



第37回 薄膜・表面物理セミナー (2009) 有機機能性材料・デバイスの薄膜・表面分析

実用化を迎えた有機 EL や、今盛んに研究されている有機太陽電池・FET など、エレクトロニクスの分野においても機能性有機材料が主役となるケースが増えてきました。それに伴い、有機材料表面や有機薄膜中の構造・不純物・電子状態などを、従来にない精度や検出下限で測定する必要性が増えています。金属材料や無機半導体材料と比較したとき、有機材料は X 線などの高エネルギープローブによって損傷を受けやすい、あるいは、帯電しやすいという弱点があります。一方、表面が酸化されにくく、真空の質による表面状態の変化が生じにくいという利点もあります。従って、無機材料と同じ評価装置を用いる場合でも、有機材料特有のテクニックが必要となるケースが多くなります。本セミナーでは、主にエレクトロニクス分野で使われる有機材料を中心とした様々な機能性有機材料を測定対象とし、XPS, UPS などの光電子分光法, TOF-SIMS, MALDI-MS などの質量分析法, NMR, ESR などの磁気分光法, 走査型プローブ顕微鏡などを用いた様々な分析例やテクニックを、できるかぎり「現場」に近いところで活躍されている方々に紹介して頂きます。有機機能性材料・デバイスを多角的に分析・評価を行うに当たって、考えるべき点や何をどうすれば何がわかるかを学べるセミナーになれば幸いです。

日時: 2009年6月26日(金) 10:00-16:45

場所: 東京工業大学百年記念館 フェライト会議室

(東京都目黒区大岡山2-12-1, TEL 03-5734-3340, 東急目黒線・大井町線大岡山駅下車)

<http://www.libra.titech.ac.jp/cent/welcome5.html> (アクセスマップ)

1. プログラム:

日時	講演題目	講師
10:00~10:35	XPS における有機材料の試料損傷 (仮)	當麻 肇 (日産アーク)
10:35~11:10	XPS と TOF-SIMS による高分子薄膜材料解析の最新技術	前川 敏彦 (富士フィルム)
11:10~11:45	クラスターイオンを用いた有機材料の質量分析	平岡 賢三 (山梨大)
昼休憩		
13:00~13:35	MALDI-MS による有機薄膜材料の構造解析	田口 嘉彦 (東レリサーチセンター)
13:35~14:10	Backside SIMSによる有機ELの劣化評価	宮本 隆志 (東レリサーチセンター)
14:10~14:45	NMRによる有機デバイス材料の評価	梶 弘典 (京大)
休憩		
15:00~15:35	ESR による有機デバイスの評価 - キャリヤ輸送の微視的理解に向けて	長谷川 達生 (産総研)
15:35~16:10	機能性有機材料の光電子分光および逆光電子分光	金井 要 (岡山大)
16:10~16:45	走査型プローブ顕微鏡による有機薄膜 FET の評価	小林 圭 (京大)

2. 参加費: テキスト代, 消費税を含む。

薄膜・表面物理分科会会員*	応用物理学会会員**・協賛学協会会員	学生***	その他
10,000円	15,000円	3,000円	20,000円

*薄膜・表面物理分科会賛助会社の方は分科会会員扱いといたします。

**応用物理学会賛助会社の方は、応用物理学会会員扱いといたします。

現在非会員の方でも、参加登録時に薄膜・表面物理分科会 (年会費A会員:3,000円, B会員:2,200円)にご入会いただければ、本セミナーより会員扱いとさせていただきます。

<http://www.jsap.or.jp/> より入会登録を行い、仮会員番号を取得後、本セミナーにお申込み下さい。

入会決定後、年会費請求書をお送りいたします。(年会費をセミナー参加費と同時に振込なさらないで下さい。)

***学生の場合は、会員・非会員の別を問いません。

3. 定員: 65名 (満員になり次第締め切ります。)

4. 参加申込締切: 2009年6月12日 (金)

5. 参加申込方法: 下記分科会ホームページ内の登録フォームにて参加登録してください。

<http://annex.jsap.or.jp/tfspd/>

参加登録完了後、下記銀行口座に参加費をご連絡いただいた期日までにお振込ください。原則として参加費の払い戻し、請求書の発行は致しません。領収書は当日会場にてお渡しいたします。

6. 参加費振込期限: 2009年6月19日 (金)

参加費の入金確認後、参加証をお送りします。

7. 参加費振込先:

三井住友銀行 本店営業部(本店でも可)

普通預金 口座番号: 9474715

(社) 応用物理学会薄膜・表面物理分科会

(シヤ) オウヨウブツリガツカイハクマク・ヒョウモンブツリブンカカイ

8. セミナー内容問合せ先:

エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 田中 啓一

TEL: 0550-76-5009 FAX: 0550-86-1036

E-Mail: keiichi.tanaka@siint.co.jp

千葉大学 大学院工学研究科 中村 雅一

TEL: 043-290-3516 FAX: 043-290-3516

E-Mail: nakamura@faculty.chiba-u.jp

9. 参加登録問合せ先:

応用物理学会事務局分科会担当 伊丹 文子

TEL: 03-3238-1043 FAX: 03-3221-6245

E-Mail: divisions@jsap.or.jp

10. 講演概要

XPSにおける有機材料の試料損傷(仮)

當麻 肇(日産アーク)

(講演概要は後日発表します)

XPSとTOF-SIMSによる高分子薄膜材料解析の最新技術

前川 敏彦(富士フイルム)

機能性高分子薄膜から成る材料開発においては、その材料が薄膜内でどのような構造、分布をしているかを明らかにすることがまず重要である。高分子の化学構造や官能基の薄膜内部、表面での分布を調べる方法は、近年大きく進歩してきた。その代表的な解析手法としてX線光電子分光法(ESCA, XPS)と飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)が挙げられる。

X線光電子分光法(ESCA, XPS)の特徴は、Li以上の全元素を分析対象とした微量元素の定性・定量分析と化学結合状態分析が可能であること、検出深さが数nmの極表面分析法であること、イオンスパッター法と組み合わせて深さ方向分析ができる、無機物のみならず高分子材料をはじめとする有機物も解析対象となる、を挙げることができる。また、TOF-SIMS法は2 nm程度の極表面の質量分析ができる手法であり、表面の化学構造情報が高感度に得られること、ESCAと同じようにスパッター法と組み合わせた深さ方向分析ができること、特定質量数のシグナルを用いたイメージングが100 nm~1 μmの空間分解能で実現できる、の特徴を有し、有機材料の解析に対して極めて強力な分析手法である。

実際の材料やデバイス開発、特に薄膜材料開発の現場においては、新材料開発に伴う表面構造解析はもちろんのこと、製品開発途上の故障解析にも用いられているのが現状であろう。講演では、特に高分子薄膜材料解析にX線光電子分光法、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いるにおいて、どのような考え方で解析のデザインを行い材料開発に有用な情報を引き出すか、そのためには試料の前処理や得られたデータ処理をどのように行うかについて解析事例とともに紹介する。

クラスターイオンを用いた有機材料の質量分析

平岡 賢三(山梨大)

1M 酢酸水溶液を大気圧下でエレクトロスプレーして、帯電水滴を生成し、これを真空中に導入し、10kV で加速して金属基板上の試料を衝撃する(Electrospray Droplet Impact: EDI)。Projectile は、概略、[(H₂O)_{90,000} + 100H]₁₀₀₊と表される。生成する二次イオンを飛行時間型質量分析計で計測した。また、衝撃後の試料表面を、XPS、Auger 電子分光、原子間力顕微鏡等で観測した。これより、以下のような測定結果が得られた。

①アミノ酸、ペプチド、タンパク質分子、染料、薬物、C₆₀、La@C₈₂などを試料とした場合、分子イオン M⁺、プロトン化分子イオン[M+H]⁺、脱プロトン化分子負イオン[M-H]⁻、等が強く観測された。フラグメントイオンの生成は相対的に少ない。

②有機・無機材料試料が、原子・分子レベルでエッチングされた。また、マスペクトルが衝撃時間依存性を示さないため、分解重合成分が表面に堆積しない。

③Ar⁺衝撃後の試料を EDI 照射することで、表面に生じた分解重合成分が取り除かれる(分子レベル洗浄効果)。

④各種の合成高分子表面を EDI 照射で数 10nm エッチングした後、XPS 分析したところ、XPS スペクトルに変化が認められなかった。すなわち、高分子表面への分解成分堆積は認められない。試料:PET, PC, PS, PI, PVC。

これらの実験結果より、EDIにより、試料がソフトにイオン化され、分子レベルでエッチングされることが分かる。このような EDI の特性は、以下のようなメカニズムで解釈できる。

(a)EDI では、帯電水滴が 12km/s で表面と衝突するので、超音速衝突が起き、これにより、脱離・イオン化が起こる。

(b)衝突運動エネルギーの一部は界面近傍分子の電子エネルギー等の内部エネルギーに変換され、残りのエネルギーは、水滴と基板に衝撃波として散逸する。このため、表面局所にエネルギーが局在化しにくく、アブレーションのような物理的破壊が界面に生じにくい。

