2P134

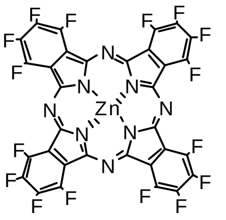
ヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン(F_{16}ZnPc)薄膜における デカメチルコバルトセン(DeMeCo)の *n* 型ドーピング効果

(名大院理[1],名大高等研究院[2])

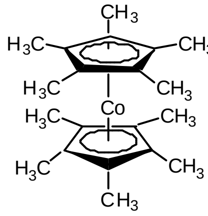
○神藤明日美[1], 河邊英司[1], 金井要[1], 大内幸雄[1], 関一彦[1,2]

【序 】

近年、有機物を母体とした半導体デバイスの研究が非常に活発になっており、そのデバイスへの応用において、ドーピングによる伝導キャリアの制御は重要な研究課題の一つである。ドーピングによる電気伝導制御としては、ドーパントとしてドナーあるいはアクセプターを選ぶことで伝導キャリアを制御すること、ドーピング濃度を変えることで伝導度を制御することが挙げられ、これらは有機デバイスの実用化において重要な研究テーマといえる。近年では、有機分子によるドーピング効果の研究が注目を集めているが、効果的な例として、*p* 型ドーピングでは、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F_4-TCNQ)を用いた報告[1]があるものの、確立された *n* 型ドーピングについての報告はほとんど無いのが現状である。そこで我々は、過去の文献[2]において、イオン化エネルギーが比較的小さいとされているデカメチルコバルトセン(DeMeCo)が新規 *n* 型ドナーとして有望であると考え、*n* 型材料のヘキサデカフルオロ亜鉛フタロシアニン(F_{16}ZnPc)薄膜に対するドーピング効果の研究を行った。実験手法としては紫外光電子分光法(UPS)を用いた。



F_{16}ZnPc



DeMeCo

【実験 】

試料基板は、試料準備層中(～2×10^{-6} Pa)で Si(100)自然酸化表面上へ Au を蒸着して得た。その後、F_{16}ZnPc の蒸着は、真空を破ることなく水晶振動子で膜厚をモニターしながら行った。その際バリアブルリークバルブを介して、DeMeCo を層内に導入し(～2×10^{-4} Pa)、DeMeCo 雰囲気下で蒸着を行うことで、F_{16}ZnPc 膜に DeMeCo をドープした。各膜厚において、試料を真空を破ること無く測定層へと移動させ、UPS(HeⅠ光源)スペクトルを測定し、仕事関数や HOMO の束縛エネルギーの膜厚依存性を調べた。また、F_{16}ZnPc への DeMeCo のドーピング濃度は、X 線光電子分光法 (XPS)から得られた F1s および Co2p のピークの強度比から求めた。

【結果と考察 】

図 1 に DeMeCo をドープした F_{16}ZnPc の UPS スペクトルの膜厚依存性を示す。左側が高束縛エネルギー領域、右側が低束縛エネルギー領域の拡大図であり、横軸は Au 蒸着基板のフェルミ準位を基準としたエネルギーである。膜厚が約 2nm 以下のとき、膜厚の増加に従って、大きな真空準位のシフトが観察された。これは、無ドープの F_{16}ZnPc の UPS スペクトルより得られる真空準位のシフトの傾向と大きく異なる。

[1] J. Blochwitz et al. *Org. Electron.* **2** (2001) 97

[2] C. Cauletti et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **19** (1980) 327

図 2 に F_{16}ZnPc 薄膜(▲)および、DeMeCo をドープした F_{16}ZnPc 薄膜 (■)の、基板のフェルミ準位を基準とした真空準位のエネルギーのシフトを示した。DeMeCo の導入によって界面から2nm 程度の膜厚までは、真空準位のエネルギーが大きく下方へシフトし、それ以降の領域ではほとんど膜厚依存性が見られないことがわかる。また、この真空準位のシフトは 2eV 以上と極めて大きく DeMeCo と Au 基板との相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。また、2nm 以上における電子構造も変化することから DeMeCo ドープは F_{16}ZnPc 薄膜の電子構造に対して大きく影響を及ぼしていることがわかる。

