

HAXPESによる有機半導体 デバイスの評価

高輝度光科学研究センター
渡辺剛

背景

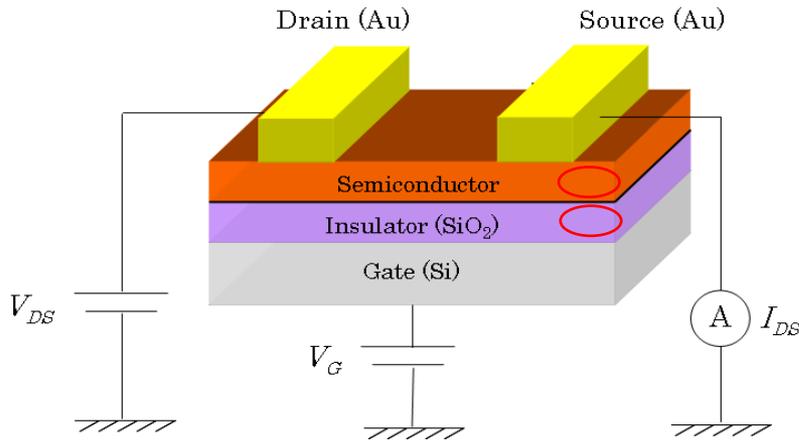
有機デバイス

- 有機トランジスタ
- 有機太陽電池
- 有機発光素子
- 有機熱伝変換素子

利点

小規模の設備で簡単にデバイス作製ができる
機械的にフレキシブルなデバイスの作製が容易
炭素を主成分としているために、材料資源が豊富

有機薄膜トランジスタ(OTFT)



課題点

- キャリア移動度の向上
- 電極からのキャリア注入障壁の低減
- しきい電圧の変動やヒステリシスの低減
- 大気中での安定性

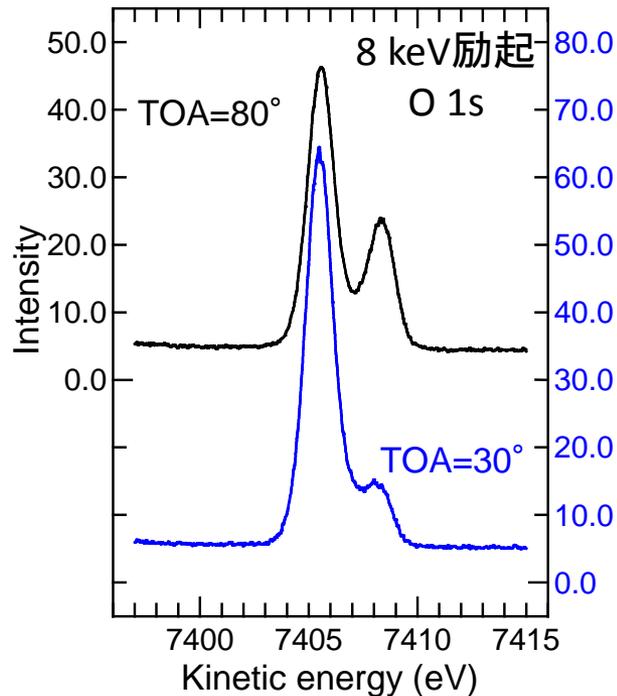
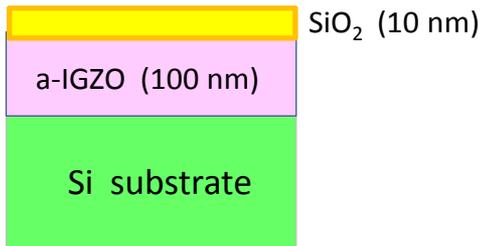
発見している現象を電子状態の観点から
理解し、制御することが重要

電圧印加硬X線光電子分光

HAXPES:

励起X線エネルギー 6 keV 以上
試料深部からの光電子を検出

測定例



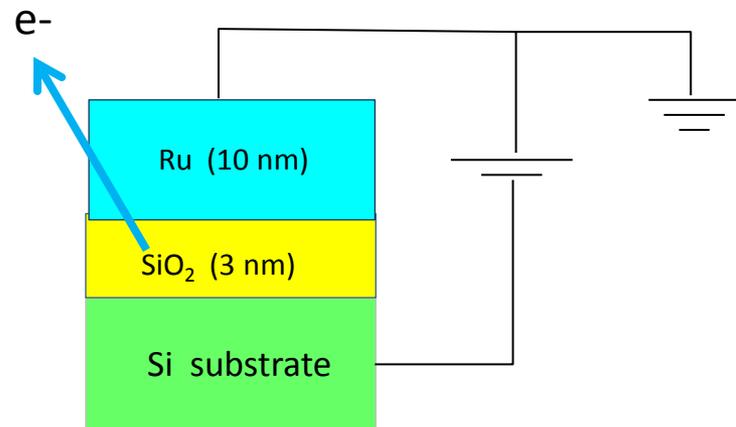
電圧印加硬X線光電子分光 (BA HAXPES)

Bias Applied Hard X-ray photoelectron spectroscopy

MIS 構造試料の金属と半導体間に電圧を印加
光電子運動エネルギーの印加電圧応答を測定

半導体/絶縁体接合の界面準位密度がわかる

例 Ru/SiO₂/Si のSiO₂/Si 界面準位密度
Y. Yamashita et al., J. Appl. Phys. 113, 163707 (2013).



有機トランジスタにも応用できる?

目的

有機薄膜トランジスタの各界面近傍で形成されている電子状態を電圧印加硬X線光電子分光法により観察する

(1) 金属/有機接合界面の電位分布の観察

(2) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

研究結果

(1) 金属/有機接合界面の電位分布の観察

(2) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

有機TFT 電極材料の種類がTFTの特性に影響する
(例:S-D電流値にあらわれるゲート電圧の履歴が電極金属種で異なる)

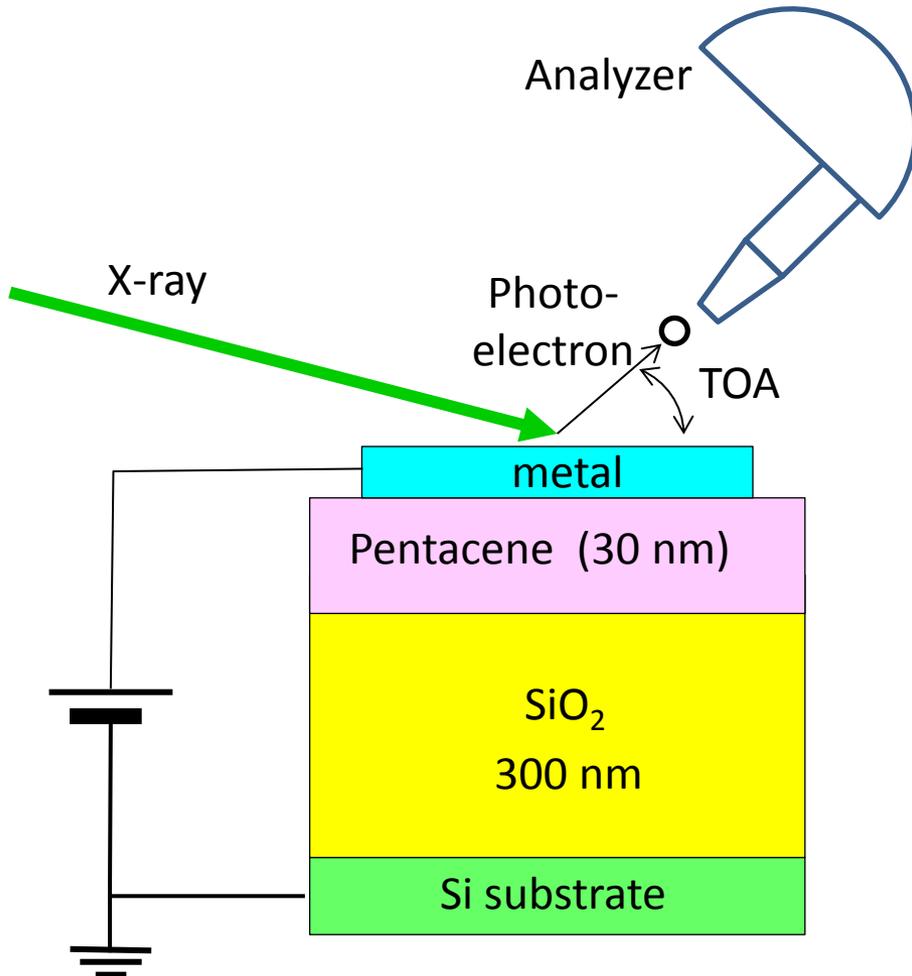
電圧印加時における金属/有機半導体界面近傍の状態を理解したい

目的

金属/有機半導体界面電位の印加電圧応答
測定法の検討

硬X線光電子分光 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy :HAXPES)
による金属/Pentacene界面近傍電位の印加電圧応答測定を検討する

