

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17463

研究課題名(和文)放射光ナノ顕微分光を用いた有機半導体分子層デバイス界面の3次元オペランド解析

研究課題名(英文) Three-dimensional operando analysis of interfaces in organic semiconductor devices using synchrotron X-ray spectromicroscopy

研究代表者

永村 直佳 (NAGAMURA, Naoka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・研究員

研究者番号：40708799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、柔らかさと分子設計の多様性に利がある有機分子半導体薄膜をチャンネルとした有機電界効果トランジスタ(OFET)について、マクロな輸送特性に影響を与える、界面・欠陥近傍のミクロな電子状態を、研究代表者らが開発した3次元走査型光電子顕微分光装置「3D nano-ESCA」を使って解明した。チオフェン系誘導体「C10-DNBDT-NW」を使ったOFETについて、炭素の内殻ピークシフトが化学ポテンシャルを反映していることを確かめた。ピークシフトの空間変化でポテンシャルマッピングを行ったところ、電極/チャンネル接合界面での電荷トラップの存在や移動度が異なるドメインの存在を示唆する成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Organic field effect transistor (OFET) utilizing π -electron organic molecular semiconductor thin films as a channel have great advantage in flexibility and potential for molecular designing. In our research, we have clarified the microscopic electronic states in the vicinity of interfaces and defects in device structures, which affect the macroscopic transport characteristics, using a scanning photoelectron microscopy equipment with a operando measurement system, called "3D nano-ESCA".

We confirmed that the pin-point core level peak shift of carbon 1s state reflects local chemical potential by simultaneous measurements of spectroscopy and transport characteristics of OFETs using thiophene derivative molecule "C10-DNBDT-NW". The potential mapping obtained by measuring the spatial change of the core level peak shift suggests the presence of the charge trapping at the metal electrode/organic molecular interface, and several domains with different mobilities.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：有機電界効果トランジスタ 量子ビーム 顕微分光 イメージング ナノ電子デバイス オペランド観測

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン環、チオフェン環などを有する π 電子系有機分子を組織化すると、 π 軌道のキャリアによって半導体的な輸送特性を持つ有機半導体を構成することができる。従来のシリコン無機半導体結晶の代わりに有機半導体を活用したデバイスには、「フレキシブル」「多彩な分子設計による機能付加が可能」「低コストで簡便なプロセス」「低環境負荷」といった利点がある。

今後発展が期待される有機半導体デバイスとして、有機電界効果トランジスタ(OFET)が挙げられる。OFETにはチャンネルとして有機分子単結晶性薄膜が使われており、例えばルブレン単結晶薄膜では30-40 cm²/Vs程度の高い移動度が実現されている。しかしOFETは、その結晶構造の柔らかさゆえ外場に対して特性が変化しやすく、デバイス構造や作製条件によって素子特性が大きくふらつく欠点がある。これは、OFETの輸送特性が有機分子の特性だけで決まるのではなく、吸着ガス・電極・絶縁体基板など異種物質と有機分子結晶薄膜との界面状態に大きく依存することを意味する。

したがってOFETの特性を理解するには界面の電子状態を理解する必要がある。物質の電子状態を調べる分析手法である光電子分光法は、埋もれた界面の情報を非破壊で検出することが可能であり、内殻準位や価電子帯の情報を元素選択的に得られる手法だが、汎用装置ではスポットサイズが大きく(サブmm程度)、微細加工された実デバイス構造においては、異種接合界面どころか機能部位であるチャンネル自体の分析もままならない。

そこで、申請者らが独自に開発してきた、放射光軟X線をゾーンプレートで集光して高い空間分解能(~100 nm)で光電子分光のイメージングを行うシステム”3D nano-ESCA”を、OFETデバイス構造の界面電子状態分析に適用することで、微細化・短チャンネル化の進む実デバイスの輸送特性と局所電子状態を結びつけることができるのではないかと、この着想に至った。この3D nano-ESCA装置は、電圧印加してデバイスを動作させながら分光分析が行える = *operando* 計測ができることも特長的である。

2. 研究の目的

本研究では、塗布法やスピンコート法など簡便で実用化に必須の湿式プロセスで作製された有機分子結晶薄膜を用いたOFETに対して、3DnanoESCA装置を活用し、光電子分光イメージングと輸送特性の同時計測を通して、デバイス構造内の異種物質や欠陥による界面状態の空間不均一性と、そのデバイス動作時における変化の様子を評価する。

