

硬 X 線光電子分光と低エネルギー高感度光電子分光による
有機・無機半導体材料のギャップ内微弱準位の直接観測
Direct Observation of Weak in-Gap States of Organic and Inorganic
Semiconductors by Using Hard X-ray Photoemission and
Low Energy High-Sensitivity Photoemission Spectroscopy

渡邊 育子^a, 中澤 遼太郎^b, 東海林 弘^a, 石井 久夫^b
Ikuko Watanabe^a, Ryotaro Nakazawa^b, Hiroshi Tokairin^a, Hisao Ishii^b

^a 出光興産(株), ^b(大)千葉大学
^a Idemitsu Kosan Co. Ltd., ^b Chiba University

我々が開発してきた波長掃引型低エネルギー高感度紫外光電子分光（以下、HSUPS）と硬 X 線光電子分光（HAXPES）を組み合わせ、有機・無機半導体のバンドギャップ内の微弱な状態密度を計測する手法の確立に取り組んだ。a-IGZO のギャップ内準位は、OLED 等に不可欠な TFT デバイス特性に大きな影響を与える。今回 HAXPES にて、バンドギャップ内に高感度 UPS と同様なエネルギー位置に局在準位を観測した。両手法は、光イオン化断面積の観点から相補的な情報を与えるものであり、局在準位の起源等や状態密度の定量化などの解析を現在進めている。

キーワード： 高感度紫外光電子分光、硬 X 線光電子分光、a-IGZO、ギャップ内準位

背景と研究目的：

我々の生活を支える様々なエレクトロニクス素子には、無機や有機の半導体が広く用いられている。これらの半導体の物性は、主に価電子準位や伝導電子により支配される。しかし現実の素子では、バンドギャップ内に存在する微弱な準位、いわゆるギャップ内準位が実際の特性の鍵を握っている[1]。したがって、デバイスの特性向上にはこのようなギャップ内準位を観測して制御する必要があるが、従来の評価手法は間接的なものであり、直接的に状態密度を観測できる手法が必要とされる。本研究では、物質の価電子準位の状態密度を直接的に評価できる光電子分光に着目し、有機・無機半導体のギャップ内準位の評価法を確立することを目指す。具体的には、我々が開発してきた低エネルギー高感度紫外光電子分光（HSUPS）と軟 X 線光電子分光（HAXPES）を組み合わせ、ギャップ内準位の定量的評価を試みる。両手法は用いる励起光のエネルギーが大きく異なるため、ギャップ内準位を構成する原子軌道の光イオン化断面積の大小が相補的な関係になっており、合わせて測定することで軽元素由来から重元素由来までのギャップ内準位の起源に迫ることができると考えられる。

実験：

(1) HAXPES 測定

① 測定試料

- ・酸化物半導体：導電性 Si ウエハー上の IGZO（公知材）及び酸化 In 系開発材料のスパッター形成薄膜（いずれも膜厚 50 nm）の合計 9 サンプルを用いた
- ・有機半導体：ITO（参照用）および ITO 上のテトラテトラコンタン（C₄₄H₉₀、以下 TTC）およびトリス(8-キノリノラト)アルミニウム（Alq3）の真空蒸着膜（膜厚 20 nm）の合計 3 サンプルを用いた。

② 実験方法

BL46XU にて $h\nu = 7,939$ eV、スリット形状 0.5 mm straight slit の条件で硬 X 線光電子分光測定を実施した。エネルギー較正は同時にセットした Au のフェルミエッジから行った。アナライザーのパスエネルギーは 200 eV である。帯電中和銃は用いていない。

(2) 高感度 UPS 測定

① 測定試料

今回比較したのは、導電性 Si ウェハ上上の IGZO (公知材) のみである。

② 実験方法

石井らが千葉大学に設計、建設した高感度 UPS 装置にて測定した[2,3]。重水素ランプ或いは Xe ランプを、ダブルモノクロメータにて単色化し、励起光としている。大きな特徴として迷光を極限まで抑制することで、6桁にわたり高感度な測定を可能としている。また同時に光電子電流も 1 pA 以下に抑制されているので、試料帯電が起きにくく絶縁物の測定も可能となっている[4]。