実験 試料と測定条件



試料

基板: 熱酸化膜(300 nm)つきSi 基板

ペンタセン膜 (30 nm)

4×10^{-4} Pa 25°C 堆積速度 0.005 nm/s

金属 Au 及び Ag (10 nm)

2×10^{-4} Pa 25°C 堆積速度 0.1 nm/s

測定条件

C励起X線エネルギー 7940.16 eV

R-4000 (pass energy 200 eV)

実効エネルギー分解能 0.27 eV

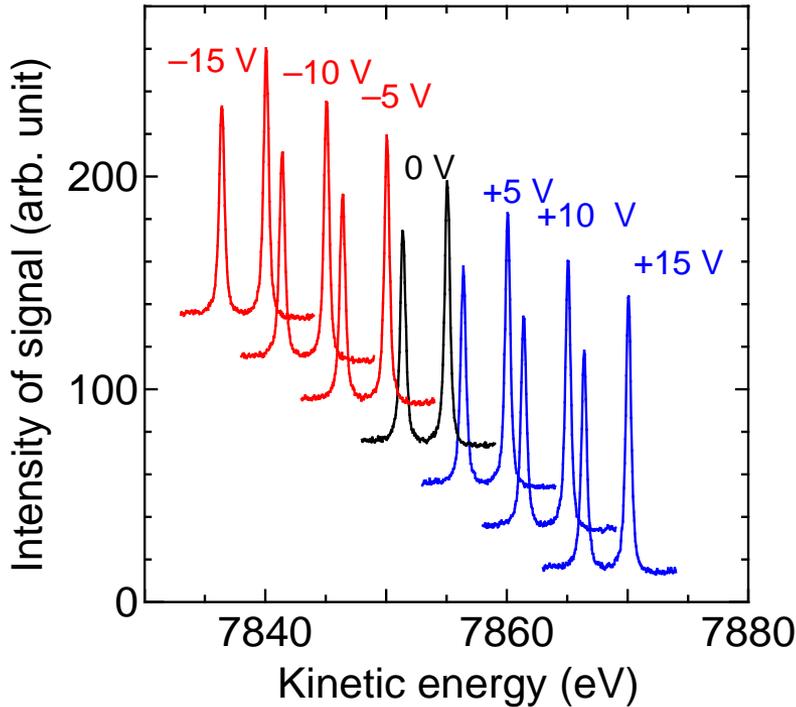
TOA 80°(深)、 30°(浅)

印加電圧 (V)

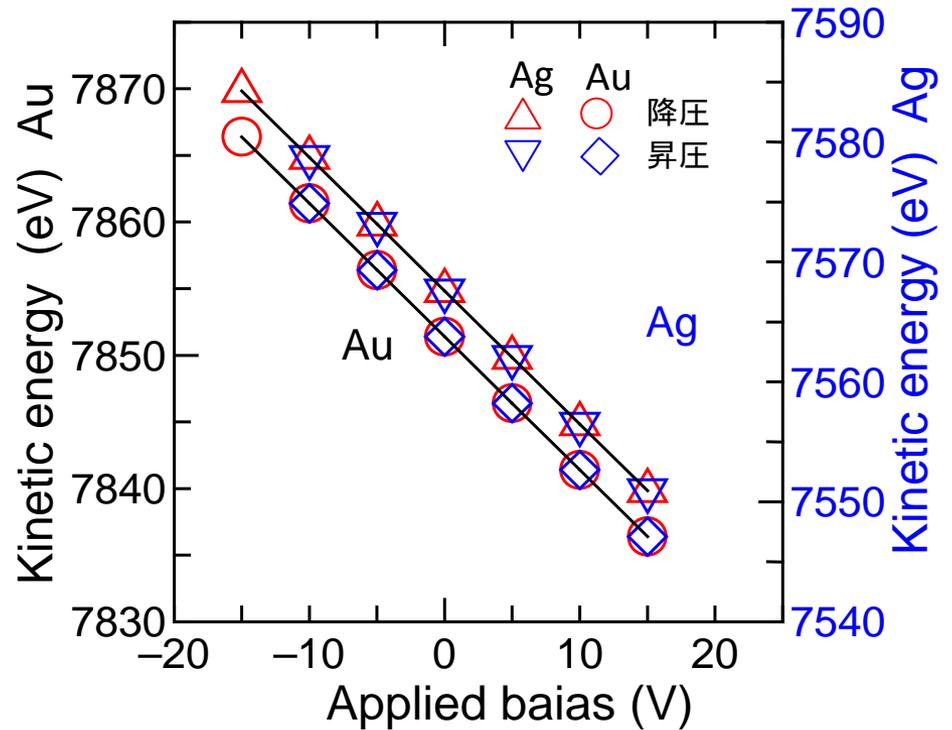
+15 → +10 → +5 → 0 → -5 → -10 → -15 →
→ -10 → -5 → 0 → +5 → +10 → +15

測定結果 電極金属の応答

Au 4f 光電子スペクトル



Au 4f, Ag 3d の印加電圧応答



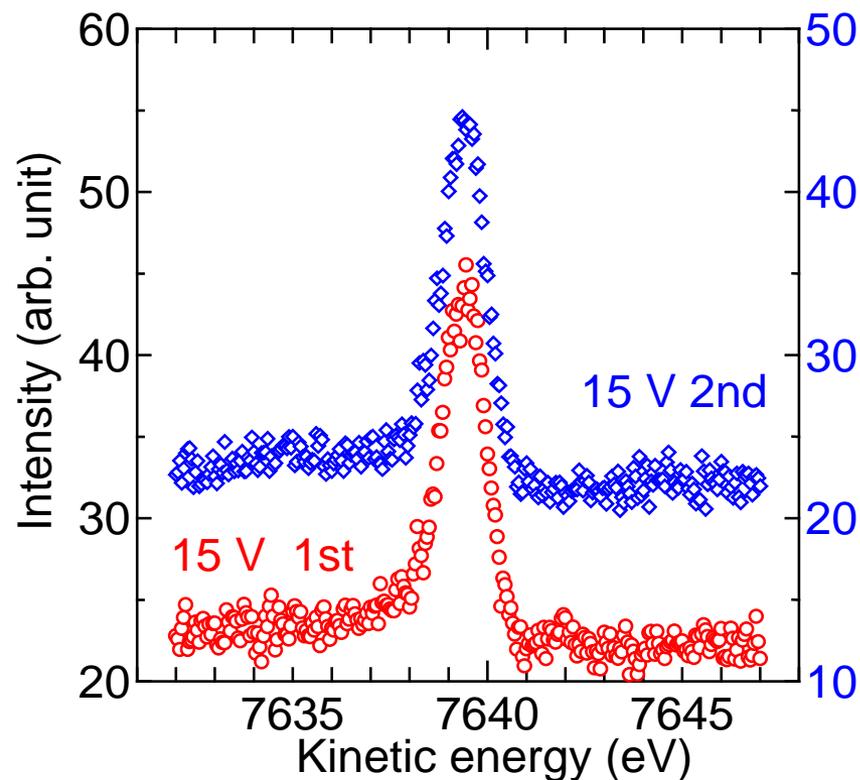
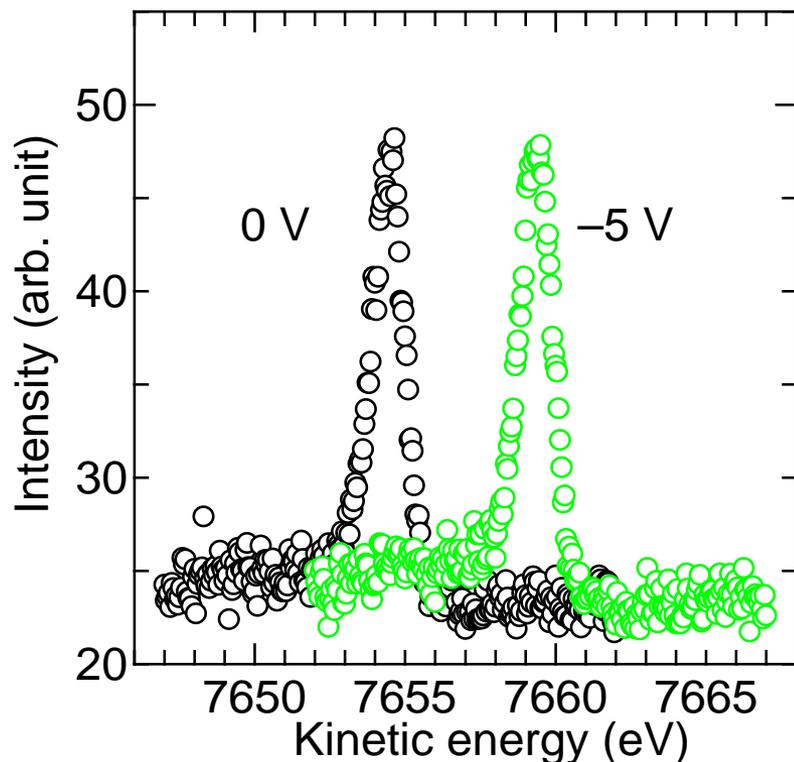
Au : $E = 7851.40 - V$

