

高エネルギー分光で見た有機薄膜とその界面

名大院理 関 一彦

1. はじめに： 昨年に真空協会のシンポジウムに招かれ、有機エレクトロニクス関連界面の話をして頂いたが、我が国の赤松秀雄・井口洋夫博士などにより、世界数カ所での有機半導体・伝導体の研究が始まって半世紀たち、超高真空の「嫌われもの」だった有機物質が漸く試料として真空や表面科学の分野でも市民権を得たとの感慨があった。我々が分子研 UVSOR に 1982-86 の5年をかけて、当時世界にも例の少ない有機固体専用角度分解光電子分光ビームライン 8B2 を建設した大きな動機は、「他では邪魔者と嫌われて測らせて貰えないのなら、自分達で作るしかない」という思いに駆られてのことだったが、「有機と超高真空」の適合性にはやはり不安があった。幸い、途中 1983 年にドイツ・ハンブルグ、HASYLAB の故 E.E. Koch 博士のもとに留学し、第一世代光源ながら、世界唯一の放射光利用有機用角度分解光電子分光ビームラインで実験し、角度分解測定の有効性を体得すると共に、「試料作成と測定を分離すれば真空に関しては大丈夫」という確信を得た。私と入替わりに、既に共同研究していた千葉大の上野さんも同じグループに来られ、帰国後、一緒にこの分野を推進した。私の次の転機は広島大学に移り、太田俊明先生や横山利彦さんたちに、軟X線吸収分光(NEXAFS)など、放射光の幅広い手法を教えて貰ったことであり、種々の手法の組合せで漸く実体が見えてくる、表面科学の面白さと難しさを学んだ。その後、この二手法を中心に放射光を用いた有機薄膜・界面研究を行ってきたが、放射光の世界では、最近X線発光分光、X線定在波、遠赤外分光等、新手法により、さらに深い理解が得られ始めている。ここでは自分たちの研究を軸に、電子機能性有機物質を中心に、放射光を含めた高エネルギー分光の諸手法によって、どのような研究が興味深いのか、考えてみたい。

2. 有機薄膜と界面の構造と電子構造： 近年の有機電子デバイスの多くでは、層構造をとる有機薄膜が電極や絶縁体と接する形をとることが多い。このような系では、薄膜作成法、膜の形成過程、膜中での分子配列、膜と他の固体の接する界面などが重要な要因となり、それを研究する手法にも、微量の膜試料や界面を調べ得る高感度、表面界面選択性が求められる。

現在薄膜作成法として、小分子では真空蒸着が、高分子では溶液からのスピンコーティングやインクジェットが主に用いられている。真空蒸着は種々の表面科学的手法とのマッチングが良い。放射光の利用として、膜における分子配向を偏光 NEXAFS で調べるのは標準的手法となり、面内配向についても、偏光 NEXAFS の他、角度分解光電子分光の理論計算との対比、X線回折などによる研究が行われている。最近では蒸着膜の形成過程をリアルタイムで光電子顕微鏡や NEXAFS 顕微鏡で見るといった研究も行われている [1]。また界面における基板と分子の距離を測る手法としては、X線光電子回折 [2] やX線定在波[3,4] が考えられ、最近後者の研究が盛んに行われるようになってきた[5,6]。今後構造面では、高分子膜の結晶性・分子配列、非晶質・液晶性有機半導体の構造モデル、ドーピングした材料におけるドーパントの分散状態などの解明が大きな問題である。高分子多層膜では、層間の界面粗さを放射光を用いたX線反射で調べる研究も始まっている[7]。

膜や界面の電子構造を決定することは、電子デバイスなど、電子・光機能性を追求する応用での中心課題であり、また有機分子内に局在した電子系と、非局在化した金属や半導体の電子系が、多くの場合、ファン・デル・ワールス相互作用を通じた接触という「曖昧な結合」でどう結びつくかは、基礎学術的にも興味深い。理論計算でも従来の標準的方法であった密度汎関数法はファン・デル・ワールス相互作用を扱うのは得意でなく、手法の改良を要する。しかも、最近では同じ有機物質と基板の組み合わせでも、分子配列などの構造的要因で電子構造がかなり変わり得ることが分かってきたので[8]、このような要因についての知見も重要である。また、有機界面では、界面を作る両層の間での相互拡散や反応といった問題もあり、注意を要する[9, 10]。