結果および考察：

① IGZOのギャップ内準位測定

結合エネルギー $-1.0\text{--}4.0\text{ eV}$ の範囲でギャップ内準位測定を行ったところ、光電子取り出し角 (TOA) 80° のとき、as depo の IGZO (OxS-1)、 300°C でアニールした IGZO (OxS-2)、 350°C でアニールした IGZO (OxS-3) でフェルミ準位付近に局在準位を観測した (図1)。1試料あたりの測定時間は約1時間半であった。高TOAでは、高感度UPSで観測されたような裾野付近の局在準位の強度がかなり弱く観測された。そこで、 350°C アニール IGZO (OxS-3) にて TOA を 20° に変え、表面に局在した電子状態を観測できるようにした上で (80° と比較し光電子脱出深さは約 $1/3$)、同様にギャップ内準位測定を行ったところ、 80° のときに比べ、VBMの裾野付近の局在準位がはっきりと観測された (図2)。一方、低TOA条件で測定する場合、光電子強度が大幅に落ちてしまうため、測定時間はその分長くなり、4時間以上かかった。

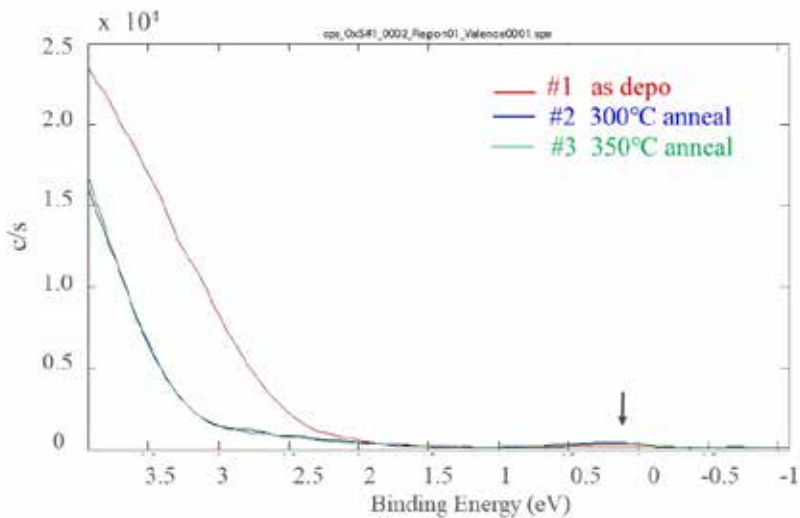


図 1 IGZO アニール前後のギャップ内準位測定

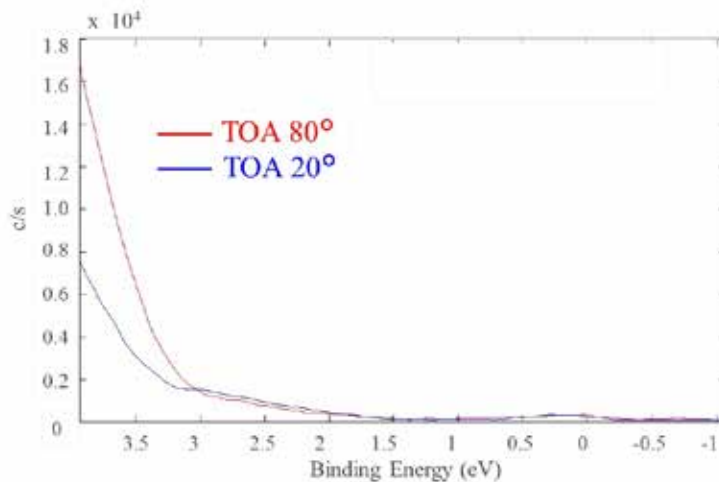


図 2 350°C アニール IGZO (OxS-3) のギャップ内準位測定

② 高感度UPSデータとの相関について

IGZOのギャップ内準位に関して、高感度UPSと今回のHAXPESのデータを図3にて比較する。HAXPESの低TOA条件で観測された裾野付近とフェルミ準位付近の局在準位はともに、高感度UPSでも同様に観測されている。裾野付近の局在準位のエネルギー位置に関しては1 eV程度ずれがあるように見えるが、その原因は以下のように推測している。

一つは高感度UPSにおける終状態の寄与である。通常の光電子分光 (HAXPES、XPS、汎用UPS) は、真空準位より十分エネルギーが高い終状態へ励起して測定する。そのため終状態のDOSを自由電子として平面波近似することができ、実質的に光電子スペクトルは始状態の情報を強く反映することになる。対して高感度UPSでは、裾野付近の準位を3–8 eVの領域のかなり低いエネルギーの光を用いて測定している。真空準位とほぼ同じ、或いはわずかにエネルギーが高い終状態へ励起しているため、終状態を平面波で単純に近似できなくなり、始状態と終状態の両者のDOSの積がスペクトルに寄与してしまう。この影響を少なくするために高感度UPSではCFS (Constant Final-state Spectroscopy) によりセミログプロット解析を行っているが、固定する終状態の精度によって局在準位のエネルギー位置が変動する可能性はある。CFS法で固定する終状態の精度を上げる取り組みを、次年度千葉大と検討していく方針である。