Ag : $E = 7564.84 - V$

光電子運動エネルギーは印加電圧に完全に応答

測定結果 C1s/pentacene 印加電圧応答

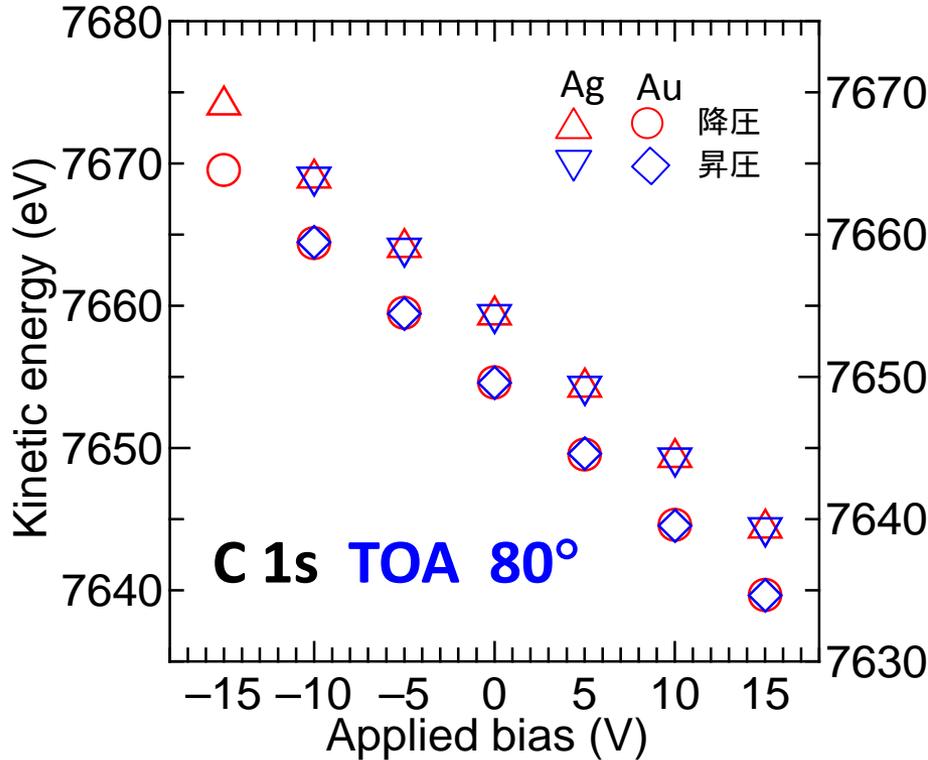
C 1s TOA 30° Au電極の例



Pentacene C 1sも印加電圧に応答

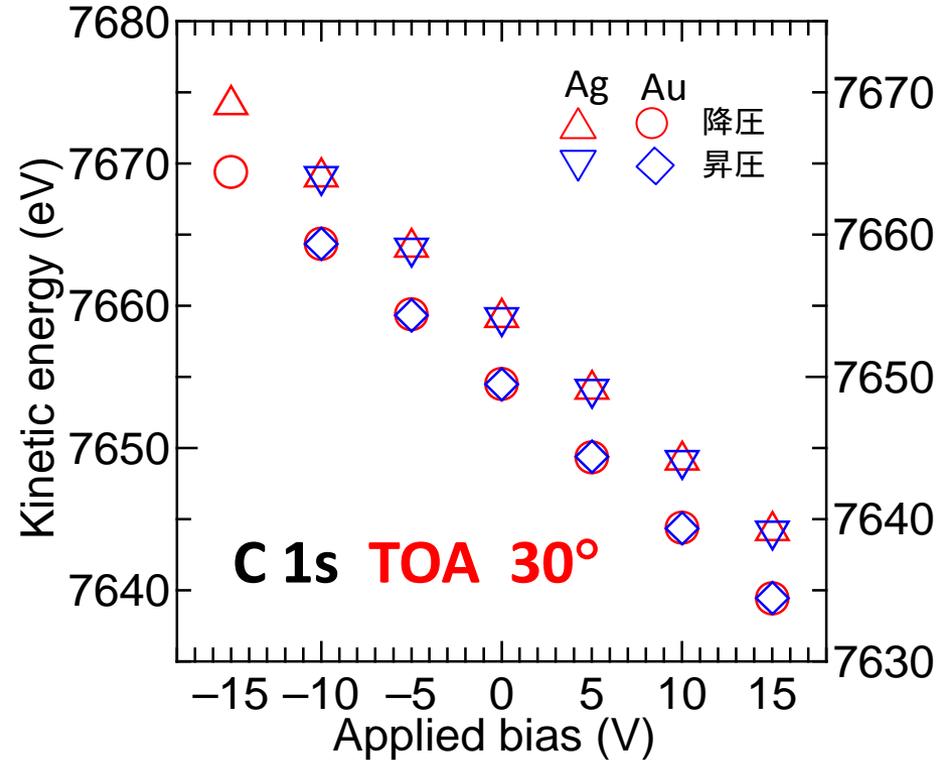
ヒステリシスは観測されない

測定結果 C 1s の応答 全測定



Au : $E = 7654.50 - 0.9945V$ (降圧)
 $E = 7654.50 - 0.9957V$ (昇圧)

Ag : $E = 7654.20 - 0.9883V$ (降圧)
 $E = 7654.20 - 0.9879V$ (昇圧)

