

電子受容性分子 TNAP と金属の相互作用の多様性：
Au, Ag, Cu 基板への堆積と K ドーピングの
IR-RAS と UPS による研究

(名大院理*, 名大物質国際研**, 名大高等研究院***) 井亀敦匡*, 金井要**,
大内幸雄**, ○関 一彦*, ***

【序】有機電子デバイスの多様性を増す手段として、電子
供与性・受容性分子のドーピングがある。この際、ドーパント
分子は、母体と電子をやりとりし、バンドの曲がりなどを
起こす [1,2]。しかし、ドーパントは電極金属とも接触する
可能性があり、金属との相互作用を解明しておく必要がある。

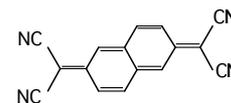


図 1. TNAP

本研究では、このような見地から、p 型ドーパントとして有効な電子受容体 11,11,12,12-テ
トラシアノナフトキノジメタン(TNAP; 図 1)を、Au, Ag, Cu 蒸着膜上に堆積したときの構造
と化学状態を、赤外反射吸収分光(IR-RAS)と紫外光電子分光(UPS)で調べ、多彩な金属依存
性があることを見出した。また、最近電子受容体にアルカリ金属をドーピングして多価陰イオン
を作ることが、電池への応用などに関連して注目されている[3]。そこで金属上の TNAP 膜
に K を堆積させたときの TNAP 陰イオン生成も IR-RAS で調べた。

【実験・理論計算】試料は東京化成から購入した。IR-RAS 測定は、Mattson R/S-1 分光器に
自作の超高真空槽 (1×10^{-8} Pa) を組合わせた装置で測定した。Si(100) 基板に金属 (Au, Ag, Cu)
を 50 - 80 nm 厚蒸着して基板を作り、この上に TNAP を少量ずつ段階的に 10 nm 程度の厚
さまで蒸着して各段階で IR-RAS 測定($760 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)を行った。赤外光は BaF₂ 窓を通して
真空槽に導入して斜入射(80°)で反射させ、MCT で検出した。K ドーピングは SAES Getter の
蒸着源を用いて行った。UPS 測定は同様に作成した試料について、HeI 光源を用い、VSW Class
150 電子分光器を用いて超高真空槽 (1×10^{-7} Pa) 中で行った。また、これらのデータを解析
するため、Win MOPAC 計算で最適化した構造について、Gaussian 98 プログラムを用い、DFT
計算 (B3LYP+6-31G(d)) による振動スペクトル計算、分子軌道計算を行った。

【結果と考察】 (1) 金属基板上に堆積した TNAP 膜の IR-RAS と UPS : 図 2 に、Au, Ag, Cu
基板上に堆積した TNAP の IR-RAS スペクトルを示す。Au 基板では膜厚によらず、 812 cm^{-1} , 912 cm^{-1} ,
の面外 CH 変角振動による吸収のみがみられ、IR-RAS における表面選択律から、TNAP
分子は表面に平行に配向していることが分かる。また吸収バンドの位置は KBr ペレットによ
るものや中性 TNAP 分子についての振動計算と良く対応し、TNAP は全膜厚で中性である。
Ag 基板では、堆積初期の 2.3 nm 厚の膜ではスペクトルは Au 上のものと異なり、 $100 - 1600 \text{ cm}^{-1}$
に面内振動によるピークも現れ、分子が表面に平行という傾向は Au 基板と同様である
ものの、少し乱れがあることを示す。またスペクトルの細部、特に電荷移動量に敏感なこと
が知られている [4] 2200 cm^{-1} 付近の CN 伸縮振動は Au 基板上での 2218 cm^{-1} から低波数にシ
フトした 2189 cm^{-1} に現れ、一価陰イオン(TNAP⁻¹) についての計算と良く合う。膜厚を増す
と、スペクトルは Au 上のものと一致するようになり、電荷移動は膜の基板付近の部分に限
られる事が分かる。Cu 基板上の膜は、膜厚によらないスペクトルを示し、CN 伸縮振動は 2199 cm^{-1}
に現れ、銅原子が TNAP 内に拡散して均一な部分電荷移動錯体が形成されていることを

