分子間のホッピングによって起こることから、分子配向も電荷の移動に大きな影響を与えるものと考えられる。

このような非占有軌道の電子状態や、分子配向を知る方法としては軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)が挙げられる^[2]。本発表では、フッ素化亜鉛フタロシアニン($F_{16}ZnPc$)薄膜を、自然酸化膜で覆われた Si(111)基板上に作製し、膜厚が 50 Å と 5 Å の炭素(C), 窒素(N), フッ素(F) K-edge の NEXAFS スペクトルを測定した。 $F_{16}ZnPc$ 薄膜の非占有状態の電子状態、および入射角依存性から分子配向に関して報告する。

[実験] 実験は、高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設(フォトンファクトリー) 13C において行った。軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)は、全電子収量法を用い、光路上に置かれた金メッシュの光電流による入射光強度の規格化をしている。全ての測定は、室温 (293K) で行った。 $F_{16}ZnPc$ は、アルドリッチ社から購入し、低真空(10^{-1} Torr)Ar 気流下で 1 回精製したものを使用した。基板は、自然酸化膜でおおわれた、Si(111)を用いた。(以下 $SiO_2/Si(111)$ と記す)。試料は、 $SiO_2/Si(111)$ 基板上に 10^{-6} Torr 台で $F_{16}ZnPc$ を蒸着することで作製した。膜厚は約 5 Å と 50 Å である。

[結果と考察] 図 1(a), (b), (c)はそれぞれ $F_{16}ZnPc$ (50 Å)/ $SiO_2/Si(111)$ の C, N, F K-edge 付近の NEXAFS スペクトルの入射角依存性である。以下、入射角(α)は基板法線と入射方向の

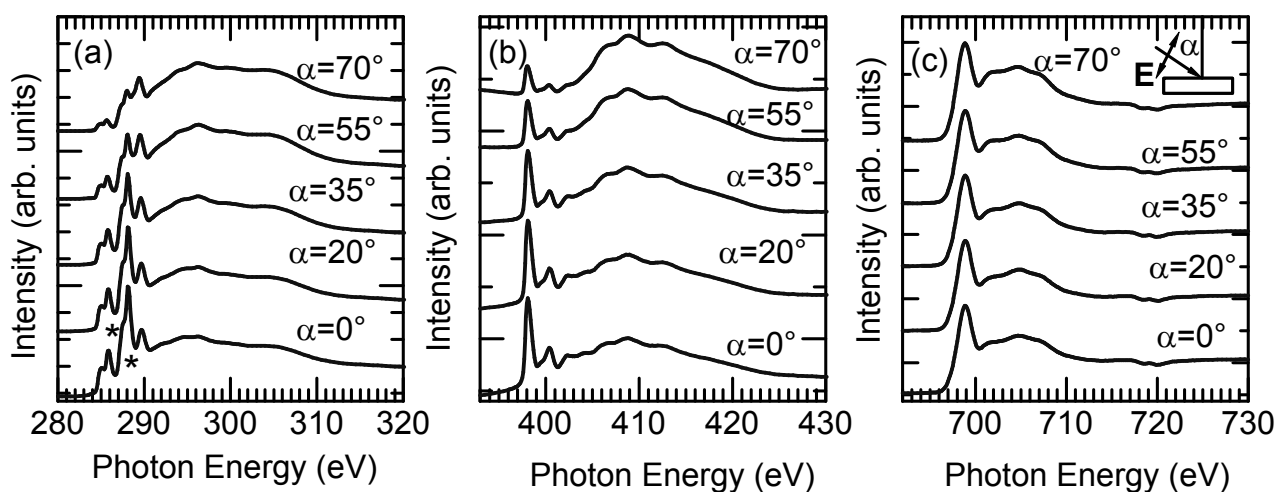


図 1 $F_{16}ZnPc$ (50 Å)/ $SiO_2/Si(111)$ の C K-edge (a), N K-edge(b), F K-edge(C) NEXAFS スペクトル

