

STEMによるナノ有機多層薄膜構造の可視化

Cross-Sectional Visualization of Nanoscale Organic Multilayer Structures with STEM

上田 友彦* · 牧野 篤*

Tomohiko Ueda Atsushi Makino

電子顕微鏡を用いた微細構造解析において、走査透過電子顕微鏡（STEM）による電子線の低加速電圧化とくさび形による断面試料の厚膜化によって有機材料に対する電子線の散乱効果を増大させ、ナノスケールの有機多層薄膜構造の可視化を実現した。開発した方法を用いることで、従来法では観察が困難であった化学構造差がわずかしくないナノスケールの有機多層薄膜構造の断面観察が可能となる。

本観察法の有効性を検証するため、まず化学構造が既知のナノスケールの有機多層薄膜から成るモデル試料を、次に有機ELデバイス中の多層薄膜の断面構造を可視化した。

In microstructure analysis with an electron microscope, a nanoscale organic multilayer structure has been visualized by reducing the acceleration voltage of the electron beam of a scanning transmission electron microscope (STEM) and increasing the sample cross-section by forming a wedge shape. Use of the developed method newly enables cross-sectional observation of a nanoscaled organic multilayer thin-film structure consisting of layers with slight differences in chemical structure.

To verify the effectiveness of the developed observation method, visualization has been made of a model sample consisting of a nanoscale organic multilayer structure of known chemical structure, followed by a cross-section of a multilayer thin-film in an organic EL device.

1. ま え が き

近年の電子デバイスの小型・薄型化に伴い、その構造は微細化の一途をたどり、数 nm オーダのサイズで設計されるようになってきている。さらに、有機EL素子や有機薄膜太陽電池に代表されるようなフレキシブルな電子デバイスも開発され、有機材料を用いたナノスケールの微細構造設計が必要とされている。

このような電子デバイスを開発するうえで、内部の微細構造観察技術は、デバイスの高性能・高品質化にとって必要不可欠な解析技術の一つである。微細構造の観察法としては電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、近接場光顕微鏡、X線顕微鏡などを用いたものがあるが、デバイス内部のナノスケールの微細構造を観察する場合には透過電子顕微鏡法（Transmission Electron Microscopy：以下、TEMと記す）がもっとも有効な方法である。TEMは、薄片化した試料に電子線を照射し、透過した電子線を結像させて試料内部の微細構造を原子スケールの分解能で観察することができる。

しかし、有機材料から成る微細構造を通常のTEMを用いて観察する場合、試料中での電子線の散乱が小さいことから透過像のコントラストは不明瞭になる。このため、とくに化学構造差がわずかしくない複数の有機材料から成る微細構造を可視化することは難しい。

有機材料を高いコントラストでTEM観察する方法としては、試料中の特定の化学結合に重元素を付加して電子線の散乱を高める染色法¹⁾や、電子顕微鏡内に位相板を組み込むことで試料による位相差を強度差に変換してコントラストを高める位相差法²⁾がある。しかし染色法は試料の構造を破壊するおそれがあり、また染色可能な材料も限定される。一方、位相差法は電子顕微鏡の装置改良を要するという課題がある。以上のことから、化学構造差がわずかな複数の有機材料から成る多層薄膜構造を可視化した事例はこれまでなかった。

そこで筆者らは、試料中での電子線の散乱効果を増大させるため、電子線の低加速電圧化と独自の試料形状によって観察試料の厚膜化を行い、ナノスケールの有機多層薄膜断面を簡便に可視化できる観察法を開発した。

* 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

本稿では、モデル試料を用いて行った本観察法の有効性の検証結果と、有機ELデバイスの多層薄膜断面の観察事例を中心に報告する。

2. ナノ有機多層薄膜構造の断面観察法

2.1 電子線の低加速電圧化

TEMの分解能は電子線の加速電圧の上昇に伴って向上することから、高分解能なTEM像を得るために加速電圧の高電圧化が行われてきた³⁾。反面、高電圧化は試料中での電子線の散乱能を低下させる要因となるため、有機材料のわずかな化学構造差や密度差を高いコントラストで結像することは難しい。そこで、加速電圧の低電圧化による電子線散乱効果の増大について検討を行う。

