

電圧印加硬X線光電子分光法を用いた 有機薄膜トランジスタの評価技術の紹介

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室 渡辺剛

謝辞

この研究活動を進めるうえで全面的なご指導・ご支援をいただきました

岩手大学： 吉本 則之先生、多田 圭佑氏

JASRI： 廣沢 一郎室長、大麻 隆彦氏、安野 聡氏

名古屋大学： 陰地 宏氏

本論文の概要

1. 研究概要(背景と実験手法)

2. 研究結果について

(1)Pentacene薄膜へのHAXPES測定適用例

(2)金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定

(3)有機トランジスタ駆動中の電位観察

3. 総括

背景

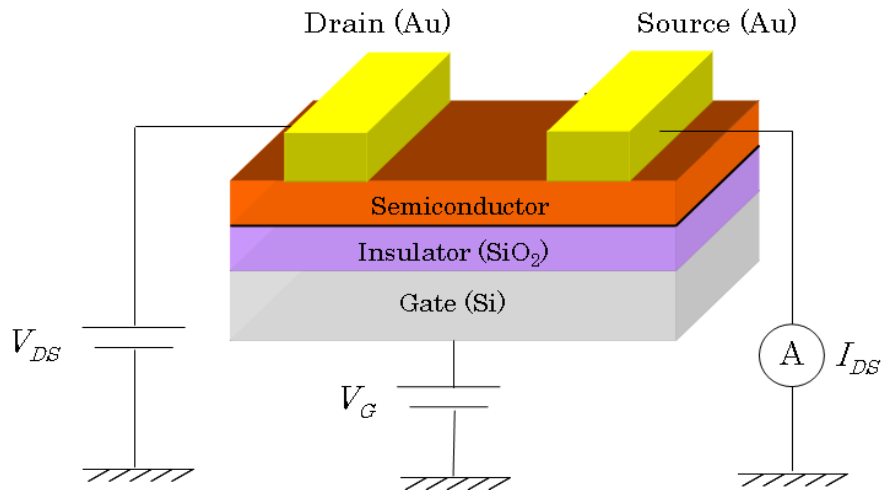
有機半導体

利点

- 無機と比べて低温で素子作製が可能(省エネ)
- 機械的にフレキシブルな素子の作製が容易
- 分子設計に多様性がある

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

有機薄膜トランジスタ(OTFT)



問題点

- 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

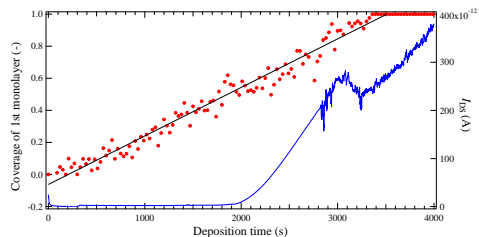
製造中や動作状態に発生している素過程を実験的に明らかにすることが重要

“放射光”＋“その場観察”は強力な分析技術

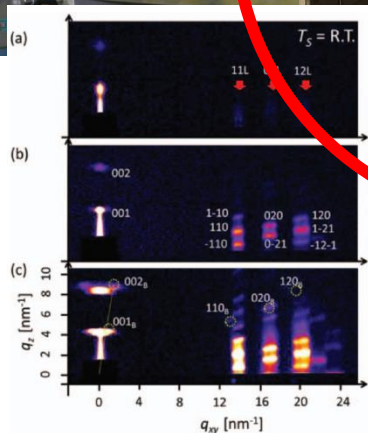
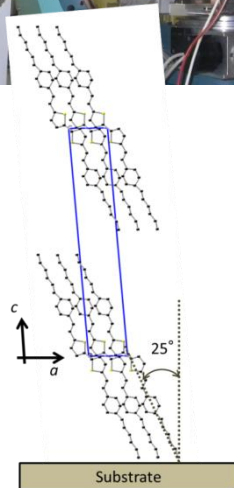
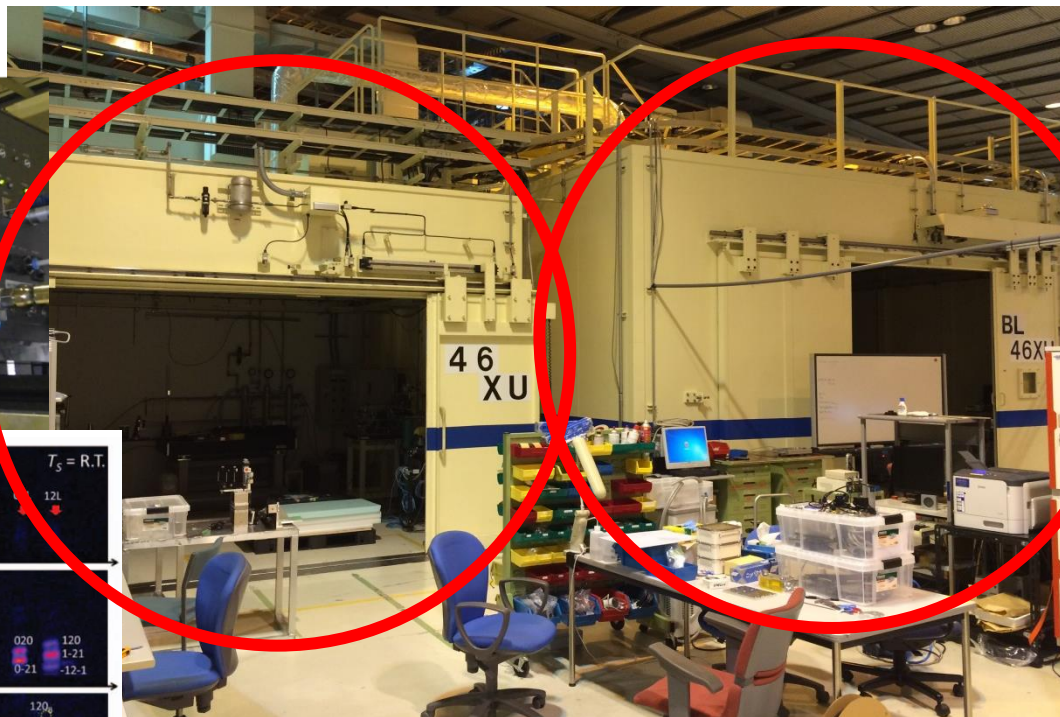
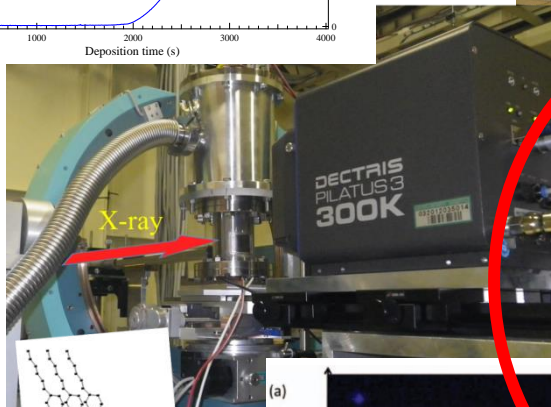
放射光を用いた有機薄膜の研究

高輝度

→短時間測定
→時分割測定

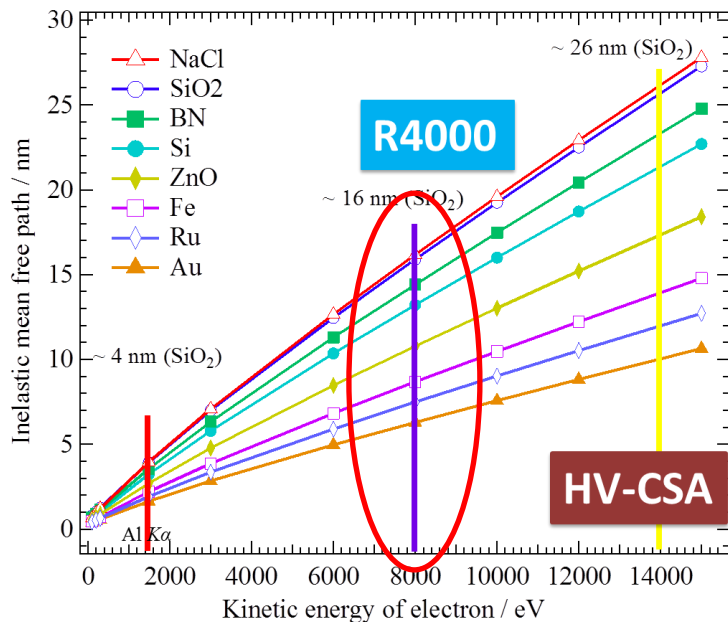


BL46XU

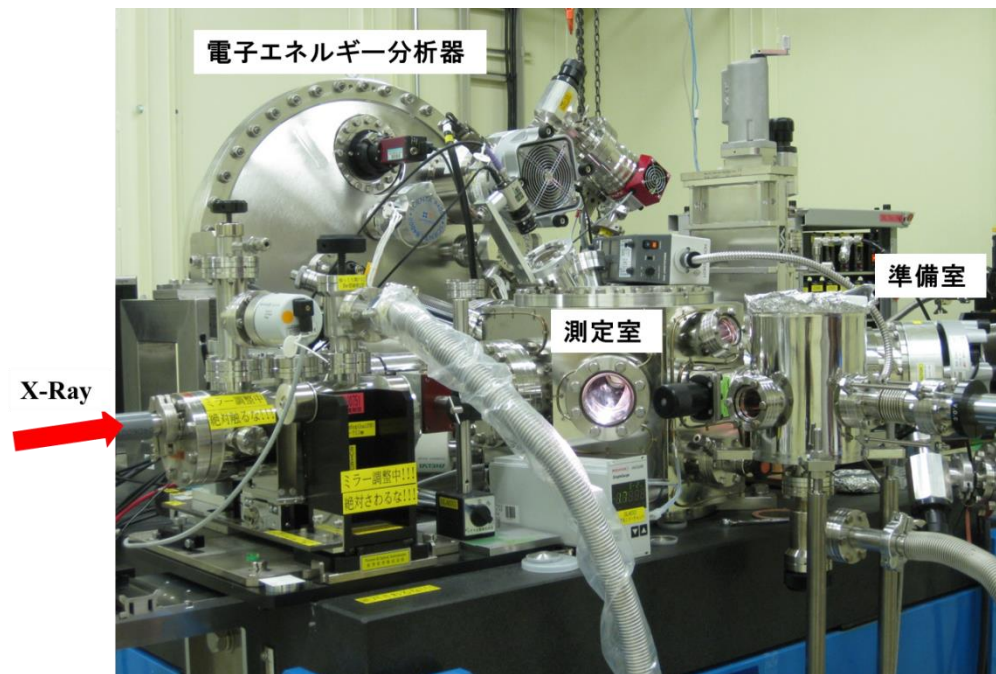


Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)

