

## 電子構造の観点から見た C<sub>60</sub> 薄膜における酸素効果

(名大院理\*, 高等研究院\*\*) ○田中 裕介\*, 金井 要\*, 大内 幸雄\*, 関 一彦\*\*\*\*

【序】有機半導体薄膜の電気特性は、大気の影響を大きく受けることが知られている。古くから各種フタロシアニンをはじめ、多くの有機半導体分子は *p* 型の電気特性を示すことが知られているが、それには大気中の酸素による影響が大きいと考えられる。実際に、近年、多田らによって典型的な有機半導体チタニルフタロシアニン薄膜の電界効果測定からチタニルフタロシアニン薄膜は、超高真空下で *n* 型の特徴を示し、酸素に曝すことによって *p* 型の特徴を示すようになる事が報告された[1]。さらに、本研究室において、光電子分光による電子構造の研究から、雰囲気の違いによってチタニルフタロシアニン薄膜の電子構造が変化することが報告された[2]。超高真空下では HOMO からなるエネルギーバンドは下向きに曲がり、*n* 型半導体に特徴的な振る舞いを見せるが、 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa 程度の酸素雰囲気下では逆に *p* 型半導体に特徴的な上向きのバンドの曲がり示すようになる。このことは、酸素がチタニルフタロシアニン薄膜中で *p* 型のドーパントとして働き、酸素イオンが負の空間電荷を形成することによって、*n* 型がキャンセルされ *p* 型に変化したものと解釈されている。この報告は、酸素曝露による電気特性の変化を電子構造の観点から直接説明した好例となっている。

一方で、弱い *n* 型を示す C<sub>60</sub> 薄膜の電気伝導度はフタロシアニン薄膜とは対照的に酸素曝露によって大きく減少することが知られている[3]。又、近年、A.Tapponnier らによって電界効果トランジスタ(FET)特性が調べられ、超高真空中で作製した FET では *n* 型半導体の特性を示すが、その素子を約  $1 \times 10^{-2}$  Pa 以上の酸素分圧下で動作させると飽和ドレイン電流は半減することが観測されている[4]。しかし、酸素が C<sub>60</sub> 薄膜に与える効果について、微視的に、直接説明された実験についてはまだ報告されていない。

そこで本研究では、光電子分光法を用いて電子構造の観点から C<sub>60</sub> 薄膜が酸素によってどのように影響するのかを知ることを目的とした。C<sub>60</sub> 薄膜の電子構造を明らかにすることで、酸素曝露による電気特性の変化についても、その機構を明らかにすることができると思われる。

【実験】試料の C<sub>60</sub> は東京化成工業株式会社から購入したものを 1 回昇華精製して使用した。基板は高配向性グラファイト(HOPG)を用いた。超高真空下( $< 9 \times 10^{-7}$  Pa)、酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa、 $1.3 \times 10^{-2}$  Pa) の 3 種類の条件で C<sub>60</sub> 薄膜を段階的に作製し、大気に曝すことなく、遮光下で紫外光電子分光(UPS)を測定することで C<sub>60</sub> 薄膜の電子構造について調べた。膜厚値の校正は、実験終了後、分光エリプソメトリーによって測定試料の膜厚を測定する事で行った。

【結果・考察】図 1 に超高真空下と図 2 に酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)で作製した C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚依存性の UPS スペクトルを示した。図 1,2 で示した UPS スペクトルから得られる HOMO と真空準位の膜厚依存性から、図 3(a) に超高真空下と図 3(b) に酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)のエネルギーダイアグラムを示した。

これから超高真空下では膜厚とともにバンドが下側に曲がり、典型的な *n* 型の特徴を示してい

る。一方、酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)ではバンドがほとんど曲がらず、超高真空下で現れた  $n$  型の特徴は解消していることが分かる。これから酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)では、①  $C_{60}$  薄膜から基板への電子注入が難しくなっていること、② 超高真空下でのバンドの曲がりを生じさせているのが「意図していない(精製や合成段階から混ざっている)  $n$  型のドーパント」が  $C_{60}$  薄膜中でイオン化した結果、空間電荷層を形成しているためだとすると、膜中のドーパントによる空間電荷密度、キャリア密度が減少していることを示しており、電極から  $C_{60}$  薄膜への電子注入が困難になると考えられる。これによって、酸素に曝したときに起こる電気伝導度の減少[3]、及び FET 特性の変化[4]を説明できる。特に FET 特性の酸素分圧に対する依存性もよく説明する結果となっている。超高真空下と酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)のバンドの曲がり方の違いの原因としては、(1) 酸素が「意図しないドーパント」に作用することによりドーパントの  $C_{60}$  に対するドーピング