これにより、移動度の低下や劣化などマクロなデバイス特性に影響を与える、界面におけるミクロな電子状態の変化を解明し、より高性能なデバイス開発にフィードバックす

ることを目的とする。

3. 研究の方法

OFETは研究協力者の元で、SiO₂/Si(100)基板上に、C10-DNBDT-NWなどのチオフェン系誘導体を塗布法の一種であるEdge-casting法を使って自己組織的に製膜し、チャンネルとした。その後EBリソグラフィやマスク蒸着でAuコンタクトを作製した。チャンネル長5 mm、チャンネル幅600 nmのマイクロアレイ構造を基本とした。

3D nano-ESCA装置は大型放射光施設SPring-8の軟X線ビームライン(BL07LSU)に常設しており、OFET構造試料を持ち込みして超高真空中で顕微光電子分光を行った。分光測定と同時に装置に組み込まれた半導体パラメータアナライザーで電圧印加・輸送測定を行った。測定概念図を図1に示す。

他にも広島大学放射光施設HiSORやKEK Photon factoryでも測定を行った。

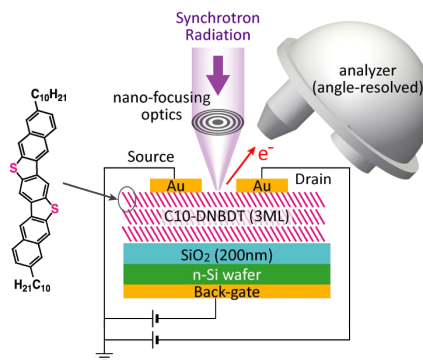


図1 3D nano-ESCAによるOFET解析

4. 研究成果

(1)有機系材料の放射光計測

有機系半導体の光電子分光分析は、光照射ダメージとチャージングが起きやすいことから注意を要する。チャンネル部のピンポイント(スポットサイズ~100 nm)光電子分光測定を行い、チオフェン基由来のS 1s コアレベルピーク強度が、ダメージのよいマーカーとなることが確認できた(図2)。側鎖の長いC10-DNBDT分子結晶薄膜は耐久性が高くダメージは少なかったが、側鎖の短いC6-DNBDTでは劣化が早く、測定ができなかった。

キノン系有機分子(アントラキノン等)もダメージが少なく測定可能であった。

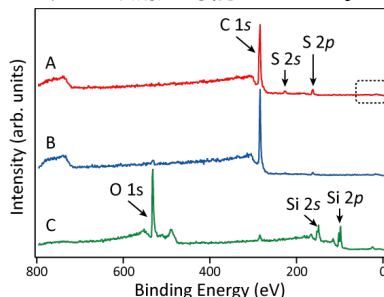


図2 Wide scan スペクトル。(A)有機分子チャンネル部 (B)2時間連続照射後。ダメージが見られる (C)SiO₂基板

(2)デバイス動作中”operando”顕微分光計測
独立 5 端子試料ホルダー(図 3)に素子をワイヤリングして装置内に導入し、C10-DNBDT-NW 分子膜チャンネル内において、C 1s 結合エネルギーのゲート電圧依存性のピンポイント測定を行った結果を図 4 に示す。チャンネル内の電荷移動による化学ポテンシャルのシフトがそのままコアレベルシフトに反映されると考えられ、例えばホールドープされている状態では低結合エネルギー側へシフトする。

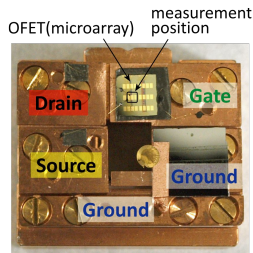


図 3 独立 5 端子試料ホルダーに OFET マイクロアレイ構造を取り付け、ワイヤリングしたもの

有機半導体の化学ポテンシャルは、Boltzmann 分布 $n = \exp[(E_{VBM}-\mu)/k_B T]$ でよく近似できる(n はキャリア密度、 E_{VBM} は価電子帯端のエネルギー、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度)。ドレイン電流はキャリア密度に比例すると仮定すると、化学ポテンシャルは $\mu = -k_B T \ln I_D + \text{const.}$ (eV) のように記述できる。 I_D の測定値(右軸)を図 4 の実線に示す。結合エネルギーシフトの光電子分光測定結果(左軸)と非常によい一致を示していることがわかる。光電子分光による電子状態からマクロなデバイス特性を説明できることが明らかになった。

