

X線光電子分光を用いたITOと α -NPD間に MoO_3 超薄膜を挿入することによる α -NPD、 MoO_3 界面の電子状態詳細解析
Detail analysis of electronic state for interface between ultra thin MoO_3 hole injection layer and alpha-NPD hole transport layer by hard X-ray photoelectron spectroscopy

塩沢一成^a, 石黒信行^a, 笹川知由^a, 松島敏則^b, 村田英幸^b, 町田雅武^c, 孫珍永^c
 Kazunari Shiozawa^a, Tomoyoshi Sasakawa^a, Toshinori Matsushima^b, Hideyuki Murata^b,
 Masatake Machida^c, Jin-Young Son^c

^a (株) 三井化学分析センター, ^b 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科,
^c 高輝度光科学研究センター
^amc-ANAC, ^bJAIST, ^cJASRI/SPring-8

有機 EL 素子の性能向上策として期待されている極薄の正孔注入層(MoO_3)ならびに正孔輸送層(α -NPD)に対するHX-XPS測定を試みた。その結果、 α -NPDの $\text{C}1s$ 結合エネルギーは、2008A1940と同様に MoO_3 がその下層に存在することで低結合エネルギー側へのシフトが認められた。そのシフトは、膜厚に対して単調な変化ではなく、さらにTOAを変えて光電子の脱出深さを变化させたときに $\text{C}1s$ 結合エネルギーに対する MoO_3 膜厚依存性が異なっていたことなどが新たな知見として得られた。

キーワード： 有機EL、正孔注入層、正孔輸送層、金属酸化物、HX-XPS、角度可変測定

1. はじめに

有機EL素子において、陽極と正孔輸送層間に金属酸化物層をもうけることで素子性能の向上、とりわけ正孔注入障壁の低下による駆動電圧の低減等がはかられることが知られている。そのため、金属酸化物層は、正孔注入層と呼ばれることが多い。金属酸化物層の厚さを従来よりも大幅に薄くし、1 nm以下とすることで素子性能の更なる向上が達成できる可能性が示唆された[1]。そこで、正孔注入層の極薄化の効果を検証する目的で2008A1940にて予備的な光電子分光測定を実施した。その結果、 α -NPDを構成する $\text{C}1s$ において、結合エネルギーの微小なシフトが観測された。そこで、角度可変測定により結合エネルギーの微小シフトが α -NPD内の全深さで均一に生じているか否かを検証し、 MoO_3 層の厚さの違いが有機EL素子において、電荷移動にどのように影響を及ぼしているかを考察することを旨とする。

2. 実験

試料は、Fig.1.1に示したとおり、150 nmのITO電極が付いたガラス基板に MoO_3 を0.75 nm、1.0 nm、2.0 nm、蒸着し、さらに α -NPDを10 nm積層した構成である。また、 MoO_3 の挿入効果を検証するために、ITOと α -NPD間に MoO_3 を挿入せずにITO上に α -NPDを直接積層した試料も準備した。測定は、BL46XUにおいて、入射光エネルギーは約8 keV(7942.3 eV)とした。入射光エネルギーは、 $\text{Au}4f_{7/2}$ 結合エネルギーが84.0 eVとなる値として求めた。また、光電子の脱出深さを変えるため、取り出し角(take off angle(TOA))

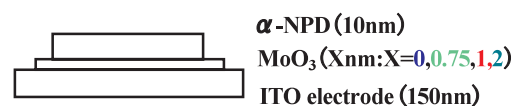


Fig.1.1 Layer structure of thin film sample

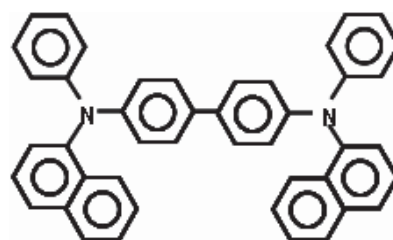


Fig.1.2 Molecular structure of α -NPD

は、90°、30°の2角度で測定した。測定したスペクトルは、C1s、N1s、O1s、In3d(In3d_{5/2})、Mo3dならびに Valence 帯である。データ処理は、フォーマットの変換をせずに直接読み込みが可能である汎用電子分光データ処理ソフト、SDP (Spectral Data Processor) v4.0 (XPS International (<http://www.xpsdata.com/>))を用いた。

