



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機薄膜FETの電子分光
Author(s)	島田, 敏宏; Shimada, Toshihiro
Citation	電気学会論文誌C, 124(6), 1229-1233 https://doi.org/10.1541/ieejeiss.124.1229
Issue Date	2004-06
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73276
Type	journal article
File Information	IEE-C.124.1229.pdf



有機薄膜 FET の電子分光

正 員 島田 敏宏

Electron Spectroscopy of Organic Thin Film FETs

Toshihiro Shimada, Member

Organic thin film FETs have been studied by using electron spectroscopic techniques. Ultraviolet photoelectron spectroscopy has revealed that photo polymerization is enhanced by fabricating FET structure. Energy levels and the effective mass of charge carriers are discussed based on the results of photoelectron spectroscopy and electron energy loss spectroscopy.

キーワード：有機薄膜，電界効果トランジスタ，電子分光，光重合，C₆₀，ペンタセン，プラズモン

Keywords：organic thin films, field effect transistor, electron spectroscopy, photopolymerization, C₆₀, pentacene, plasmon

1. はじめに

有機半導体薄膜デバイスの高性能化をはかるためには、デバイス中での電荷担体（キャリア）の正体とその移動機構を知ることが重要である。有機半導体中での電荷はバンド的に伝導するという説と分子に局在したポーラロンがホッピングするという説があり⁽¹⁾⁽²⁾，さらに低温ではホッピング→バンド伝導の移り変わりがあるという実験結果も報告されている⁽³⁾。しかし、電荷移動機構は FET 構造によって測定された移動度を用いて議論されている例がほとんどであり、キャリアの分子的素性が明らかにされた物質例⁽³⁾は極めて少ないのが現状である。そこで本稿では、キャリアのエネルギー準位や軌道の対称性さらには有効質量について情報を得ることができる様々な電子分光法を有機薄膜デバイスに適用する我々の試みについて解説し、現在までに得られた結果から有機半導体デバイス中のキャリアの本質について議論する。電子分光には図 1 に示すように様々な種類のものがあるが、本研究では PES の一種である紫外光電子分光(UPS)と、電子エネルギー損失分光(EELS)を用いた。どちらも検出深さが 1～数 nm の表面敏感な手法であるため、有機半導体中で電界誘起キャリアが存在すると言われているゲート絶縁膜との界面領域の測定のためにはその程度の膜厚を持つ均一な超薄膜を作成する必要がある。

2. 実験手法

高ドーブ Si 上に熱酸化により 700nm 厚の酸化膜を形成し、その上に線幅 20μm，間隔 100μm の line & space くし

型パターンの Au / Cr 電極をリフトオフ法によって形成した。くし型電極をソース・ドレイン電極として、Si 基板をゲート電極として用いる。これを図 2 に示す同軸シールドコネクタつき試料ホルダーに⁽⁴⁾とりつけ、超高真空装置に導入した。ゲート電極からの電場はシールドコネクタと有機薄膜自身によってシールドされ、電子分光には影響を与えない設計になっている。このくし型電極構造を基板として、成長室において室温で C₆₀またはペンタセンを蒸着した。蒸

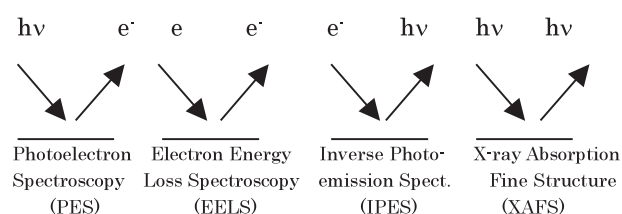


図 1 様々な電子分光法

Fig. 1. Various electron spectroscopies.

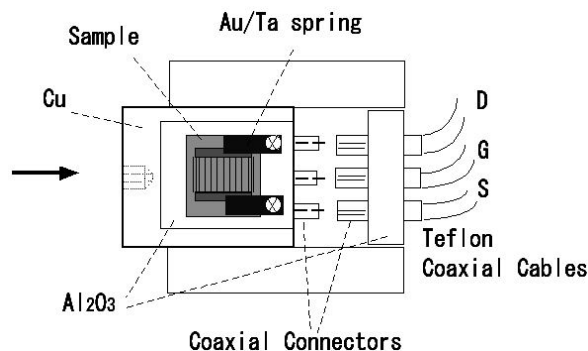


図 2 試料の形状

Fig. 2. Sample structure.

