

紫外光電子分光および光電子収量分光法による HAT-CN のイオン化エネルギー値の決定とその雰囲気効果の検証

Specification of the Ionization Energy of HAT-CN and Its Dependence on the Atmosphere by Ultraviolet Photoelectron and Photoelectron Yield Spectroscopies

千葉大院融合¹, 千葉大先進²

○米山 敦士¹, K.R. Koswattage², 金城 拓海¹, 中山泰生¹, 石井久夫^{1,2}

AIS, Chiba Univ.¹, CFS, Chiba Univ.²,

○Atsushi Yoneyama¹, K.R. Koswattage², Kinjyo Hiroumi¹, Yasuo Nakayama¹, Hisao Ishii^{1,2}

E-mail: x0t1138@students.chiba-u.jp

HAT-CN(dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile)は強力なアクセプタ材料であり有機 EL のホール注入層として注目されているが[1]、デバイスの電子準位接合を議論する上で最も基本的な物理量であるイオン化エネルギー(I_s)についてさえ統一的な見解が得られていないのが現状である。たとえばデバイス特性を説明するパラメータとしては窒素雰囲気下で行われた光電子収量分光(PYS)の結果を基にした 7.5 eV という値が用いられているのに対し[2]、紫外光電子分光(UPS)では 9.9eV[3]という値が報告されており、両者の間には無視できない隔たりがある。本研究では、UPS および PYS を相補的に用いることで、HAT-CN の I_s を決定し、この材料のイオン化エネルギーが条件に依存して変動する要因の検証を行うことを目的とした。

溶媒中での超音波洗浄後に UV/O₃ 処理を行った ITO 基板 (仕事関数: 4.4 – 4.5 eV) 上に HAT-CN 膜を 10 nm まで段階的に真空蒸着し、UPS あるいは PYS により電子構造を計測した。試料を暗状態で大気中に 12 時間放置した後、再度 PYS, UPS 測定を行うことで、大気曝露に伴う電子構造変化を検証した。

Fig.1 に厚さ 10 nm の HAT-CN の大気曝露前後での二次電子カットオフ領域および最高占有準位(HOMO)領域の UPS スペクトルを示す。HAT-CN 膜の真空準位は大気曝露に伴って 0.1 eV ほど低下する。一方、HAT-CN の HOMO 準位上端は大気曝露前には $I_s = 9.3$ eV に位置するのに対し、大気曝露後には 0.2 eV ほど低イオン化エネルギー側にシフトし (詳細は割愛)、さらに浅いエネルギー領域で大気曝露前には見られなかった電子準位の生成が検出された。これらの内、高イオン化エネルギー側の裾準位の立ち上がりは概ね 7.4 eV と見積もられ、上述の PYS による研究結果と合致している。また、これよりさらに 1 eV 低エネルギー側にも、大気曝露によって新しい電子状態が生じることを、Fig. 1(b)は示している。本講演では、高感度 PYS および低エネルギー UPS 測定によって、エネルギーギャップ内領域の詳細な電子構造評価を行った結果についても報告する予定である。

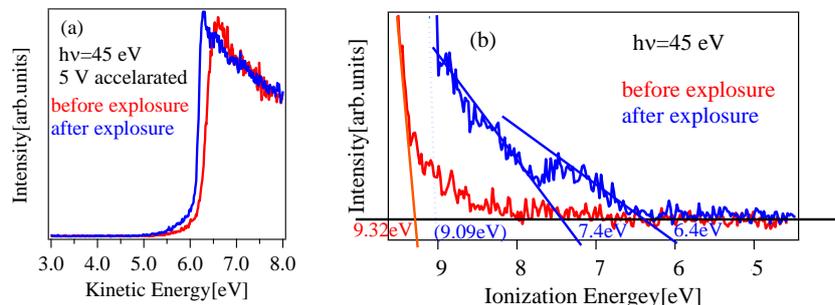


Fig.1: UPS spectra of a 10 nm-thick HAT-CN film in the (a) secondary electron cutoff and (b) HOMO regions before and after air exposure for 12 hours.

[1] S.M. Park, Y.H. Kim, Y. Yi, H.-Y. Oh, J.W. Kim, Appl.Phys. Lett.2010, 97, 063308.

[2]T. Chiba, Y. J. Pu, R. Miyazaki, K. I. Nakayama, H. Sasabe, and J. Kido,Org. Electron. 2011 12(4), 710–715

[3]Y.-K. Kim, J. W. Kim, Y. Park, Appl. Phys. Lett. 2009, 94, 063305.