(c)このように top-surface 近傍分子のみがソフトに脱離・イオン化するのは、projectile が帯電水滴であることに起因する。すなわち、あらゆる元素のなかで、最も小さな質量の(H₂O 中の)H 原子が関与する超音速衝突において、H 原子が弾性散乱を起こしやすく(断熱相互作用:衝突相手に運動量を移行させにくい)、衝突界面全体に揃った力を作用させるので、相手原子群を同位相の方向に移動させ、深さ方向にコヒーレントな集団運動が起こる。これが、衝突系に衝撃波を発生させることになり、衝突エネルギーが散逸しやすく、原子・分子レベルのエッチングが起こる。

MALDI-MS による有機薄膜材料の構造解析

田口 嘉彦(東レリサーチセンター)

マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)は、レーザーエネルギーを効率よく吸収する「マトリックス」と総称される化合物中に試料分子を均一に分散させて調製した微細結晶にレーザーを照射することにより、試料分子をほとんど分解させることなくイオン化して質量分析を行う手法である。この手法は、分子量が1万を超えるような高分子量化合物でも、ほとんど分解することなく分子イオンを容易に観測することが可能であるなどの特長を有していることから、生体高分子のみならず、合成高分子などの工業材料の分析にも幅広く利用されるようになってきた。

工業材料、特にオリゴマーやポリマーの MALDI-MS 測定で得られる情報は、繰り返し単位の分子量や末端基の分子量などといった分子量に関する情報であるが、近年、衝突誘起解離(CID)を用いた MALDI-MS/MS 装置が市販されるようになり、有機化合物の化学構造解析にも活用されるようになった。

一方、MALDI-MSは一般的には試料とマトリックス試薬を同じ溶媒に溶解させる必要があるため、溶媒に不溶な化合物や試料を直接測定することが困難であるなどの問題点もある。

そこで、本講演では、試料調製法などの検討を行い、フィルム中の添加剤やパネル中の有機化合物を MALDI-MS により直接測定した事例、さらには MALDI-MS/MS を活用してパネル中有機化合物の化学構造解析を行った事例について紹介する。

Backside SIMS による有機 EL の劣化評価

宮本 隆志(東レリサーチセンター)

1997年に実用化が始まった有機ELは、まだ市場規模は小さいものの、次世代ディスプレイの本命として今後の飛躍的な発展が期待されている。しかし、先行する液晶ディスプレイのように幅広い領域に進出するためには、量産品レベルにおける長寿命化や大画面化、発光効率の向上、適用アプリケーション創出など、多くの課題を克服する必要がある。

我々は、これまで有機EL素子の劣化解析のために、これに特化した技術開発を進めてきた。特に、有機ELは極薄膜の有機層や電極等の積層構造であることから、試料量が少なく、酸素や水、電子線やイオンビーム照射によって劣化するなどの点で、分析が困難な対象である。近年、分析機器は日々進化しているものの、解決できない点は未だ多く、“前処理”に工夫を凝らすことによって、これまで評価不可能であった対象へ

の展開が進んでいる。本講演では、これらの技術の中から最近注目を集めている“Backside SIMS”を用いた有機 EL 素子の解析例を紹介する。有機 EL 素子の層構造変化や陰極・EIM(電子注入材料)の拡散については、議論はあるものの根本的な疑問は解決には至っていない。有機 EL 素子において、適切な前処理を施し Backside SIMS を行うことによって、これまで通常の SIMS(二次イオン質量分析)ではノックオン等の影響により困難であった拡散プロファイル評価が可能になった。この手法を用いた有機 EL 素子高温保存時の劣化評価において、EIM の拡散や、HTM(正孔輸送材料)の T_g (ガラス転移温度)に依存して素子構造が変化することを確認した。

NMRによる有機デバイス材料の評価

梶 弘典 (京大)

核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)は、有機物の同定が可能であるため、有機合成の研究には不可欠となっています。さらにその原理を考えると、分子の電荷状態や、構造、ダイナミクス、分子間パッキング等を明らかにしてくれる有用な測定手段であることがわかります。今回の講演でターゲットにしている有機エレクトロルミネッセンス(EL)に関して言えば、上述の情報を固体状態で、さらには、非晶超薄膜状態で得ることができれば、「素子内部で、駆動中に有機分子はどのようになっているのか」を明らかにすることができるはずですが、また、NMR と同じ原理に基づいた磁気共鳴画像法(Magnetic Resonance Imaging, MRI)では、物質内部(例えば、人間の脳の中)を非破壊で観測することが可能です。将来、それをさらに進化させた磁気共鳴力顕微鏡(Magnetic Resonance Force Microscopy, MRFM)が容易に使えるようになれば、デバイスの解析に極めて強力な測定手段となるでしょう。我々は、「デバイス中の有機分子の静的・動的構造を解明する」ことを目指して研究を進めています。本講演では、我々が進めつつある、NMRを用いた有機デバイスの解析に関する現状を紹介いたします。

