

(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 Study of surface molecular doping by photoelectron spectroscopy

江口敬太郎・南條知紘  
Keitaro Eguchi and Chihiro Nanjo

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。今回の測定では、シリコン酸化膜による評価を主として行った。シリコン酸化膜の厚さが 300 nm の基板では、チャージングの影響により分子薄膜の電子状態の正しい評価ができなかった。

#### (English)

We performed photoelectron spectroscopy for molecular thin films prepared on silicon oxide layers to investigate effects of surface molecular doping on the electronic structures of the host molecular thin films. In this experiments, we mainly examined charging effects of silicon oxides on photoelectron spectra of the molecular thin films. Due to charging of 300-nm-thickness silicon dioxide, we could not adequately evaluate the electronic structures of the molecular thin films.

### 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[1-4]。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、一般的な OFET で用いられているものと同じ厚さの 300 nm のシリコン酸化膜で表面が覆われた Si 基板を使用した。分子薄膜としてペンタセンまたは銅フタロシアニン（CuPc）を真空環境下（ $P \sim 4 \times 10^{-6}$  Pa）で蒸着した。ドーパントにはフッ素化銅フタロシアニン（F16CuPc）を用い、ペンタセンまたは CuPc 上に蒸着した。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

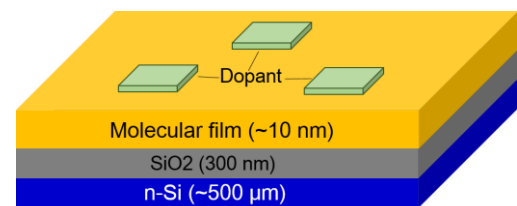


図 1. 試料の概略図。

ルギーは40 eVまたは600 eVとし、基板表面に対して35度の角度で入射した。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。

#### 4. 実験結果と考察

図2に酸化膜付 Si 基板上的のペンタセン（赤線）と CuPc（青線）の光電子スペクトルを示す。最高被占分子軌道 HOMO のピーク位置はそれぞれ 3.1 eV と 3.7 eV であった。これまでに報告されているシリコン酸化膜 (~3 nm or native oxide) のピーク位置は~0.9 eV (ペンタセン[2]) と~1.3 eV (CuPc [3]) であり、実験結果はそれぞれ 2.2 eV、2.4 eV 高エネルギー側にシフトしていることが分かる。このシフトの原因としては分子膜の厚さや結晶性、配向の影響も含まれていると考えられるが、基板のチャージングが主要因であると考えられる。また、図3に示す Si 2p の光電子スペクトルのピークは 105.2 eV (SiO<sub>2</sub>) [3]であり、報告されている SiO<sub>2</sub> の Si 2p のピーク位置~103.5 eV よりも 1.7 eV 高エネルギー側に現れている。このことから、基板のチャージングによる影響が強いことが分かり、表面ドーピングの効果を正しく評価することが現状困難であると考えている。そのため、より薄い酸化膜上での測定を今後予定している。

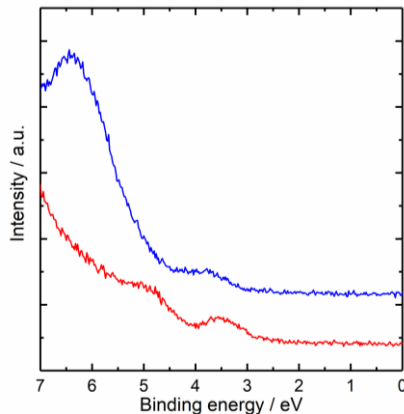


図2. 酸化膜付 Si 基板上的のペンタセン（赤線）と CuPc（青線）の光電子スペクトル。

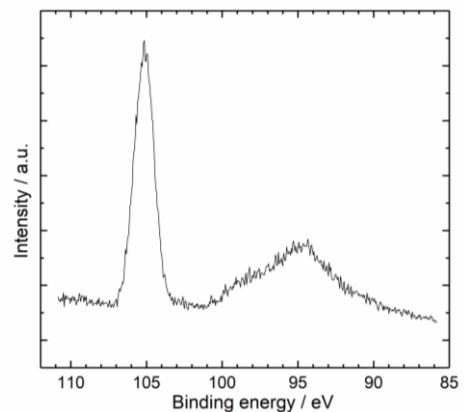


図3. 酸化膜付 Si 基板の Si 2p 光電子スペクトル。

#### 5. 今後の課題

今回使用した表面のシリコン酸化膜が 300nm の基板では、酸化膜によるチャージアップによる影響として光電子スペクトルの束縛エネルギー軸が高エネルギー側へとシフトすることが確認された。そのため、次回はより薄い酸化膜 (~3nm) で覆われた Si 基板を用いて同様の測定を行うことにより、表面ドーピングの効果を電子状態という観点から明らかにしたいと考えている。

#### 6. 参考文献

- [1] W. Zhao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 123305 (2010).
- [2] F. Bussolotti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267602 (2013).
- [3] M. Krzywiecki, PhD thesis, Silesian University of Technology (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

#### 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6月)