光電子検出深さX線エネルギー依存性



BL46XUに設置されているHAXPES装置



X線エネルギーが高い
→光電子の運動エネルギーが高い

脱出深さが大きい！

試料深部からの情報を得ることができる

主な特徴

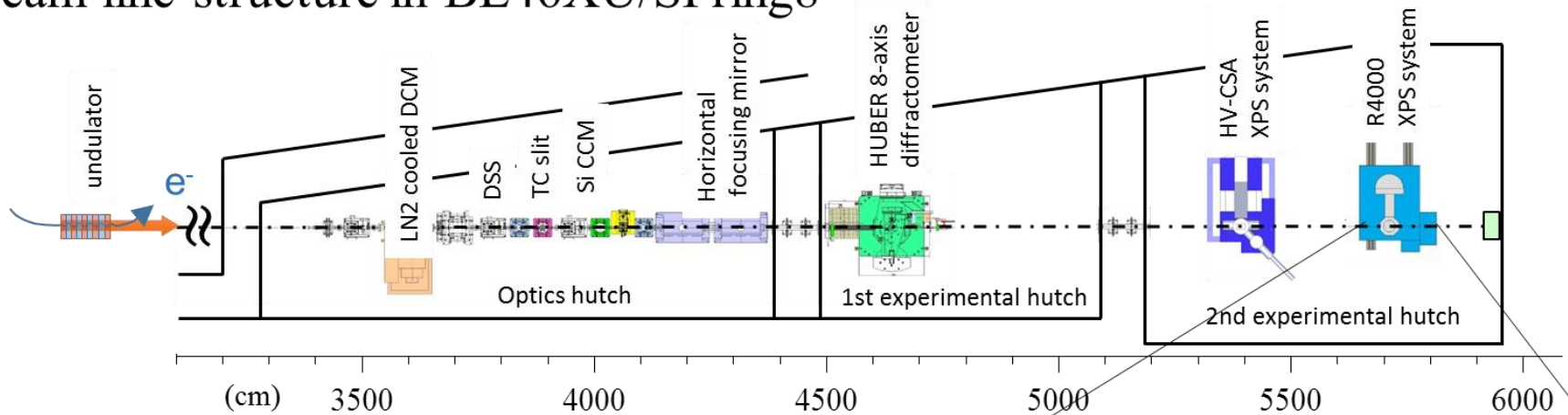
1. ユーザーにやさしい簡単な測定システム
2. 大気非曝露での試料導入システム
3. 電圧印加用試料ホルダーの整備
4. その他

本講演

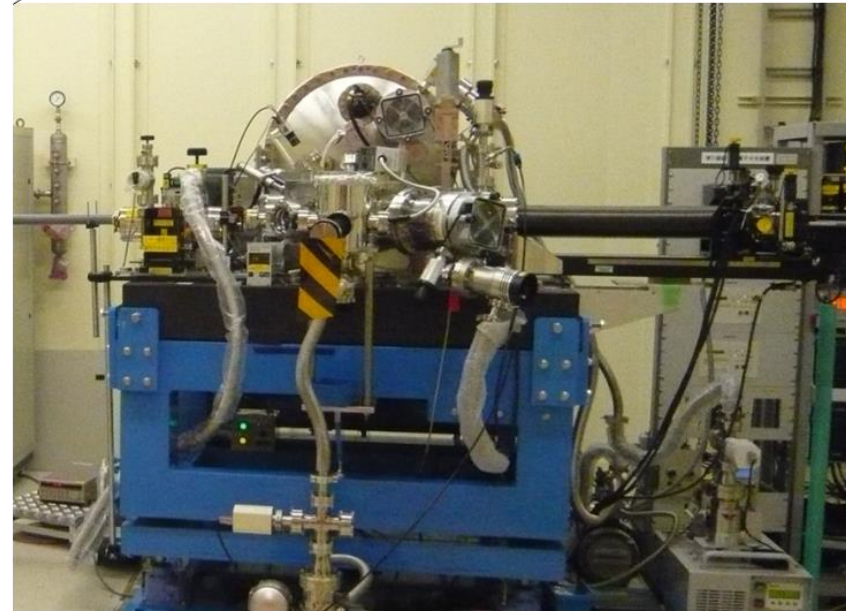
HAXPES法を用いて有機薄膜トランジスタを評価した事例の紹介

- (1) Pentacene薄膜へのHAXPES測定適用例
- (2) 金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定
- (3) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

Beam line structure in BL46XU/SPring8



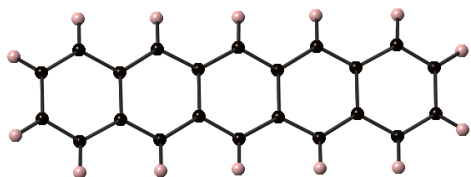
- $h\nu \sim 7939$ eV undulator BL with Si(111) double crystal and Si (444) channel cut monochromator
- Horizontal/vertical focusing mirror
- Analyzer: R4000
- Slit size: 0.5×25 curved
- Temperature: RT
- Pass energy: 200 eV
- Energy resolution: ~ 235 meV
- Take off angle : 30° and 80°



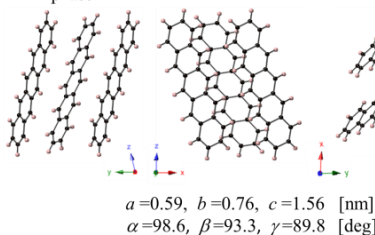
有機半導体材料

ペンタセン

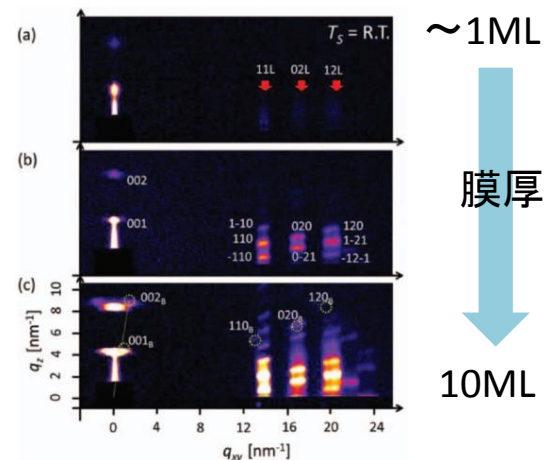
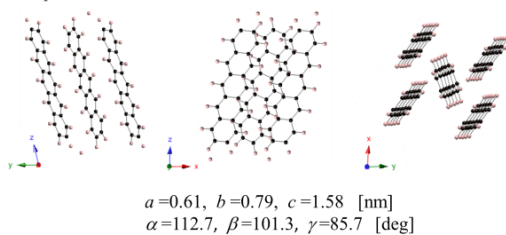
移動度: $\mu = 0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$



(a) Thin film phase



(b) Bulk phase



- 代表的な有機半導体ペンタセン, 多くの物性研究例あり

真空蒸着膜作製条件

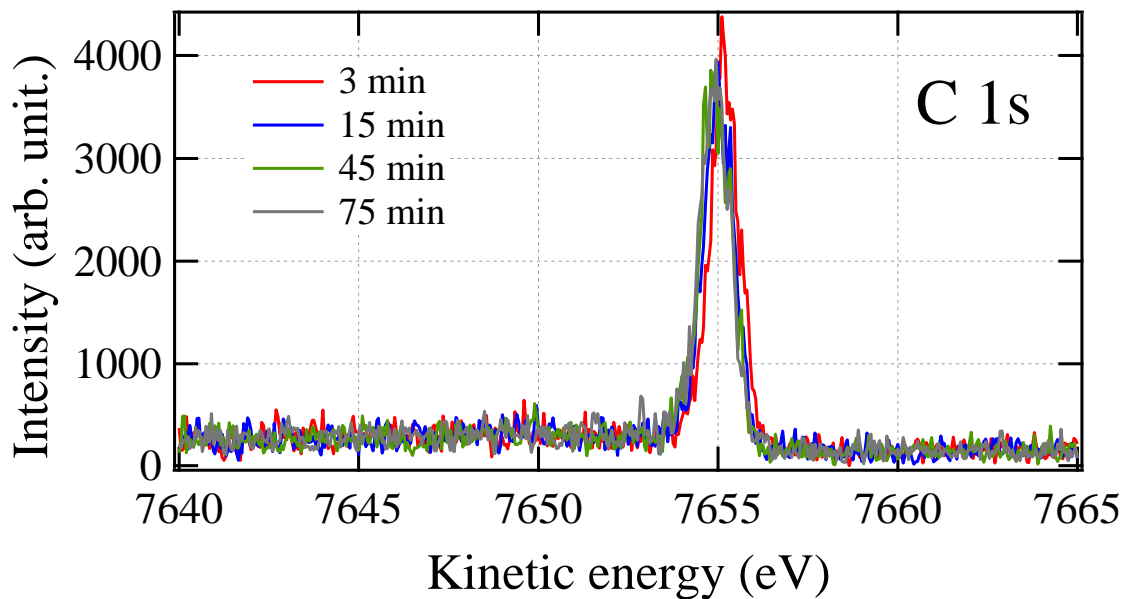
使用基板: 熱酸化膜 (300 nm) 付きSiウエハー

有機半導体層 (Pentacene : 33 nm)

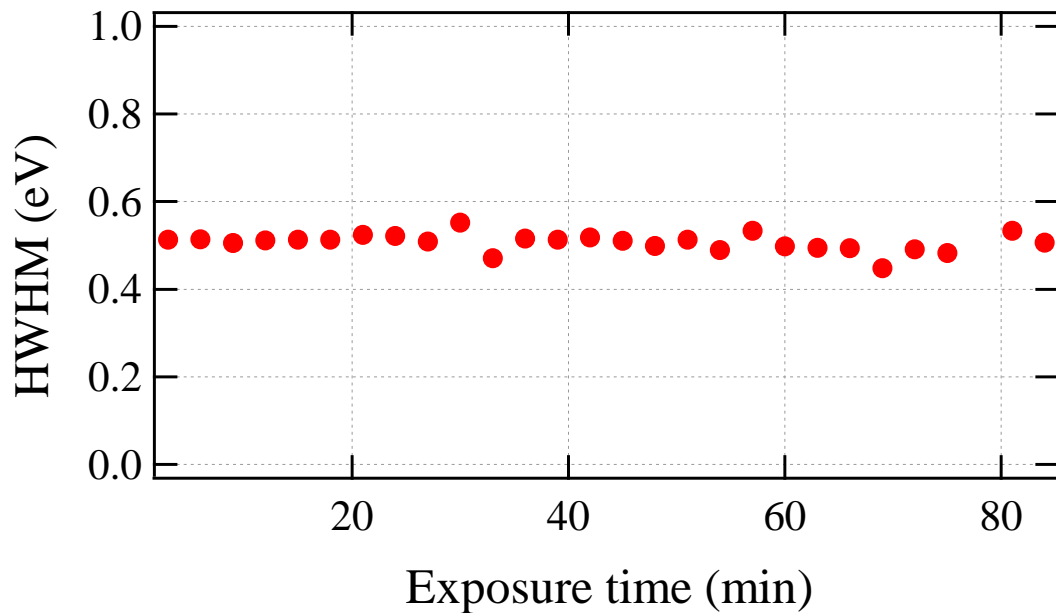
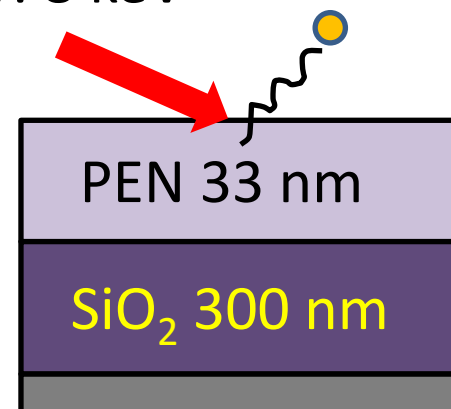
基板温度: 25 °C, 真空度: $6.4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

硬X線の連続照射による膜損傷の検討 (C 1s)