有機固体の電子構造を決める諸手法については、最近の我々の総説を御覧頂きたい [11]。放射光を用いた電子構造研究は、被占準位では光電子分光で行え、高

秩序膜と高分解能角度分解測定との組み合わせにより、エネルギーバンド分散も含めた詳細な研究が可能である。最近では金属単結晶と有機分子第一層が作る界面準位の形成やそのバンド分散も観測されるようになってきた。Cu(110) 面上のペンタセンの例を図 1 に示す [12]。放射光を用いれば、垂直放出を用いて基板に垂直な方向のバンド分散を調べられるので、メリットは大きい。また、千葉大グループが実現した尖鋭で振動構造を示すスペクトルでは、振動と正孔の結合や、線幅からの正孔寿命推定なども可能になっている[13,14]。

実際に有機デバイスで用いられる有機膜は更に厚い数十 nm 程度のことも多い。このような系は伝統的な表面科学分野では主対象ではなかったが、電子工学的立場からは、ドーピング、バンドの曲がり、フェルミ準位一致などの重要な問題がある。ドーピングについては我々を含めた光電子分光・ケルビン法による系統的研究により、(1) 十分精製できる系、(2)

残留不純物がドーパントとして働く系、(3) 雰囲気気体がドーパントとして働く場合、(4) 意図的ドーパントを加えた場合、(5) 有機トランジスターでの電位印加によるドーピング、と多彩なケースが分かってきた [15]。これらを通じ、無機半導体とある程度共通の枠組みでドーピングやバンドの曲がりが統一的に理解できることが分かった一方、超高真空下の実験と、大気や封止気体下で働く実デバイスの違いに注意すべきことも明らかとなった。この種の主題は、帯電の問題のある光電子分光だけでは十分に研究できず、ケルビン法 [16] や、最近我々が発展させてきた光電子収量分光(PYS) [17, 18]等の手法との併用が有効である。また、接触面からの距離によって電子準位のエネルギーが変わる機構として、無機半導体で普通考えられる、ドーパントのイオン化による空間電荷発生以外にも幾つかが考えられ、「バンドの曲がり」という言葉の定義と使用に、コミュニティとしての整理と統一が望まれる。

放射光を用いた被占準位電子構造のもう一つの手法として、元素選択性のある軟 X 線発光(SXE)分光も高分解能化されて有用になってきた。特にイオン性有機固体のような、光電子分光と孤立イオンの計算だけでは電子構造が追いきれないような系で有効である。最近金井らが行ったイオン液体の研究 [19]では、正負イオンの各々にしか存在しない元素の発光端で X 線発光スペクトルを測定することで、光電子スペクトルでは困難な正負イオンの寄与の区別が容易に行えている(金井の講演参照)。

空準位構造を放射光で調べる手法としては軟 X 線吸収(NEXAFS)と定始状態 (CIS)スペクトルがあるが、前者については、「単純で化学シフトの小さな内殻からの励起スペクトルは、励起した元素の関与する空準位の部分状態密度を直接反映するだろう」という期待に反し、内殻正孔の生成による内殻励起子効果が、おのおの異なる軌道パターンを持つ種々の空準位と非等価なサイトとの組み合わせに応じて大きく異なるため、「空準位電子構造を軟 X 線吸収スペクトルから直接得るのは困難」、「スペクトルの解釈には、内殻励起子効果を取り入れた計算が必要」ということが分かっている[20, 21]。例外的に、特定元素の原子が全て等価なときは、ある程度部分状態密度が反映されたスペクトルが得られることが、C₆₀ [22]、金属ポルフィリン[23] などで分かっている。また、電子注入による LUMO の充満での内殻吸収強度の低下[24] や、逆に電子が出ていくことによる HOMO への遷移の出現[25]といった、電子の充満状況の変化は、ある程度 NEXAFS でも追える。

一方、定始状態スペクトル (CIS) の実験は、20 年以上前に DESY のグループで比較的単純な分子について行われたが [26]、その後系統的研究は少ないと思われる。またこの手法で調べられるのは、真空準位以上の空準位であり、電子電気特性に最も重要な働きをする最低空軌道(分子では LUMO)を調べることは多くの場合困難である。空準位探索には、逆光電子分光 (IPES) や、レーザー二光子光電子分光 (2PPE) [27]、走査トンネル分光 (STS) [28]

