

(様式第 5 号)

## 光電子分光測定による表面分子ドーピングの研究 II Study of surface molecular doping by photoelectron spectroscopy II

江口敬太郎・山本祥平  
Keitaro Eguchi and Syohei Yamamoto

名古屋大学大学院理学研究科  
School of Science, Nagoya University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

シリコン酸化膜上に真空蒸着した分子薄膜の電子状態および表面分子ドーピングの影響について調べるため、光電子分光測定を行った。銅フタロシアニン（CuPc）薄膜上にフッ素化銅フタロシアニン（F16CuPc）を蒸着した結果、F16CuPc の蒸着量の増加とともに CuPc の最高被占分子軌道（HOMO）のシフトおよび真空準位のシフトが観測され、これは界面におけるキャリアドーピングを示唆する結果であると考えられる。

#### (English)

We performed photoelectron spectroscopy for molecular thin films prepared on a silicon oxide layer to examine effects of surface molecular doping on the electronic structures of the host molecular thin films. The HOMO of CuPc and vacuum level of the samples shifted toward the low binding energy side with the deposition amount of F16CuPc, suggesting carrier generation in the CuPc thin film by depositions of F16CuPc.

### 2. 背景と目的

分子薄膜の移動度ならびにキャリア濃度の制御は、有機エレクトロニクスにおいて重要な技術的課題の一つである。有機発光ダイオードでは、これらの制御方法として分子ドーピングがよく用いられており、有機薄膜電界効果トランジスタ（OFET）においても分子ドーピングによる移動度およびキャリア濃度の制御が試みられている[1]。本課題では、分子薄膜表面にドーパントを蒸着することによる分子薄膜の電子状態の変化を調べた。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

図 1 に試料の概略図を示す。基板には、Si基板表面に熱酸化膜（4 nm）を作成したものを使用した。分子薄膜は、銅フタロシアニン（CuPc）真空環境下（ $P \sim 4 \times 10^{-6}$  Pa）で蒸着することにより作成した。ドーパントには、フッ素化銅フタロシアニン（F16CuPc）を測定はこれら2つの積層順の異なる試料に対して行った。作成した試料は、大気曝露することなく、測定室へと移動させた。

光電子分光測定は、室温にて行った。放射光のエネルギーは40 eVとし、基板表面に対して35度の角度で入

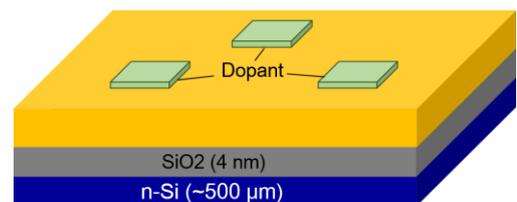


図 1. 試料の概略図。

射した。放出された光電子は、試料表面法線方向に設置した分光器により運動エネルギーごとに分けられ検出された。結合エネルギーは、別途算出された分光器のフェルミ準位を基準とした。カットオフ領域の測定では、試料に $-5V$ の電圧を印加した状態で測定を行った。

#### 4. 実験結果と考察

CuPc (3 ML) 薄膜上に F16CuPc (蒸着量: 0-2 ML 相当) を蒸着した試料の最高被占分子軌道 (HOMO) 領域とカットオフ領域の光電子スペクトルを図 2 に示す。F16CuPc の蒸着量が増加するにつれ、CuPc の HOMO のピーク強度は減少し、2 ML の試料では、F16CuPc の HOMO が 2.5 eV 付近に現れた。F16CuPc の蒸着量が 0-1 ML の試料のスペクトルに対して Gaussian 関数を用いてピークフィッティングを行うと、CuPc の HOMO のピーク位置は、1.71、1.62、1.61、1.60 eV と低エネルギー側にシフトしていることが分かり、半値全幅は 0.72、0.79、0.80、0.80 eV と幅が広がっていることが分かった。そのため、F16CuPc 蒸着によるキャリアドーピングにより、Fermi 準位が低エネルギー側にシフトしたことが示唆される。また、カットオフ領域のスペクトルからは、真空準位が界面において (0.40 eV) シフトしていることが分かった。

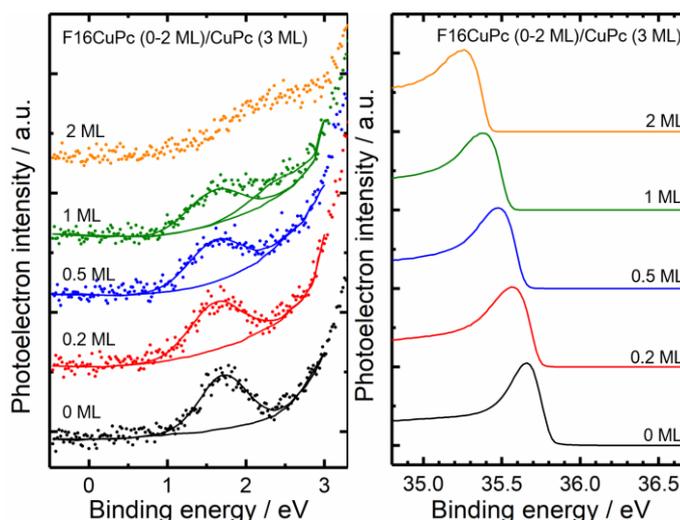


図 2. 酸化膜付 Si 基板上的 F16CuPc/CuPc の (左) HOMO 領域と (右) カットオフ領域の光電子スペクトル。

#### 5. 今後の課題

今回得られた電子状態に関する知見を基に、有機トランジスタにおける特性との相関関係・因果関係を検討していく。

#### 6. 参考文献

[1] W. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 123305 (2010).

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

K. Eguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 22843-22851 (2013).

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

金属フタロシアニン、ペンタセン、真空蒸着、光電子分光法

#### 9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。)

(2017 年度実施課題は 2019 年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2019 年 8 月)