

(様式第4号)

角度分解光電子分光を用いた面内異方性配向を示す有機薄膜の分子配向に関する研究
Study on Anisotropic Molecular Orientation of Organic Thin Films by Angle-resolved
Photoelectron Spectroscopy

奥平幸司
Koji Okudaira

千葉大学 大学院融合科学研究科
Graduate School of Advanced Integration Science

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

電氣的に活性な有機分子は、オプトエレクトロニクスや電子デバイスに用いるために特殊な電子構造を持っており、興味深い分子である。有機電界効果トランジスタにおいて面内配向しているペンタセン薄膜では、輸送特性の大きな改善が見られる。このような一軸配向構造を持つ膜を作成するためには、配向成長させる物質を基板として用いるが必要となる。一軸配向したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)薄膜が、種々の基板上で作成されることが報告されている。本研究は、一軸方向に傷をつけた銅板上に蒸着した一軸配向した PTFE 膜を基板とし、この上に作製したペンタセン膜の角度分解紫外光電子スペクトルを測定から分子配向を決定することで、面内異方性配向を持つことを示すことが目的である。

Electroactive organic molecules have attracted much attention owing to their versatility and unique electronic properties of interest for the design of optoelectronic and electronic devices. In-plane orientation of pentacene films has been performed in order to improve the transport properties in OFETs. Fabrication of oriented structure such as uniaxially oriented crystallites is important to obtain the oriented growth of materials as a substrate. The uniaxially poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) films can be used as orienting media onto various substrate. In this study, we observe angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) and show the anisotropic orientation of pentacene (Pn) film on the uniaxially oriented PTFE thin films by evaporation onto the uniaxially polished Cu plate

2. 背景と研究目的：

有機デバイスは、有機発光素子、有機 FET トランジスタ等すでに実用レベルで供されている。しかしながら、Si 等の無機デバイスに対する有機デバイスの決定的な弱点は、電荷の移動度が低いことである。有機分子がナノサイズの 3 次元構造構造体であり、電荷の移動は、分子の並び方(分子配向)にも大きく依存する。このことから高移動度をもつ有機デバイスの開発には、有機薄膜を作成する基板に種々の改良を加え、分子配向を制御してより高い電荷移動度を達成するナノテクノロジーの開発が求められている。その一つに、有機分子を膜面内の特定の方向に並べる(面内異方性配向)を目指す手法がある。すなわち有機デバイスの電極間の方向に、電荷が流れやすい分子配向をコントロールすることで、高い移動度を持つ有機デバイスの作成が可能になる。面内異方性配向は、基板に面内異方性のあるもの(金属単結晶基板、ラビング処理や熱転写法を用いた高分子薄膜等)を用いて達成される。しかしながら、金属単結晶は高価であり大面積が得られにくく実用性は乏しい。また熱転写法で作成した膜は、高温で高分子の塊を基板の一定方向に押し付けて作成するため均一な膜の作成が困難であるという問題点があった。本研究では、ナノレベルの構造を持つ基板(一定方向に傷をつけた基板や自己組織膜(SAM)膜)を基板とし、面内異方性配向を持つ有機分子薄膜の作成とその配向評価を目的とする。分子配向の評価は、これまで種々の有機薄膜の配向を定量的に決定してきた角度分解紫外光電子分光法を用いて行う

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

試料作成

真空(10⁻⁸Torr台)で傷をつけたCu版にPTFE, ペンタセンを蒸着することにより膜作成。

光電子分光装置

電子分光アナライザーを角度分散モードで測定

入射光 40~50eVの直線偏光

放出角依存性を測定(0(垂直出射)から70°)

マニピュレーターが面内回転機構(回転角の最大は100°程度)を備えていることを利用して、基板につけた溝の方向と、入射光の電場ベクトルの方向が垂直と水平の2つの配置で測定

角度分解紫外光電子分光 光電子の放出角依存性

光電子の放出角測定範囲 (0° (垂直放出)から70°) 精度 1°

光電子の測定領域

価電子帯領域(励起エネルギー40eVで)

運動エネルギー換算で 0から36eV 精度 0.5eV

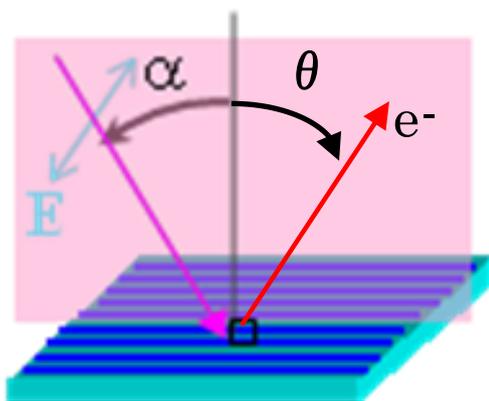
HOMO領域(励起エネルギー40eVで)

運動エネルギー換算で 30から36eV 精度0.1eV

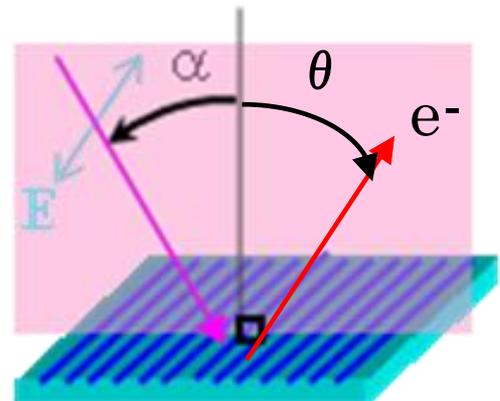
試料温度室温

試料の測定配置

Eは入射光の電場ベクトル。αは入射角



銅基板につけた溝と、入射光の電場ベクトルが平行な平行配置



銅基板につけた溝と、入射光の電場ベクトルが直交している垂直配置

4. 実験結果と考察

実験は、まず、基板となる研磨した銅基板を資料として導入し、励起波長 40eV で、角度分散モードで測定し、試料のがマウントされているマニピュレータの回転中心をもとめることから、始めた。本実験では、入射角を 0° (垂直入射)から 70° まで変える必要がある。そのため、一度に 30° の角度分解スペクトルが測定できる、本装置においても、試料を回転させる必要がある。さらに HOMO 軌道からの放出電子の放出強度の光電子の放出角(θ)を定量的に見積もるために、アナライザ(電子分光