2.1.1 低加速電圧化STEM

電子線の低加速電圧化を検討するにあたり、数kVの低加速電圧化も可能な走査透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy: 以下、STEMと記す)に着目する。STEMは、直径1nm程度に集束させた電子線を薄膜試料に走査させ、透過した電子線を円盤状の検出器で受け、その強度を電子線の走査と同期させて像を得るものである(図1)。検出可能な透過電子の検出角度は0~数十mradであり、低加速電圧下でもTEM像と同様の透過像を得ることができる。そこで、ナノ有機多層薄膜構造の断面観察に、低加速電圧下におけるSTEMの適用を試みる。

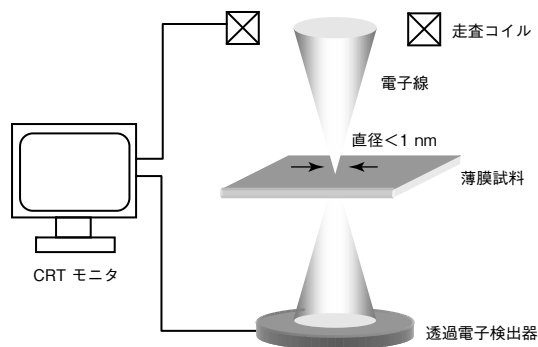


図1 STEMの原理図

2.1.2 電子線散乱効果の検証

STEMの低加速電圧条件下での電子線の散乱効果を検証するため、薄膜試料中における電子線軌道のモンテカルロシミュレーションを行う。

試料の構成元素は炭素(密度: 2.26 g/cm^3)、厚みは 200 nm とし、入射電子の個数は 32000 個、加速電圧は 7 kV 、 10 kV 、 20 kV 、 30 kV 、 40 kV 、 50 kV 、 100 kV 、 150 kV 、 200 kV とする。

2.1.3 電子線軌道のシミュレーション結果

電子線軌道のシミュレーション結果の一部を図2に示す。試料裏面(試料厚み 200 nm)における電子線の横方向の

散乱距離は、加速電圧が 200 kV の場合では約 30 nm であるのに対して 10 kV の場合では約 150 nm であり、加速電圧が低いほど試料中での電子線の散乱効果が大きいことがわかる。この散乱距離から、各加速電圧における電子線の散乱角度を見積もる。図3に示す結果から、加速電圧が $50 \sim 200 \text{ kV}$ では低電圧化による散乱効果は大きくないが、 50 kV を下回ると顕著に現れることがわかる。しかし、 20 kV 以下の低加速電圧では、電子線散乱による像分解能の低下が懸念されるため、 30 kV 近傍の低加速電圧条件下でSTEM観察を行う。