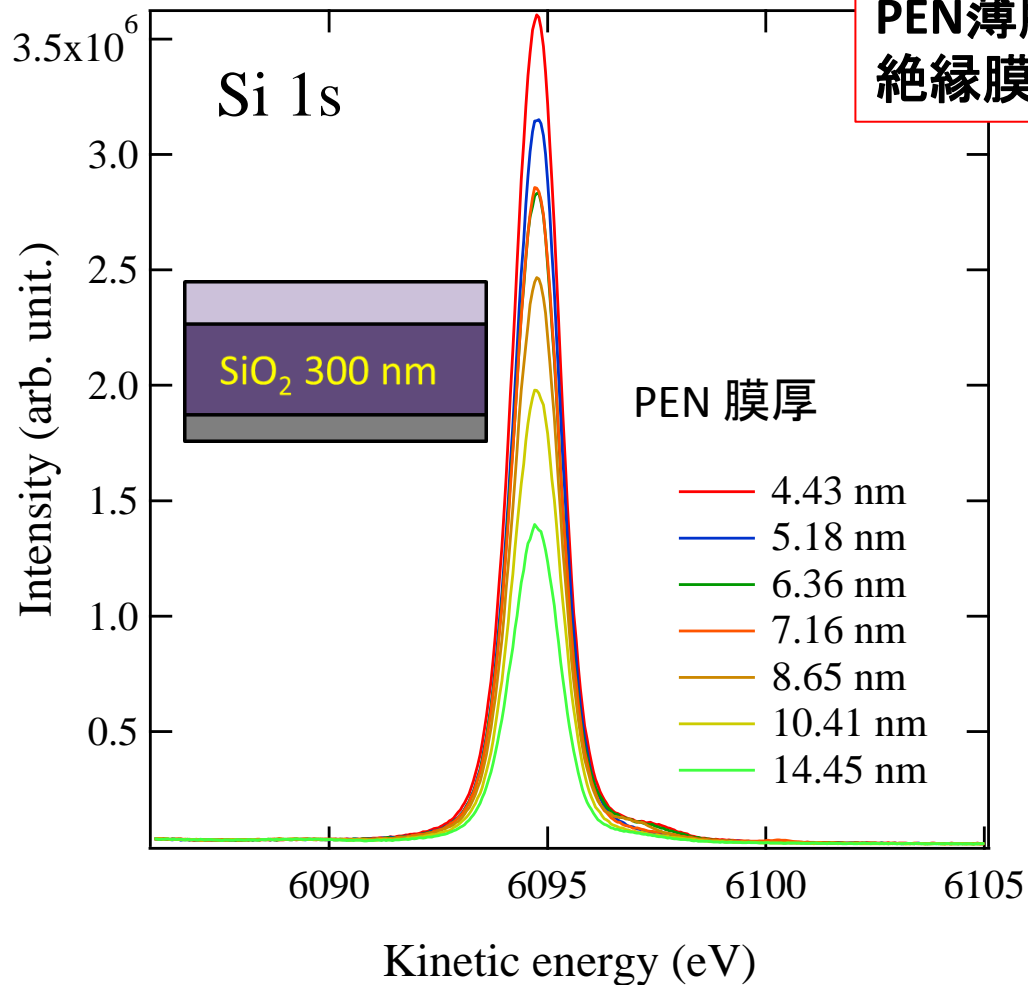
PEN/SiO₂/Si



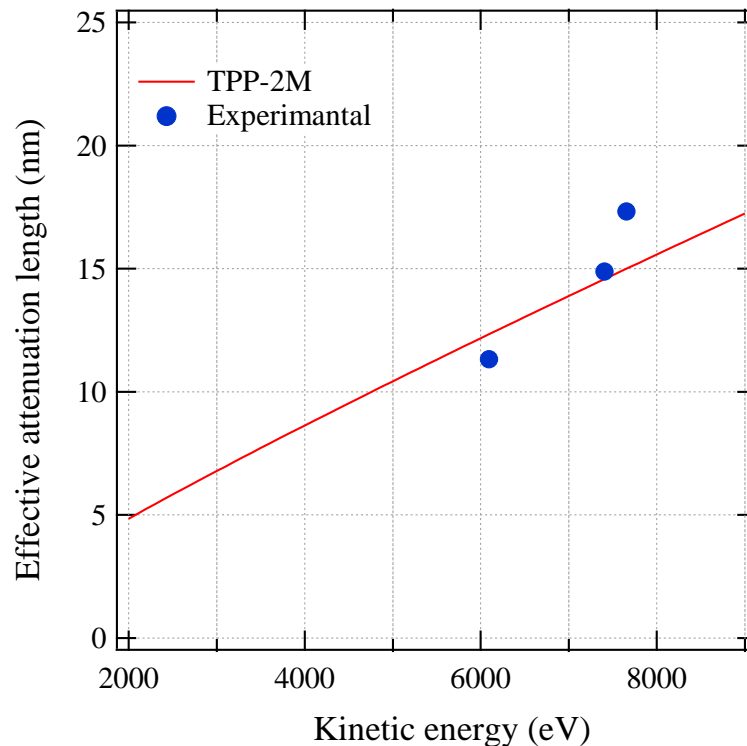
X-ray: 8 keV



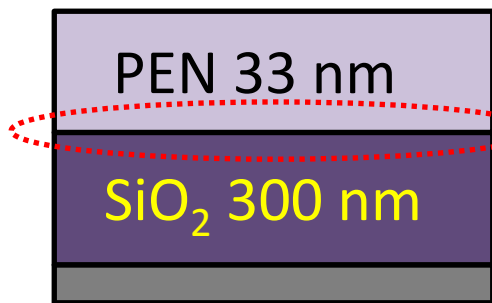
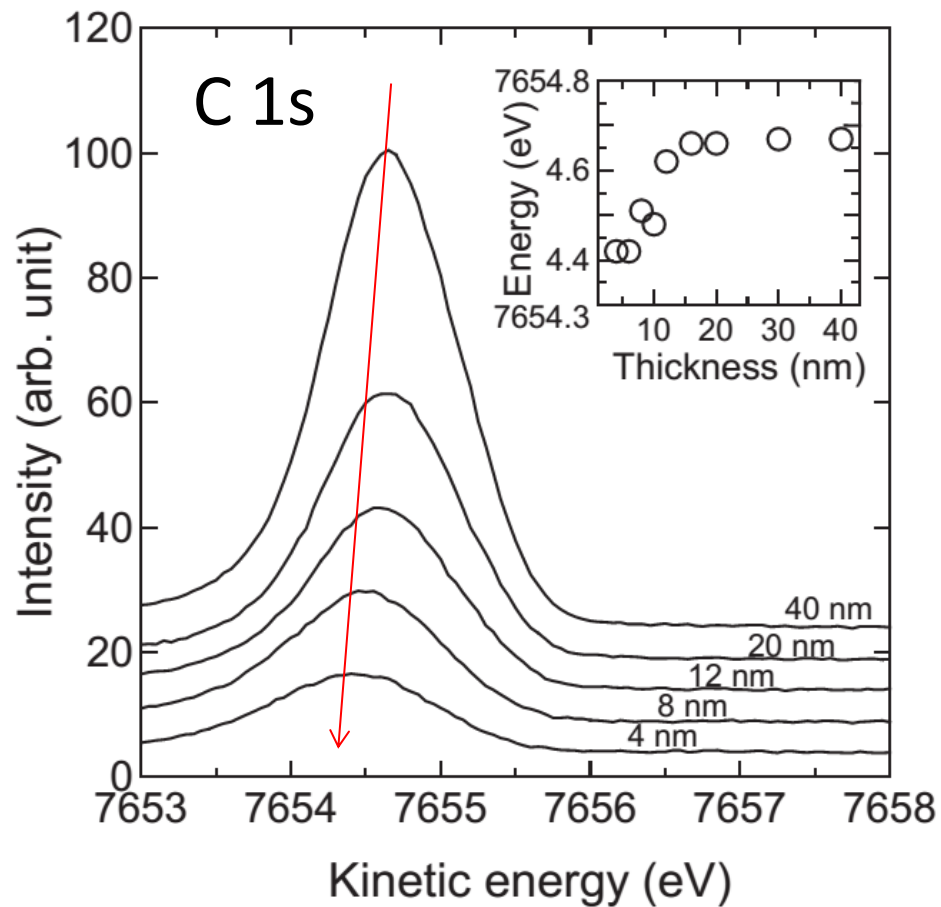
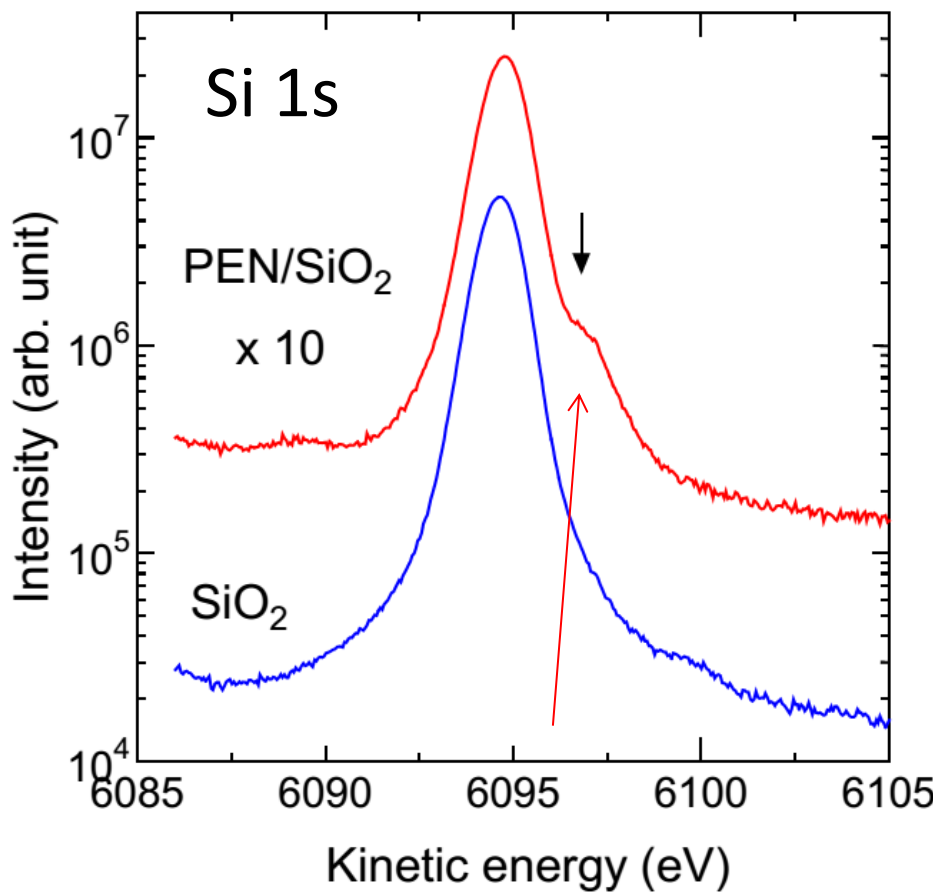
硬X線照射で膜の損傷なし



PEN薄膜が上に約15 nm堆積しても絶縁膜からの光電子を検出できる



* 安野他:
SPring-8 BL46XU実験課題 2015A1701
2015年産業利用報告会



PEN:有機/絶縁物界面付近で酸化

HAXPES法を用いて有機薄膜トランジスタを評価した 事例の紹介

- (1) Pentacene薄膜へのHAXPES測定適用例
- (2) 金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定
- (3) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定 Au, Ag/PEN/SiO₂/ Si

金属/有機半導体界面近傍の状態を知りたい

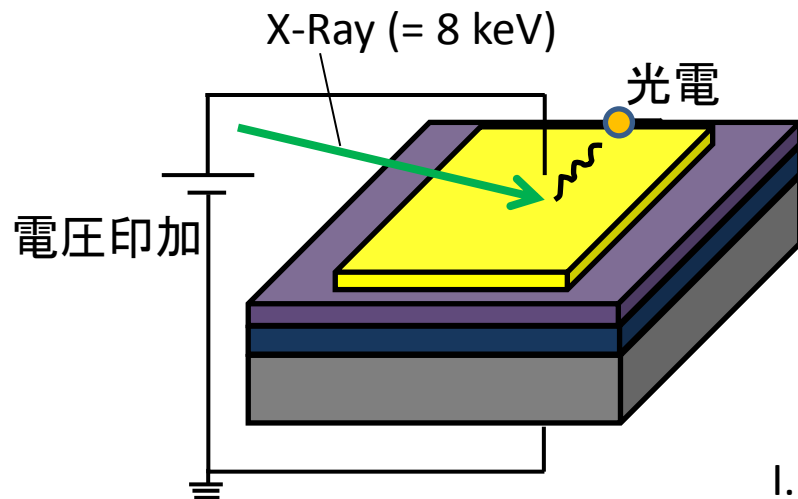
デバイス構造や電極の種類がTFTの特性に影響

従来: 金属膜に埋もれた有機膜を調べることは困難



硬X線光電子分光(HAXPES)法に着目!

