

2Ca02 ドープされたフタロシアニン薄膜における電子構造

(名大院理¹, 名大物質国際研², Dresden IFW³, 名大物質国際研・高等研究院⁴)

○金井要¹, 田中仙君², 河邊英司¹, 井亀匡敦¹, 西寿夫¹, Peisert Heiko³,
Martin Knupfer³, 関一彦⁴

【序】近年、有機半導体薄膜の電子デバイスへの応用には目覚ましいものがある。無機半導体と同様、有機半導体においてもドーピングによるフェルミ準位のコントロールは本質的に重要な技術であり、デバイスの機能向上には欠かせない。近年、有機半導体薄膜におけるドーピングが試みられるようになり、実際にデバイスの機能向上を実現させている例も報告されるようになってきたが、一方で、有機半導体におけるドーピング効果に関しては、そのメカニズムの基礎的な理解は、未だ十分とは言えない。強い電子受容体である F₄-TCNQ を用いたフタロシアニン薄膜への p 型ドーピングについては Pfeiffer らによって詳細に調べられたが[1]、他の有効なドーパントの探索や、n 型ドーピングの実現と制御に関しても広く認められる成果は未だ報告されていない。

本講演では、有機分子によるドーピングの基本的な例として、亜鉛フタロシアニン分子とヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン分子を中心とした p 型および、n 型ドーピングについて、そのメカニズム解明のために、光電子分光を用いてドーピングに伴う電子構造の観測について調べた。ヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン(F₁₆-ZnPc: 図1)は、ZnPc 分子の周囲の水素を全てフッ素置換した分子であり、フッ素の強い電子吸引性のために、HOMO, LUMO 準位が安定化すること、また強固な C-F 結合によって熱、および化学安定性等が期待される電子機能性有機材料である。

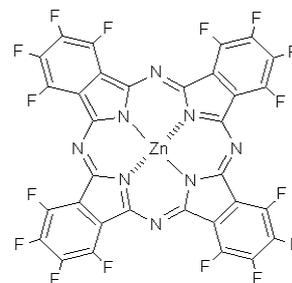


図 1. F₁₆-ZnPc の分子構造

【方法】ZnPc, F₁₆-ZnPcは購入したものを真空昇華精製して使用した。有機薄膜試料は真空蒸着を行い作成し、また、KドーピングはSAESゲッター社製の蒸着源を用いて行った。試料薄膜の作成、および光電子分光実験は全て超高真空下で連続して行った。試料基板はAu薄板をAr⁺イオンスパッタとアニールを行って得ており、表面の清浄さはC, N, O-K XPSにより確認を行った。

【結果及び考察】①F₁₆-ZnPc への K ドーピング: 最も基本的な n ドーピングの例として、K による F₁₆-ZnPc 薄膜への n 型ドーピングを行い、その電子構造の変化を調べた。図2に F₁₆-ZnPc 薄膜の価電子帯スペクトルと計算による構造の帰属を、図 3 には価電子帯スペクトルの K ドーピング量依存性を示した。図3のスペクトルは下から上へ、F₁₆-ZnPc1 分子当りの K ドーピング量が 0~15 まで増やしたものに对应している。横軸は Au 基板のフェルミ準位を基準としている。pristine F₁₆-ZnPc のスペクトルで 2 eV 付近に観られる弱い構造は HOMO に対応する構造である。K ドーピング量を増やし、K のドーピング量が 2 付近から HOMO より浅い、エネルギーギャップ中に新たな準位が現れることが分かる。これは、K から F₁₆-ZnPc 分子へ電子が移動し、LUMO を占有するために生じる準位である。この構造は K ドーピング量が約 4 のときに強度が最大になる。一方で、pristine のスペクトルで約 7eV に現れる σ (C-F)準位は K のドーピングとともに弱くなっていき、高ドーピング量では消えてしまう。これは、XPS の結果とから K ドーピングに伴う C-F 結合の切断と、KF の生成によるものであることが分かった。このことはドーピングされた K の全てが