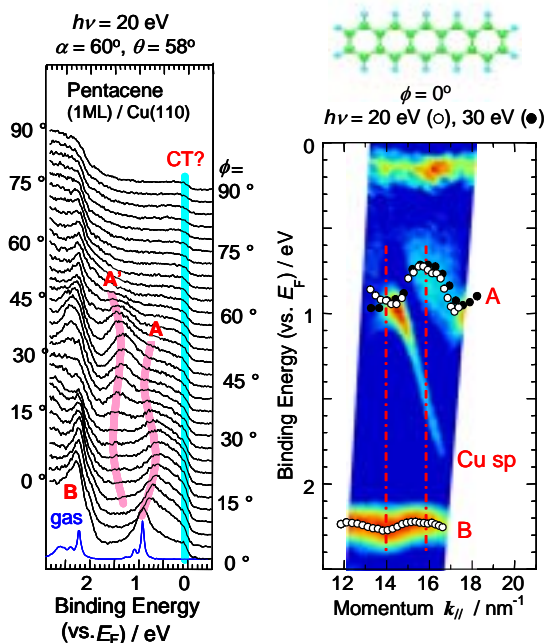


図 1. Cu(110) 面上に堆積したペンタセン単分子層の角度分解 UPS スペクトル(左)と、求められたエネルギーバンド分散 (右)。

およびその変形である弾性電子放出顕微鏡(BEEM) [29] など、余分な電子を注入する手法の方が有効と思われる。例として、電子受容体テトラシアノナフトキノジメタン (TNAP)を黒鉛基板上に堆積したときの IPES スペクトルの厚さ依存性を図 2 に示す[30]。密度汎関数計算との比較および反射吸収赤外分光との比較より、一層目 (0.4 nm)では基板からの電子移動が起こって TNAP 負イオンが生じ、多層膜 (1 nm, 10 nm)では中性分子がこの上に堆積することが分かった。

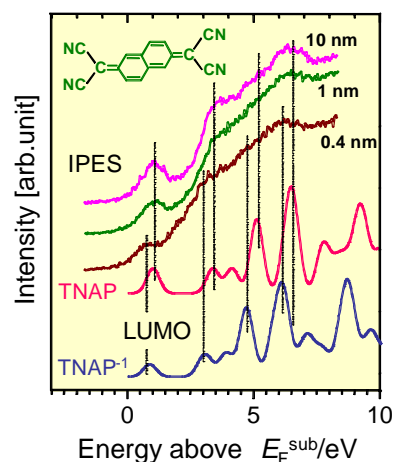


図2. グラファイト劈開面上に堆積した、種々の膜厚の TNAP 膜の逆光電子スペクトル (上3本の曲線) と、DFT 分子軌道計算による中性分子・TNAP 負イオンの空準位状態密度 (下2本の曲線)。

3 . 生体関連研究:放射光を用いた生体関連物質研究には、様々なスタンスがある。(1) 一つは生命現象そのものを追おうとする立場で、動的側面も含む酵素、膜などの構造解析などはこの例だろう。真空紫外・軟X線による研究が主対象とする電子的側面でこれに当たるのは、物質が電子を放出吸収する、呼吸に関連した酸化還元過程や、電子や励起エネルギーが移動していく光合成、視覚、さらに、放射線による損傷とその修復と言った過程が含まれよう。(2) 生命現象とは切り離して、生体関連物質を材料物質として見るのはこれと対極にある見方だろう。ナノ構造体を作るのに DNA を骨格として用いたり、生体から得られるチトクローム c_3 の大きな電気伝導度を追求するといった仕事はこれに当たる。(3) さらに、生命現象に関連した分析評価手段の開発がある。診断のためのチップ開発や、光電子顕微鏡・NEXAFS 顕微鏡による状態分析を兼ねたマッピングなどがこれに含まれよう。いずれの場合も、基本物質のきちんとした測定で足場を固め、さらに当該分野での生命科学のエキスパートとのタイアップ等により、分野の専門家も納得する試料作成を行い、対象の本質に切り込む大きな貢献を本気で目指すことが重要と思われる。生体というのは、自然界に現れるあらゆる現象を巧みに用いることで、素晴らしい効率性、柔軟性を実現している。電子と正孔で一応は理解できる酸化還元も、溶媒が関与し、ナマの正負電荷が周辺に存在する電解質溶液では色々なことが変わり、またプロトン化 [31]、水素結合など、これまでの有機材料では余り深く掘り下げられていなかったことについても足下を固める必要があると思われる。

4 . その他の話題、今後の展望

有機固体・薄膜における関連主題としては、光化学、放射線化学関連の主題があり、ドーピングへの利用も報告されている [32]。また低波数赤外～遠赤外光を用いた化学種の検出 [33]も有効であろう。この分野は、上記の問題も含め、まだまだ発展途上の分野であり、放射光を用いた諸種の研究の発展が期待される。

最後に、今後この種の系を調べる放射光ビームラインの建設に当たって考察する。今回提案されているものを含め、有機系試料の多様性を考えると、次のような要素を考えるのが有効ではないかと思われる。

