

赤外反射吸収測定による銅フタロシアニン-F₄TCNQ共蒸着膜における電荷移動の研究

(千葉大院自然科学) 今井 彩子, 小野 正樹, 解良 聡, 奥平 幸司, 上野 信雄

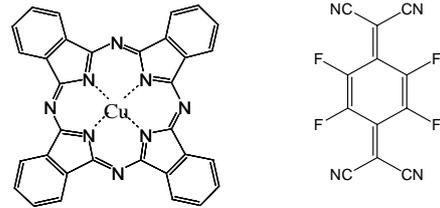
【序】

有機発光ダイオード(OLED)は薄型、自発光、高速応答、低電圧駆動などの特長を有するため、情報技術の高度化に対応可能な次世代ディスプレイの最有力候補として期待されている。しかし、有機物質を用いたデバイスは内在するキャリア濃度が低いため無機LEDと比較して発光効率が悪い。そこで発光効率の上昇のために電気特性を制御することが必要である。

これまで有機物質へのドーピングは無機半導体ほど活発に行われていなかった。しかし近年、無機半導体と同様に有機物質にドーピングを行うことによって電気特性を制御する試みがなされている。例えば、フタロシアニン類はドーピングによりその電氣的・磁氣的・光学的物性が大きく変わることが知られており、これまでに有機発光ダイオードの正孔輸送層に用いられる亜鉛フタロシアニン(ZnPc)薄膜に

7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane (F₄TCNQ)を共蒸着によりドーピングすると導電率が劇的に向上することが報告されている。これは紫外光電子分光の結果から、亜鉛フタロシアニンからF₄TCNQに電子が移動したためにp型ドーピングの特性を生じたと推測されている [1]。

そこで本研究では共蒸着膜中においてフタロシアニン類とF₄TCNQ間の電荷移動を確認するために銅フタロシアニン(CuPc)-F₄TCNQ共蒸着膜を作製し、赤外反射吸収測定(IR-RAS測定)を行った。

図1 CuPcおよびF₄TCNQの構造式

【実験】

昇華生成によって純度を高めたCuPcおよびF₄TCNQを高真空下($\sim 10^{-4}$ Pa)でステンレス(SUS304)基板に蒸着することによりCuPc-F₄TCNQ共蒸着膜、F₄TCNQ単一膜、CuPc単一膜を作製した。膜厚はそれぞれ 16.4 nm、20.0 nm、36.3 nmである。CuPc-F₄TCNQ共蒸着膜は二つの試料の蒸着速度を調節することによってCuPc:F₄TCNQのモル比を 1:1 にした。IR-RASは市販の測定装置(日本分光FT-IR660+反射ユニットPR-550)を用い、十分な窒素パージ後に測定を行った。

【結果と考察】

測定した薄膜のIR-RASスペクトルを図2 (a)に示す。図2 (b)は2150 cm^{-1} から2250 cm^{-1} までのC≡N伸縮振動領域を拡大したスペクトルである。図2 (b)からわかるようにF₄TCNQ単一膜では2227.4 cm^{-1} にC≡N伸縮振動が観測され、CuPc-F₄TCNQ共蒸着膜では新たに2つのピーク(2193.6 cm^{-1} 、2172.4 cm^{-1})が観測された。Rb(F₄TCNQ)とLi(F₄TCNQ)のCH₃CN溶液のIR測定からF₄TCNQアニオン(F₄TCNQ⁻¹)のC≡N伸縮振動による非常に強い吸収帯が2194 cm^{-1} と2172 cm^{-1} に現れることが報告されている[2]。また、図3に示す振動計算の結果においてもF₄TCNQ⁻¹のC≡N伸縮振動の強いピークがF₄TCNQ⁰よりも低波数側に現れた。これらのことから、新たなピークはアニオンに由来するものと帰属でき、共蒸着膜において電荷移動が起こっていることが確認された。