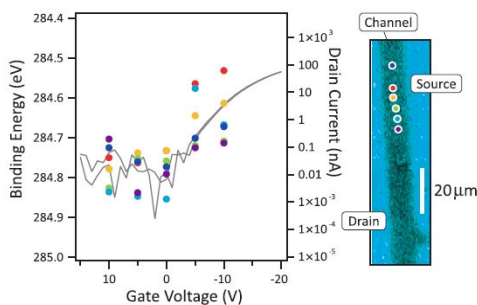


図 4 C 1s 光電子ピーク結合エネルギーとドレイン電流のゲート電圧依存性

(3)ポテンシャルマッピング
コアレベルシフトの場所依存性を計測することで、ポテンシャルマッピングを行うことができる。
ソース電極近傍から有機薄膜チャンネルを経てドレイン電極近傍まで、C 1s 光電子スペクトルのラインスキャン測定を行ったところ、図 5 のように、-30V のゲート電圧印加によって C10-DNBDT-NW 由来の C 1s 結合エネルギーがチャンネル全域にわたり一様に 0.1 eV 程度低エネルギー側にシフトしており、バックゲート電極から C10-DNBDT-NW 薄膜チャンネルにホールドープされている状

態が確認された。

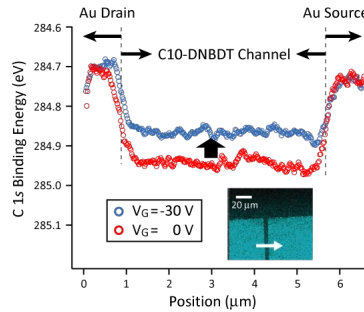


図 5 C 1s 光電子ピークのラインスキャン測定結果

このように均一な領域では均一な電位分布が見られ、良好なデバイス特性に寄与しているが、実際のデバイスでは製膜時の温度変化により図 6 のような線欠陥や膜厚の異なるドメインなど、不均一な領域が見られることも多い。ゲート電圧に加え、ドレイン電極にも電圧印加してポテンシャルマッピングを行った所、ドメイン境界や電極との接合状態、膜のモルフォロジーが電位分布の不均一性を生み、デバイス特性に影響を与えることを示唆する結果が得られた(図 7)。

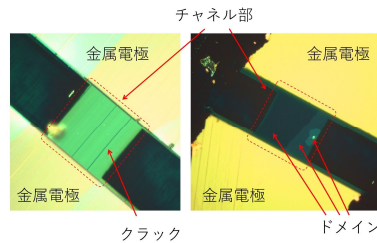


図 6 OFET チャンネル部の光学顕微鏡像

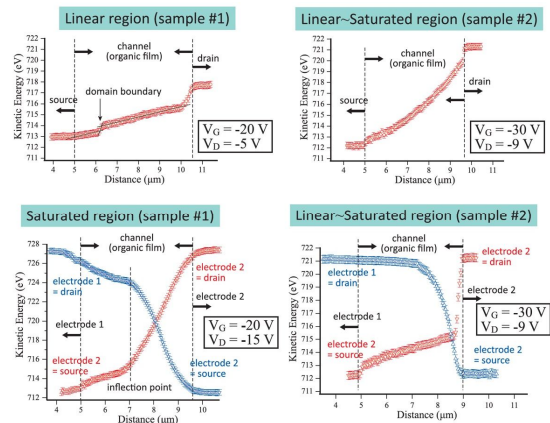


図 7 ゲート・ドレイン電圧印加下の C 1s 光電子ピークラインスキャンによるポテンシャルイメージング

(4)ARPES によるバンド計測
SPring-8 の実験は入射光を 850 eV 以上の軟 X 線で行っているため、valence 領域の測定は不得手である。そこで、モデル系として C10-DNBDT-NW 薄膜で大面積の素子を作製し、フェルミ端近傍のエネルギーについて光電子スペクトル角度依存性を測定したところ、分散の小さい HOMO 由来のバンドを観測することができた(図 8)。