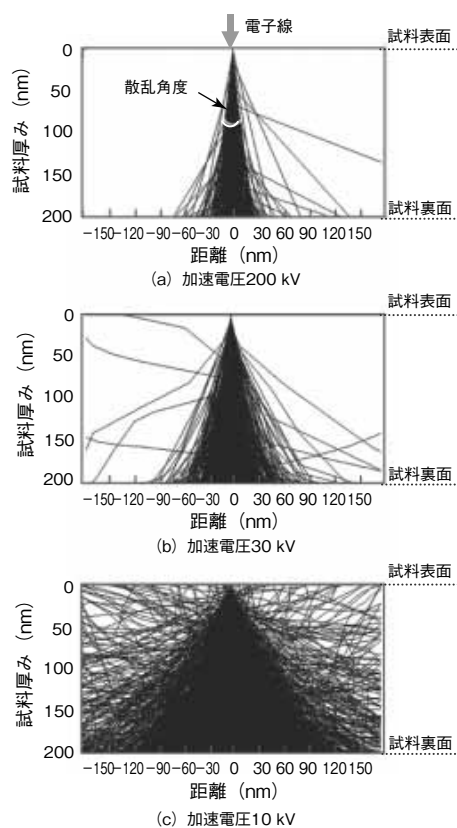


図2 電子線軌道のシミュレーション結果

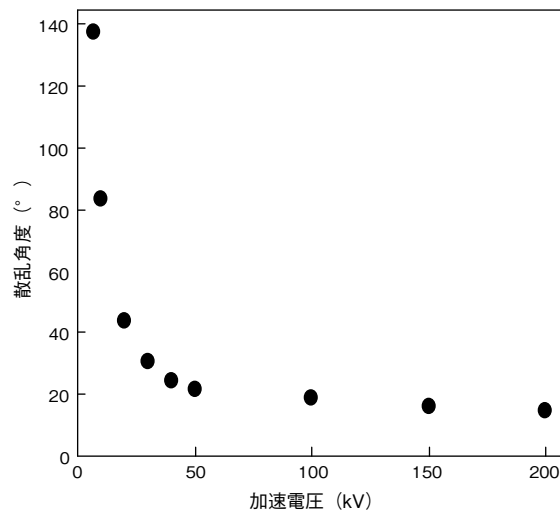


図3 電子線の加速電圧と散乱角度

2.2 断面観察用試料の厚膜化

TEM 観察あるいは STEM 観察においては、像分解能を向上させるために断面試料の厚みを通常 100 nm 以下まで薄くする必要がある。しかし、この厚みが薄くなるほど電子線の散乱能が低下するため、とくに有機材料の STEM 観察の場合は試料を薄くすることは必ずしも像コントラストの向上にはつながらないと考えられる。

そこで、断面試料を厚膜化することによって STEM 像コントラストの向上を試みる。像コントラストが向上し、かつ像分解能が低下しない最適な厚みで試料を観察するため、厚みが 100 ~ 400 nm のくさび形断面試料を考案し、集束イオンビーム (Focused Ion Beam: 以下、FIB と記す) を用いて作製する。図 4 に FIB 加工途中のくさび形断面試料を真上から観察した走査イオン顕微鏡像を示す。また図 5 に、くさび形断面試料の原子間力顕微鏡像を示す。従来の直方体の薄片試料では、最適な厚みで観察するために厚みの異なる複数の試料を作製する必要があるが、本形状の試料を用いれば一つの試料内で得られるため、像コントラストと像分解能が両立する STEM 像を得ることができる (図 6)。

以上、本章で述べた電子線の低加速電圧化と断面試料の厚膜化によるナノ有機多層薄膜構造の断面観察法を「低加速厚膜化法」と呼ぶ。

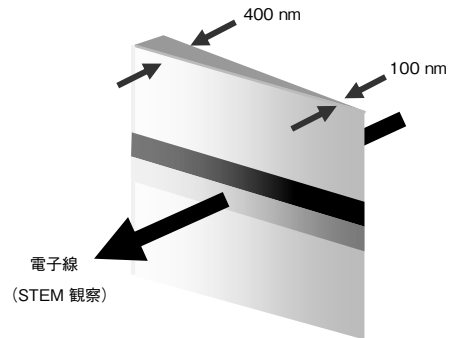


図6 くさび形断面試料のSTEM観察

3. 「低加速厚膜化法」の可視化検証

3.1 試料

化学構造が既知の試料を作製し、「低加速厚膜化法」の有効性を検証する。図 7 に試料の断面構造模式図を示す。試料 A の有機層はアルミキノリノール錯体 (以下、Alq3 と記す) とアリールアミン誘導体 (以下、NPD と記す) の多層薄膜、試料 B の有機層は 1, 4 - ジ (1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル) ベンゼン (以下、DPB と記す) と NPD の多層薄膜であり、おのおのの厚みはすべて 80 nm である。試料 A は微量の金属元素 (Al) を含む有機材料の、試料 B は金属元素を含まず化学構造差が小さい有機材料の可視化検証を目的として断面観察を行う。