- (1) 真空紫外～軟X線領域で光電子分光、軟X線吸収を同一試料で測定できること。軟X線では、C～F は必須であり、ホウ素や第三周期(Si, P, Cl) を含むことも望ましい。世界的にも炭素吸収端がきちんと測れるビームラインが多くないので、最初の焼出しなどから、0次光を光学素子にあてず、ガス放出にも注意して長時間をかけるなど、炭素の焼き付きを防止して十分な性能を出し、競争力を持つのが重要であろう。分解能が NEXAFS, UPS の高分解能化にマッチしたものであること。マイクロスポットが可能(顕微鏡的用途)が望ましいが、損傷は光子密度によるので、調節可能であることが必要。NEXAFS では各種の検出法が信頼度高くルーチンで行え、UPS では角度分解測定が方位角、面内角の両方で行えること。He 温度から単結晶のアニールなどが行える高温まで、できるだけ広い範囲での温度可変。
- (2) 試料作成系は測定系とは分け、できるだけ多様な自由度があり、使い易いこと。具体的には、次のような項目が考えられる:
 - (a) クイック・インサージョンによる外部作成試料の導入、(b) 真空蒸着による試料作成系(多元蒸着源、膜厚計)、(c) 不活性気体中溶液プロセスによる、自己組織化膜、電解重合などによる試料作成、(d) グローブボックス内での試料作成、搬送、(e) アルゴン、 C_{60} 等のイオン銃、(f) 標準的単結晶などを用意す

るサンプルバンク、など。

- (3) 他の評価手法をできるだけ同一試料に用いられるようにする。例えば、XPS, MAES, SPM (STM, STS, KFM, AFM, BEEM など)、IPES、LEED、AES、RHEED、HREELS、IR-RAS ケルビン法、可視紫外吸収・発光 (光ファイバーによる)、電気伝導度測定、など。一部は外での測定とせざるを得ないかもしれない。
- (2)(3)を理想的に行おうとすると、かなり複雑な系になる可能性もあるが、なるべく *in situ* で共通試料に適用できるようにし、場合によっては脱着系にするなどして、できるだけ大きな可能性を作ることが望ましい。

文献：

- [1] H. Marchetto *et al.*, *Chem. Phys.*, **325**, 178 (2006).
- [2] H. Kondoh *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 066102 (2003); P. Ruffieux *et al.*, *Phys. Rev.* **B66**, 073409 (2002).
- [4] T. Ohta *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L475 (1985).
- [5] D. P. Woodruff *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1460 (1987).
- [5] C. Stadler *et al.*, *New J. Phys.*, **9**, 50 (2006) とその引用文献。
- [6] H. Kondoh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 031911 (2005).
- [7] 荒木暢、私信
- [8] 例えば、Y. Zou *et al.*, *Surf. Sci.*, **600**, 1240 (2006).
- [9] 例えば、Y. Hirose *et al.*, *Phys. Rev.* **B54**, 13748 (1996).
- [10] Y. Azuma *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **91**, 5024 (2002).
- [11] K. Seki and K. Kanai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 145 (2006).
- [12] H. Yamane *et al.*, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [13] S. Kera *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 93 (2002).
- [14] H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev.* **B72**, 153412 (2005).
- [15] K. Seki *et al.*, *IPAP Conf. Ser.* **6**, 178 (2005).
- [16] H. Ishii *et al.*, in “*Physics of Organic Semiconductors*”, W. Brütting Ed., Chap. 3, Wiley (2005).
- [17] M. Honda *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 219 (2006).
- [18] 石井久夫ら、豊田研究報告, **57**, 69 (2004).
- [19] T. Nishi *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **965**, 0965-S13-10 (2007).
- [20] H. Oji *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10409 (1998).
- [21] V. Caravetta *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5589 (1995).
- [22] B. Wästberg *et al.*, *Phys. Rev.* **B50**, 13021 (1994).
- [23] S. Narioka *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1332 (1995).
- [24] T. Hatsui *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 309 (2000).
- [25] G. Tourillon *et al.*, *Faraday Disc. Chem. oc.*, **89**, 275 (1990).
- [26] J. H. Fock and E. E. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 38 (1984).
- [27] 例えば D. Ino *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **B109**, 18018 (2005).
- [28] 例えば A. Kraft *et al.*, *Phys. Rev.* **B74**, 041402 (2006).
- [29] 例えば S. Özcan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 092107 (2007).
- [30] 西龍彦ら、第 54 回応用物理学関係連合講演会 28a-SK-2、相模原 (2007)。
- [31] E. Otero and S. G. Urquhart, *J. Phys. Chem.*, **A110**, 12121 (2006).
- [32] M. Ono., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 251 (2006).
- [33] Alq₃ の低波数赤外の例: 櫻井陽子ら、準備中。