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
Department of Chemistry, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

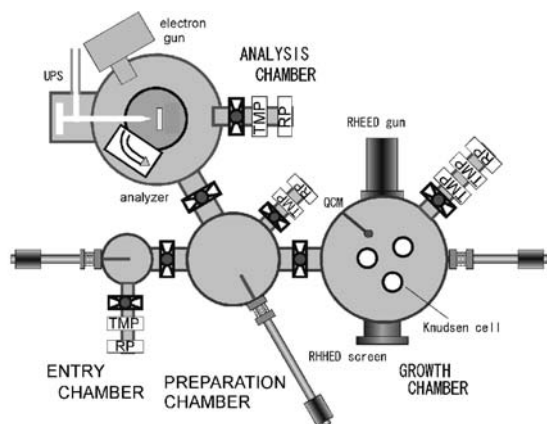


図3 使用した超高真空装置
Fig. 3. Ultrahigh vacuum chambers used in the experiments.

着レートおよび膜厚は水晶振動子によってモニターした。蒸着レートは 0.02 分子層 / 分程度で行った。

薄膜成長後、電子分光のための角度分解電子分光器、真空紫外光源(21.2eV ヘリウム放電管)、半球型電子エネルギー付きの単色電子銃を備える分析室(図3)に試料を移送し、シールドつきコネクタに接続してFET特性の測定および電子分光を行った。UPS, EELSとも、電子の屈折効果をできるだけ避けるため、電子分光器は試料表面から垂直に出射した電子を検出する方向に設定して測定を行った。

3. C_{60} 薄膜 FET の光電子分光: FET 構造による光重合の促進

〈3・1〉 FET 特性と UPS まず、くし型電極を持つ基板に C_{60} を膜厚 50nm 成長させた。FET特性を図4に示す。直線領域のチャネル伝導度から求めた移動度は $0.085\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。この FET を試料として光電子分光を行った結果が図5である。ソース・ドレイン電極をアース電位とし、ゲート電圧を変化させて測定した。

ゲート電圧が低いとき($V_G \leq 10\text{V}$)にはピークがブロード化しているのに対し、ゲート電圧が高いときは通常の導電性基板上に蒸着した C_{60} のスペクトルと同じものが得られる。これは、ゲート電圧が低いと C_{60} 膜の導電性が低く、光電子による電流を補うためにソース・ドレインから流入する電流による電圧降下により試料表面の電位に不均一ができるためであると考えられる。 C_{60} は n 型半導体なので、ゲート電圧が正で高いときは膜の伝導性が大きくなり、電位不均一は発生しなくなるため、 $V_G \geq 20\text{V}$ で UPS のブロード化が抑えられるのであろう。このように、有機薄膜 FET の電子分光が可能であることが明らかになった。

〈3・2〉 UPS 測定中の経時変化 膜厚 50nm の C_{60} 薄膜 FET に正バイアスをかけたまま UPS を連続測定したところ、図6に示すようにスペクトルが経時変化するのが観察された。HOMO と HOMO-1 の間の谷(束縛エネルギー $E_B = 4\text{eV}$)が浅くなり、 $E_B = 8\text{eV}$ のピークがシフトしてい

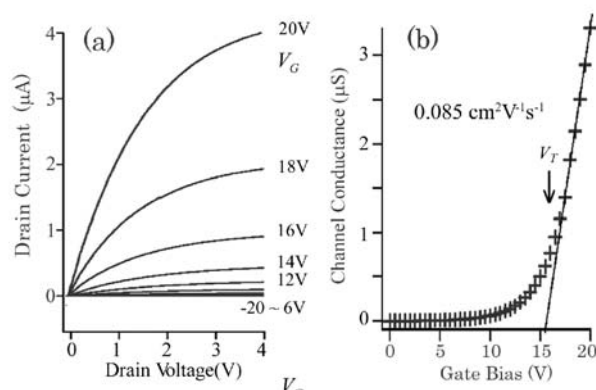


図4 C_{60} FET (膜厚 50nm)の電気特性
Fig. 4. Device characteristics of C_{60} FET (50nm thick).