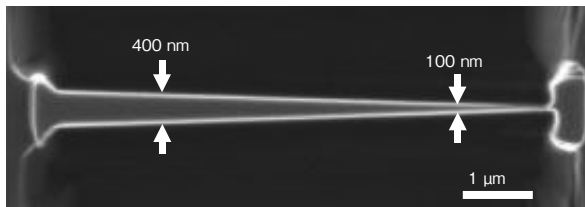


図4 くさび形断面試料の走査イオン顕微鏡像

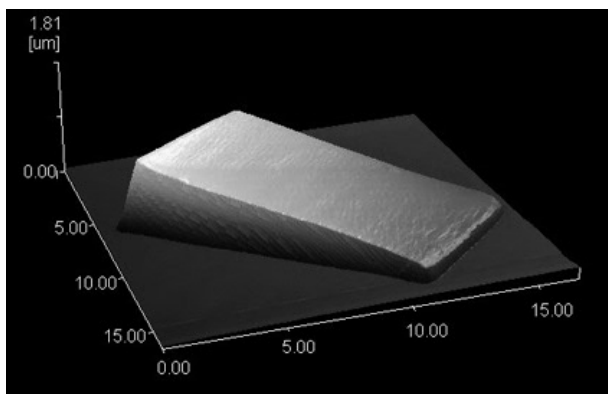


図5 くさび形断面試料の原子間力顕微鏡像

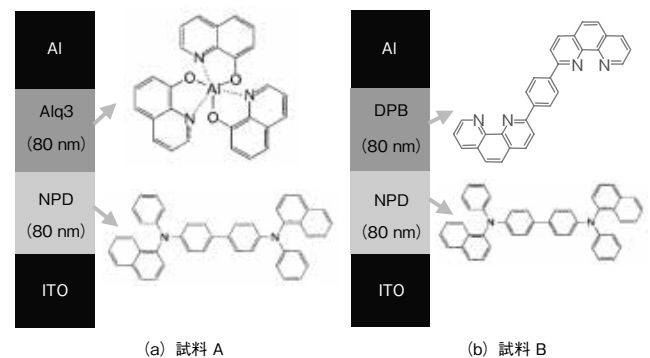


図7 試料の断面構造模式図

3.2 断面観察結果

従来法と「低加速厚膜化法」を用いて各試料の断面観察を行う。従来法の観察条件は加速電圧 200 kV、断面試料厚み 100 nm、一方、「低加速厚膜化法」の観察条件はそれぞれ 30 kV、150 ~ 300 nm とする。

試料 A の断面観察結果である STEM 像を図 8 に示す。従来法では Alq3 層と NPD 層の界面が不鮮明であるのに対し、「低加速厚膜化法」ではその界面が明瞭に確認でき、各層の厚みを正確に測定できる。

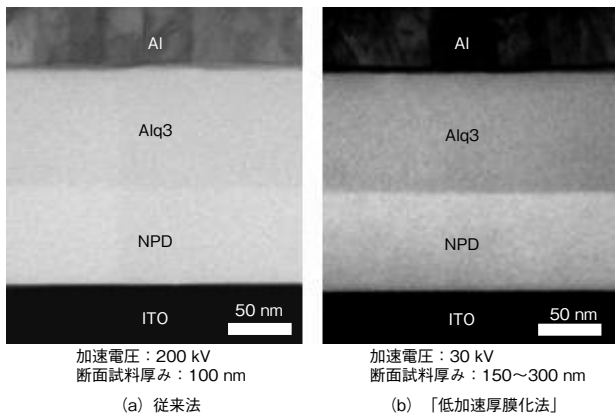


図8 試料Aの断面STEM像

試料Bの断面観察結果であるSTEM像を図9に示す。従来法ではDPB層とNPD層の界面がまったく観察できないのに対し、「低加速厚膜化法」では明瞭にその界面を観察でき、各層の厚みの測定も可能である⁴⁾。