金属膜下Pentacene薄膜の電位について調べた

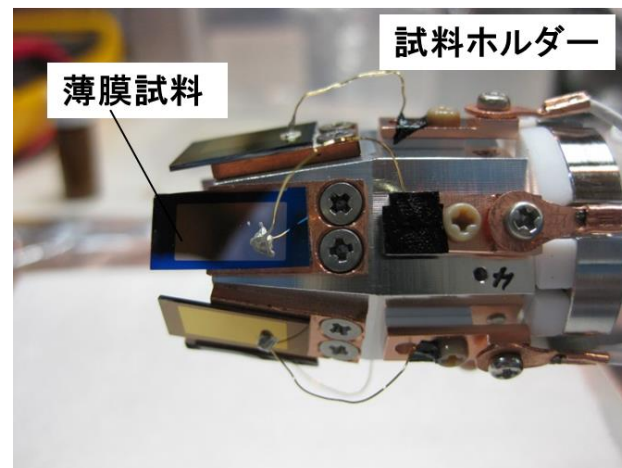


使用基板: 熱酸化膜(300 nm)付きSiウェハー

・有機半導体層(Pentacene :25 nm)

基板温度: 室温

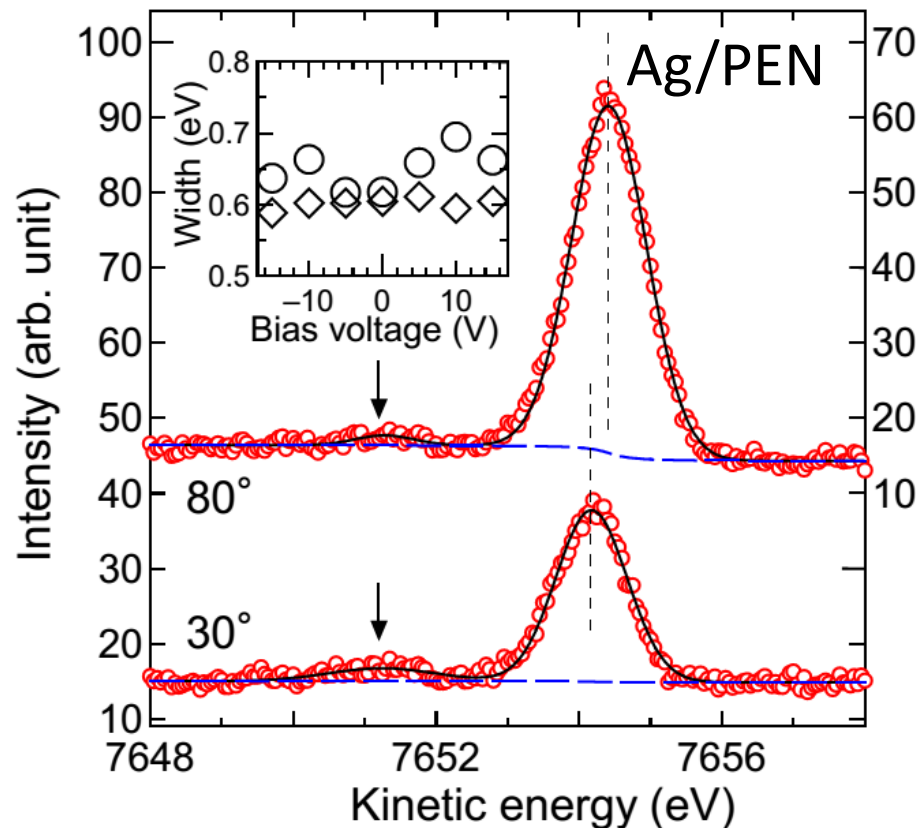
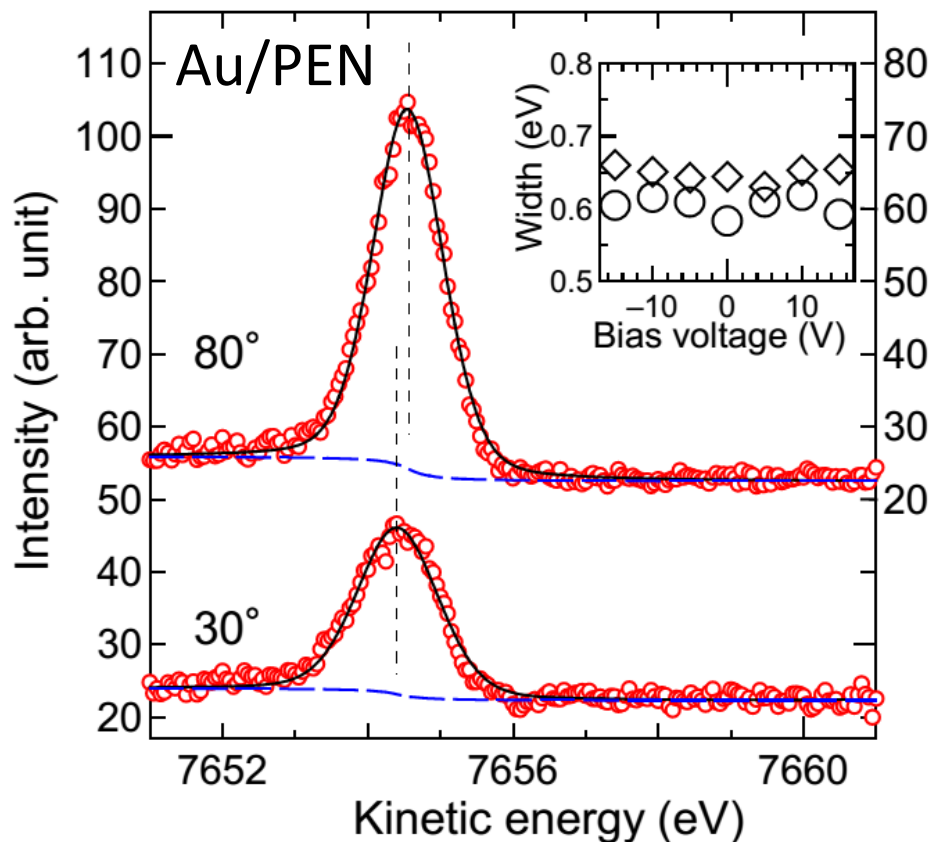
・電極 (Au, Ag : 10 nm)



印加電圧 (V)

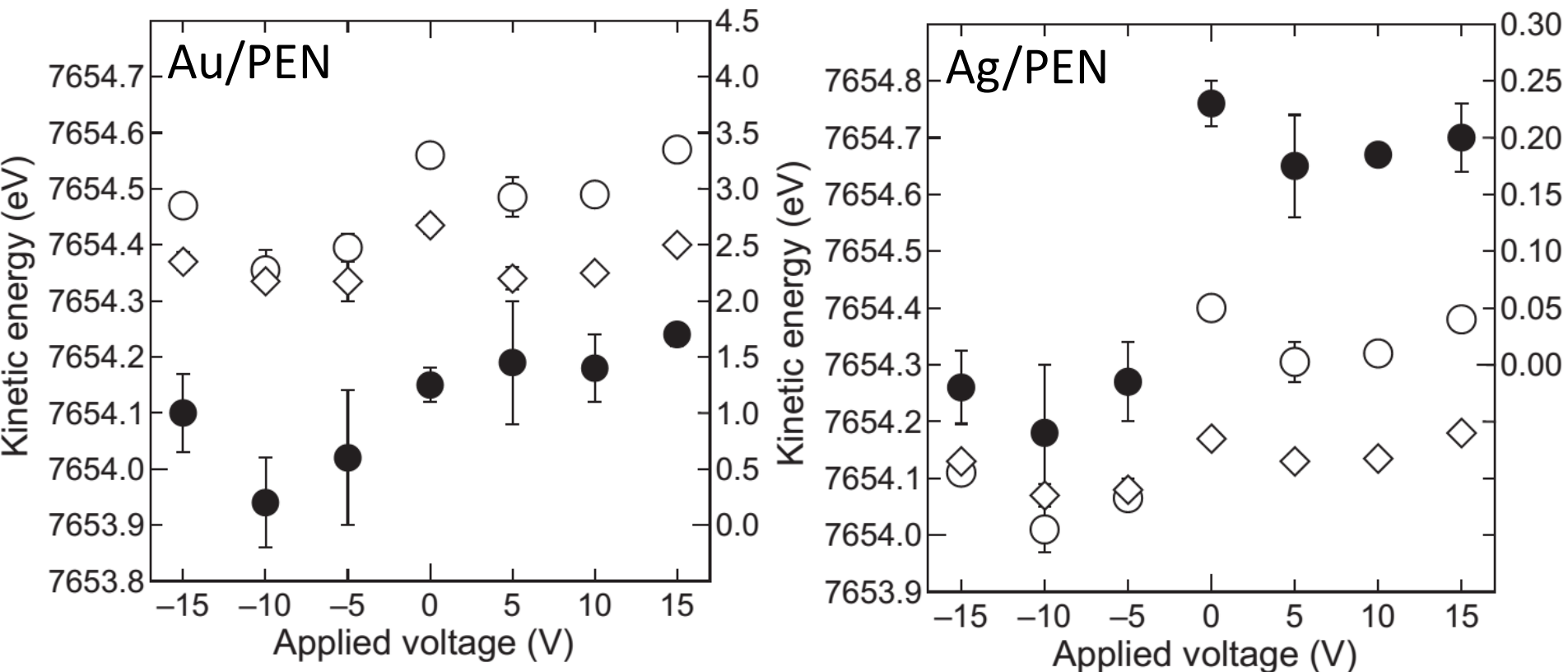
+15 → +10 → +5 → 0 → -5 → -10 → -15 →
→ -10 → -5 → 0 → +5 → +10 → +15

金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定 Au, Ag/PEN/SiO₂/ Si



TOAによりC 1s光電子運動エネルギーが変化

金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定 Au, Ag/PEN/SiO₂/ Si



有機膜の浅部と深部の電位差は印加電圧により変化する
Ag電極での変化量が多い
-に印加すると、いずれの電極下でも電位差が小さくなる

HAXPES法を用いて有機薄膜トランジスタを評価した 事例の紹介

- (1) Pentacene薄膜へのHAXPES測定適用例
- (2) 金属に埋もれた有機薄膜のHAXPES測定
- (3) 有機トランジスタ駆動中の電位観察

有機トランジスタ動作中の有機半導体層内部の電位観察

◎有機薄膜トランジスタ (OTFTs)