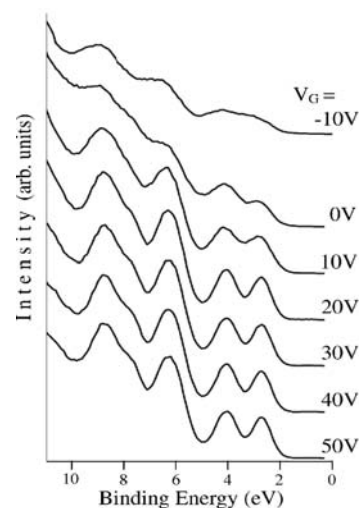


図5 C_{60} FET (膜厚 50nm)の UPS
Fig. 5. UPS of C_{60} FET (50nm thick).

る(矢印で示している)。このような変化は通常の導電性基板上に C_{60} 薄膜を作成した場合には観察されない。 C_{60} は紫外線や電子線の照射により電子励起を起こすと重合することが知られているため、起こっている変化は光重合ではないかと考えられる。 C_{60} 光重合体の UPS はいくつか報告例^{(5)~(7)}があるが、重合度との関係が明らかではなく、また一致した結果が得られていないため、超高真空中で $\text{MoS}_2(0001)$ 基板上にエピタキシャル膜を作成して光重合させ UPS を測定した。光重合は 532nm , $2\text{W}/\text{cm}^2$ のレーザー光を 24 時間照射することにより行い、重合の度合いは同条件で作成した試料のラマンスペクトルを測定し文献⁽⁸⁾と比較することによりことにより 98% 以上の C_{60} が重合していると求められた。エピタキシャル膜の UPS を図7(a)に、重合膜の UPS を図7(b)に示す。図7(a)(b)を比較すると、 $E_B = 4\text{eV}$ と 8eV の変化が図6と同様に起こっていることから、UPS 測定中の変化は C_{60} の重合によるものであるこ

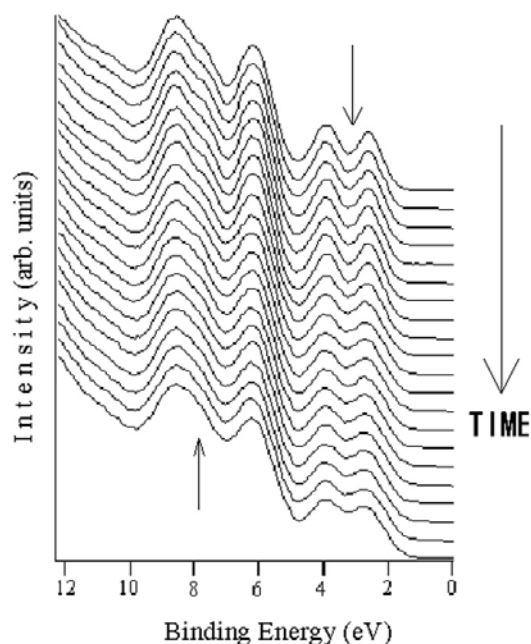


図6 C₆₀ FET (膜厚 50nm)の紫外線照射効果
Fig. 6. UV-irradiation effects on C₆₀ FET (50 nm thick).

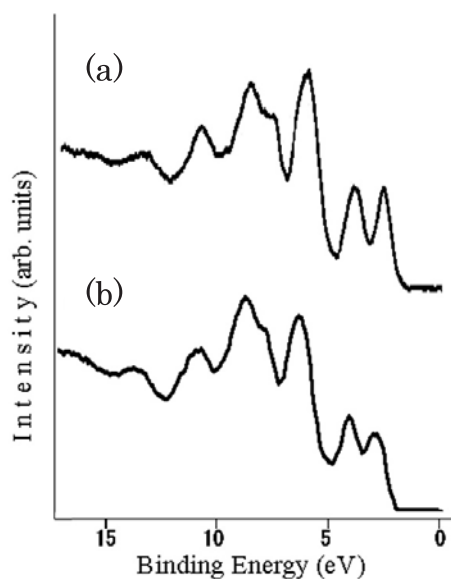


図7 (a) C₆₀ エピタキシャル膜 (b)光重合膜の
UPS

Fig. 7. UPS of (a) a C₆₀ epitaxial film
(b) a photopolymerized film.

