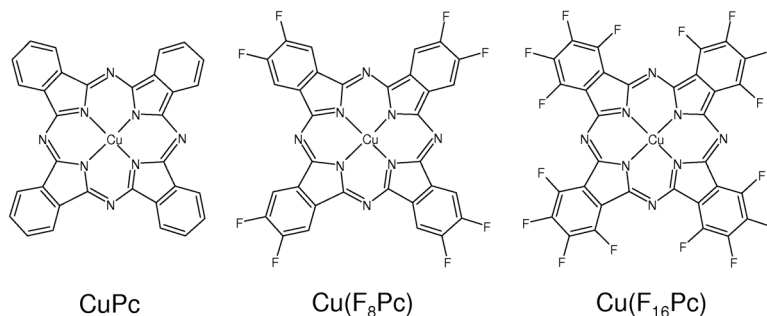


フッ素置換銅フタロシアニンの電子構造

○Richard MURDEY¹, Marcel BOUVET², 佐藤直樹¹¹京大化研, ²Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

【序】 銅フタロシアニン (CuPc) とその 2 種類のフッ素置換体の蒸着薄膜について、電子構造や基板との界面の性質を紫外光電子分光法 (UPS) と逆光電子分光法 (IPES) を使って調べた。フッ素置換体は、水素 8 個を置換した



Cu(F₈Pc) と 16 個総てを置換した Cu(F₁₆Pc) である。実際の有機デバイスでは、CuPc は正孔輸送型 (p 型)、Cu(F₁₆Pc) は電子輸送型 (n 型) であることが報告されている [1,2]。フッ素置換によってこのように電気的特性が変化する理由は未だ明らかではなく、その解明も本研究の動機の一つである。

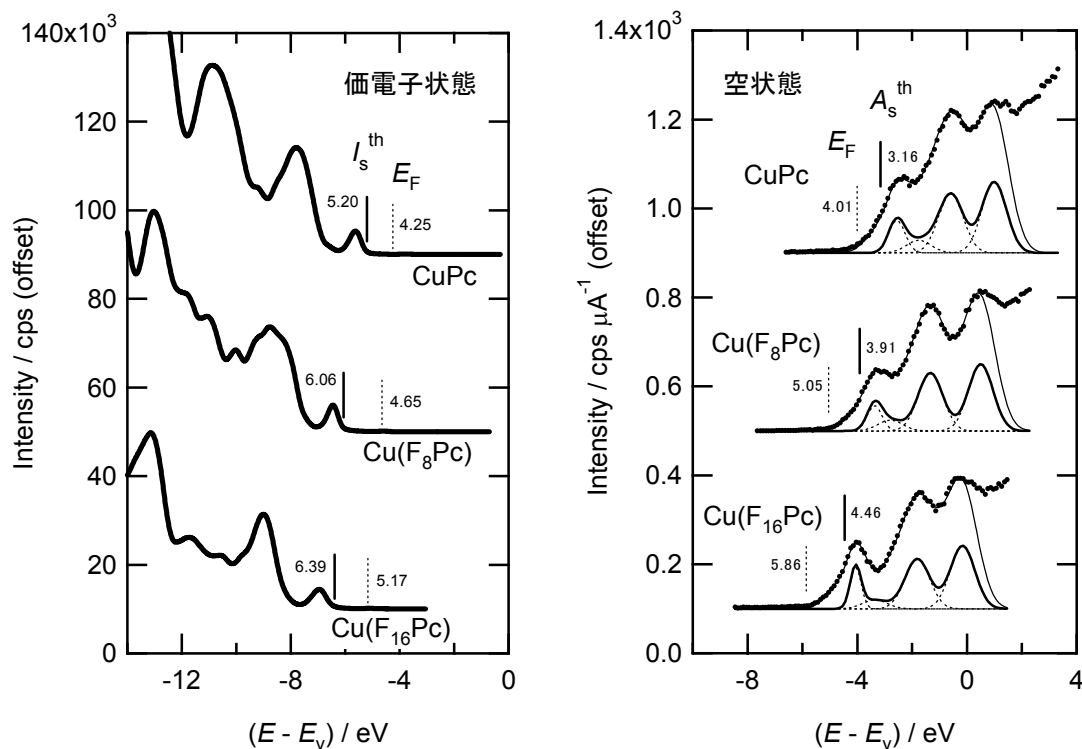


図1. 膜厚約 7.5 nm のフタロシアニン薄膜の UPS(左)と IPES(右)スペクトル。横軸は真空準位 E_v を基準とした状態エネルギー。図中の数字は、イオン化エネルギー (I_s^{th})と電子親和力 (A_s^{th})、金基板のフェルミ準位 (E_F)を示す。

