



九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：100756Pi

(様式第4号)

実施課題名:PEEM による有機半導体のその場観察

English : Real time imaging for organic electronics by PEEM

著者氏名 加藤拓司^{a,b} 瀬戸山寛之^c

English Takuji Kato^{a,b}, Hiroyuki Setoyama^c

著者所属 ^a株式会社リコー, ^b九州大学, ^c九州シンクロトン光研究センター

English ^aRICOH Co., LTD., ^bKyushu Univ., ^cSaga-LS

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記すること。

1. 概要

有機半導体材料の製膜状態を調べるため有機半導体素子のチャンネル領域における有機半導体活性層のSR-PEEMにより観察し、表面形状を示す像のコントラストが得られた。

(English)

We succeeded to obtain the contrast of the surface image in the active layer of OFET devices by PEEM with synchrotron radiation source to investigate the film formation of OFET,

2. 背景と研究目的:

有機半導体は、近い将来における産業利用が注目されている有機エレクトロニクスの中核を成すデバイスであり、有機エレクトロニクスが広く使用されるには欠かせないデバイスである。

有機半導体デバイスは絶縁膜/有機半導体層における界面現象を利用しており、有機半導体素子特性は界面における有機半導体層の製膜が重要なカギを握っている。特に単結晶を利用した場合、すでに $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える実用化に十分な特性が得られているが¹⁾、産業利用を考えると単結晶を用いたデバイスではなく、薄膜系でのデバイス作製が重要である。しかしながら薄膜系においては単素子での性能として実用化の目安である $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの特性がやっとの状態であり、素子作製プロセスにおけるロスを考えると、もう一段上のデバイス特性が求められている。デバイス特性向上のためにはグレインバウンダリーにおけるロスを明確にする必要があるが、これまで観察、解析ができる分析手法がなかった。近年ではSHGを中心とした手法が開発され注目を浴びているが²⁾、我々は時間分解可能な光電子分光法であるPEEM測定に注目している。

すでにアントラセンを用いてPEEM測定による成膜過程のその場観察については報告があり³⁾、本課題では成膜プロセスの観察のみならず、測定サンプルホルダーを工夫しキャリア注入の様子、さらには実時間における半導体駆動の電流の可視化を行い、グレインバウンダリーの影響を直接観察する事に取り組んでいる。

3. 実験内容(試料、実験方法の説明)

多くの有機半導体材料は大気安定性に劣る。また、現在、有力視されている有機半導体材料の多くは低分子材料である事から製膜後、膜形状の経時変化が予想されるため、真空一貫で製膜後すぐに測定する環境を整える必要がある。そこで、蒸着機を作製し、持ち込みBL10と接続の上、製膜から測定まで真空一貫でおこなえる環境を整えた。

蒸着チャンバーの接続の様子を図1に示す。

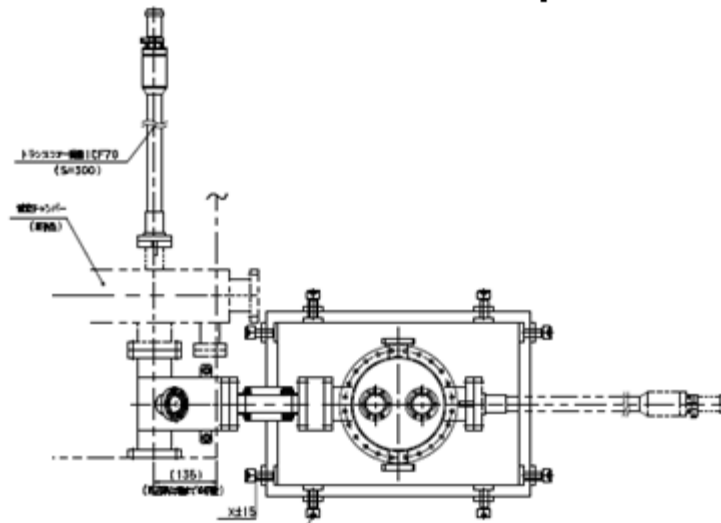


図1 蒸着チャンバーの概要

蒸着条件

蒸着速度	0.6 nm/s
膜厚	1 nm～10 nm
真空度	< 1.0E-4 Pa

NEXAFS測定

使用測定核 C_1s、S_2p

PEEM測定

使用測定エネルギー

S_2p:164 eV～168eV

電圧印加サンプル作製方法

FET駆動中の様子を観察するため電圧を印加する必要がある。そのため30 nmの熱酸化膜を有するSi基

板上に予め電極形状に成型された金電極をフォトリソグラフィーにて作製し基板とした。また電圧印加を可能とするためPEEM用サンプルホルダーを購入し改造をおこない、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極それぞれに電圧印加できるようにした。