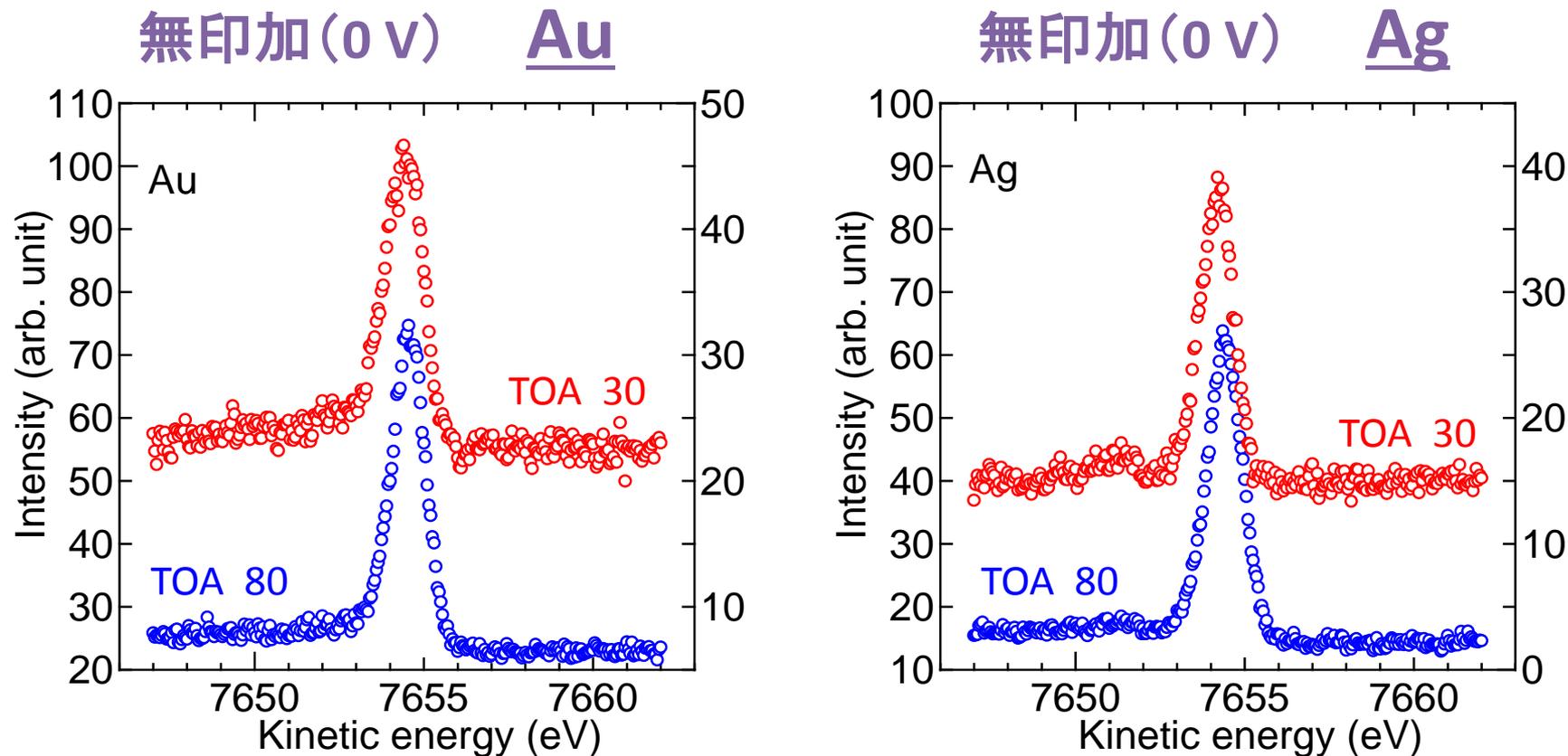


Au : $E = 7654.40 - 0.9992V$ (降圧)
 $E = 7654.40 - 0.9986V$ (昇圧)

Ag : $E = 7654.10 - 0.9973V$ (降圧)
 $E = 7654.10 - 0.9980V$ (昇圧)

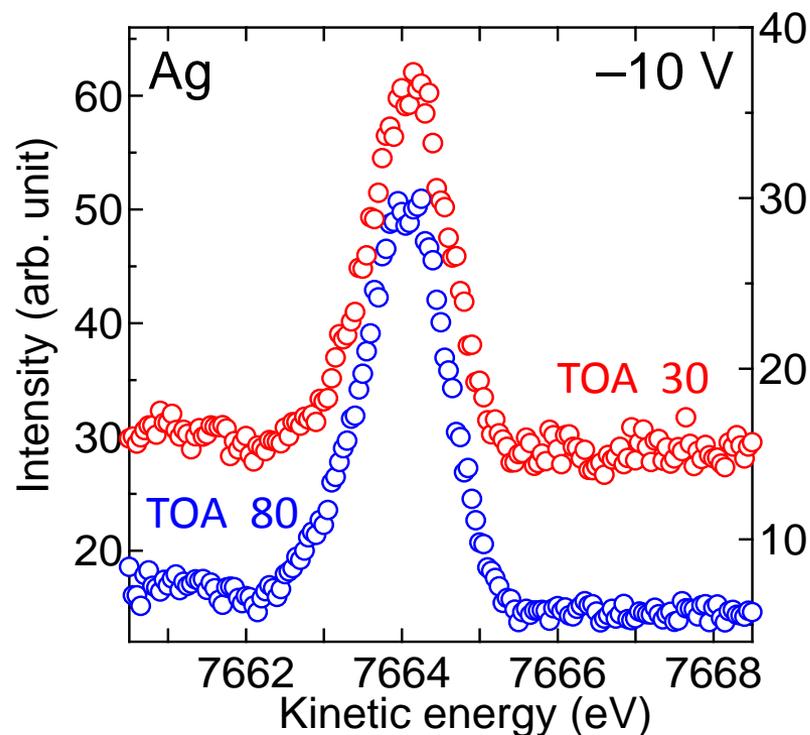
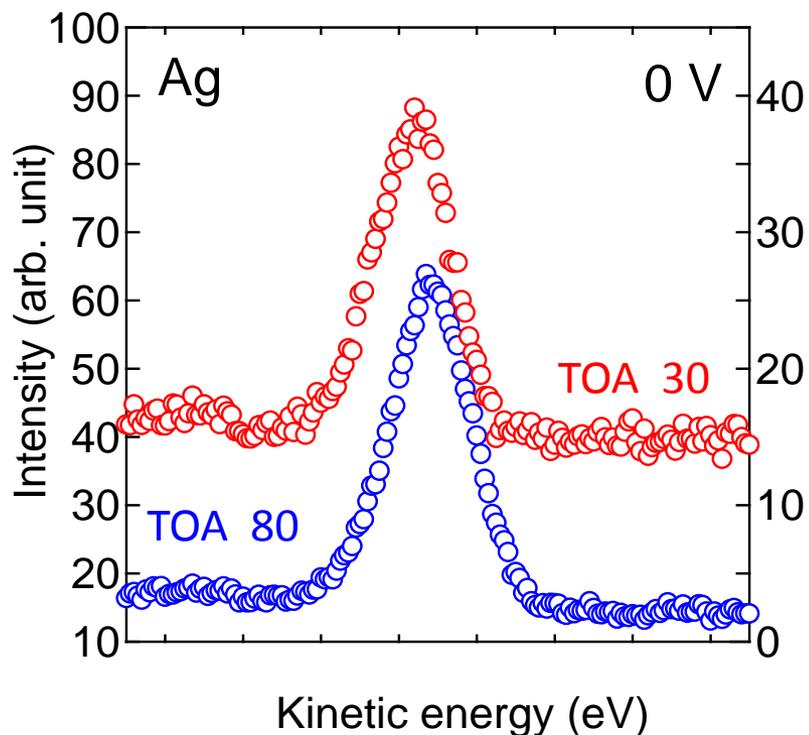
C 1sの印加電圧応答にヒステリシスは観測されない