ゲート電圧、ソース・ドレイン電圧印加すると……



(1) 電荷のやり取り

(キャリアの注入・蓄積、キャリア移動)

(2) デバイス劣化の発生

(しきい電圧の増加、キャリア移動度の低下、ヒステリシスの増大)

ゲート電圧、ソース・ドレイン電圧印加(≈OTFT動作)中の状態を明らかにしたい



HAXPES測定と同時に V_{sd} V_g を印加できる機構を整備
→チャンネル部の電位分布を調べる

実験 @BL46XU SPring-8

(1) サンプル作製

Top contact type OTFT

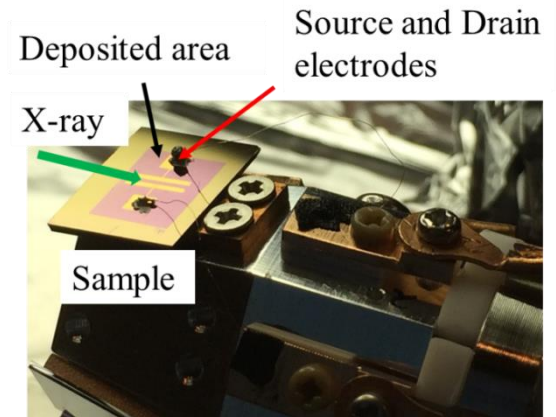
使用基板: 熱酸化膜 (300 nm) 付きSiウエハー

・有機半導体層 (Pentacene : 33 nm)

基板温度: 25 °C, 真空度: 6.4×10^{-5} Pa

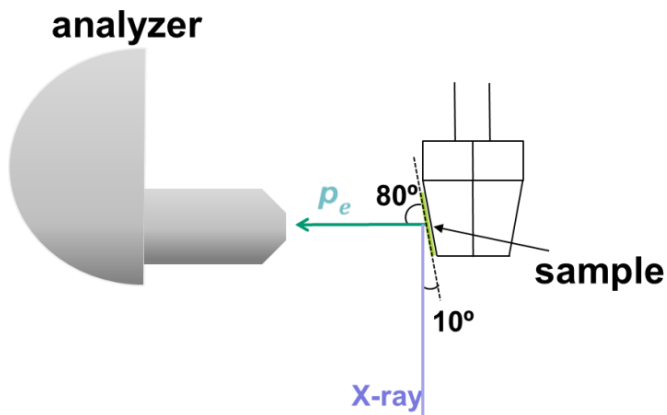
・電極 (Au: 34 nm)

チャンネル長 0.5 mm, チャンネル幅 5 mm



- ・入射X線の強度を1/16
- ・掃引回数1回

(2) 測定条件



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

・取り出し角 80° (膜深部)、30° (膜浅部)

測定手順

(1) **TFT measurement** (X-ray off)

a) Transfer characteristics

$$\left(\begin{array}{l} V_g = +40 \text{ V} \sim -40 \text{ V}, :2 \text{ V step} \\ V_{sd} = -30 \text{ V} \end{array} \right)$$

b) Output characteristics

$$\left(\begin{array}{l} V_g = 0 \text{ V}, -10 \text{ V}, -20 \text{ V}, -30 \text{ V}, -40 \text{ V}, \\ V_{sd} = 0 \text{ V} \sim +40 \text{ V} : +2 \text{ V step} \end{array} \right)$$



(2) **Source (V_{sd}) and Gate (V_g) bias are applied**

(TOA 80°) $V_g = +10.0 \text{ V}, 0 \text{ V}, -9.1 \text{ V}, -14.5 \text{ V}$ and -41.0 V

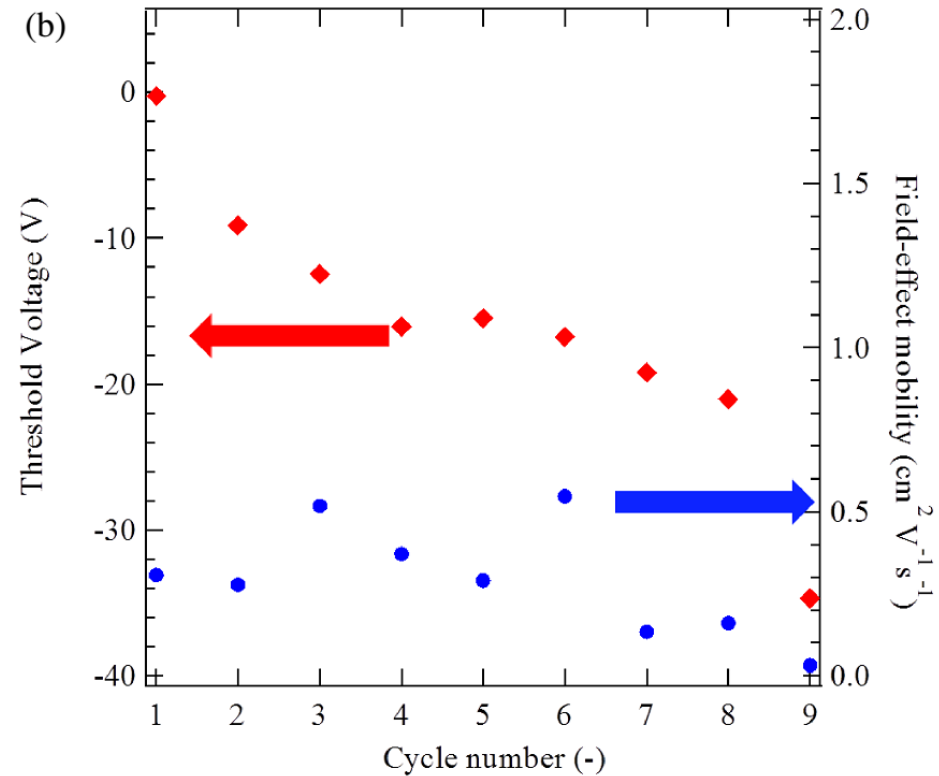
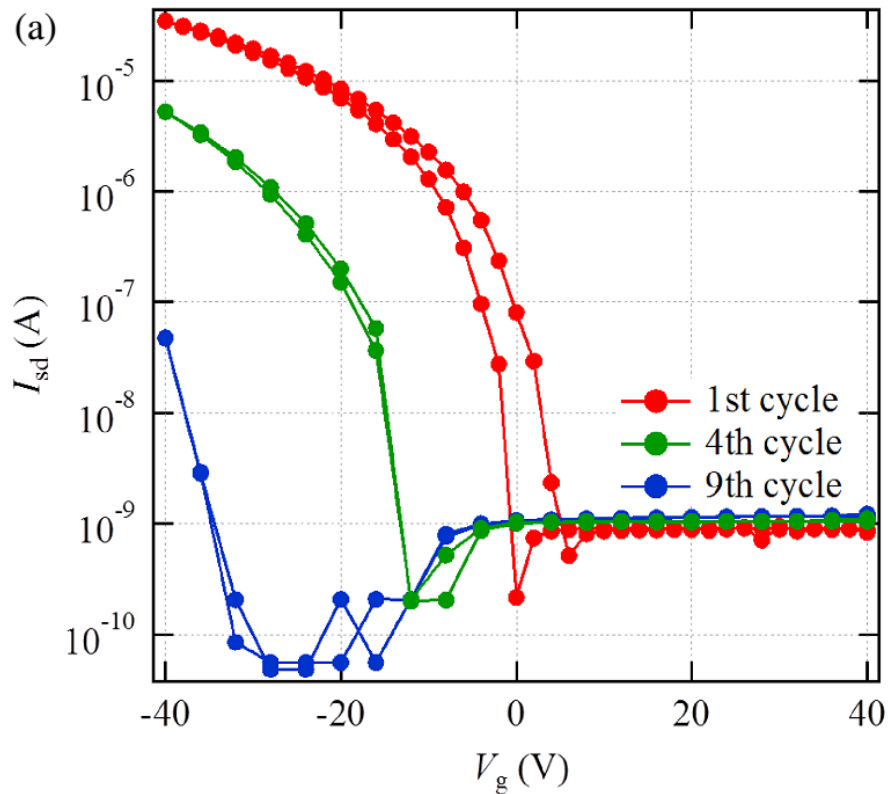
(TOA 30°) $V_g = +14.9 \text{ V}, 0 \text{ V}, -8.4 \text{ V}, -14.0 \text{ V}$ and -34.0 V

$$V_{sd} = -20.0 \text{ V}$$



(3) **Photoelectron spectra of
C 1s and (Si 1s) measurement**

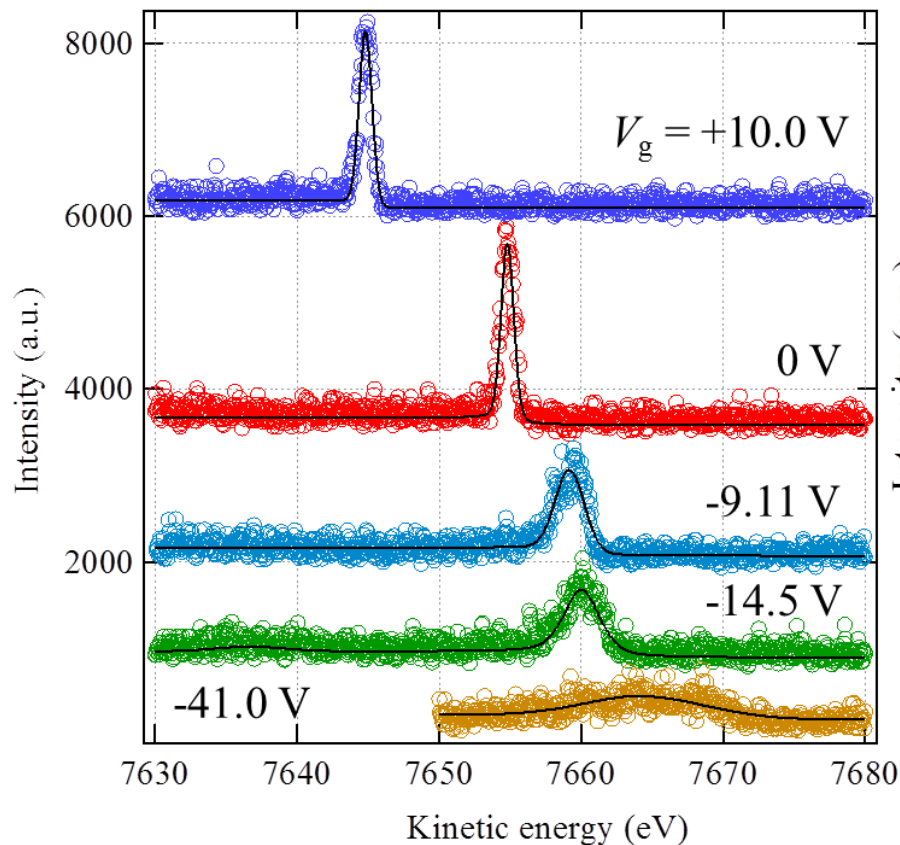
結果・・・(使用した薄膜の電気特性)



