

奥平 幸司 (助教授)

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光法による有機薄膜表面及び界面の構造と電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の光分解反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高機能な有機分子素子の作製には、その動作機構の解明が重要である。しかしながら、その動作機構の詳細に関してまだ十分な知見が得られていない。このような素子の特性に大きな影響を与える膜表面および界面の電子構造は、分子配向等に大きく依存する。有機高分子薄膜は、大気中で安定なこと、スピンキャスト法を用いることで大量生産が可能であるという特徴をもつ。本研究では、側鎖に π 共役系を持つスチレン(PSt)、ポリビニルナフタレン(PVNp)、ポリビニルカルbazール(PVCz)を試料とし、準安定励起原子電子スペクトル(MAES)および紫外光電子スペクトル(UPS)を測定した。MAESはプローブとして準安定励起原子(今回の測定では He^+)を使用しているため、膜最表面の電子状態を選択的に捉えることができる測定法である。今回、各試料のMAESの測定結果から、PSt、PVNp、PVCz各薄膜表面が大気中スピンキャスト法で作成したにもかかわらず、非常に清浄であることを見出した。またMAESとUPSと比較することにより、側鎖である π 共役系を持つ環(PStならベンゼン環、PVNpならナフタレン環)が基板から立っており、環の端にあるC-H基がこれらの高分子薄膜表面の電子状態を支配していることを示すことが出来た。これらの結果は、先に放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)および軟X線吸収スペクトル(NEXAFS)の結果とよく一致している。
- b) フッ素化ベンゼンのオリゴマー(perfluorinated Oligo(p-phenylene) PF8P)は、電子(n -タイプ)伝導性を示す興味深い物質である。このような n -タイプの伝導性を示す有機分子を用いて有機分子素子を作製した場合、その伝導機構は非占有状態をはじめとする励起状態に深く依存している。一方内殻電子励起は、励起状態の局在性を利用することで、特定の化学結合を選択的に結合切断することができる興味深い現象であるが、その選択的結合切断と励起状態は深く関連しており、これを利用することで励起状態の帰属が期待される。本研究では、PF8P薄膜に軟X線を照射しtime-of-flight法によるイオンマススペクトルを測定した。放出されたイオンのイオン種およびイオン収量の励起波長依存性から、内殻励起による結合切断と励起状態の関係を調べた。その結果をテフロン等の結果と比較することで、PF8Pにおけるフッ素 $1s$ 領域の軟X線吸収スペクトルの最もエネルギーの低い領域に現れるピークは、 π 電子系で通常予測される π^* への励起ではなく、 $F1s \rightarrow \sigma(\text{C-F})^*$ であることを見出した。これは、励起された電子と、生成されたホールとの相互作用により $\sigma(\text{C-F})^*$ が低エネルギー側にシフトしたと考えられる。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, H. YAMANE, K. ITO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA and N. UENO, "Photodegradation of Poly(Tetrafluoroethylene) and Poly(Vinylidene Fluoride) Thin Films by Inner Shell Excitation," *Surf. Rev. Lett.* **9**, 335-340 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Low Energy Electron Transmission Study of Indium/ (Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride) System," *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6591–6594 (2002).

S. KERA, H. YAMANE, I. SAKURAGI, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Very Narrow Photoemission Bandwidth of the Highest Occupied State in a Copper-Phthalocyanine Monolayer," *Chem. Phys. Lett.* 91–98 (2002).

H. YAMANE, K. ITO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Low-Energy Electron Transmission Through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference," *J. Appl. Phys.* **92**, 5203–5207 (2002).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および界面の電子状態の研究は、高機能な有機分子素子の開発という実用的な面だけでなく、表面および界面特有の現象(基板後分子の相互作用に依存する表面分子配向、界面での反応とそれに伴う新しい電子状態の発現)という基礎科学の面からも重要な研究テーマである。今後は、複雑な構造をもち、興味深い電子状態をもつと考えられる高分子をはじめ、バイオ素子への適用を考え生体分子まで視野に入れた研究を行う。これらの分子からなる薄膜表面および界面でどのような電子状態が形成されているかを、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法を中心としたいくつかの表面敏感な測定法(ペニングイオン化電子分光法、低速電子線透過法等)を組み合わせることで、明らかにしていきたい。

一方、内殻電子励起による結合切断は、分子内の特定の結合を選択的に切断する“分子メス”として新たな化学反応として興味深い現象である。結合切断のメカニズムは、内殻電子励起とそれにもなうオージェ過程が関与しているといわれているが、その詳細については不明な点が多い。今後は高い配向性のある超薄膜を作製し、励起状態の正確な帰属をおこなう。さらにコインシデンス法を用いて、励起状態とそれに関与するオージェ過程と結合切断の関係を明らかにしていきたい。