

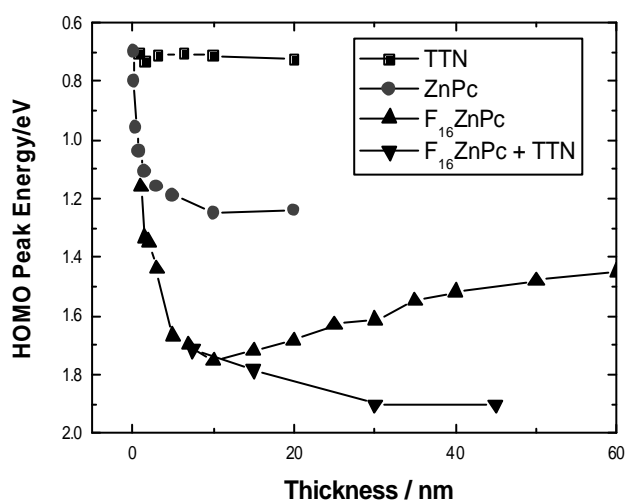
(名大院理<sup>1</sup>・名大物質国際研<sup>2</sup>・名大高等研究院<sup>3</sup>) 金井要<sup>1</sup>, 西寿朗<sup>1</sup>, 田中仙君<sup>1</sup>, 井  
亀匡敦<sup>1</sup>, 関一彦<sup>1-3</sup>

**【序】**有機LED(OLED)などの電荷注入型有機デバイスにおいて有機薄膜/電極金属界面領域における電荷分布は、電極から有機薄膜への電荷注入障壁形成に直接関連するため、その基本的な理解と制御が望まれる。もともと有機半導体薄膜中には不純物に起因すると考えられるキャリアや空間電荷が少なからず存在しているが、その数や、キャリアの種類は不純物の種類などに依存しており、その特定や制御は簡単ではない。多くの有機半導体において、これらの意図しない不純物の混入により、それぞれ p 型、または n 型の特性が生じていることが知られている。一方で、無機半導体と同様、意図的に不純物を添加する事によるドーピングでの界面電子構造、電荷分布の良くコントロールされた制御は未だ行われていない。以前から導電性高分子に対するドーピングは良く知られており、実際に酸化性、還元性ガス、アルカリ金属や  $C_{60}$  と呼ぶドーパントがドナーやアクセプターとして有効に働く。幾つかのポリマー、オリゴマーにアルカリ金属をドーピングした系では、光電子分光によって、実際にポラロン、バイポラロン状態が形成されることが確認されている[1]。近年、低分子有機半導体薄膜においても、電気特性の制御に対して意図的な不純物ドーピングの可能性が示唆されており、実際のデバイスにおいてその有効性が確認されつつある[2]。ドイツのファイファーらは、 $F_4$ -TCNQ 分子をドーパントとして用いた p 型ドーピングによって生じた空間電荷層により、注入障壁厚さを薄くすることで OLED の特性の劇的な向上を報告している。[1] 一方で、エネルギーバンドの形成が望めない非晶質の有機半導体薄膜においてのドーピングの基礎的なメカニズムは現状では十分に理解されたとは言い難く、現在は系ごとの特性を調べている段階にある。本講演ではアルカリ金属や幾つかのアクセプター、ドナー分子を用いたドーピングによる有機薄膜の電子状態の変化について詳細な議論を行い、低分子有機半導体薄膜におけるキャリアドーピングの基礎的理解の現状を報告する。

**【実験】** 光電子分光：光電子分光は第ゼロ近似では物質の被占有状態密度のレプリカを与える。また、物質表面から脱してくる光電子のエネルギー分析を行うため、最も低速の光電子のエネルギーから物質の仕事関数( )を知ることが出来る。ケルビン法：金属基板上に堆積した有機膜に平板電極を対向させ、外部回路で導通させると、接触電位差に比例した電荷を蓄積したコンデンサーと考えることができる。平板電極をある周期で振動させて回路に生じる交流電流を打ち消すように電極をバイアスすれば、その電圧から接触電位差を知ることができ、電極金属の仕事関数は既知であるため、試料の仕事関数を知ることが出来る。(詳細は[3]。) 本講演では主にこの2つの実験法による最近の結果を示す。

**【ドナー分子による n 型ドーピング】** 前述のように p 型ドーピングは  $F_4$ -TCNQ を用いてその有効性が確かめられたが、n 型ドーピングに関しては、BEDT-TTF (ET)を用いた報告があるものの、

[2]報告例は多くない。母体となる n 型の有機薄膜中の不純物の影響が大きいことが多く、制御された n 型ドーピングは一般に容易ではない。TTN(Tetrathianaphthalene)はイオン化ポテンシャルが 4.5 eV と ET より小さいことから、我々は TTN をドナー分子として用いた n 型ドーピングの可能性を探っている。下図に光電子スペクトルから求めた、TTN をドーピングした  $F_{16}$ -ZnPc 薄膜の HOMO (厳密には HOMO を含むピーク位置)のエネルギー位置の膜厚依存性を示した。TTN ドーピングした  $F_{16}$ -ZnPc 薄膜の HOMO は一緒に示した無ドーピングの  $F_{16}$ -ZnPc 薄膜の HOMO とは 10nm 以上の膜厚領域では異なる振る舞いをする。無ドーピングの  $F_{16}$ -ZnPc では 130nm 以上の膜厚でも  $E_F$  は一致しないが、TTN をドーピングしたものでは 30nm 程度で変化が無くなり、無ドーピングの  $F_{16}$ -ZnPc に比べて、 $E_F$  が相対的に上がっていると考えられる。また、真空準位を含めて、価電子帯全体が同様の振る舞いをする事から、現在、我々はこの変化を n 型ドーピングにより 20~30nm の薄膜領域で基板金属(Au)と  $E_F$  が揃ったためと考えている。



(左図). TTN をドーピングした  $F_{16}$ ZnPc 薄膜の HOMO のエネルギー位置の膜厚依存性 ( )

**【雰囲気によるドーピング】** 各種フタロシアニンが酸化性ガスセンサーとして用いられていることから分かるように、有機半導体薄膜の伝導度は酸素の影響を強く受ける。また、ポリマーや、オリゴマーの薄膜においても酸素曝露によって、伝導度が数桁上昇したり、逆に  $C_{60}$  薄膜において脱ドーピングが起こり、伝導度が数桁減少することが報告されている [4,5]。多田らはチタニルフタロシアニン(TiOPc)薄膜による FET 特性を調べ、酸素による n 型 p 型特性の変化が起こることを報告している [6]。本講演では、この TiOPc 薄膜に対する酸素の影響を電子構造の立場から概観する。

[1]ex.)T. Miyamae, *et al.*, J. Chem. Phys. **103** 2738 (1995), [2]M. Pfeiffer, *et al.*, Adv. Sol. State Phys. **39** 77 (1999), [3]林直樹 応用物理 **71** 1488 (2002), [4]C. Vaeterlein, *et al.*, Synthetic Metals **76** 133 (1996), [5]R. Koenenkamp, *et al.*, Phys. Rev. B **60** 11804 (1999), [6]H. Tada, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76** 873 (2000).

**【謝辞】** 本研究は、科研費学術創成研究費「有機デバイス関連界面の解明と制御」、及び、21 世紀 COE プログラム「物質科学の拠点形成：分子機能の解明と創造」の支援を得て実施された。