

軟 X 吸収分光法によるフッ素化 π 共役系有機分子薄膜の電子構造と分子配向評価

奥平幸司¹⁾、鈴木雄一郎¹⁾、間瀬一彦²⁾、上野信雄¹⁾

¹⁾千葉大院融合、²⁾物構研

フタロシアニンの水素原子をフッ素原子に置換した構造を持つフッ素化亜鉛フタロシアニン($F_{16}ZnPc$)は、大気中で安定で、電子伝導性を示す有機半導体であり、有機デバイスへの電子伝導層への応用が期待されている興味深い物質である。図 1、図 2 は、それぞれ水素

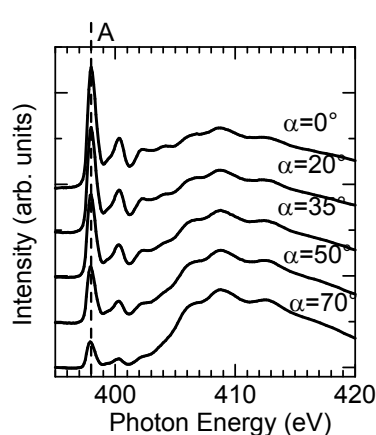


Fig.1 $F_{16}ZnPc(5nm)$ on H-Si(111)の N1s NEXAFS スペクトル入射角(α)依存性

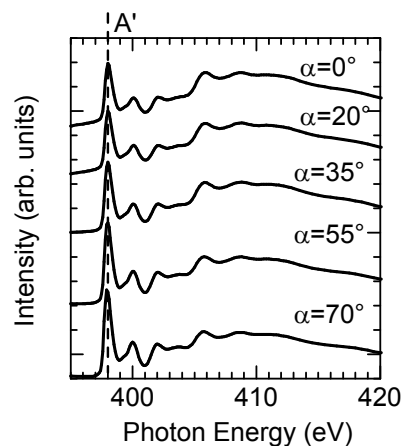


Fig.2 $ZnPc(5nm)$ on H-Si(111)の N1s NEXAFS スペクトル入射角(α)依存性

$ZnPc(5nm)$ 薄膜の N1s 軟 X 線吸収スペクトル(NEXAFS)の入射角(α ($\alpha=0^\circ$ が垂直入射))依存性である。 $F_{16}ZnPc$ と $ZnPc$ の N1s NEXAFS の形状はよく似ているが、N1s $\rightarrow\pi^*$ への遷移と帰属されるピーク A, A'の α 依存性は大きく異なっている。これらの α 依存性から、 $F_{16}ZnPc$ は基板面上で比較的立って(分子面を傾けて)配向しているのに対し、 $ZnPc$ はより基板に平行な(傾き角の小さい)配向をとっていることがわかる。

このことはフタロシアニン分子の外側の水素をフッ素に置換することにより、分子間や基板に対する相互作用が変化したことによるものと考えられる。図 3 に、 $F_{16}ZnPc(5nm)/Si(111)$ 自然酸化膜の C1s NEXAFS と、ホールを考慮した DFT 法による NEXAFS スペクトルの計算結果の比較を示す。理論計算の結果は、測定値とよく一致していることがわかる。理論計算との比較から、低 Photon Energy 側に表れる 3 つのピーク(285.5eV、286.2eV、288.2eV)は、それぞれ C1s $\rightarrow\pi^*$ (ポルフィリン環、ポルフィリン環+外側のベンゼン環、外側のベンゼン環)への遷移、また 290eV のピークは $\sigma(C-F)^*$ への遷移と帰属できる。N1s

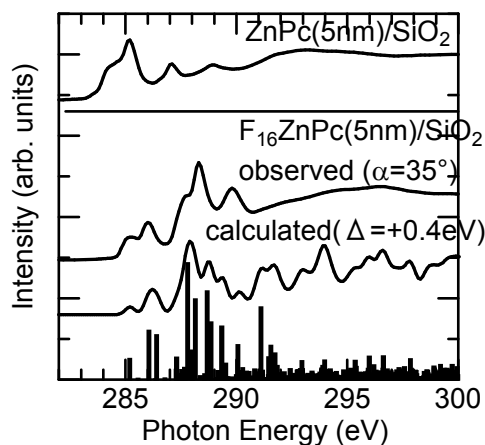


Fig.3 $F_{16}ZnPc(5nm)$ on SiO_2 の C1s NEXAFS スペクトルの測定値($\alpha=35^\circ$)と計算値(エネルギーシフト($\Delta=0.4eV$))の比較。上段は $ZnPc(5nm)$ on SiO_2 の C1s NEXAFS スペクトル

NEXAFS の場合と異なり $F_{16}ZnPc$ の C1s NEXAFS スペクトルは $ZnPc$ と大きく異なっている。これは、 $F_{16}ZnPc$ では、ベンゼン環への F 原子の結合により、非占有軌道の電子構造が変化したこと。具体的には特にベンゼン環に分布する π^* 軌道の形、およびエネルギー位置が $ZnPc$ と異なることが C1s NEXAFS のスペクトル形状の違いに反映していることがわかった。