測定結果 C1s 電極金属、TOAの比較



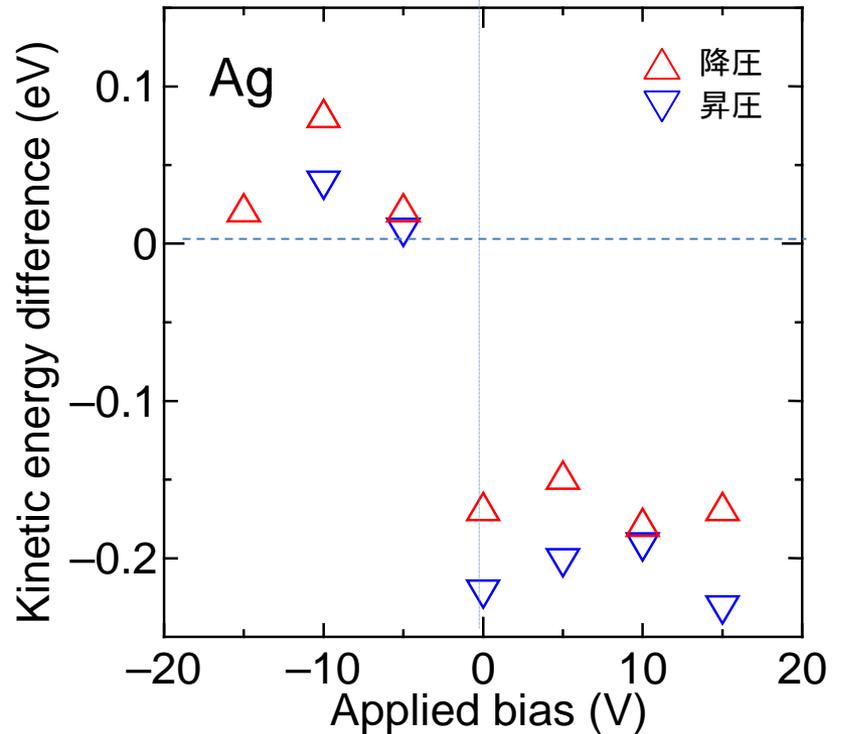
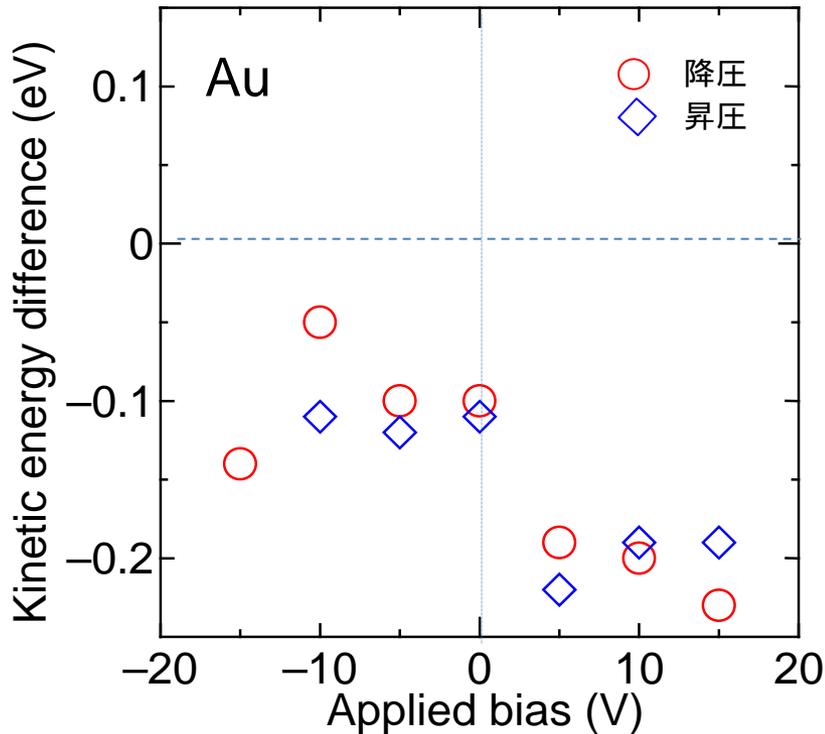
TOAによりC 1s光電子運動エネルギーが異なる
pentacene膜は金属界面近傍と深部とで電位が異なる
差はAgの方が大きい

測定結果 C1s 電圧印加応答 TOA比較



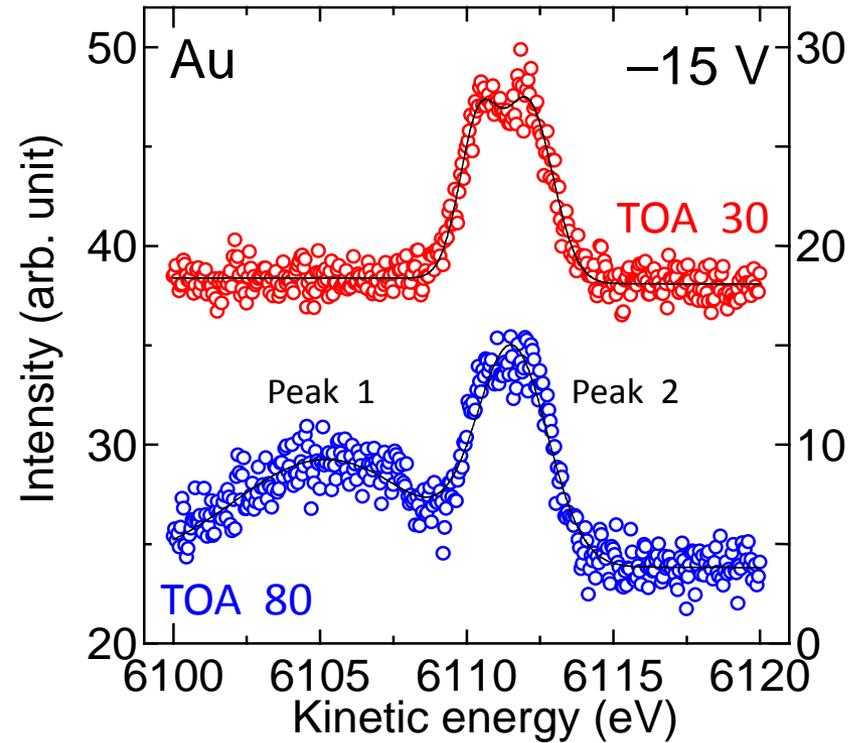
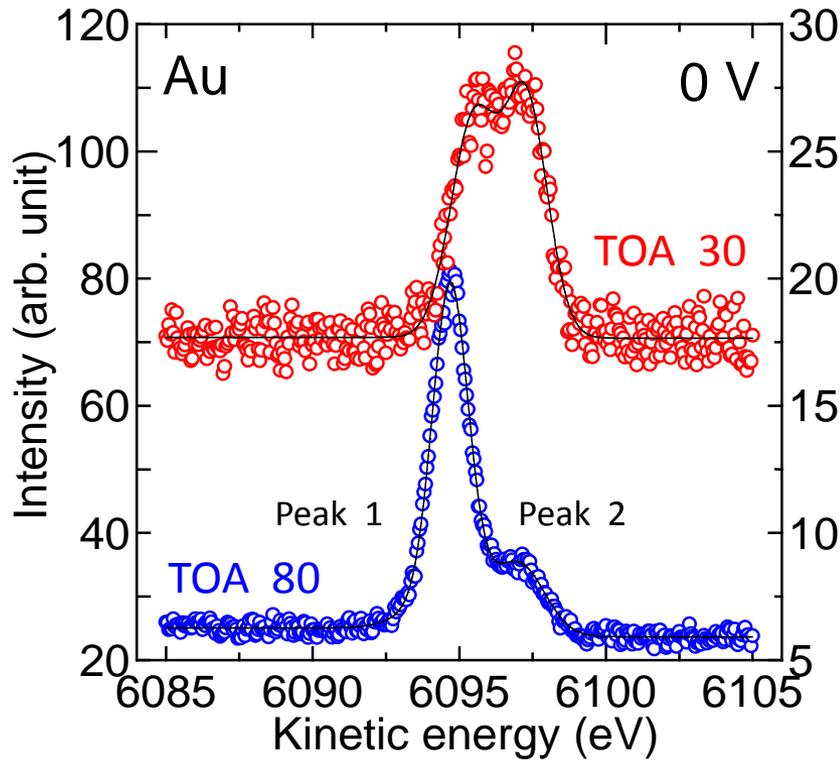
界面近傍と深部の電位差は印加電圧により変化
Ag電極では-10V 印加により電位差の符号が逆転