器)の軸出しをする必要がある。すなわちアナライザーの中心が、光軸および、マニピュレーターの回転中心に一致する必要がある。そのために、基板であるCu基板を試料とし、角度分解紫外光電子スペクトルを測定した。使用したCu基板は、多結晶であり、本質的には放出光電子の角度依存を持たない。図1はアナライザー(R4000)の角度分解モード(Angle-30モード)で測定した、典型的な2次元角度分解光電子スペクトルである。Fig.2は銅基板の2次元角度分解光電子スペクトルから、通常角度分解光電子スペクトルを取り出したものである。Fig.2に示すように、明確な角度依存を持っていない。このことは、アナライザーの軸調整ができたことを示している。残念ながら実験2日目に、光源のトラブルで放射光が使えなくなり、本実験はここまでで終了した。

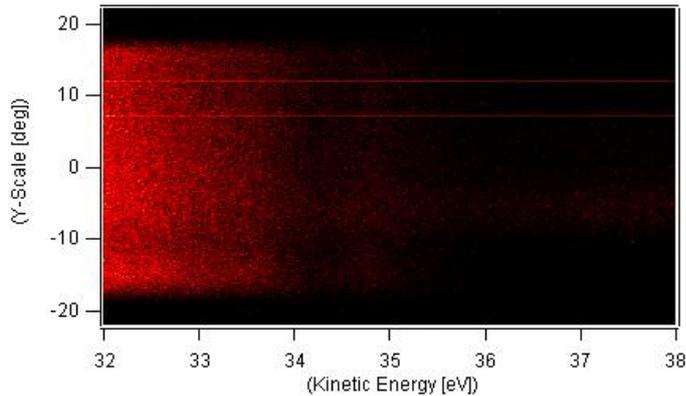


Fig.1 Angle-30モードで測定した、2D角度分解紫外光電子スペクトル。光電子の放出角 $-15^{\circ} \sim 15^{\circ}$ (縦軸) 放出光電子の運動エネルギー $32 \sim 36\text{eV}$ (横軸) 放出光電子の強度は色で表されている

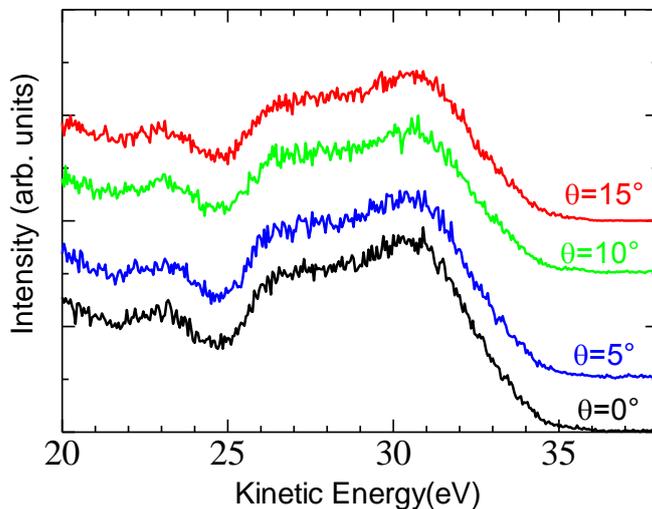


Fig.2 Cu基板の、(一次元)角度分解市街光電子スペクトル。光電子の強度 (縦軸) 放出光電子の運動エネルギー $32 \sim 36\text{eV}$ (横軸) 光電子の放出角 $\theta=0^{\circ}$ (垂直放出), 5° , 10° ,

5. 今後の課題：

今回は、光源側のトラブルで、実験としては、アナライザいへの位置調整で終わってしまった。今後は、再び傷をつけた同基板上的 PTFE および、その上に作製したペンタセン薄膜の、角度分解紫外光電子分光スペクトルを測定し、その分子配向を明らかにする。

6. 論文発表状況・特許状況

特になし

7. 参考文献

(1) Epitaxial growth of hexadecafluorozincphthalocyanine (F16ZnPc) film deposited on GeS(0 0 1), Kawabe, E., Yoshimura, D., Kanai, K., Ouchi, Y., Hasegawa, S., Okudaira, K.K., Ueno, N., Seki, K., Surface Science 602, pp. 1328-1336 2008

(2) Control of the interchain π - π interaction and electron density distribution at the surface of conjugated poly(3-hexylthiophene) thin films, Hao, X.T., Hosokai, T., Mitsuo, N., Kera, S., Okudaira, K.K., Mase, K., Ueno, N., Journal of Physical Chemistry B 111, pp. 10365-10372 2007

(3) Structure of copper- and H₂-phthalocyanine thin films on MoS₂ studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy and low energy electron diffraction, Okudaira, K.K., Hasegawa, S., Ishii, H., Seki, K., Harada, Y., Ueno, N., Journal of Applied Physics 85, pp. 6453-6461 1999

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・角度分解紫外光電子分光法