

PEEM による HOPG 基板上ペンタセン薄膜への加熱効果

および有機 FET の観測

千葉大院 融合科学研究科、○塩野入正和、中川亮、解良聡、奥平幸司、上野信雄

HOPG 基板上ペンタセン薄膜への加熱効果

有機薄膜中の電荷移動は、隣接分子間での電子軌道の重なり方や結晶粒界の存在に影響を受け、それらはデバイスの性能を左右する。そのため薄膜中の分子の配向・配列や成長過程に関する研究が盛んに行われている。本研究では高い電荷移動度を示し非常に注目を集めているペンタセン ($C_{22}H_{14}$: Pn) 薄膜を分子-基板間相互作用が小さい HOPG 基板上に作製し、光電子顕微鏡 (PEEM) により薄膜の構造および加熱処理の効果調べた。PEEM 光源には $h\nu < 6.8$ eV の重水素ランプを用い、加熱はハロゲンランプで行った。

Fig. 1, 2 に製膜直後、加熱中および加熱後の Pn/HOPG の PEEM 像を示す。全 PEEM 像は同一領域を観測したものであり、視野径は 43 μm である。Fig. 1(a) は製膜直後の Pn 薄膜である。像中の明るい領域が Pn 領域である。Fig. 1(b, c) は加熱処理中の PEEM 像である。Fig. 1(a~b) 観測時の基板温度 (T_s) はそれぞれ約 30, 77, 88°C である。 T_s = 約 77°C のとき [Fig. 1(b)] では Pn 領域が狭くなっており、Pn 分子の脱離が比較的低い温度で起こっているのが確認できる。基板温度を上昇させると (T_s = 88°C)、分子が完全に脱離してしまっように見える [Fig. 1(c)] が、画像処理を施すと [Fig. 2(a)], まだ多くの明るいドメインが存在しているのが確認できる。さらに 100°C/2h の加熱処理を加え、室温まで自然冷却させた後の PEEM 像を Fig. 2(b) に示す。光電子強度が小さいため他の像よりも露光時間を延ばしている。Fig. 2(a) 中に存在した多数の輝点は消失し、全体がほぼ均一なコントラストになっている。また、矢印で示す箇所には基板の欠陥構造が確認でき、Fig. 2(a) 中の輝点がそれに沿って分布しているのがわかる。

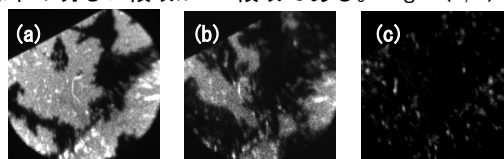
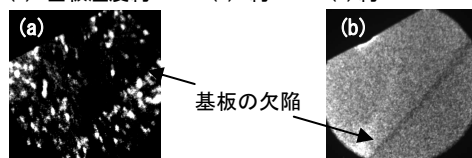


Fig. 1 Pn(15A)/HOPG の PEEM 像
(a) 基板温度約 30°C (b) 約 77°C (c) 約 88°C



Pn(15A)/HOPG の PEEM 像 Fig. 2
(a) 基板温度約 88°C (b) 100°C/2h 加熱後
FOV = 43 μm

Pn 薄膜のイオン化エネルギーは分子の配向状態により大きく異なり、分子の長軸を“立てて”配向したとき 4.7 eV、ランダムに配向したとき 5.2 eV、平行に配向したとき 5.5 eV と報告されている [1]。したがって、加熱前の明るい Pn ドメインは“立って”配向した Pn で構成されており、また、Fig. 2(a) 中の輝点は基板の欠陥サイトに吸着したランダム配向の分子凝集体であると考えられる。この凝集体は、100°C/2h の加熱で除去され、Fig. 2(b) は平行配向の均一な単分子膜を反映していると考えられる。これは光電子分光の研究でも報告されている [2]。本研究では、Pn 薄膜の加熱処理中の構造の変化を捉え、さらに均一な単分子膜の作製条件を見出した。

[1] H. Yamane et al., PRB **72**, 153412 (2005). [2] H. Fukagawa et al., PRB **73**, 245310 (2006).

有機 FET 試料の観測：キャリア移動の可視化の可能性

OFET (Organic Field Effect Transistor) の性能を向上には有機層領域のポテンシャル分布やキャリアの移動機構の解明が期待されるが、これまで有機薄膜中を移動する電荷の流れを捉えた例は無い。本研究では PEEM を用い、有機膜中の電子移動を“見る”可能性を探った。試料の OFET は、熱酸化処理した p-Si (100) 基板上 (酸化膜厚 ~200 nm) に有機高分子半導体層 (~20 nm) をスピコートで作製し、その上に Au 電極 (膜厚 ~100 nm) を真空蒸着したものである。試料はリコー先端技術研究所から提供していただいた。PEEM 観測時のゲート、ソース、ドレインの各電極は同電位 (10 kV) である。

OFET の PEEM 像を Fig. 3(a) 示す。図中の矢印で示したラインより右上が Au 電極、左下が有機層領域である。PEEM 観測中に試料に低速電子線 (5eV) を照射すると有機層領域を移動する波状のコントラストが観測された [Fig. 3(b)~(d)]。紙面上ではわかりにくいですが、例えば、Fig. 3(b) 中の点線で囲んだ輝点が 66 ms 後の Fig. 3(c) ではわずかに右上に移動して観測されている。他の“波状構造”も連続的に移動し、紙面左下から右上にあたかも“波”が伝播するように観測された。電子線を遮断した後もこの“波状構造”はしばらく観測され続けており、これは膜中に蓄積された電荷の移動を反映していると考えられる。すなわち、この現象は電子線照射により有機層領域に蓄積 (トラップ) された電子が膜内を移動することにより、表面に形成されたポテンシャルも同様に移動し、光電子がそのポテンシャル変動を反映した結果であると考えられる。このように帯電現象をうまく用いることで PEEM によりキャリア移動の視覚化の可能性が示唆された。

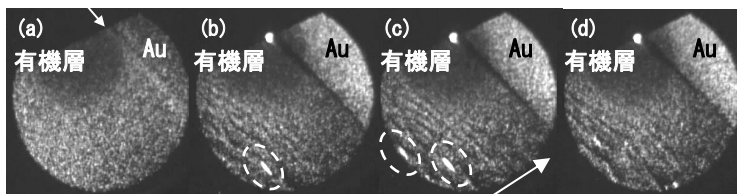


Fig. 3 OFET のリアルタイム PEEM 像
(a) PEEM 像 (紫外光のみ照射)
(b) 紫外光 + 低速電子線 (5 eV) を同時照射
(c) 同上 (b) から 66 ms 後
(d) 同上 (c) から 66 ms 後
“波”の伝播方向
FOV = ~80 μm