とが確認された。

このような変化は通常の導電性基板上に C₆₀ 薄膜を作成した場合には観察されないことから、この結果は FET 構造を作ることにより光重合が促進されることを示している⁹⁾。

また、UPS 測定後には C₆₀ 薄膜 FET の移動度が上昇することが観察された。図 8 に示すように、移動度は 0.22 に上

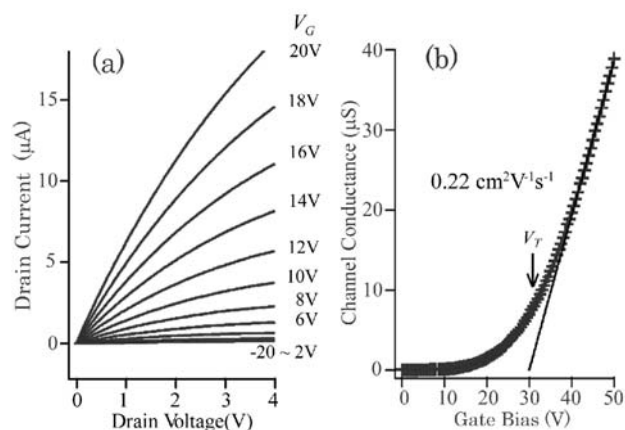


図8 C₆₀ FET (膜厚 50nm)の UPS 不可逆変化後の電気特性

Fig. 8. Device characteristics of C₆₀ FET (50 nm thick) after irreversible change in UPS.

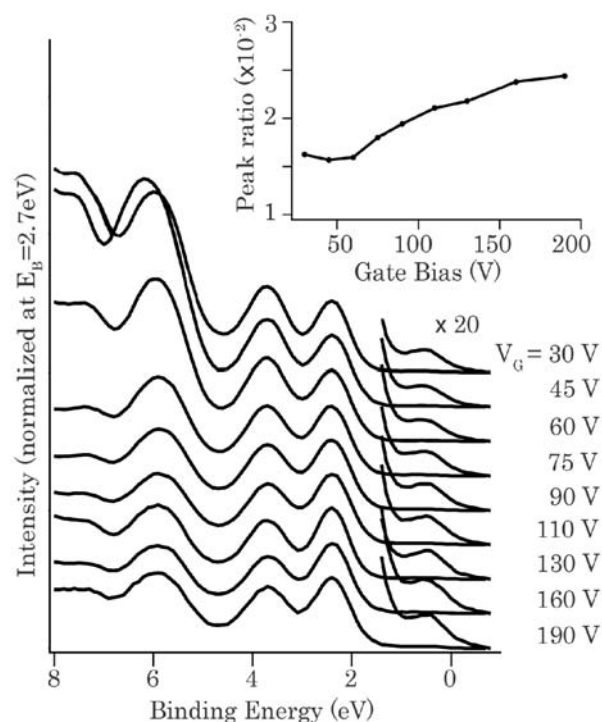


図9 C₆₀ FET (膜厚 2nm)の UPS のゲート電圧依存性。挿入図は $E_B = 0.6$ eV のピークと 2.3 eV のピークの強度比

Fig. 9. UPS of C₆₀ FET (2 nm thick) at various gate voltages. Inset shows peak ratio between $E_B = 0.6$ eV and 2.3 eV peaks.

昇している。重合により π 電子系が分子間に広がり分子間の電子移動が起こりやすくなったためだと考えられる。

〈3・3〉 電界誘起キャリア準位観測の試み 電界で有機半導体中に注入されるキャリアにかかわる準位を電子分光で観測することができれば、キャリアの分子論的な本質を知る重要な手がかりが得られると考えられる。キャリア

のエネルギー準位を知る他の手法としては、伝導度の温度依存性や熱刺激電流によるキャリアの活性化エネルギーの導出が報告されているが、電子分光を用いれば軌道の対称性などにより分子の波動関数に関する情報が得られると期待される。光電子分光はこのように目的に適した手法であるが、検出深さが1～数 nm の表面敏感な手法であるため、分子数層以下の膜厚を持つ均一な超薄膜を作成する必要がある。

図9は、膜厚2 nm のC₆₀ FETのUPSをゲート電圧を変えて測定した結果である。バンドギャップ内の準位を観測するため、E_F付近のスペクトルを20倍して示してある。E_B=0.5 eVにHOMOの数十分の1のピーク強度を持つピークが観察されており、挿入図に示すように、HOMOとの相対強度比は上昇している。