測定結果 C 1s エネルギー差の電圧応答



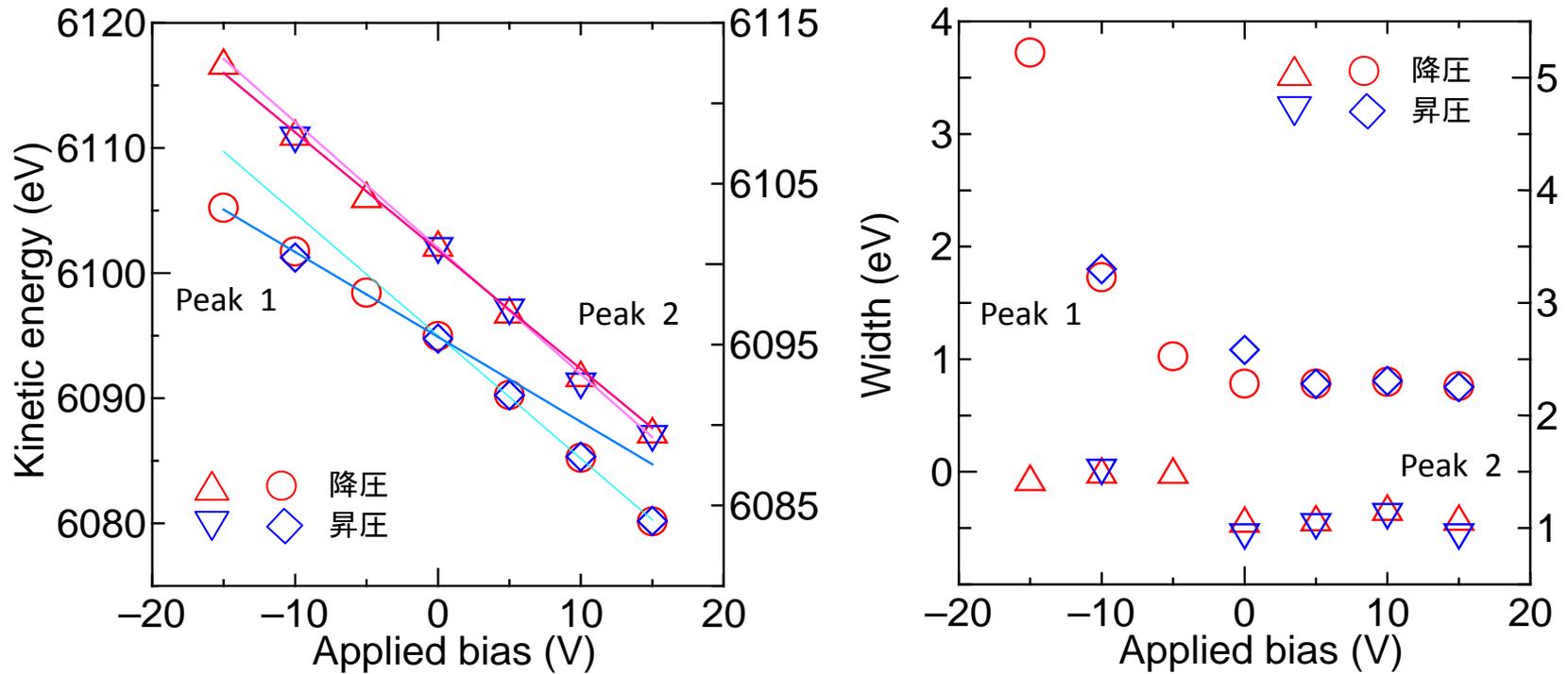
界面近傍と深部の電位差は印加電圧により変化
変化量はAgの方が大きい
+印加の方が-よりも電位差が大きい

測定結果 (Si 1S)



Siには複数の状態あり
Binding energy が大きい成分がSiO₂膜深部

測定結果 (Si 1s)



印加電圧の符号で応答が異なる

まとめ

- 硬X線光電子分光でPentacene膜の金属電極界面近傍と膜深部の電位差を観測
- Pentacene膜内の電位差は電圧印加で変化
- Agの方がAuよりも印加電圧変化が大きい
- SiO₂膜はpentacene界面近傍に膜深部とは異なる状態が存在
- SiO₂膜の印加電圧応答は符号により異なる

研究結果

(1) 金属/有機接合界面の電位分布の観察

(2) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

有機薄膜トランジスタの劣化・・・例・しきい電圧の変動、 I_{SD} 値のヒステリシスの発生

→デバイス動作中に発生している



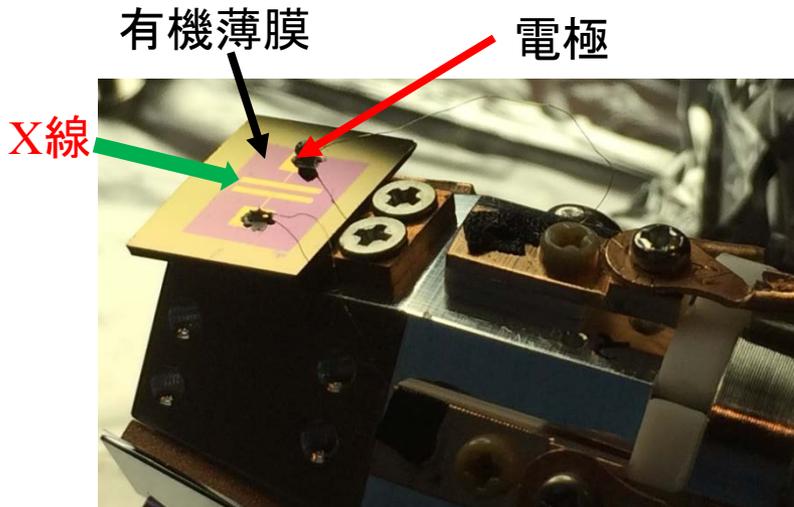
実際にトランジスタが駆動している最中の電子状態を明らかにしたい

HAXPES測定と同時にソース・ゲート電圧、
ゲート電圧を印加できる機構を整備

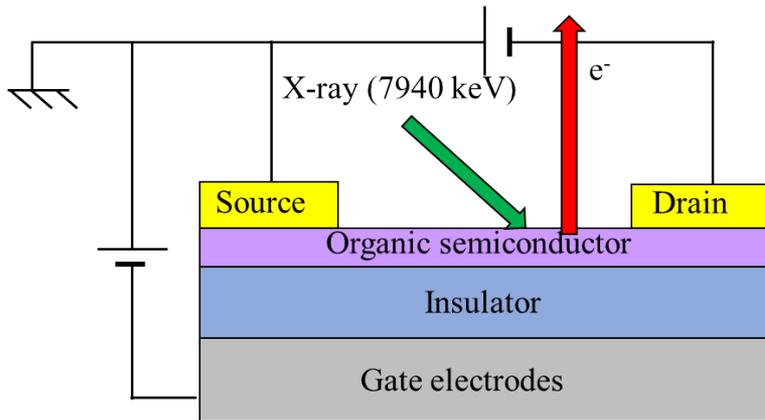
目的

トランジスタ駆動中における有機半導体内部
および有機/絶縁膜近傍の電位を観察する

実験(薄膜の作製と測定条件)



電圧印加測定用試料ホルダー



Schematic illustration of experimental set up for BA-HAXPES measurement.

試料作製

基板： 熱酸化膜(300 nm)つきSiウエハー
有機半導体

Pentacene (33 nm) 6.4×10^{-4} Pa 25 °C

ソース・ドレイン電極

Au (34 nm) 4.0×10^{-4} Pa 25 °C

チャンネル長: 0.5 mm チャンネル幅: 5 mm

BA-HAXPES測定

励起X線エネルギー 7940.16 eV

R-4000 (pass energy 200 eV)

実効エネルギー分解能 0.24 eV

掃引回数 1回

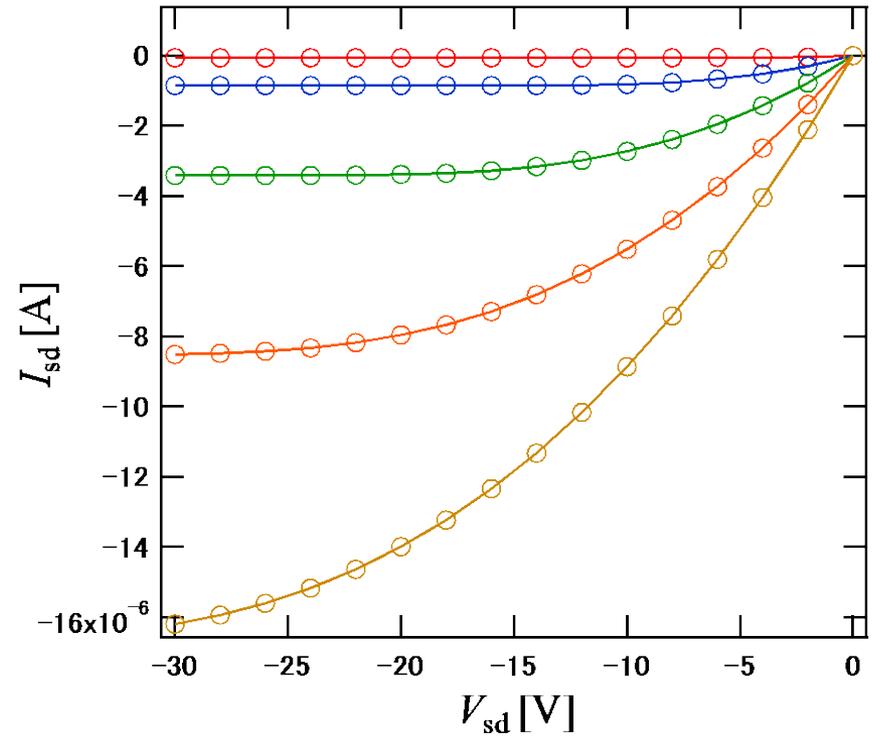
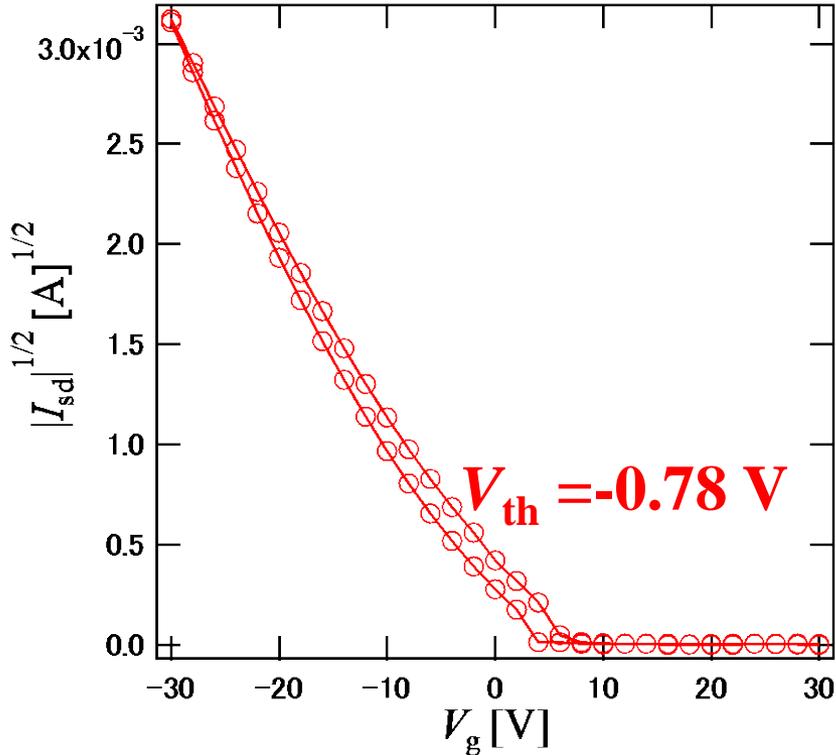
TOA 80°(深)