F₁₆-ZnPc 分子に電子を渡して、効率的にドーピングが行われている訳ではなく、一部は分子と化学反応を起こして分子自体を破壊することを示している。K のドーピング量と KF の生成量から、実際に K から F₁₆-ZnPc への最大の電荷移動量は約 2 であることが導かれた。この値は、CuPc や F₄-CuPc の K ドーピングの例と比較すると、数倍大きく、F₁₆-ZnPc がこれらの分子より電荷受容性が高いことを示していると考えられる。[2] 一方で、今後 K による C-F 結合の切断の影響についても考察する必要がある。

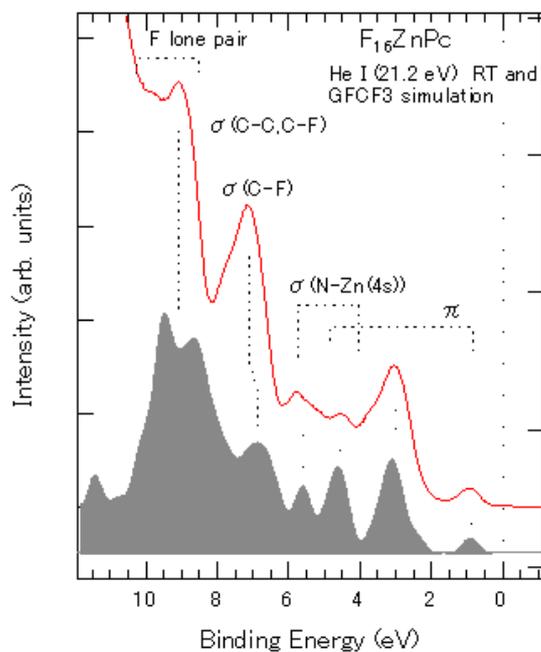


図 2. F₁₆-ZnPc 薄膜の価電子帯スペクトル

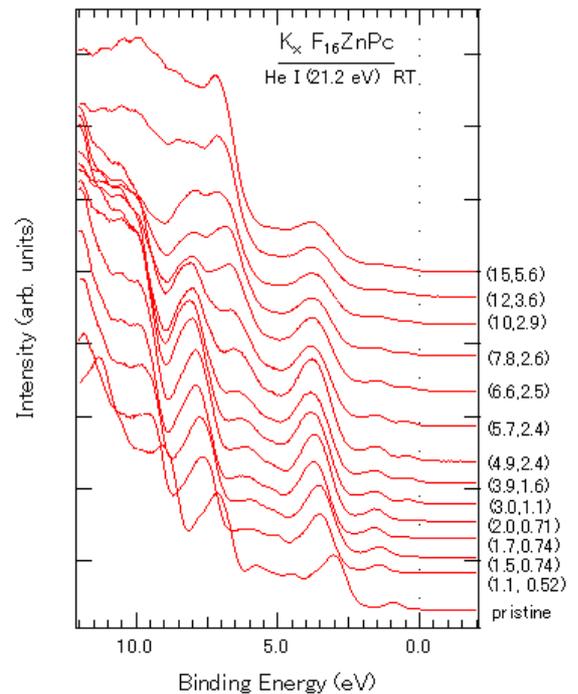


図 3. 価電子帯スペクトルの K ドーピング量依存性

②チタニルフタロシアン(OTiPc)の酸素雰囲気におけるドーピング:有機半導体の電気特性は吸着ガスの影響を強く受けることが知られている。OTiPc 薄膜は超高真空下では n 型特性を示すが、大気暴露によって p 型特性を示すことが報告されている。[3] 本研究では OTiPc 薄膜を酸素暴露させることによって HOMO がフェルミ準位に接近し、p 型ドーピングが実現されることを観測した。講演ではより詳細な議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] M. Pfeiffer, et al., *Adv. Solid. Stat. Phys.* **39** (1999) 77.
- [2] H. Peisert, et al., *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4872.
- [3] H. Tada, et al., *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 873.