

3P033 チタニルフタロシアニンの雰囲気によるドーピング効果

(名大院理¹, 名大物質国際研²) 西寿朗¹, 金井要¹, 大内幸雄¹, 関一彦^{1,2}

【序】近年、有機 EL 素子や有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ等の有機物質を用いた電子デバイスの研究が盛んに行われている。これらのデバイスでは、有機物質と金属、あるいは有機物質と有機物質の界面がその機能の発現と密接に関係している。例えば、有機 EL 素子の場合では、電極からのキャリア注入、発光層内へのキャリアの閉じ込め、励起の生成といった現象は有機 / 金属界面や有機 / 有機界面で起きている。そのため、これらのデバイスの動作原理を理解し、性能向上を図るためには有機分子の電子構造、界面での電子準位の接続について知ることが重要である。

有機物質を用いたデバイスにおいて、有機薄膜中でのキャリア密度の制御、界面でのキャリア注入障壁の制御、さらに pn 接合の実現のためにはシリコンなどの無機半導体における不純物ドーピングのような有機物質へのドーピングが有効だと考えられる。

有機物質へのドーピングでは、アルカリ金属をドーパントとして用いたドーピングや、亜鉛フタロシアニン (ZnPc) に F₄-TCNQ をドーブした例などの分子をドーパントとして用いたドーピング等、いくつかの報告があるが、まだ十分な研究がなされていない。また、有機物質では大気、特に酸化性の気体はその電気特性に大きく影響することが知られている。本研究で取り上げたフタロシアニン類においても酸素等の気体の電気特性への影響は古くから考えられており、酸素中での電気伝導度の測定などによりその影響が評価されてきた。これまでに、二酸化窒素や酸素などの気体の吸着により、フタロシアニン類の電気伝導度が向上することがわかっており、ガスセンサーとしての応用も考えられている。また、H.Tada らはチタニルフタロシアニン (OTiPc) を用いた電界効果トランジスタ (FET) を作製し、その FET が超高真空中では n 型特性を示すが、酸素雰囲気下では p 型特性を示すようになることを報告している。そこで本研究では、このような雰囲気により有機物質の電気特性が変化するという現象について紫外光電子分光法 (UPS) により電子構造を調べることで、その機構を明らかにすることを目的とした。

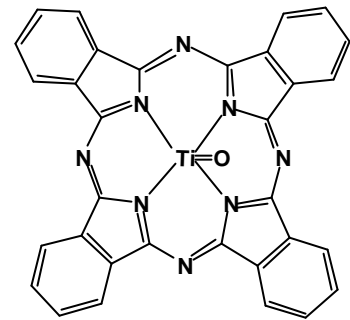


図 1 OTiPc の分子構造

【実験】まずは超高真空中で、HOPG、Au、Ag、Cu、Mg といった基板上に OTiPc 薄膜を真空蒸着法により作製し、UPS によりその電子構造を調べた。次に、それら様々な基板上に作製した OTiPc 薄膜を 1×10^{-4} Torr の酸素に曝し、再度 UPS 測定を行い、酸素を曝したことによる電子構造の変化を観察した。さらに、膜厚を変化させ詳細な測定を行うことで OTiPc 薄膜 / 金属界面近傍から OTiPc 薄膜内部までの電子構造を調べた。また、アンモニア等のその他の気体の効果についても同様に調べた。全ての場合において、試料作製後、真空を破ることなく UPS 測定を行い、測定は全て超高真空中で行った。

【結果、考察】超高真空中で Au 基板上に作製した OTiPc 薄膜の UPS スペクトルとその薄膜を酸素に曝した後の UPS スペクトルを図 2 に示す。酸素に曝した後の薄膜の場合は、スペクトルのそれぞれの構造が低 Binding Energy 側にシフトしているのがわかる。これは、OTiPc 薄膜に対して酸素による