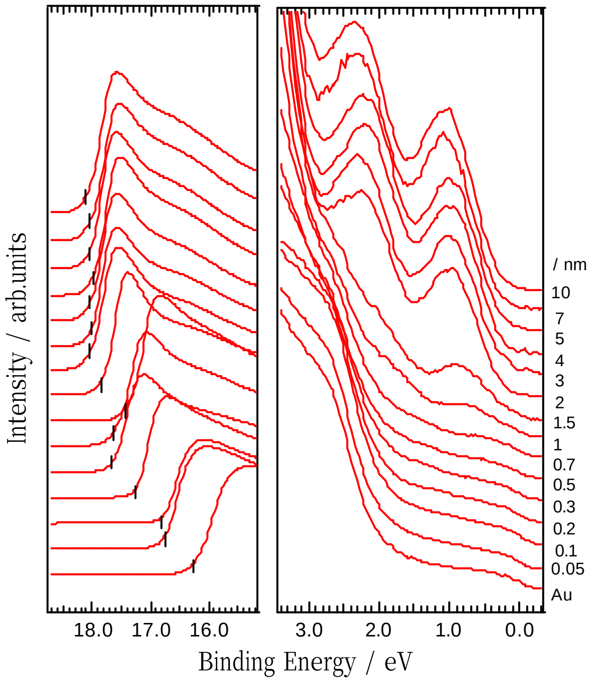


図 1. F16ZnPc : DeMeCo の UPS スペクトル

また、DeMeCo ドープによって F_{16}ZnPc の HOMO 付近の電子構造に大きな変化が現れることがわかった。HOMO 付近の UPS スペクトルを図 3 に示す。DeMeCo ドープしたものでは、無ドープのスペクトルの HOMO より低束縛エネルギー側に新たな準位が現れていることがわかる。同様の構造は、図中に共に示した K ドープした F_{16}ZnPc の UPS スペクトルにも現れており、これは、K からの電子ドープによって F_{16}ZnPc アニオンが形成されたためと考えられる。よって DeMeCo の場合においても F_{16}ZnPc に対して DeMeCo が強いドナーとして働いた結果、F_{16}ZnPc アニオンが形成されていると考えられる。ポスター発表では、F_{16}ZnPc 薄膜の DeMeCo による電子構造変化について、より詳細な議論を行う。

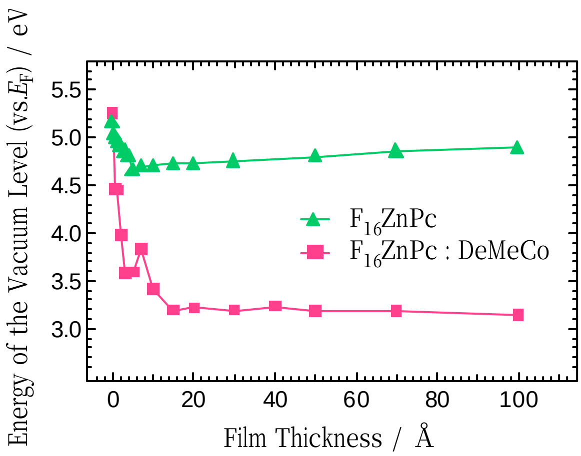


図 2. 真空準位のエネルギーの膜厚依存性

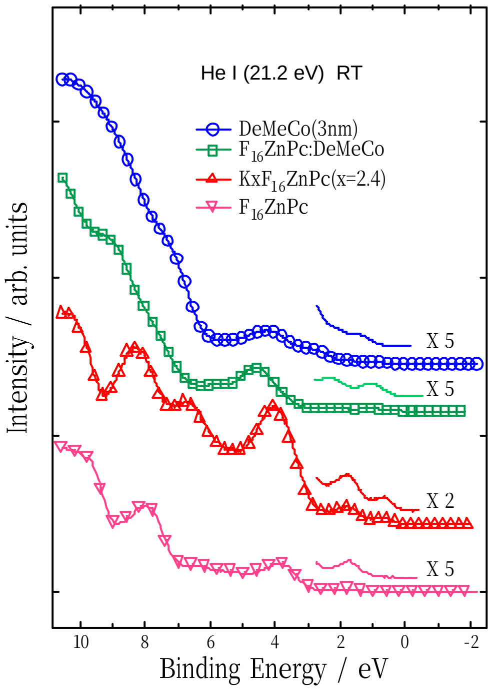


図 3. HOMO 付近の電子構造の比較