この試料が理想的な薄膜FETであるとする、V_G=200Vにおける電荷密度はC₆₀分子1個あたり1.2×10⁻²電子と計算される。このピークが電界誘起キャリアの準位によるものであるかどうかについては、Au電極上に成長したC₆₀の寄与、He-I紫外線のサテライトの影響(hν=23.1eVによりHOMOが1.9eV低E_B側にシフトしたピークを与える)などを定量的に考察する必要があるが、実験系を工夫することにより明らかにできると考えている。また、V_G印加によるフェルミ準位のシフト評価もデバイスの動作機構に重要であるが、測定するためにはゲート電界の漏れの影響を完全に除去する必要がある、今後の課題である。

4. ペンタセン薄膜FETの電子エネルギー損失分光

ペンタセンはp型半導体として振る舞い、現在のところ有機半導体の中でもっとも高い薄膜FET移動度を示すことが知られている。その伝導メカニズムについては低温でのFET特性の測定から、温度を下げていくと100 K程度でポーラロンのホッピングからバンド的な伝導へと移り変わることが示唆されており、低温ではさらに高い移動度を示す可能性がある。伝導メカニズムに密接に関連した量として電荷の有効質量がある。有効質量を求める手法としては、磁気抵抗の振動を見るシュブニコフ・ドハース効果などがあるが、低い移動度の物質では使えないこと、また低温が必要であるため、室温付近のFET構造に適用するのは困難であると予想される。

電子分光の一種である電子エネルギー損失分光(EELS)は、自由電子のプラズマ振動を敏感に検出することができる手法であり、半導体中の電界誘起キャリアの濃度が十分に大きく、しかもそれがプラズマ振動すれば、下記の式で与えられるプラズマ振動数 ω_p に対応する非弾性散乱ピーク(損失エネルギー $\hbar\omega_p$ または $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$)を観測することができるはずである。また、プラズマ振動の寿命が長いほうがプラズマ振動のピークがシャープになり観測が容易であることが予想される。

この目的で、移動度の高いペンタセンがプラズマ振動の寿命が長いことを期待して、ペンタセンFET(膜厚1.5nm=

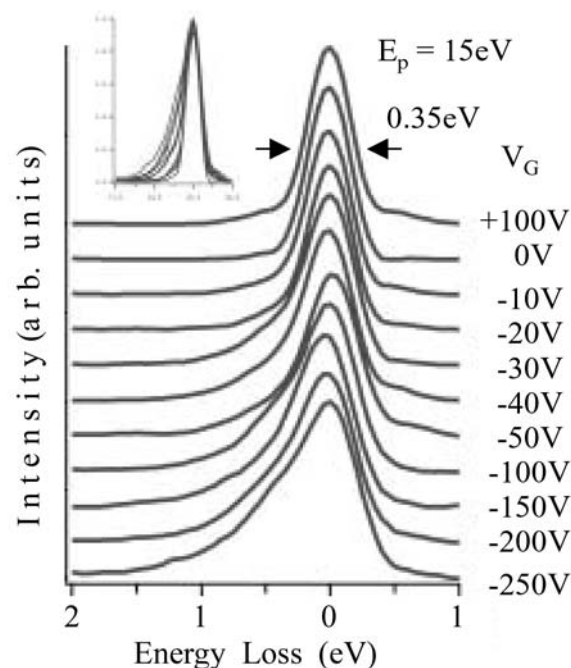


図10 ペンタセンFET(膜厚1.5 nm)のEELSのゲート電圧依存性。挿入図はすそがわかるようにピーク位置で規格化して重ねたもの。

Fig. 10. EELS of pentacene FET (1.5 nm thick) at various gate voltages. Inset shows the superposition of the spectra normalized at the peaks which clearly shows the tailing.