ESRによる有機デバイスの評価 - キャリヤ輸送の微視的理解に向けて

長谷川 達生 (産総研)

シリコンデバイスなどと比べ、有機半導体デバイスの動作速度は大きく劣っています。その原因は、キャリヤの有効質量が大きく動きにくいのだと考えられています。キャリヤを動き易くするためには — つまり移動度を大きくするには — パイ共役分子間の相互作用を大きくする、或いはキャリヤをトラップする不純物や化学的原因を取り除いていく等の戦略が考えられます。動きやすさの目安である移動度はFET特性等から評価できますから、現在、これを向上させるための様々な材料開発やプロセス開発が盛んに行われています。ただ、そもそも有機半導体中のキャリヤ運動のボトルネックは何なのかという問いに答えることは、移動度の比較のみでは容易でなく、研究開発の多くは暗中模索の中で行われてきたともいえるでしょう。材料固有の性能はどれほどあるのか — ペンタセンでは $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ との報告もあります — 、またどのようにしてそれに近づけることができるのか … そのために必要なキャリヤ輸送の微視的な様相を明らかにすること … これがここで議論しようとするテーマです。

電子スピン共鳴(ESR)法は、電子が持つスピンをプローブとして、その運動状態や分子内での広がり大きさを調べるための有効な実験手法として知られています。もともと軽い元素からなる有機材料はきわめて鋭いESRスペクトルを示すことから、イオン化したラジカル分子などを同定する上で有力な評価手段として多用されてきました。最近、これを有機デバイス内のキャリヤ運動やトラップ状態を評価するための実験法として活用する研究が注目されています。ゲート電圧の印加により有機FET内に蓄積したキャリヤによるESRスペクトルを観測し、その挙動を注意深く調べていくことによって、キャリヤがトラップからトラップへと運動する様子や、トラップに捉えられた状態に関する理解が大きく進んできました。ここではこれらの基礎的な研究成果を紹介するとともに、有機半導体中のキャリヤ運動のボトルネックを調べる上での新しい評価手段としての可能性について議論したいと思えます。

機能性有機材料の光電子分光、および逆光電子分光

金井 要(岡山大)

光電子分光と逆光電子分光を組み合わせる事によって、物質のフェルミ準位を挟んだ、占有-非占有電子構造を直接観測する事が可能である。特に、分子の機能の発現にとって重要であるHOMOやLUMOのエネルギー、イオン化エネルギーや電子親和力を直接見積もる事ができる点は、新たな分子設計に重要な知見を与えるだけでなく、電極界面における電荷注入障壁の決定にとっても重要である。

本講演では、光電子分光と、逆光電子分光の測定原理などの基礎から、実際の測定の際の問題点などについても説明する。特に、逆光電子分光を有機物質に適応する際の問題点については特に詳細な議論を予定している。また、実際に光電子分光と、逆光電子分光を組み合わせ得られるHOMOやLUMOのエネルギーや、HOMO-LUMO ギャップが、伝導ギャップや、光学ギャップとどう関連するのかについて、基本的な有機物質の一つであるアントラセンを例として説明する。図1に、アントラセン薄膜の光電子分光と、逆光電子分光スペクトルの例を示した。AがHOMO、A'がLUMOに対応する。また、 -4 eV 付近の点線は真空準位を示している。これからHOMOやLUMOのエネルギー、HOMO-LUMO ギャップ、イオン化エネルギーや電子親和力を知る事ができる。また、横軸は基板のフェルミ準位を基準としているため、正孔、電子注入障壁のおおよその値も見積もる事ができる。また、伝導ギャップや光学ギャップとの比較から、励起子のエネルギーや、電子の移動度端の位置を見積もる事ができる。

走査型プローブ顕微鏡による有機薄膜FETの評価

小林 圭(京大)

近年急速な発展をみせているダイナミックモードの原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)や、これを利用したケルビンプローブ力顕微鏡(Kelvin-probe Force Microscopy: KFM)を利用すると、有機薄膜FETの性能を左右する有機薄膜の構造や金属電極との界面電子物性をナノスケール分解能で評価することができる。例えば、AFMにより有機薄膜の構造をナノスケール分解能で観察すれば、有機薄膜の膜厚・結晶性・配向方向などの評価が可能であり、KFMを用いれば、動作中の有機薄膜FETの電位プロファイルを可視化でき、金属電極との界面におけるキャリヤ注入障壁を評価することができる。さらに、複数の探針を有するマルチプローブSPMを用いることで、有機薄膜上に電極を作製しなくても、直接有機薄膜の電気特性を測定することも可能となってきた。本セミナーでは、こうしたSPM技術を用いた有機薄膜やそのFETにおける構造・電子物性評価の最新動向と今後の課題について報告する。