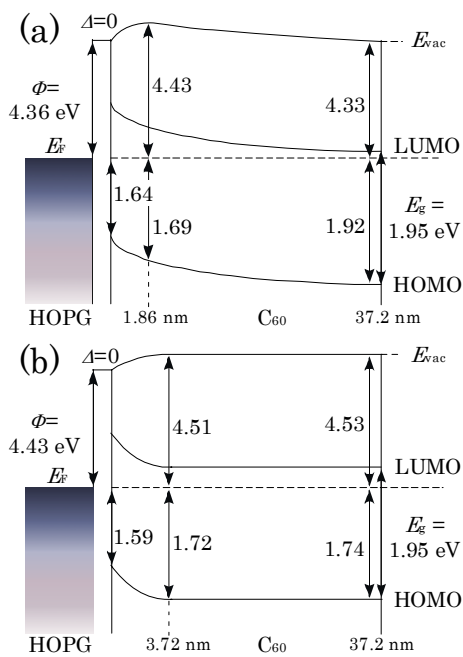


図 3(a) 超高真空下、(b) 酸素雰囲気下 ( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)のエネルギーダイアグラム

- [1] H. Tada, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 873,
- [2] T. Nishi, *et al.*, Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 479,
- [3] T. Arai, *et al.*, Solid State Commun. 84, 827 (1992),
- [4] A. Tapponnier, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 112114.

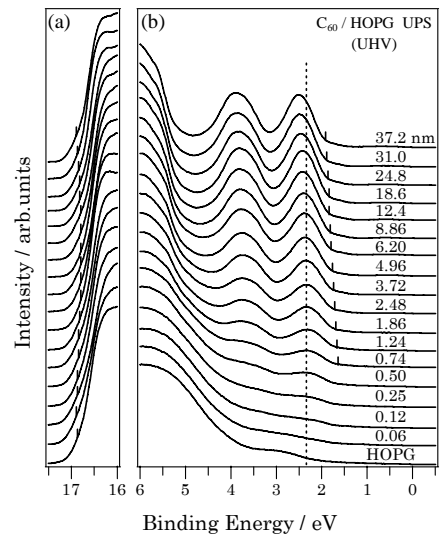


図 1. 超高真空下での  $C_{60}/HOPG$  の UPS スペクトル

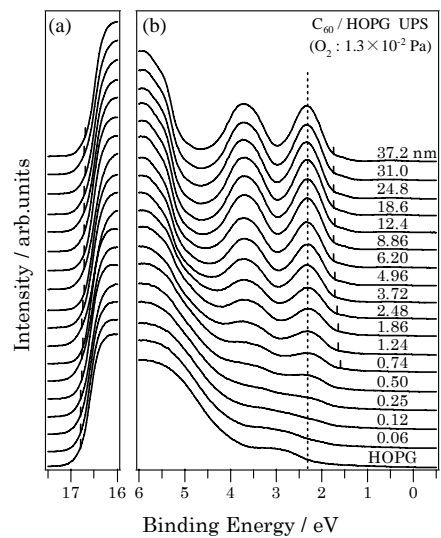


図 2. 酸素雰囲気下( $1.3 \times 10^{-2}$  Pa)での  $C_{60}/HOPG$  の UPS スペクトル

を抑え、結果として空間電荷が生じない可能性、(2)  $C_{60}$  に酸素が作用し、 $C_{60}$  酸化物が作られ、それが膜中でキャリアトラップとなった結果、負イオン化し、負の空間電荷を生じて、膜全体としては見かけ上、空間電荷密度が減少した可能性等が考えられる。発表では、バンドの曲がりの酸素分圧依存性を FET の結果と比較し、 $C_{60}$  薄膜に対する酸素曝露の効果について詳細な議論を行う。