

有機半導体分子への異種分子ドーピングにおける分子間相互作用の効果

Effect of intermolecular interaction in molecular doping of organic semiconductors

筑波大物工¹, 物材機構 WPI-MANA² [○]長谷川友里¹, 山田洋一¹, 佐々木正洋¹, 若山裕²Institute of Applied Physics, University of Tsukuba¹, NIMS(WPI-MANA)²Yuri Hasegawa¹, Yoichi Yamada¹, Masahiro Sasaki¹, Yutaka Wakayama²E-mail: yurihase.2121@gmail.com

諸言 有機半導体デバイス開発において有機分子への異種分子や金属原子ドーピングが重要であるが、現時点では、その分子レベルの理解と制御は不十分である。本研究では、有機半導体分子への異種分子ドーピングのメカニズムを基礎的に理解するため、アクセプター分子とドナー分子を基板表面において混合し、STM を用いて微視的な構造を観察する。ここでは特に、分子間の水素結合を変化させた場合に形成される構造の差異を分子レベルで比較することで、異種分子ドーピングにおける分子間相互作用の効果について議論する。

実験方法 アクセプター分子として銅(II)ヘキサデカフルオロフタロシアニン ($F_{16}CuPc$) 及び銅(II)フタロシアニン ($CuPc$) をそれぞれ用い、ドナー分子としては coronene ($C_{24}H_{12}$) を用いた。基板には不活性な $Cu_3Au(001)$ と $Au(111)$ 表面を用いた。ここでは $F_{16}CuPc$ あるいは $CuPc$ と coronene を表面上で少量ずつ混合した場合、及び、各分子の単分子層にカウンター分子を少量ずつ混合した場合を検討した。これらの実験において、蒸着量は水晶振動子を用いて制御し、混合相の微視的な形状の観察には STM を用いた。実験は全て室温で行った。

結果と考察 $F_{16}CuPc$ と coronene を少量ずつ混合した場合、Fig.1(a)に示すように $F_{16}CuPc$ と coronene の比率が 1:2 となるユニットセルを持つ構造が形成される。このことから、この相がこの系の最安定構造であると考えられる。一方、 $CuPc$ と coronene を少量ずつ混合した場合、Fig.1(b)に示すように様々な混合構造が同時に形成される。 $F_{16}CuPc$ と coronene 間の水素結合は強いが、 $CuPc$ と coronene 間の水素結合は弱いことから、水素結合の有無が最安定構造を決定する大きな要因になっていると考えられる。

次に、単分子層へのドーピングを検討したところ、coronene 単分子膜に $F_{16}CuPc$ を少量混合した場合、Fig.2(a)に示すように最安定の 2:1 構造が形成されるが、 $F_{16}CuPc$ 単分子膜に対して coronene を少量混合した場合、Fig.2(b)に示すように $F_{16}CuPc$ と coronene の比率が 1:1 となるユニットセルを持つ構造が形成された。最安定ではない 1:1 構造が安定化されるメカニズムは明らかではないが、有機分子の混合相の形成においては再安定構造形成によるエネルギー利得に加えて、両分子の拡散係数の違いや分子の形状、サイズによる立体障害が大きな役割を果たすものと考えられる。

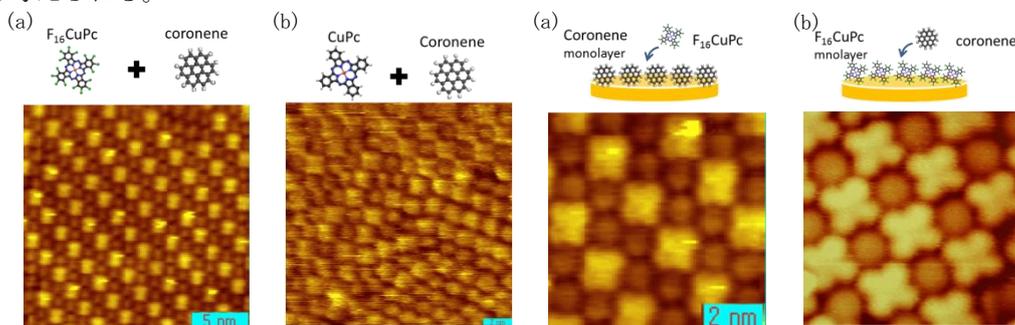


Fig.1 (a)STM image of mixed phase of $F_{16}CuPc$ and coronene (b) STM image of mixed phase of $CuPc$ and coronene

Fig.2 (a)STM image of $F_{16}CuPc$ doped coronene monolayer (b) STM image of coronene doped $F_{16}CuPc$ monolayer