測定手順

実験にはBL10のPEEMを用いた。図1記載の蒸着機を用いてあらかじめ電極パターンを形成したSi酸化膜を有するSi基板上に有機半導体材料を蒸着し、PEEM測定チャンバーに大気暴露することなく搬送し観測をおこなった。

まず、上流のSi結晶を用いて、入射エネルギーを変え、その時のサンプル電流を測定する事によりNEXAFS測定を実施し、PEEM観察に使用する入射エネルギーを決めた。

その後、UV光源を用いて試料位置、Focusなどのレンズ条件の調整をおこなった後、放射光で像観察をおこなった。

測定サンプル

本課題では測定サンプルとして主にジアントラテトラチアフルバレン (DATTF) およびフラーレン (C60) を使用した。DATTFとC60を積層すると電荷移動 (CT) 錯体を形成し導電性を発現するなど興味深い特性を有している³⁾。また一部については、結晶性有機半導体材料として製膜性に優れる α -6T を使用した。

4. 実験結果と考察

PEEM 測定を実施するためには予め NEXAFS 測定を行い、吸収エネルギーの確認をおこなう必要があるため、入射エネルギーを変えてサンプル電流を測定する事により NEXAFS 測定をおこなった(図2)。

この時、複数回測定を繰り返すとサンプル劣化に起因すると思われる変化が見られており、今後の測定においては入射強度の調整に少もう少し時間を取る必要がある。

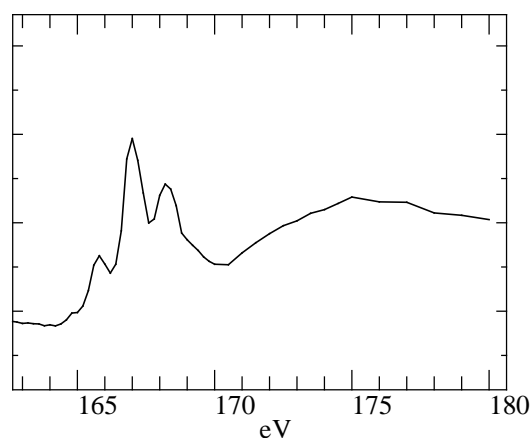


図2 DATTF の NEXAFS スペクトル

UV ランプおよび放射光を用いてそれぞれ表面の観察をおこなった結果を図3に示す。

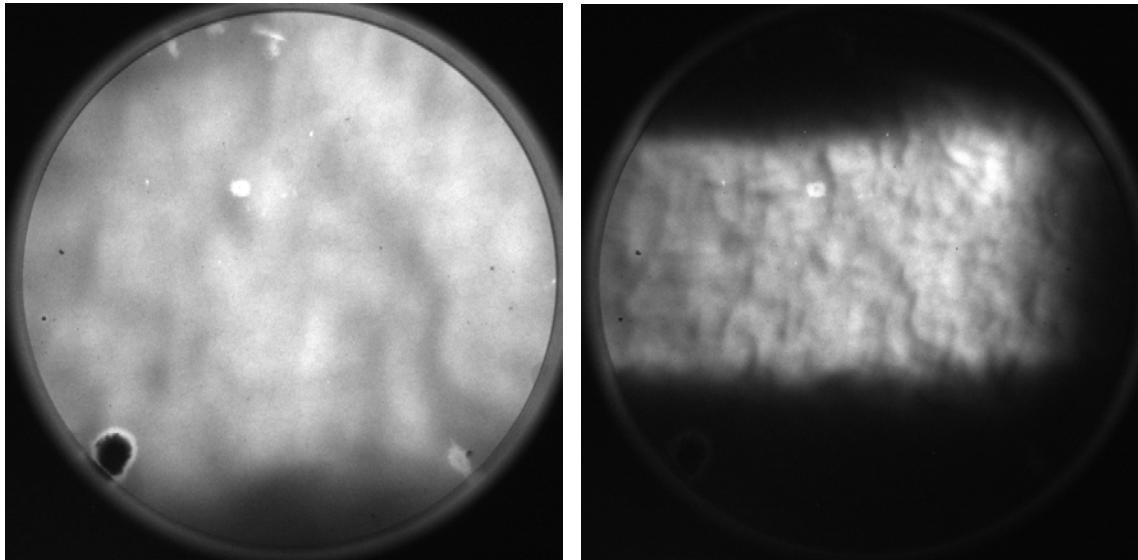


図3 PEEM 像(左 UV ランプ、右 放射光)