印加電圧

$V_{SD} = -20 \sim 20$ V , $V_G = -20 \sim 20$ V (5 V step)

ビームダメージを回避するために入射X線の強度を1/16に減衰させて測定している。

測定結果 Pentacene TFTの電気特性

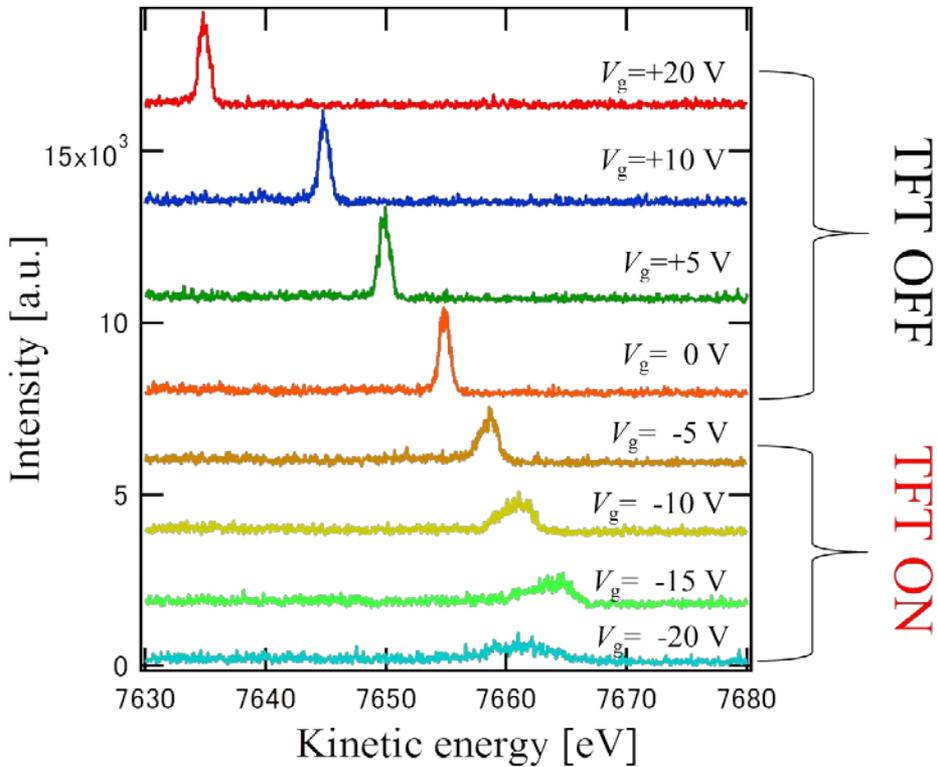


HAXPES測定に用いた試料はトランジスタを実現
電界効果移動度： $\mu_h = 0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

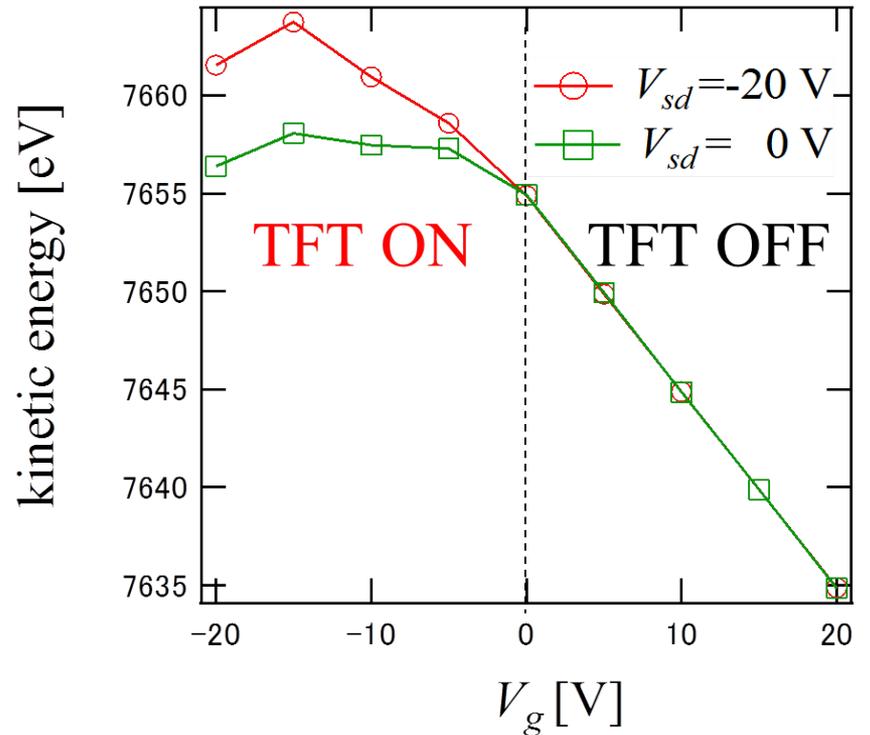
測定結果

PEN C 1s の V_G V_{SD} 依存性

Observed C 1s spectra under V_g



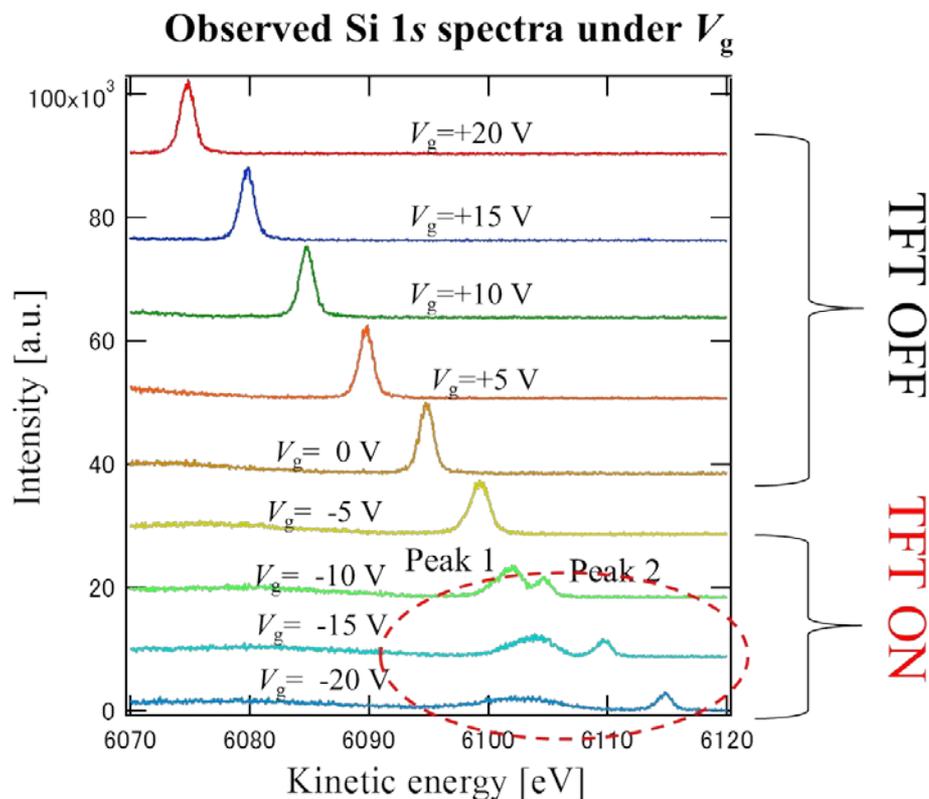
Responses of PEN kinetic energies to V_g