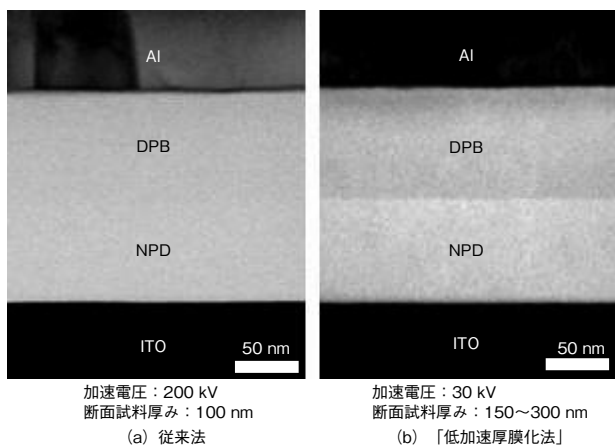


図9 試料Bの断面STEM像

3.3 考察

「低加速厚膜化法」によって、試料Aの断面構造が明瞭に可視化できる要因は次のように考察される。Alq3中のAl元素で散乱した電子線は、入射電子線の低加速化と断面試料の厚膜化によって、従来法よりもさらに大きな散乱角度で試料裏面から放出される。その結果、透過電子検出器で検出されるAlq3層からの透過電子量は従来法よりも少なくなり、Alq3層からの透過電子量とNPD層からの透過電子量の差がより大きくなって界面が明瞭になる。

一方、試料Bでは重元素が含有されていないため、試料Aと同様の要因では説明できない。そこで試料Bを可視化できる要因を明らかにするため、エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：以下、EDSと記す）を用いて組成分析を行う。図10に同じ分析条件におけるDPB層とNPD層のEDS分析チャートを示す。

これらの結果から、DPB層からのC元素の検出強度はNPD層の約1.5倍であることがわかる。DPB1分子中の

C原子数がNPDの約0.7倍であるにもかかわらず、Cの検出強度が1.5倍であるということは、DPB層の密度がNPD層よりも高いことを示唆している。

以上のことから、試料Bの断面構造を明瞭に観察できる要因は次のように考えられる。DPB層はNPD層よりも密度が高いため、電子線の散乱量はDPB層のほうがNPD層よりも多くなり、透過電子量はDPB層のほうがNPD層よりも少なくなる。この透過電子量の差が入射電子線の低加速化と断面試料の厚膜化によってより顕著になるため、化学構造差がわずかなナノ有機多層薄膜でも本観察法を用いて層構成を可視化できる。