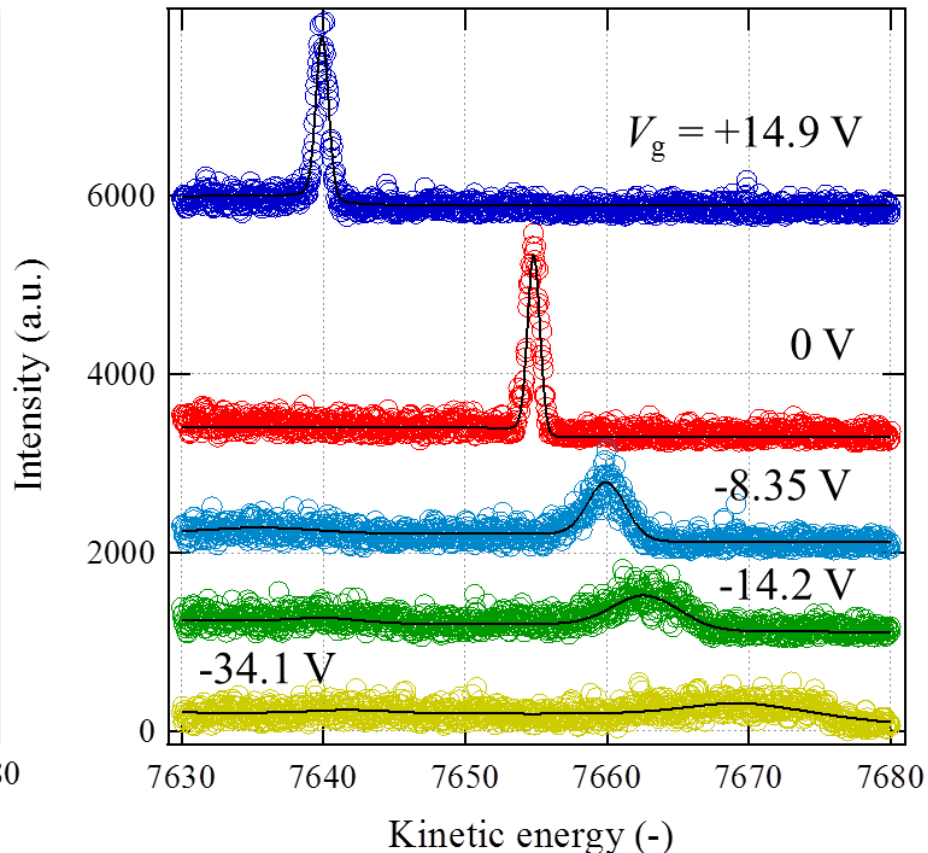
使用したOTFTは終始トランジスタとして動作
移動度 $\mu_h = 0.29 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

結果・・・(C 1s ゲート電圧依存性)

TOA 80°

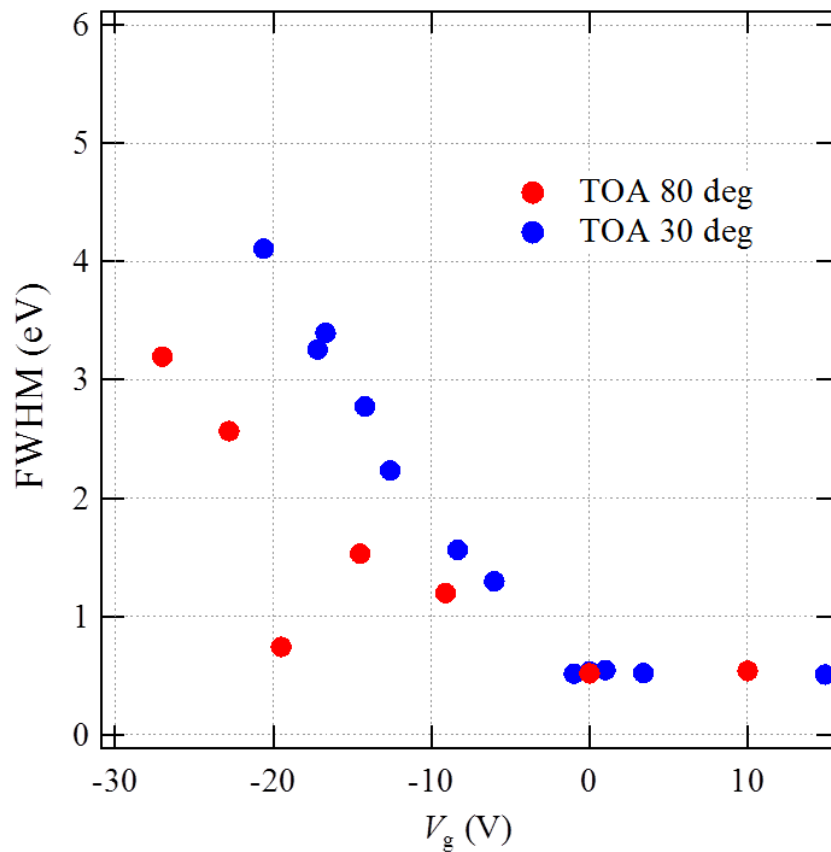
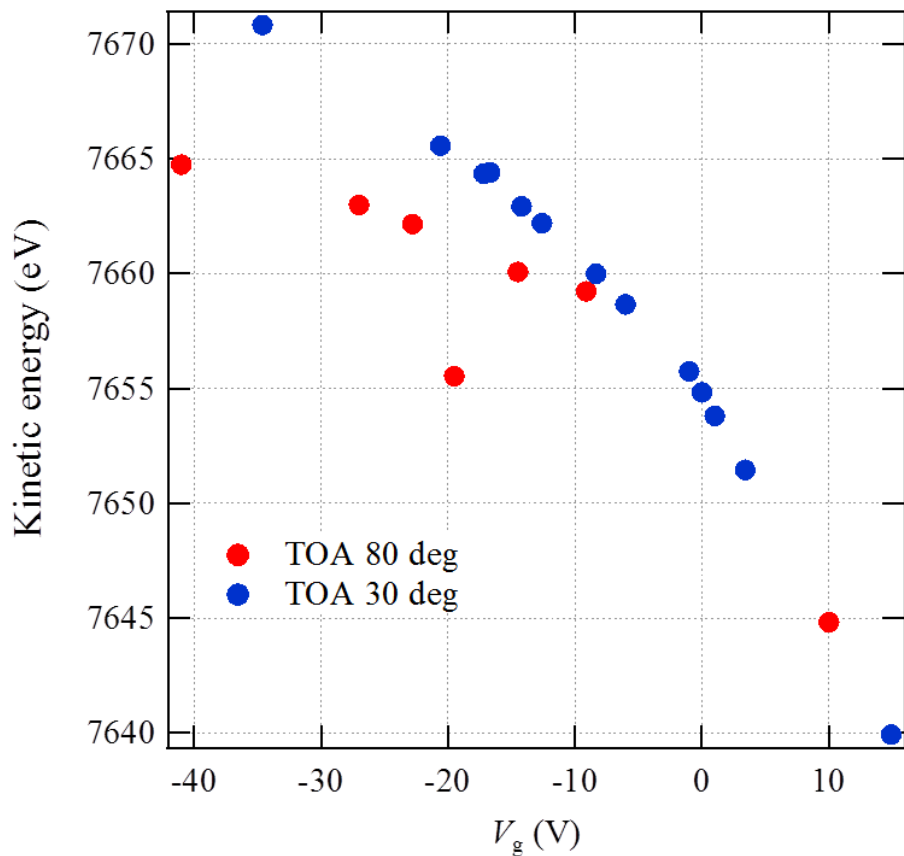


TOA 30°



- C 1sのスペクトル有機膜全体の状態を観察
- ゲート電圧を負に印加することでスペクトルの幅が増加

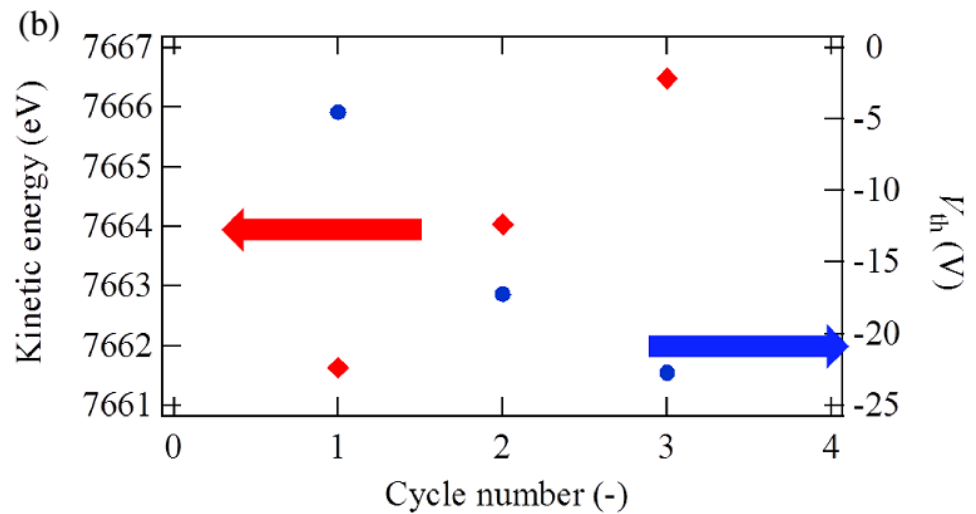
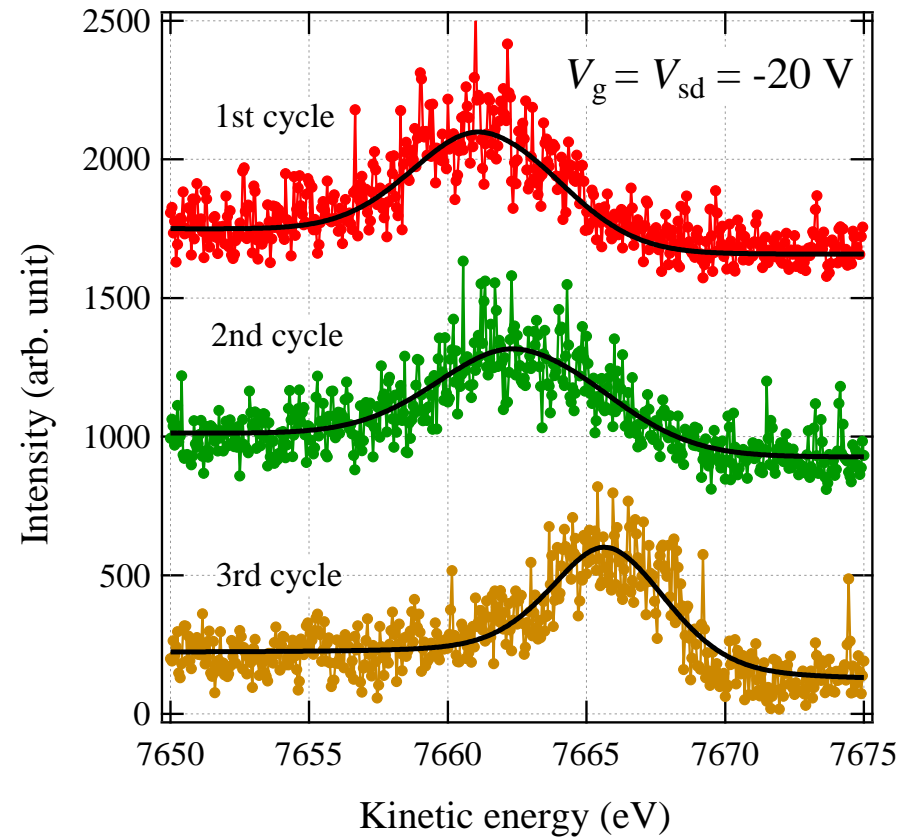
結果……(ピークシフト量, FWHMとゲート電圧依存性)