約1分子層)のEELS測定を行った。結果を図10に示す。ゲート電圧が高くなると非弾性散乱側にすそを引くようになる。すその半値幅はV_G=-250 Vにおいて約0.5 eVである。弾性散乱ピークの半値全幅が0.35 eVなので、これが装置分解能であるとする、すその増加分は約0.5・0.35/2=0.32 eVとなる。これがプラズマ振動によるエネルギー損失によるものであるとすると、

$$\hbar\omega_p = \hbar(ne^2/\epsilon_0 m^*)^{1/2}$$

ただし、 $n=C_{ox}V_G/d$ 、 C_{ox} は酸化膜の静電容量、 d はペンタセン膜厚、 m^* はキャリアの有効質量。

これを用いて計算すると、 $\hbar\omega_p$ はV_G=-250 Vにおいて0.27 $m^{*-1/2}$ eVとなる。最近の計算によれば、ペンタセン中のホールの有効質量は異方性が強く、運動方向に依存して1.7～10程度とされているので⁽¹⁰⁾、 $\hbar\omega_p$ は0.08～0.21 eVとなる。これは実験のすその増加分0.32 eVと近い値であり、この実験で電界誘起キャリア(ホール)のプラズマ振動を観察していたとして矛盾のない値だといえる。伝導機構がポーラロンのホッピングであるとする、プラズマ振動は非常に短寿命であることが予想されるので、より精密な実験を行うことによりキャリアの分子論的本質に迫れるものと期待している。

5. まとめ

有機半導体薄膜デバイスを電子分光を用いて測定した。有機半導体薄膜デバイスの高性能化をはかるためには、デバイス中での電荷担体の正体とその移動機構を知ることが重要である。そこで我々はキャリアのエネルギー準位や軌道の対称性さらには有効質量について情報を得ることができる様々な電子分光法を有機薄膜デバイスに適用する試みを行った。C₆₀ FET に対する光重合の促進とキャリア準位の UPS による観測、ペンタセン FET におけるプラズマ振動について、電界誘起キャリアにかかわる現象として矛盾のない測定結果が得られた。

謝 辞

Si 酸化膜上のくし型電極の作成法については、千葉大学工藤一浩教授にご教示いただいたことを感謝いたします。本研究は科学技術振興事業団「さがけ研究 2 1」および文部科学省科学研究費の支援を受けて行われた。

(平成 15 年 10 月 30 日受付, 平成 16 年 2 月 6 日再受付)

文 献

- (1) G. Horowitz : "Organic field effect transistors", *Adv. Mater.*, Vol.10, 365 (1998)
- (2) N. Karl, K.-H. Kraft, J. Marktanner, M. Munch, F. Schatz, R. Stehle, and H.-M. Uhde : "Fast electronic transport in organic molecular solids", *J. Vac. Sci. Technol.* A17, 2318 (1999), and references therein

- (3) A. Dodabalapur, L. Torsi, and H.E. Katz : "Organic transistors - 2-dimensional transport and improved electrical characteristics", *Science* 268, 270 (1995)
- (4) T. Shimada and A. Koma : "Electron spectroscopy of C₆₀ thin film FET structures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, 2724 (2002)
- (5) J. Onoe and K. Takeuchi : "How many [2+2] four-membered rings are formed on a C₆₀ molecule when photopolymerization is saturated?", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.79, 2987 (1997)
- (6) A. Ito, T. Morikawa, and T. Takahashi : "Photoinduced polymerization and oxidation of C₆₀ observed by photoelectron spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, 211, 333 (1993)
- (7) M.Ramm, M. Ata, T. Gross, and W. Unger : "X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray-absorption fine structure of C₆₀ polymer films", *Appl. Phys. A*, Vol.70, 387 (2000)
- (8) Y. Wang, J.M. Holden, X. Bi, and P.C. Eklund : "Thermal decomposition of polymeric C₆₀", *Chem. Phys. Lett.* 217, 413 (1994)
- (9) T. Shimada, T. Suetsugu, T. Miyadera, Y. Yamamoto, A. Koma, K. Saiki, and K. Kudo : "Accelerated polymerization and increased mobility in C₆₀ field-effect transistors studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 84, 2439 (2004)
- (10) G.A. de Wijs, C.C. Mattheus, R.A. de Grouut, and T.T.M. Oalstra : "Anisotropy of the mobility of pentacene from frustration", *Synth. Met.* 139, 109 (2003)

島 田 敏 宏 (正員) 1965 年 10 月 19 日生。1993 年東京大学大学院理学系化学専攻博士課程修了(博士(理学))。現在、東京大学大学院理学系研究科化学専攻助教授。専門は固体化学・分子工学。