ドーピングが起こったことによる変化と考えられる。膜厚を変化させ、より詳細な測定を行うことで、OTiPc 薄膜に対して酸素によるp型ドーピングが起こっていることが明らかになった。

さらに、HOPG、Au、Ag、Cu、Mg 等の仕事関数の異なる様々な基板の上に、超高真空中で OTiPc 薄膜を作製した場合には、膜厚が 40nm 程度までの領域では、基板の Fermi 準位を基準とした HOMO 等の電子準位のエネルギーが基板によって異なるエネルギーとなることがわかった。このことから、超高真空中で作製した OTiPc 薄膜の場合、基板と OTiPc 薄膜の間には電気平衡が成り立っておらず、両者の Fermi 準位が一致していないことが明らかになった。

超高真空中で様々な基板の上に作製した OTiPc 薄膜を 1×10^{-4} Torr の酸素に曝した結果、全ての場合で、UPS スペクトルにシフトが見られた。超高真空中で作成した OTiPc 薄膜と酸素に曝した後の OTiPc 薄膜の基板の Fermi 準位を基準とした HOMO の位置をプロットしたものを図 3 に示す。超高真空中で作製した薄膜の場合、HOMO の位置は図に示すように基板によって明らかに異なった値となっているが、酸素に曝した後では、ほぼ同じ値 (約 0.6eV) となっているのがわかる。仕事関数の異なる基板上でも HOMO の位置が同じであることから、酸素に曝した後では基板と OTiPc 薄膜の Fermi 準位が一致していると考えられる。これは、酸素により p 型ドーピングが起こり、OTiPc 薄膜中のキャリア (正孔) 数が増加したために基板と電気平衡が成り立つようになったためだと思われる。

さらに、酸素雰囲気下で OTiPc 薄膜を作製した場合には、膜厚の増加に伴い、超高真空中で作製した OTiPc 薄膜の場合とは明らかに逆方向への HOMO 等の電子準位のシフトが観測された。このシフトは空間電荷層によるエネルギーバンドの曲がりによるものと考えられ、酸素の存在により OTiPc 薄膜が p 型ドーピングされているものと考えられる。また、観測されたバンドの曲がり OTiPc 薄膜が 10nm 以下の領域で完了していることが明らかになった。

発表では、アンモニア等のその他の気体による OTiPc 薄膜の電子構造の変化も含め、より詳細な議論を行う予定である。

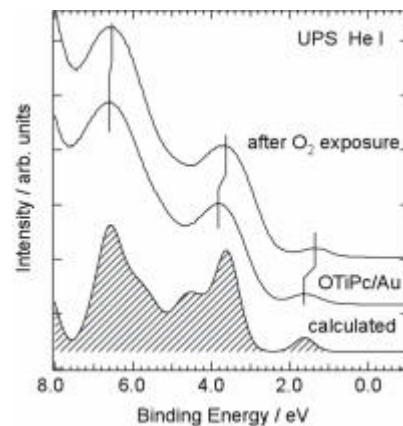


図 2 OTiPc 薄膜の UPS スペクトル

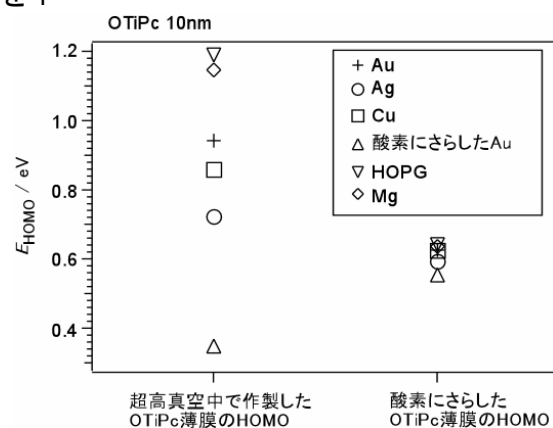


図 3 基板の Fermi 準位を基準とした OTiPc の HOMO のエネルギー

[1] H. Tada, et al., Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 873