負にゲート電圧を印加すると
ピークエネルギーのシフト量が変化

検出角度によらず負に電圧を印加することでスペクトル幅が増加
浅い部分と深部で増加量が異なる
TOA30°の傾きは80°の2倍

$V_g V_{sd} = -20 \text{ V}$ 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)



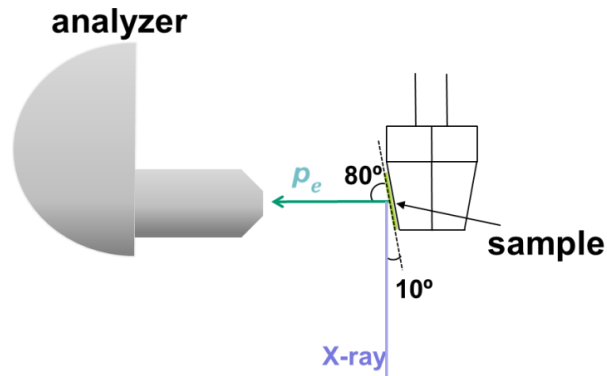
測定回数の増加にともない、C 1sピークの光電子の運動エネルギーが大きくなる

V_{th} とC1s光電子運動エネルギーの間には相関がある

考察

要因・1 S-D間に発生する電位差

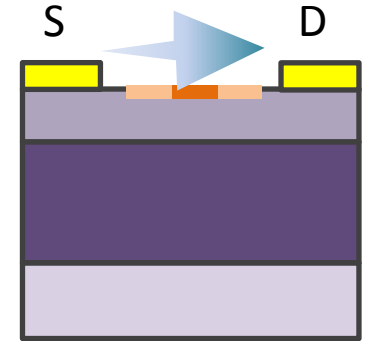
ビームサイズ 横 200 μm , 縦 30 μm



Foot print

30 μm

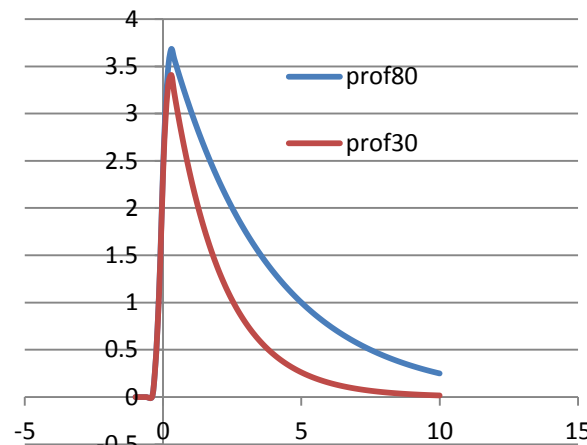
150 μm



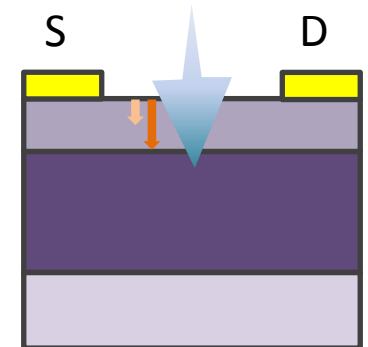
$$W_{30}/W_{80} = 5$$

要因・2 深さ方向に生じた電位差

Inelastic mean free paths: 15.1 nm*
膜内の電位差が1~20 V程度生じたとき
(電位勾配一定)



電位差 1~20 Vで幅を比較



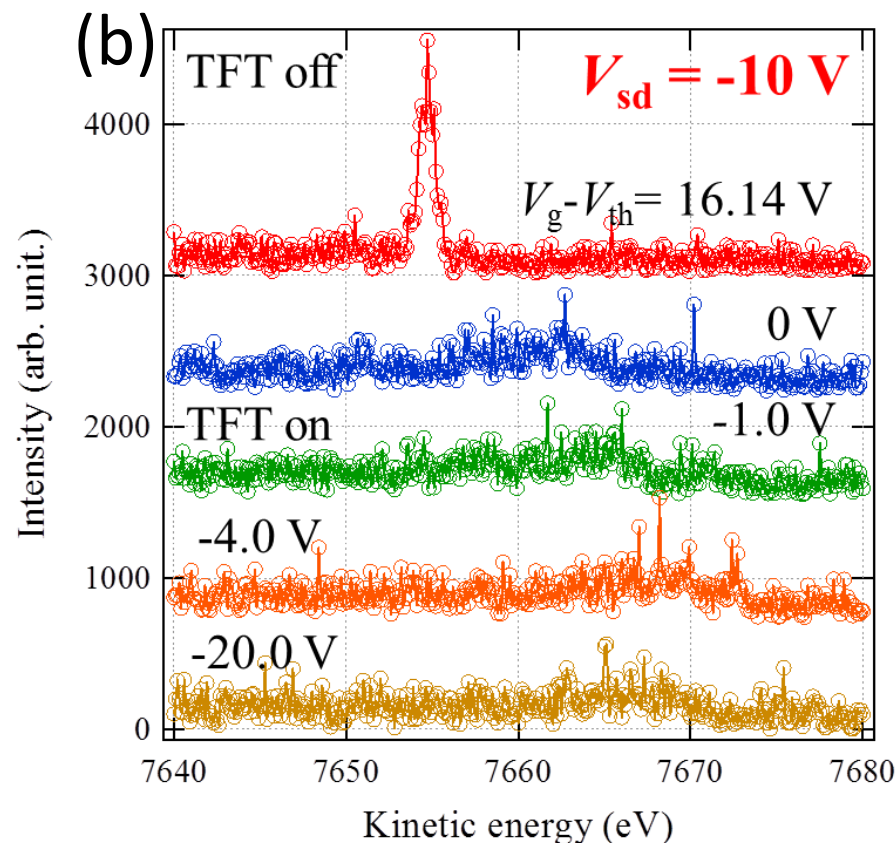
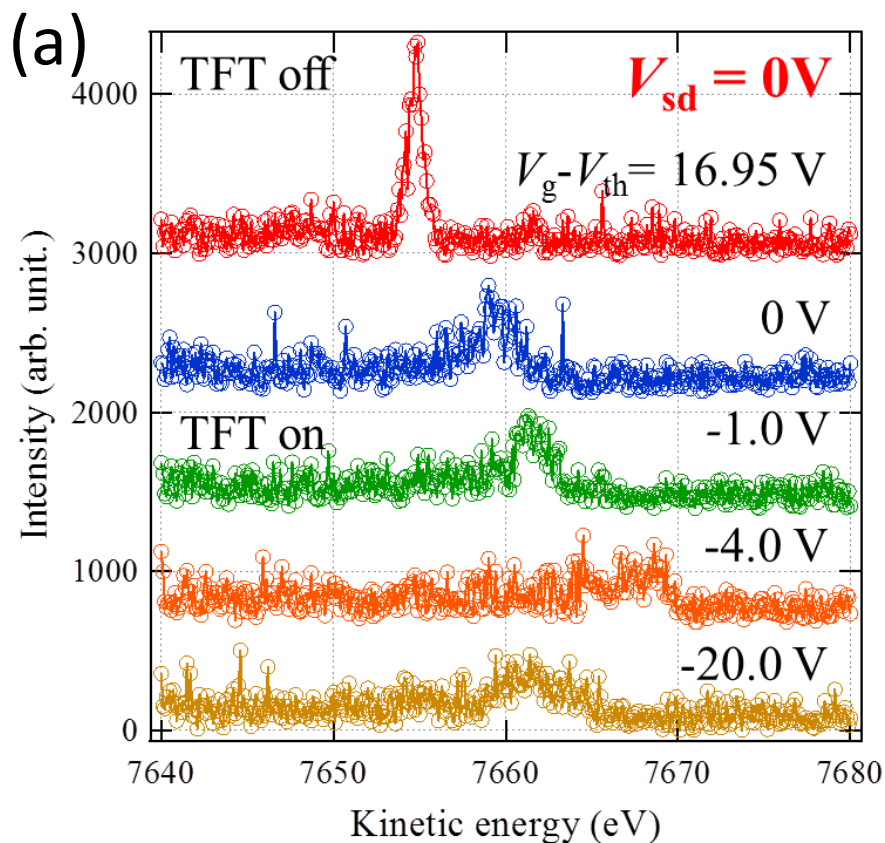
$$W_{80}/W_{30} = 2$$

* 解説: 陰地他:

SPring-8 BL46XUにおける硬X線光電子分光

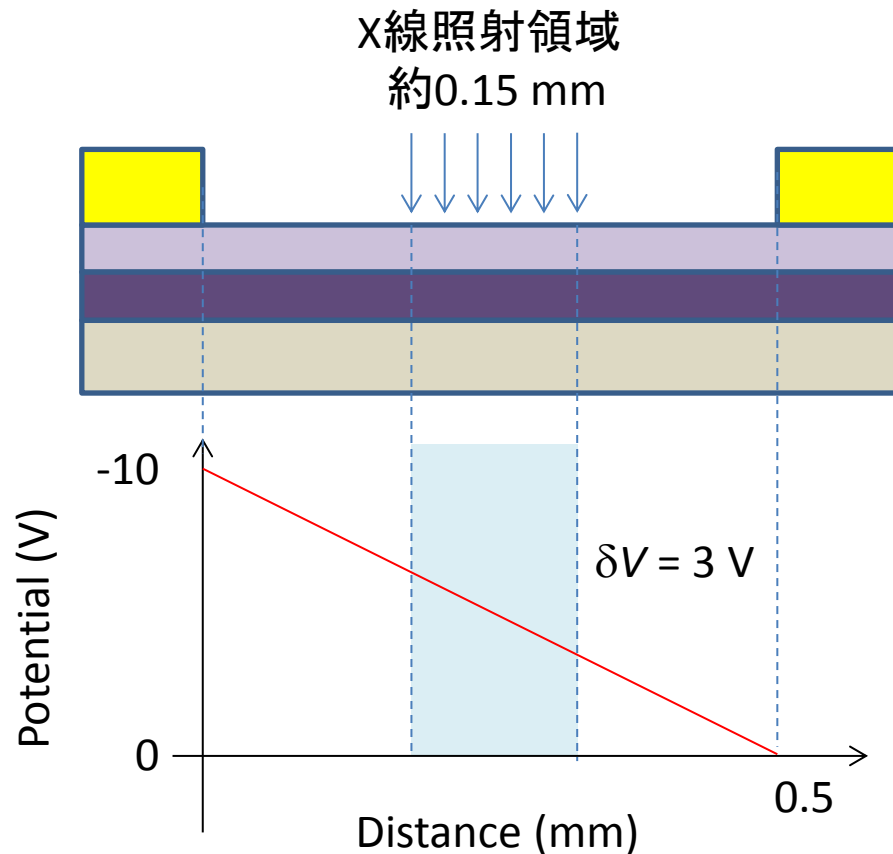
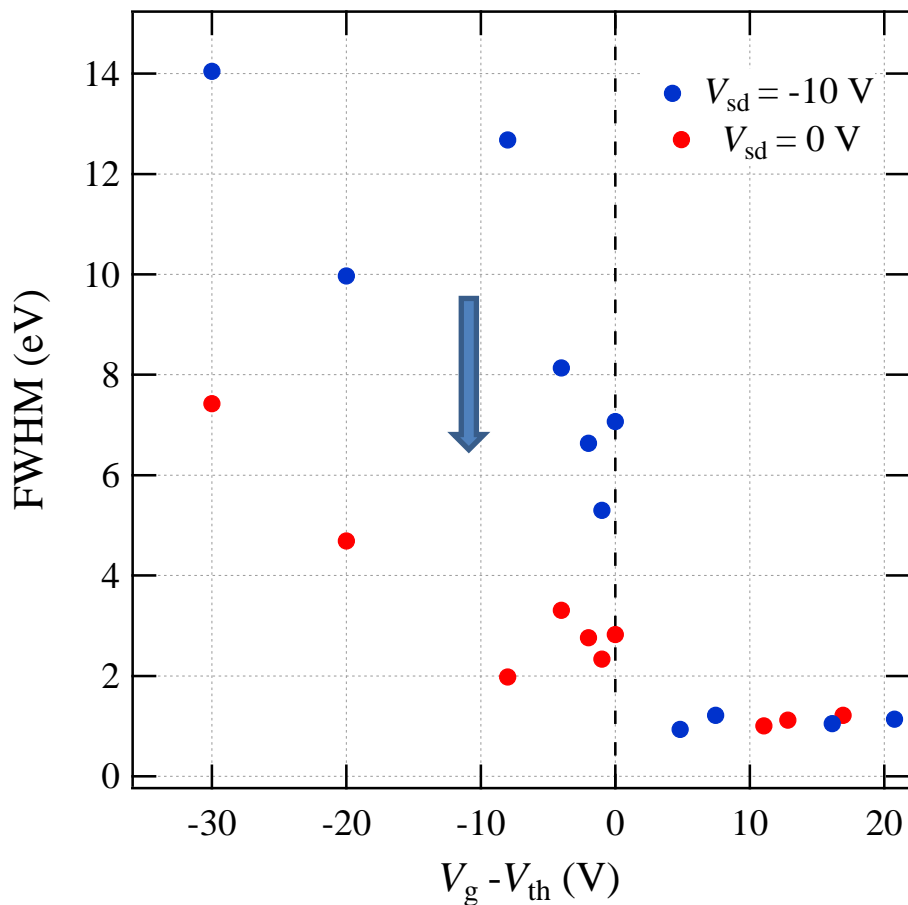
最新の結果・・・(C 1s ソース・ドレイン電圧依存性)