もう一つはHAXPESの結合エネルギーの精度である。今回フェルミ準位をAuのフェルミ端から算出したが、約8 keVのフェルミ端見積もりにおいて1 eV程度の誤差は考慮されておらず、また今回仕事関数 (数eV) を加味せずに結合エネルギーに換算している。その数eVのずれが、裾野付近の準位の位置に反映された可能性もあるかもしれない。なお高感度UPSでは、フェルミ準位の誤差は1 eVよりはるかに小さく、数eVの仕事関数も加味したうえで結合エネルギーに換算している。

上記のHSUPSとHAXPESの結果の比較の詳細については解析を進めている段階であるが、相補的な両手法を組み合わせることで、ギャップ内準位の状態密度の定量化やギャップ内準位の起源の解明などが期待できる。今回の測定においては、HAXPESではギャップ準位のIn 5sなどの成分をみているが、光イオン化断面積の励起光エネルギー依存性よりO 2p 由来の成分はほとんど見えていないと考えられる。逆に、HSUPSではO 2p成分を主に観測していると考えられる。HSUPSと放射光HAXPESとの整合性を検討したのは今回が初めてであり、詳細な解釈を行うには、今後測定実績を増やして慎重に考察する必要がある。

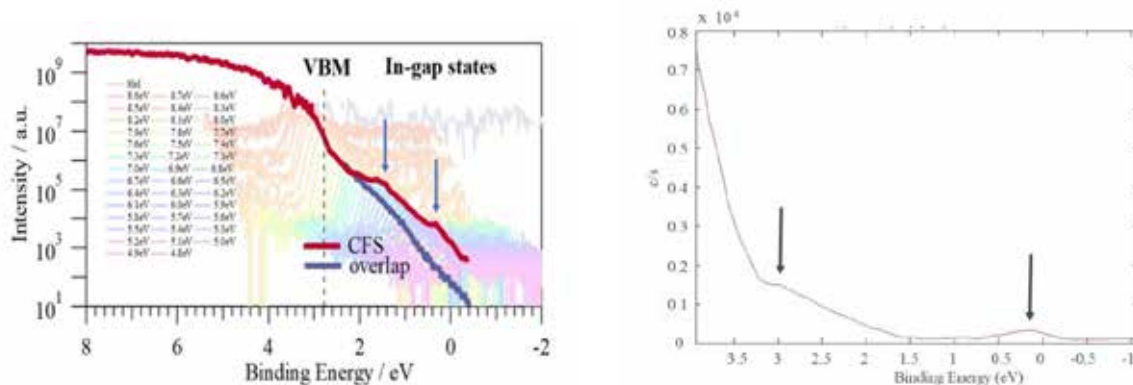


図3 高感度UPS (左) およびHAXPES (右) のギャップ内準位の比較

③ 有機半導体材料の価電子領域の測定

試験的な測定として、基本的な有機材料であるアルカンのTTCおよび有機EL素子でよく知られる有機半導体のAlq3薄膜のHAXPES測定を試みた。TTC膜からの価電子スペクトルは、基板であるITOのものとはかなり一致しており、TTCの価電子領域由来の光電子は観測できなかった。またAlq3サンプルにて、TOA 85および15°の価電子スペクトルが、結合エネルギー5 eV付近を除き、ほぼ構造が一致しており、低取出角にしてもAlq3の寄与に依る準位は測定できていない。C、N、O原子からなら有機材料ではHAXPESにおける光イオン化断面積がかなり小さくなるこ

とは想定していたが、予想以上に小さいことを実感した。ただ、逆に、有機層に対する透明性がこれだけ高ければ、有機層の下の埋もれた有機・無機の観測には有望であり、適した実験対象を現在検討している。

今後の課題：

今後も低エネルギー高感度光電子分光を中心に、ディスプレイ技術で注目されているa-IGZOのギャップ準位の起源を解明するとともに、有機・無機半導体のバンドギャップ内の微弱な状態密度計測を行う手法を確立することを目指す。またこれまで適用例が少ない有機材料に対しては、上記結果を踏まえ、今後の有機EL素子など有機素子界面分光研究への展開を図っていきたい。

参考文献：

- [1] K. Ide, *Phys. Status Solidi* **216**, 1800372 (2019).
- [2] H. Kinjo, *Appl. Phys. Express* **9**, 021601-1 (2016).
- [3] T. Sato, *Appl. Phys. Express* **10**, 011602-1 (2017)
- [4] Y. Yamaguchi, *IEICE Trans. Electronics*, **E102.C**, 168 (2019).