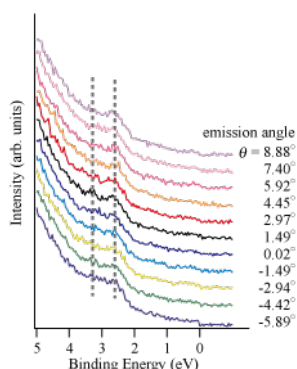


図8
C10-DNBDT-NW
薄膜の角度分解光
電子分光での
valence bandを
観測

(5)派生的な研究成果

本研究で得た、有機分子系機能材料の電子状態を分光測定する技術を使って、Liイオン電池の正極活物質であるキノン系有機分子について放射光 XAFS・XPS 測定を行い、構造による電子状態の違いと還元電位との関係性を明らかにした。

また、OFET 以外にも MoS₂ トランジスタや GaN HEMT 素子など様々な半導体デバイスの *operando* 計測を通して、分光測定と輸送特性の同時計測の信頼性を確認している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

1. N. Nagamura, R. Taniki, Y. Kitada, A. Masuda, H. Kobayashi, N. Oka, and I. Honma, "Electronic States of Quinones for Organic Energy Devices: The Effect of Molecular Structure on Electrochemical Characteristics", ACS Appl. Energy Mat. in press (2018). 査読有
2. E. Sakai, N. Nagamura, J. Liu, T. Hisatomi, T. Yamada, K. Domen, and M. Oshima, "Investigation of the enhanced photocathodic activity of La₅Ti₂CuS₅O₇ photocathodes in H₂ evolution by synchrotron radiation nanospectroscopy.", Nanoscale 8, 18893-18896 (2016). 査読有
3. R. Suto, G. Venugopal, K. Tashima, N. Nagamura, K. Horiba, M. Suemitsu, M. Oshima, and H. Fukidome, "Observation of nanoscopic charge-transfer region at metal/MoS₂ interface", Mat. Res. Express 3, 075004 (2016). 査読有
4. 永村直佳, 堀場弘治, 尾嶋正治, "電子デバイスのオペランド光電子分光実験", 表面科学 Vol. 37 No. 1 pp.25-30 (2016). 査読有(依頼執筆)
5. N. Nagamura, Y. Kitada, J. Tsurumi, H. Matsui, K. Horiba, I. Honma, J. Takeya, and M. Oshima, "Chemical potential shift in organic field-effect transistors identified by soft X-ray operando nano-spectroscopy", Appl. Phys. Lett. 106, 251604 (2015). 査読有

〔学会発表〕(計22件)

1. 永村直佳, 松村太郎次郎, 安藤康伸, 吉川英樹, 「走査型光電子顕微分光スペクトルイメージングデータ解析の機械学習による高速化」, 顕微ナノ材料科学研究会・放射光表面科学研究部会・プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム, 2018年3月26日, 東京大学物性研究所(柏の葉)
2. 永村直佳, 「機械学習による放射光軟 X 線多次元イメージング実現への取り組み」, MI・計測 合同シンポジウム~計測と数理の融合とデータリポジトリのシステム化~, 2018年3月8日, NIMS 千現地区(つくば)
3. N. Nagamura, Y. Kitada, J. Tsurumi, H. Matsui, K. Horiba, I. Honma, J. Takeya, and M. Oshima, "Potential Mapping of Organic Thin-film Field-effect Transistors by *Operando* Scanning Photoelectron Microscopy", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017年10月26日, Tsukuba, Japan
4. 永村直佳 「放射光軟 X 線を用いた有機系材料の電子状態分析」, 第8回真空表面若手研究会, 2017年10月27日, つくばイノベーションプラザ(つくば)
5. Naoka Nagamura, "Photoemission nano-spectroscopy analysis of 2D materials based transistors", Collaborative Conference on Materials Research 2017 (CCMR2017), 2017年6月25日, International Covention Center Jeju, Korea (国際招待講演)
6. 永村直佳, 北田祐太, 谷木良輔, 本間格 「軟 X 線吸収分光法によるリチウムイオン電池正極活物質材としてのキノン系有機化合物の電子状態分析」, 第77回分析化学討論会, 2017年5月27日, 龍谷大学深草学舎(京都) (ポスター賞)
7. 永村直佳, 「走査型光電子顕微鏡"3D nano-ESCA"を利用した機能性微小クラスターのピンポイント分析とそのオペランド分析への展開」, 物性研短期研究会「光で見る・操る 電子物性科学の最前線~強相関、トポロジ、低次元、ダイナミクス~」, 2017年6月14日, 東京大学物性研究所(柏の葉) (国内招待講演)
8. Naoka Nagamura, "Nano spectromicroscopy analysis of green devices using synchrotron soft X-ray beam", NIMS-MOST Workshop 2017, 2017年5月9日, Tsukuba, Japan
9. 永村直佳, 「3D ナノ ESCA による低次元系デバイスの局所電子状態」, 物性研短期研究会「原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性」, 2016年12月20日, 東京大学物性研究所(柏の葉) (国内招待講演)
10. 永村直佳, 「放射光軟 X 線顕微分光で探るグラフェンの異種接合界面電子状態」, 第7回表面科学若手研究会, 2016年12月2日, 自然科学研究機構(岡崎) (国内招待講演)
11. 吹留博一, 永村直佳, 「オペランド顕微 X 線分光を用いた二次元電子系デバイスの産学連携研究」, 2016年真空・表面科学合同研