なす角とする。C K-edge および N K-edge いずれのスペクトルにおいても、明確な入射角依存性が見られる。図 1(a), (b)の印(*)をつけたピークは、すでに報告されている各種フタロシアン類および F₁₆ZnPc の NEXAFS の結果から、1s→π*への遷移と帰属できる^[3,4]。入射角 α が小さい場合(垂直入射), π*への遷移強度が大きくなっている。以上の結果から、SiO₂/Si(111)基板上に作製した、膜厚 50 Å の F₁₆ZnPc 膜は、比較的高い配向をもち、F₁₆ZnPc 分子は、分子平面を基板表面に立てて配向していることがわかる。一方、図 1(c)の F K-edge NEXAFS の hv=690eV にみられる、第一吸収帯の入射角依存性は、C K-edge および N K-edge の π*にみられたものと逆になっている。(すなわち入射角が低角の場合、遷移強度が小さくなっている。) 以上の結果から、F K-edge NEXAFS の第一吸収帯は、通常 π 共役系を持つ物質の内殻吸収での予測と異なり π*への遷移ではなく、その繊維強度の入射角依存性から σ*への遷移である可能性が高いと考えられる。

図 2(a), (b)にそれぞれ F₁₆ZnPc (50 Å)/SiO₂/Si(111), C K-edge N—K-edge の NEXAFS スペクトルの入射角依存性を示す。印(*)をつけた 1s→π*遷移に対応する繊維強度は、入射角依存性がほとんどないことがわかる。このことは、数分子層程度の膜厚の場合、F₁₆ZnPc 分子は、膜中でランダム配向している可能性が高いことを示している。

以上の結果から、SiO₂/Si(111)上に作製した F₁₆ZnPc 薄膜の成長過程は、初期の数分子層膜厚程度の超薄膜では、ランダム配向しているが、膜厚が増大し、数 10 分子層程度の厚膜で、分子は基板に立つ配向をしていることがわかった。

当日は、分子配向の定量的解析および、電子状態計算を用いた、NEXAFS スペクトルの帰属についても報告する。

[参考文献]

- [1] Z. Bao, A. J. Lovinger and J. Brown, Journal of American Chemical Society, 120 (1998) 207.
- [2] J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, 1996.
- [3] T. Okajima, H. Fujimoto, M. Sumitomo, T. Araki, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Surf. Rev. Lett. 9 (2002) 441.
- [4] K.K. Okudaira, H. Setoyama, H. Yagi, K. Mase, S. Kera, A. Kahn, N. Ueno J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140,(2004)137.

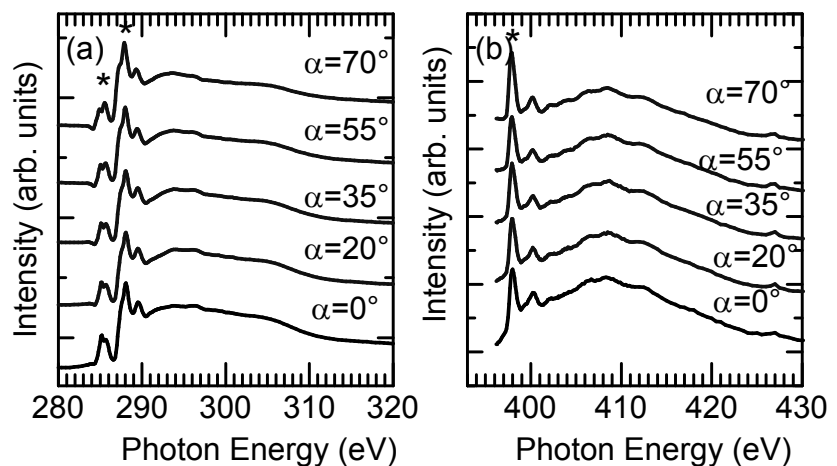


図 2 F₁₆ZnPc (50 Å)/SiO₂/Si(111)の C K-edge (a), N K-edge(b), NEXAFS スペクトル