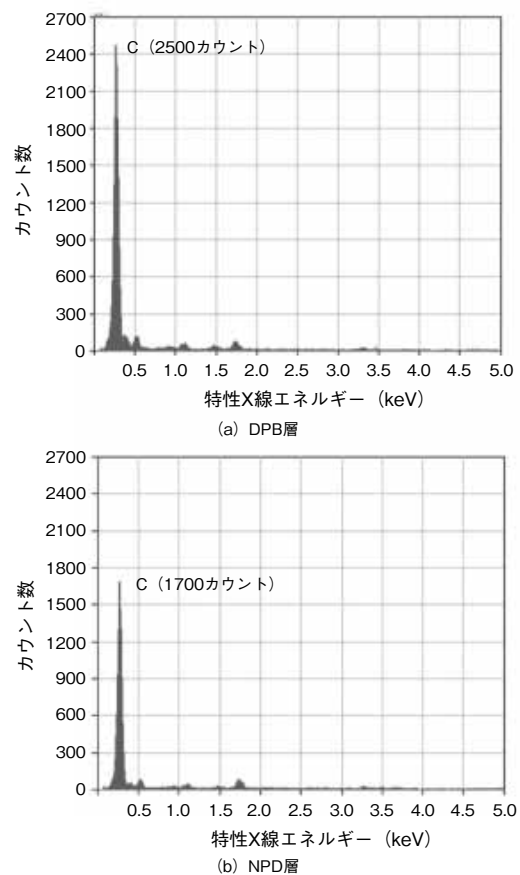


図10 DPB層およびNPD層のEDS分析チャート

4. 有機ELデバイスへの適用

4.1 試料

「低加速厚膜化法」によって、有機ELデバイス中のナノ有機多層薄膜構造の可視化を行う。有機ELデバイスは薄型・高効率な面光源であり、また水銀を使用しない等の特徴があるため、次世代の照明用デバイスとして期待されている。この有機ELデバイスは、電極以外に有機材料を主成分とするホール輸送層、発光層、電子輸送層などから構成されており、各層の厚みはナノスケールである。

4.2 断面観察結果

図11に「低加速厚膜化法」を用いた、有機ELデバイス中の有機多層薄膜断面の観察結果であるSTEM像を示す。この像から、有機ELデバイス中のホール輸送層・発光層・電子輸送層が明瞭に可視化できているのがわかる。本観察法は有機ELデバイス中の各層の厚みや平坦性を評価することができ、ナノ有機多層薄膜の膜厚制御、初期不良や経年劣化の原因解明などに役立てることができる。

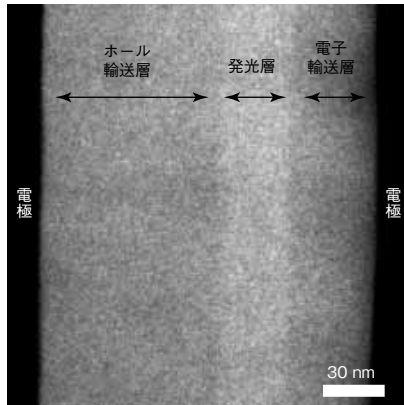


図11 有機ELデバイスにおける有機多層薄膜の断面STEM像

5. あとがき

電子顕微鏡を用いた微細構造解析において、走査透過電子顕微鏡（STEM）による電子線の低加速電圧化とくさび形による断面試料の厚膜化によって有機材料に対する電子線の散乱効果を増大させ、ナノスケールの有機多層薄膜構造の可視化を実現した。開発した「低加速厚膜化法」を用いることで、従来法では観察が困難であった化学構造差がわずかしかないナノスケールの有機多層薄膜構造の断面観

察が可能となる。

また、その有効性を検証するため、まず化学構造が既知のナノスケールの有機多層薄膜から成るモデル試料を、次に有機ELデバイス中の多層薄膜の断面構造を可視化した。

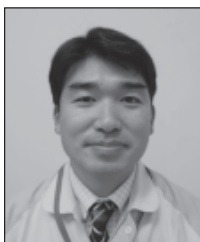
今後も発展が期待されるナノ有機デバイスの技術開発の進展に寄与していく所存である。

なお、本観察法の開発にあたり、指導・助言いただいた大阪大学 高井 義造 教授に謝意を表します。

*参考文献

- 1) 平野 寛, 宮澤 七郎: よくわかる電子顕微鏡技術, 朝倉書店, p. 80-98 (2000)
- 2) M. Tosaka, R. Danev and K. Nagayama: Application of Phase Contrast Transmission Microscopic Methods to Polymer Materials, *Macromolecules*, Vol. 38, p. 7884-7886 (2005)
- 3) A. Takaoka, K. Ura, H. Mori, T. Katsuta, I. Matsui, S. Hayashi: Development of a New 3 MV Ultra-High Voltage Electron Microscope at Osaka University, *Journal of Electron Microscopy* Vol. 46, p. 447-456 (1997)
- 4) T. Ueda, A. Makino, Y. Takai: Visualization of Nanoscaled Organic Multilayer by Low-Voltage STEM, *Proceedings of The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference*, p. 12 (2008)

◆執筆者紹介



上田 友彦
先行技術開発研究所



牧野 篤
先行技術開発研究所