一方、900 cm^{-1} から1700 cm^{-1} までの領域では共蒸着膜のスペクトルは単一膜のスペクトルの重ね合わせとなり、新たなピークは観測されなかった。これは後述の電荷移動の割合が少ないためであると考えられる。

C≡N伸縮振動のピークを用いて共蒸着膜中のF₄TCNQ⁰に対するF₄TCNQ⁻¹の割合を見積もった。振動計算結果から得られた吸収係数の比と実験から得られたピーク比から、共蒸着膜中のF₄TCNQ⁰に対するF₄TCNQ⁻¹の割合は約4%と推定される。

[1] W. Gao, A. Kahn, *Org. Electr.* **3** (2002)

53

[2] M. Meneghetti et al., *J. Chem. Phys.*

84 (1986) 4149

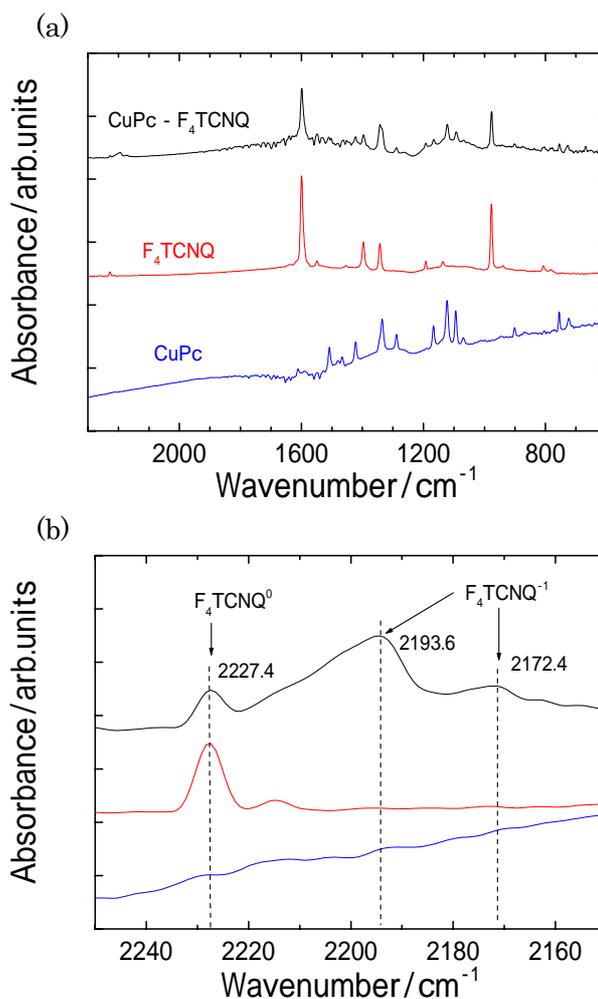


図2 IR-RAS スペクトル

(a)900 ~ 2300 cm^{-1} (b) C≡N伸縮振動領域

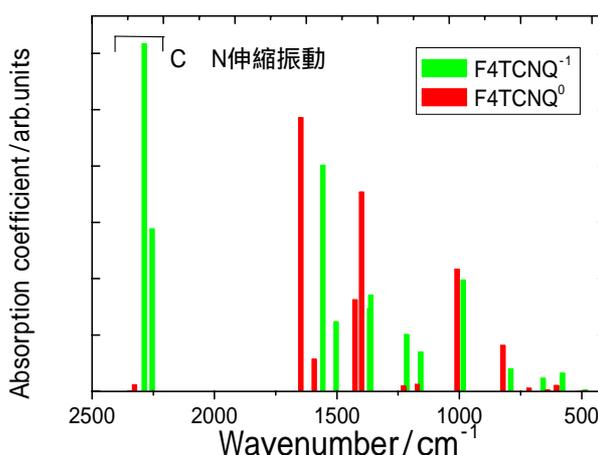


図3 F₄TCNQ⁰およびF₄TCNQ⁻¹の振動計算結果