図3に示すように放射光を用いても明瞭な表面形状が観察された。(図3右の明るい部分は SR 光が当たっている部分であり、暗い部分は未照射エリアである。)

すなわち ref. 2 に示されたコントラストを得ることが可能である事は示された。

次に電極に電圧を印加した場合の PEEM 像を図4に示す。ただし、ここでは α -6T を用いて観察をおこなっている。

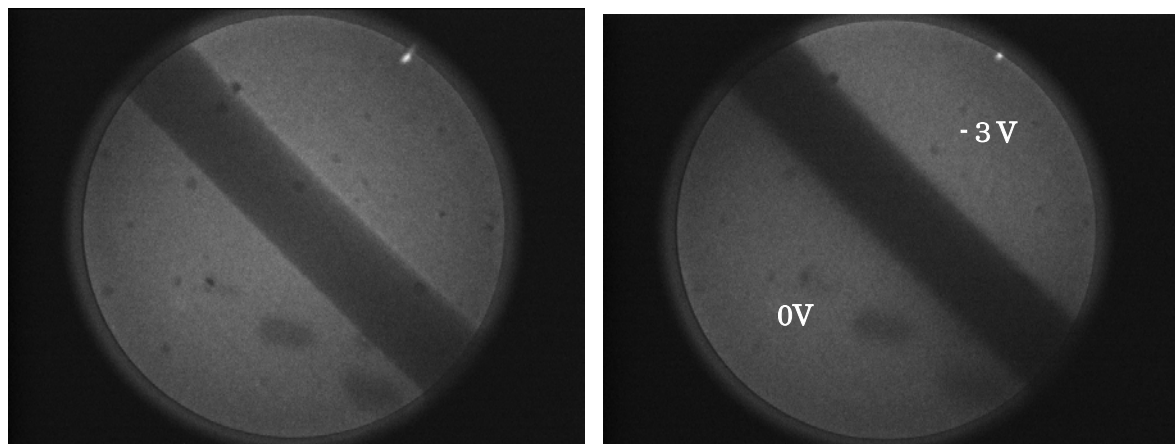


図4 α -6T の PEEM 像(左 電圧印加前、右 電圧印加直後)

図4では左上から右下にかけて斜めに黒い領域が確認されるが、この部分が有機半導体素子のチャンネル領域であり、その右上および左下の明るい部分が金電極によるソース・ドレイン電極である。図4右では左と比べてコントラストの変化が確認されるが同時に電極/有機半導体界面のラインが歪んでいる。これはソース・ドレイン電極に電圧印加する事により PEEM 観察の電場に乱れが生じた事が原因と思われる。

そのため本来ならば電圧を印加した状態でレンズ等の調整をおこない、倍率を順次上げていく操作が必要となるが、本課題の時間内には終える事ができず、チャンネル領域の十分な空間分解能を有する測定には至ら

なかった。

5. 今後の課題:

今回、OFET 素子の FET 駆動状態の観察をおこなうまでには至らなかった。原因としては、装置の不具合や電圧印加の影響により発生する電界の乱れを解消するため必要となる光軸調整(時間)が不足したためである。特に硫黄を含む有機材料系ではサンプルの劣化が激しく、SR 光を弱めて測定できる条件の特定が必要である。この問題が解決すれば、より高空間分解能での観察が可能と考えられる。今回は初回であるため、p 型有機半導体、n 型有機半導体、有機 CT 電極と様々な材料系を用いて、その場観察における癖の確認をおこなっており、今後、それぞれの材料系それぞれについて、電圧印加時におけるチャンネル領域の高空間分解能での観察をおこなっていく。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- 1) *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 (2007).
- 2) *Surface Science*, **601**, 1701 (2007).
- 3) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 050202 (2010).

8. キーワード(試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

OFET、PEEM、時間分解