Observed C 1s spectra with $V_{sd} =$ (a) 0 V and (b) -10 V



V_{sd} の有無によらず、しきい電圧を超える V_g の印加によってC 1sスペクトル幅の増加
C 1s スペクトル幅は $V_{sd} = -10\text{ V}$ の方が大きい

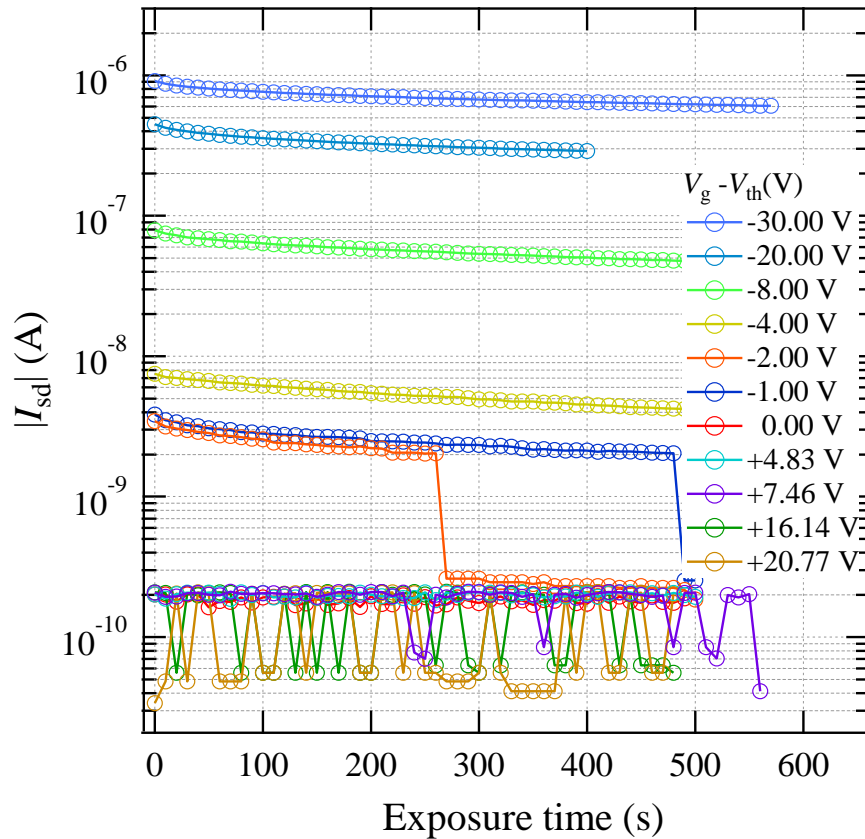
結果……(ピークシフト量, FWHMとゲート電圧依存性)



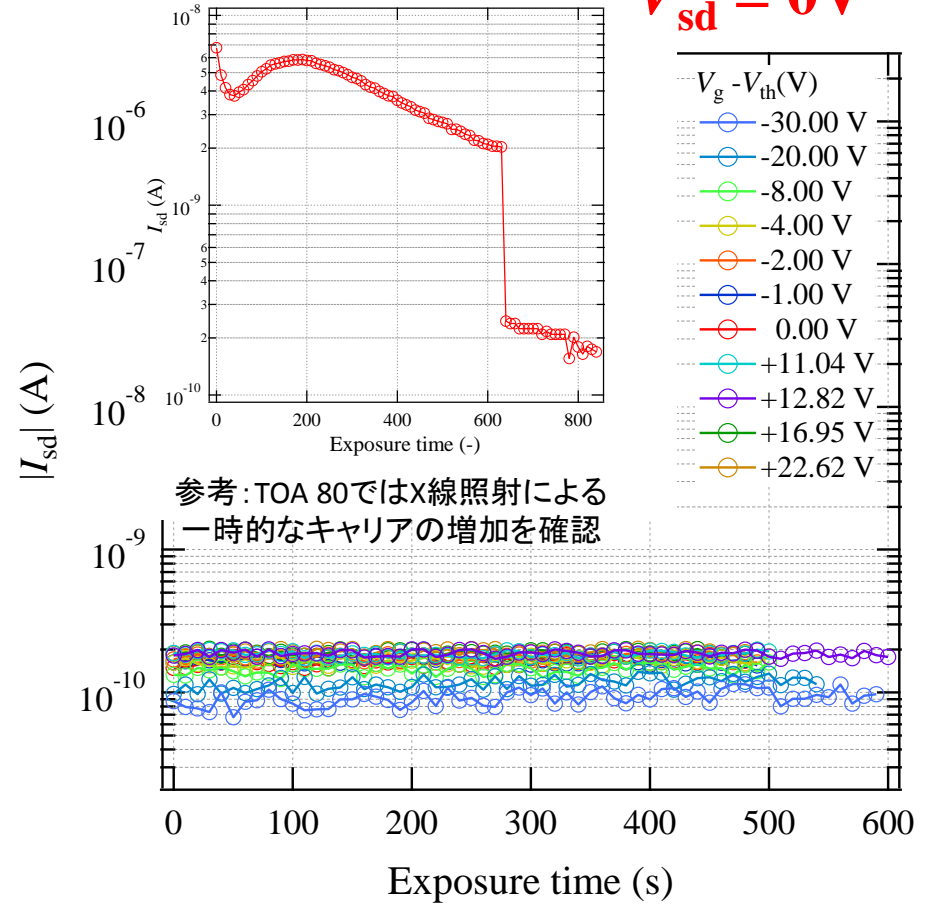
V_{sd} の違いによって発生するスペクトル幅差の主たる要因は S-D間に発生する電位勾配によるものである

HAXPES測定中の I_{SD} その場計測機構の導入

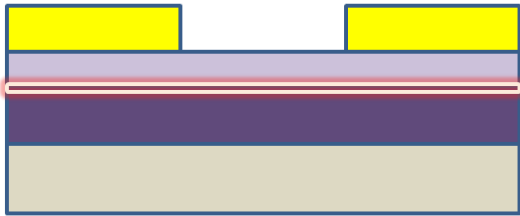
$V_{sd} = -10V$



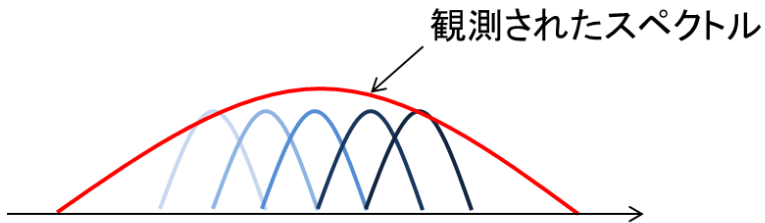
$V_{sd} = 0V$



TOA 30°ではX線のon/offで電流値の変化はない
 →X線照射によって発生する光電流はほとんど無視できる
 ただし、照射により I_{ds} は単調に減少していた
 →キャリアトラップの増加？

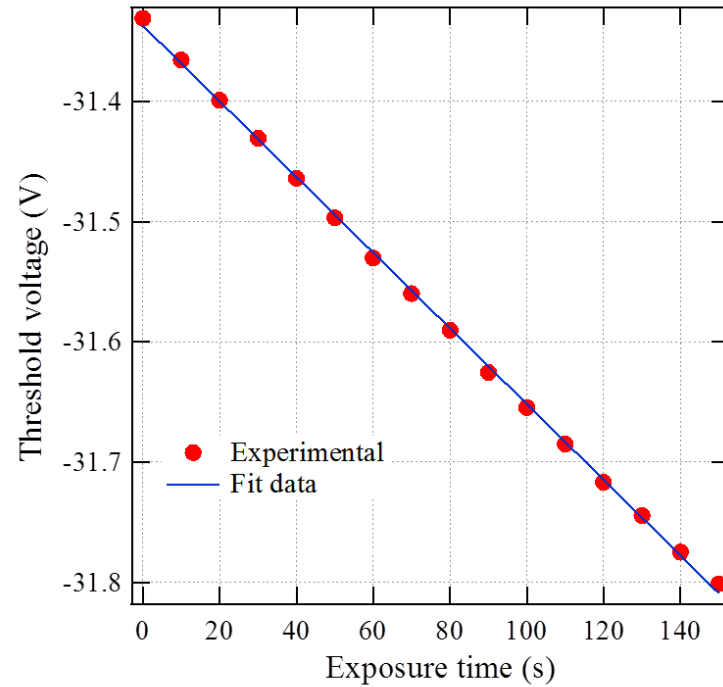


X線照射時間に依存して
トラップが発生 [5]



測定中に時々刻々変化

I_{ds} より測定中に変化する V_{th} を見積もると



最大で δV_{th} は0.87 V程度

X線照射によって発生する電位分布は 1 V以下

HAXPES法により有機薄膜トランジスタを評価した事例を紹介

- HAXPES測定により、有機膜だけでなく絶縁膜や金属電極下の有機膜の化学結合状態や電位を評価した
→「完成されたOTFT」の電子状態を直接調べることができる
- PEN/SiO₂界面近傍では酸化されたPEN, 還元されたSiO₂層が存在
- **印加電圧によって変化するチャネル部の電位を直接観測**
- On状態ではS-D間と深さ方向に電位勾配の発生
- 有機薄膜に対するX線照射の効果について検討を行った
- On状態で、深さ方向にも電位分布が発生か？