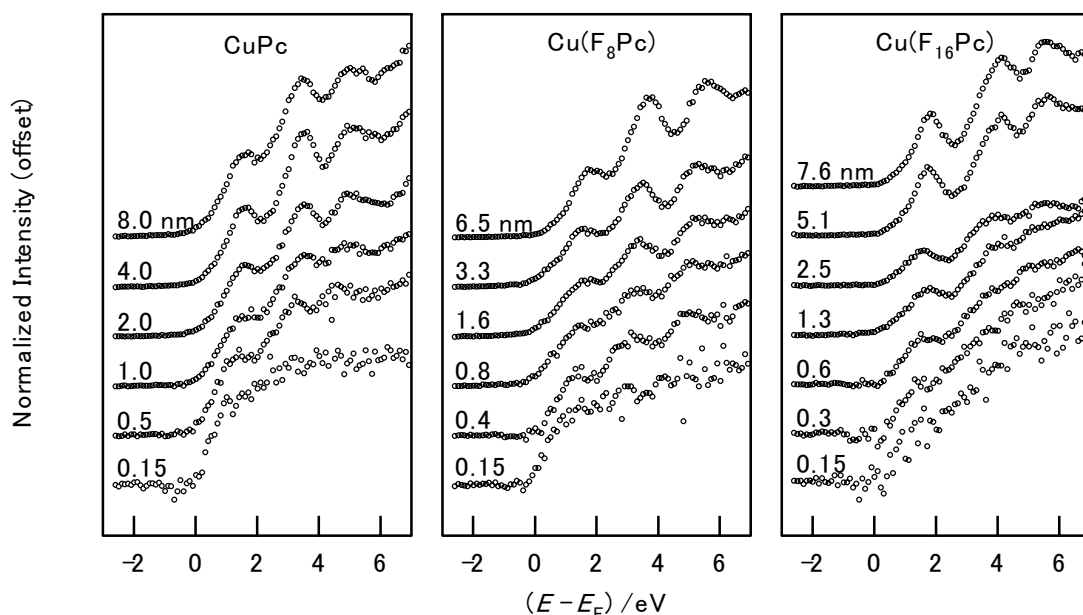


図2. 金基板のフェルミ準位をエネルギー基準とした CuPc、Cu(F₈Pc)、Cu(F₁₆Pc) の逆光電子スペクトルの膜厚依存性。金基板からの信号の寄与を差し引き、膜厚を考慮して強度を規格化してある。

【実験】 蒸着薄膜の調製には、真空蒸着した金を基板として使用した。試料薄膜の調製から測定まで、総て超高真空(UHV)中、室温で行った。価電子状態を紫外光電子分光法(UPS)、空状態を逆光電子分光法(IPES)によって観測した。

【結果と考察】 図1は紫外光電子分光法と逆光電子分光法の測定結果である。固体のイオン化エネルギー閾値(I_s^{th})と電子親和力閾値(A_s^{th})を実線で、フェルミ準位(E_F)を点線で示した。低分解能のIPESスペクトルは、ガウス型関数で近似した装置関数を用いたフィッティングから還元スペクトルを求めた。図中にはこれらを点線と実線で示す。フッ素置換数の増加に伴い、 I_s^{th} と A_s^{th} が低エネルギー側に約1.2 eVにシフトした。一方、電荷輸送ギャップエネルギー $E_G = I_s^{\text{th}} - A_s^{\text{th}}$ には変化が見られなかった。

図2は、膜厚を0.15 nmから8 nmまで増やしながら測定したIPESスペクトルである。膜厚が薄いうちは、ピーク幅が広く、試料の A_s^{th} と金基板のフェルミ準位が近い。膜厚を厚くしていくと、ピーク幅は狭くなり、 A_s^{th} がフェルミ準位から離れていくことが分かった。フッ素置換により空状態は低エネルギーにシフトするが、 A_s^{th} と基板のフェルミ準位とのエネルギー差は三つの分子で大きな違いは見られない。このことから、電子注入障壁はフッ素置換によって変わっていないことがわかった。

- [1] Ye, R., Baba, M., and Mori, K., Jpn. J. Appl. Phys., 44, L 581, (2005).
- [2] Bao, Z., Lovinger, A., and Brown, J., J. Am. Chem. Soc., 120, 207, (1998).
- [3] Rocco, M., Frank, K., Yannoulis, P., and Koch, E.-E., J. Chem. Phys., 93, 6859, (1990).
- [4] Peisert, H., Knupfer, M., Schwieger, T., Fuentes, G., Olligs, D., and Fink, J., J. Appl. Phys., 93, 9683, (2003).
- [5] Hill, I. and Kahn, A., Chem. Phys. Lett., 327, 181, (2000).