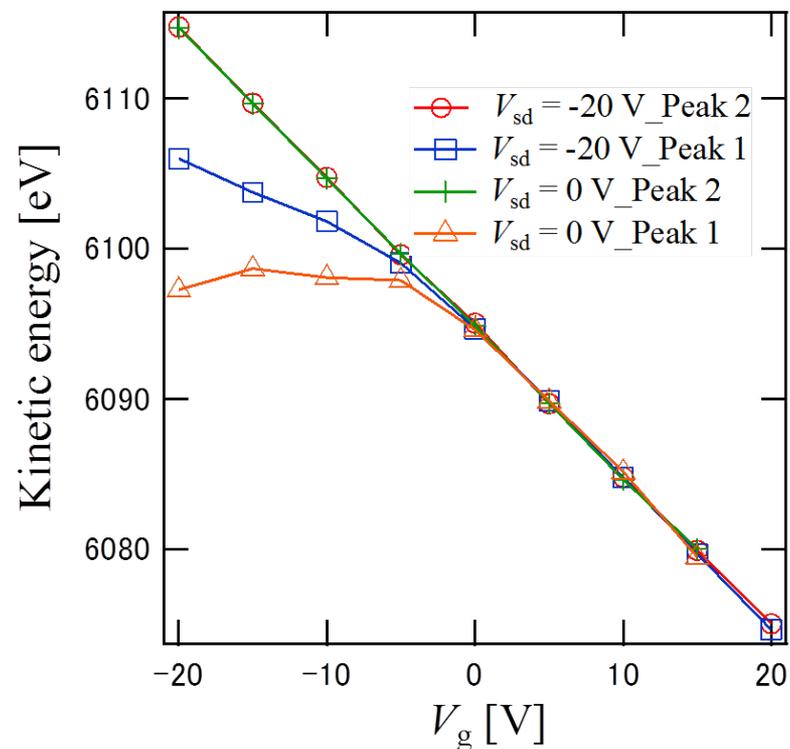
負の V_g を印加するとピークシフトは V_g に比例しなくなる
PEN層中に正孔が移動し始めたことを反映

測定結果

Si 1s の V_G V_{SD} 依存性



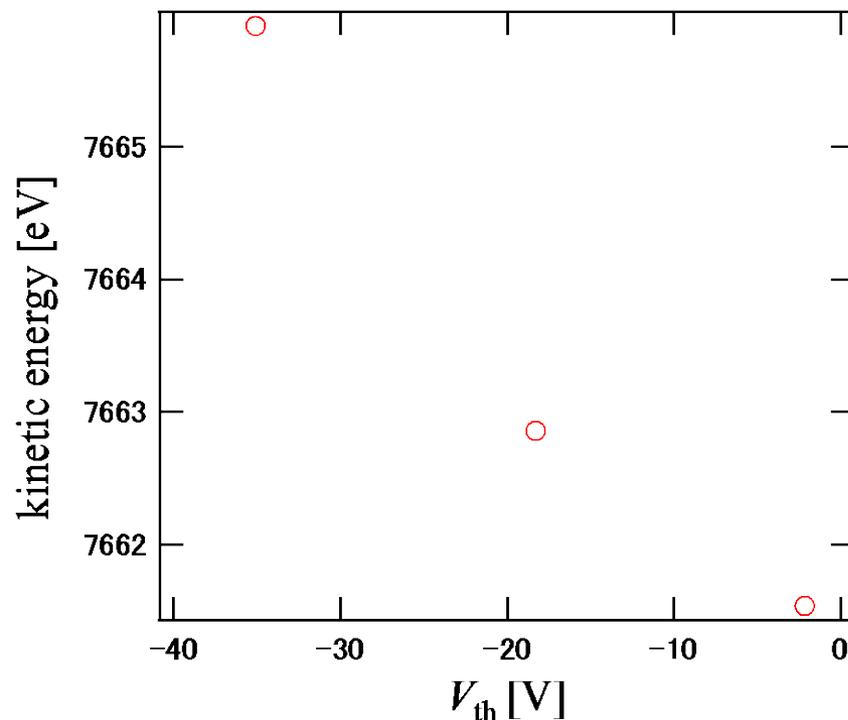
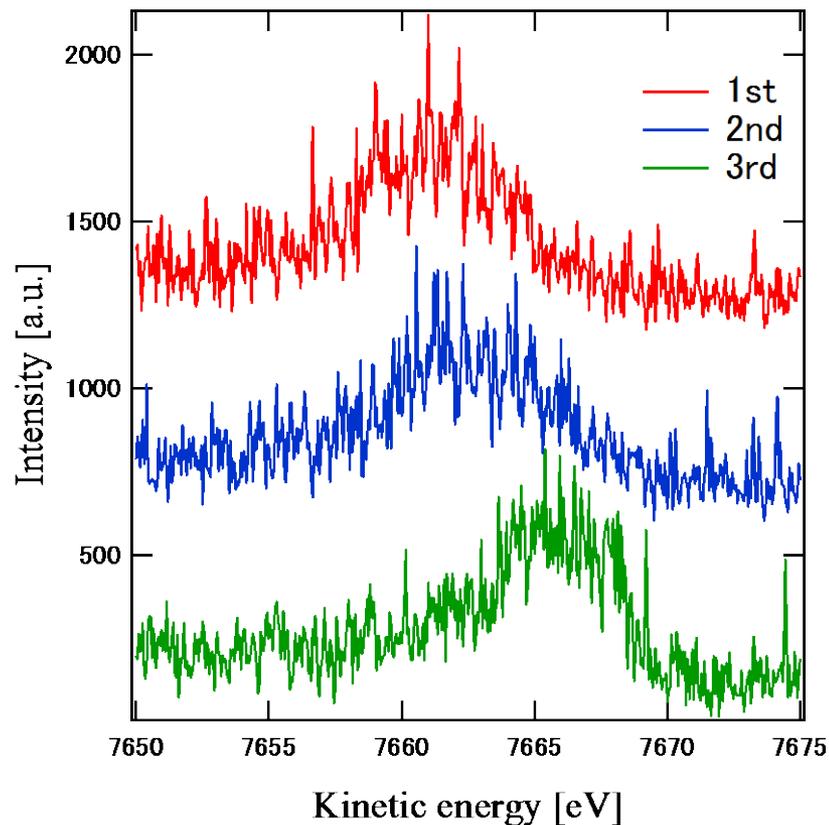
Responses of SiO₂ kinetic energies to V_g



- Si 1sでは複数のピークが観察された
⇒ SiO₂層内には複数の状態のSiが存在
- 印加する V_g の符号によって応答が変化

測定結果

V_G $V_{SD} = -20$ Vを印加した状態で繰り返しHAXPES測定
(デバイスのストレス試験を模擬)



測定回数の増加にともない、C 1sピークの光電子の運動エネルギーが大きくなる

V_{th} とC1s光電子運動エネルギーの間には相関がある

まとめ

- HAXPES測定と同時に3端子2経路から電圧を印加できる機構を整備することで、OTFT駆動中における有機半導体内および有機-絶縁膜界面近傍の電位を観察した。
- 負の V_g を印加するとPEN層内に正孔が移動している状態を反映して、 $C1s$, $Si1s$ スペクトルのピークエネルギーのシフト量が変わった。
- SiO_2 層内には複数の状態のSiが存在していることが明らかとなった。
- V_{th} と光電子の運動エネルギーの間には相関があることが明らかとなった。