示す。面外、面内両方のバンドが現れており、分子の配向は乱雑と考えられる。

図3に、各基板上にTNAPを堆積させたときのUPSスペクトルを示す。これらは、IR-RASスペクトルと対応する基板依存性を示した。Au基板上では、膜厚に依らないスペクトルが観測され、中性TNAPのMO計算と良く対応する。またAg基板上では、0.4nm以下の薄膜と0.8nm以上では異なるスペクトルが観測され、おのこのTNAP⁻¹イオン、中性TNAPのMO計算と良く対応する。Cu基板上の膜のスペクトル構造のエネルギーは膜厚によらず、中性TNAPともTNAP⁻¹とも異なるスペクトルを示しており、CuとTNAPの電荷移動錯体形成に対応している。

(2) KドーピングによるIR-RASスペクトルの変化：
Au基板上のTNAP膜(4,8,nm厚)にKを堆積させると、IR-RASスペクトルで2218 cm⁻¹にあった中性TNAPのCN伸縮振動が消え、2189 cm⁻¹にTNAP⁻¹イオンのピークが現れた。これが完了した後、このピークが弱くなり、2100, 2119, 2166 cm⁻¹にTNAP⁻²イオンに帰属できる新しいピークが現れ、Kの堆積量を増してもこれ以上変化しない。Ag上の膜でも類似の変化が見られたが、中性からTNAP⁻¹への変化が終了しない内にTNAP⁻²が現れた。また、Cu上の膜では、まず2200 cm⁻¹にあったCuとTNAPの電荷移動錯体のピークが消え、2104, 2121, 2166 cm⁻¹にTNAP⁻²に対応するピークが現れるが、変化は終わらず、さらなるK堆積により、1913, 2000 cm⁻¹に、TNAP⁻³によると思われるピークが現れる。

【まとめ】上記の結果は、電子受容性分子と金属の相互作用が、電荷移動、拡散等を伴う多彩な金属依存性を示し得ること、また分子配向も変化することを示している。また単純なTNAPへのKドーピングでは2価陰イオンまで生成しないが、Cuが共存することで3価陰イオンまで形成されることが分かった。今回の研究結果は、より一般的に、金属との間で電子授受を起こし得る分子を有機デバイスに用いるときは、界面での諸現象に十分注意する必要があることを示している。

文献:[1] M. Pfeiffer *et al.*, *Org. Electronics*, **4** (2001) 89, [2] W. Gao & A. Kahn, *J. Phys.*, **C25** (2003) S2757. [3] R. Friedlein *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **54** (2002) 391. [4] J. S. Chappel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2442.

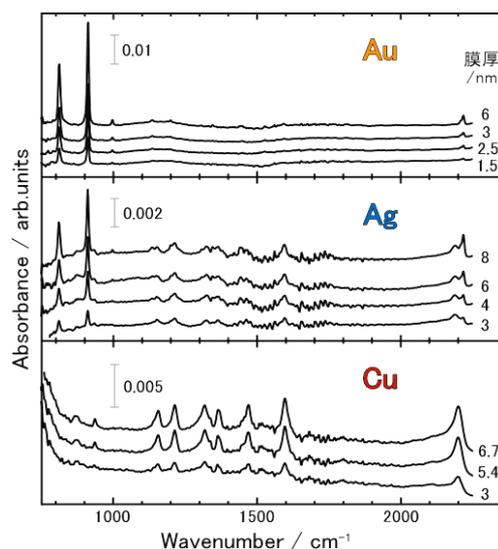


図2. Au, Ag, Cu 基板上に堆積したTNAPのIR-RASスペクトル

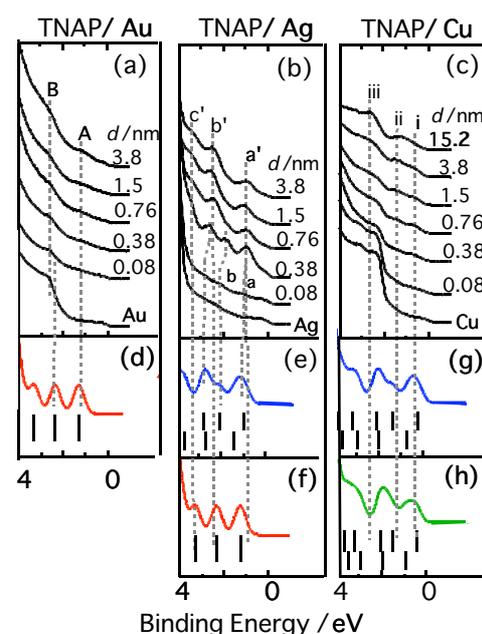


図3. 金属基板上に堆積したTNAP膜のUPSスペクトル(a-c)と理論計算の比較。(d),(f): TNAP, (e),(g): TNAP⁻¹, (h): K(TNAP)