研究会, 2016年11月30日, 名古屋国際会議場

12. Naoka Nagamura, "Synchrotron Soft X-ray Spectroscopy as a Powerful Tool for Micro/nano-structured Energy devices", 13th International Conference on Flow Dynamics, 2016年10月10日, 東北大学 片平キャンパス(仙台) (国際招待講演)

13. 永村直佳, 「放射光軟 X 線分光が可能にする高分解能オペランドエネルギーデバイス分析」, 第12回固体イオニクスセミナー, 2016年9月28日, 休暇村指宿(鹿児島) (国内招待講演)

14. 永村直佳, 堀場弘治, 尾嶋正治, 「放射光ナノ顕微分光によるエネルギーデバイス界面のオペランド計測」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会「薄膜・界面分野で活躍する女性研究者」シンポジウム, 2016年9月13日, 朱鷺メッセ(新潟) (国内招待講演)

15. 永村直佳, 「放射光軟 X 線を活用した電池正極材料分析」, 第16回 NOIC 公開セミナー「電池材料解析技術セミナー～軽元素分析を指向した最先端計測技術の紹介～」, 2016年9月6日, NIMS オープンイノベーションセンター(つくば) (国内依頼講演)

16. N. Nagamura, Y. Kitada, J. Tsurumi, H. Matsui, K. Horiba, I. Honma, J. Takeya and M. Oshima, "Operando spectromicroscopic analysis of chemical potential shift in organic field-effect transistors", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), 2015年12月19日, Honolulu, USA

17. 永村直佳, 吹留博一, 堀場弘治, 尾嶋正治, 「グラフェン素子開発のためのオペランドナノ顕微分光分析」, 第25回日本 MRS 年次大会, 2015年12月9日, 横浜万国橋国際センター (国内招待講演)

18. Naoka Nagamura, "Synchrotron radiation soft X-ray spectroscopy as a powerful tool for organic material analysis", TAGEN Mini-symposium on "Current status and future prospects for Chemistry and Material Science with novel light sources", 2015年11月9日, 東北大学 片平キャンパス(仙台) (国内招待講演)

19. 永村直佳, 北田祐太, 谷木良輔, 鶴見淳人, 松井弘之, 堀場弘司, 朝倉大輔, 細野英司, 本間格, 竹谷純一, 尾嶋正治, "Electronic state analysis of organic materials using synchrotron radiation soft X-ray", The 2nd Tohoku University and NIMS-GREEN Joint Symposium, 2015年10月30日, 東北大学 片平キャンパス(仙台)

20. 永村直佳, 「放射光軟 X 線を利用したナノデバイスの動作中分光分析」, 東北大学若手アンサンブル研究会ワークショップ, 2015年7月23日, 東北大学 片平キャンパス(仙台)

21. Naoka Nagamura, "Operando spectromicroscopy for device nanostructure", NIMS Conference 2015 "Materials Innovation Driven by Advanced Characterization", 2015年7月16

日, つくばエポカル(つくば)

22. 永村直佳, 「オペランド光電子分光実験」, 日本表面科学会関東支部 第1回関東支部セミナー 表面・薄膜分析シリーズ Vol.1「光電子分光のフロンティア～スピン・時空間分解から電池・触媒開発のオペランド観測～」, 2015年5月22日, 東京大学 本郷キャンパス(東京) (国内依頼講演)

〔その他〕

ホームページ等

https://samurai.nims.go.jp/profiles/NAGAMURA_Naoka

<https://orcid.org/0000-0002-7697-8983>

6. 研究組織

(1)研究代表者

永村 直佳 (NAGAMURA NAOKA)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・
先端材料解析研究拠点・研究員

研究者番号：40708799