3. 結果

Fig.2.1、Fig.2.2 は、それぞれ光電子の取り出し角(TOA)が 90°、30°において、ITO と α -NPD 間に MoO₃ を挿入しなかった場合 (MoO₃=0 nm, Blue Line) と MoO₃ を 0.75 nm (Green Line)、1.0 nm (Red Line)、2.0 nm (Deep green Line) の厚さで積層した場合について C1s スペクトルを重ね書きした結果である。ここで、各試料間で測定回数が異なるため規格化した強度とした。ITO 付きのガラス基板、その上に MoO₃ のみを積層した試料についての測定結果では、C1s の強度は、Fig.2.1 ならびに Fig.2.2 におけるそれより大幅に小さかったことから Fig.2.1 ならびに Fig.2.2 は、表面の付着物等ではなく α -NPD のスペクトルであると考えられる。ここで、光電子の取り出し角(TOA)を 90°、30°とした場合それぞれで MoO₃ の厚さの違いにより 2008A1940 を概ね再現する C1s 結合エネルギーの微小シフトが観測された。C1s とともに α -NPD の構成元素である N1s についても、同様な結合エネルギーのシフトが認められた。ただし、Fig.2.1 ならびに Fig.2.2 に示したとおり、観測された結合エネルギーのシフトは MoO₃ の厚さに対して減少傾向を示すが、必ずしも単調な変化ではなく、TOA が 90°では MoO₃ の厚さが 1 nm と 2 nm、TOA が 30°では MoO₃ の厚さが 0.75 nm と 1 nm の場合で概ね等しい結合エネルギー値であった。比較のために Fig.2.3、Fig.2.4 として、それぞれ TOA が 90°、30°に対する In3d_{5/2} スペクトルの重ね書き結果を示した。これらより、In3d_{5/2} の結合エネルギー値は、TOA の値、MoO₃ の厚さにほとんど依存せず、各測定でほぼ一定の値を示した。ここで、結合エネルギー値のシフト量自体が小さいことから、その変化を比較し易くするために、Fig.3.1、Fig.3.2 として、それぞれ C1s、In3d_{5/2} に対する結合エネルギー値の MoO₃ 厚さ依存性を TOA が 90°、30°の場合について重ね合わせて示した。Fig.3.1 より、C1s では先に述べたとおり、TOA を変えることで結合エネルギーの MoO₃ 厚さ依存性に違いが認められた。TOA を 90°とし、光電子の脱出深さを可能な限り深くした場合、0 nm から MoO₃ の厚さを増すと 0.75 nm、1 nm の順でその上層にある α -NPD を構成する C1s の結合エネルギーが減少し、2 nm では 1 nm の場合とほぼ等しくなる。それに対して、TOA が 30°の場合は、MoO₃ の厚さを 0 nm から 0.75 nm とすると C1s の結合エネルギーが減少するが、その厚さを 1 nm まで増しても C1s の結合エネルギーに変化はなく、2 nm とすると再び C1s 結合エネルギーの減少が認められる。また、MoO₃ がない (0 nm の) 場合と 2 nm の場合は、TOA が 90°、30°で C1s 結合エネルギーがほぼ等しく、1 nm で TOA の違いによる C1s 結合エネルギー差が最も広がり、TOA が 30°の方が 0.1 eV 強程度大きくなった。一方、Fig.3.2 より、MoO₃ の下層にある In(In3d_{5/2}) の結合エネルギーは、TOA が 90°で MoO₃ がない場合のみ、それ以外の場合よりもわずかながら小さい可能性もあるが、MoO₃ の有無、その膜厚、TOA に関係なく、概ね同じ値を示し、In3d_{5/2} の結合エネルギーに対する MoO₃ の膜厚依存性は、ほぼ無いか、あっても極めて小さいと考えられる。また、O1s の結合エネルギーに対する MoO₃ 膜厚、TOA 依存性は、In3d_{5/2} のそれと同様であった。

以上より、 α -NPD の C1s 結合エネルギーは、2008A1940 と同様に MoO₃ がその下層に存在することで低結合エネルギー側へのシフトが認められた。本課題において、そのシフトは、膜厚に対して単調な変化ではなかったこと、光電子の脱出深さを変化させたときに C1s 結合エネルギーに対する MoO₃ 膜厚依存性が異なっていたことなどが新たな知見として得られた。筆者は、有機物中の電荷移動等に関しては門外漢であり、測定結果の誤った解釈をしている可能性もあるので、今後は、専門家の意見を聴取しながら解析を深めたいと考えている。ただし、光電子分光測定等の内殻の電子状態評価のみでは、正孔移動に関する 1 nm 未満の MoO₃ 膜の特異性は説明困難と考えられ、MoO₃ の厚さは、設定値としてどの厚さまでが島状付着で、どの厚さから均一膜となるか等の MoO₃ 膜の物理的な構造との複合効果である可能性等が想定される。したがって、さらに、MoO₃ 膜の物理的な構造評価等について追加の課題申請を検討したい。

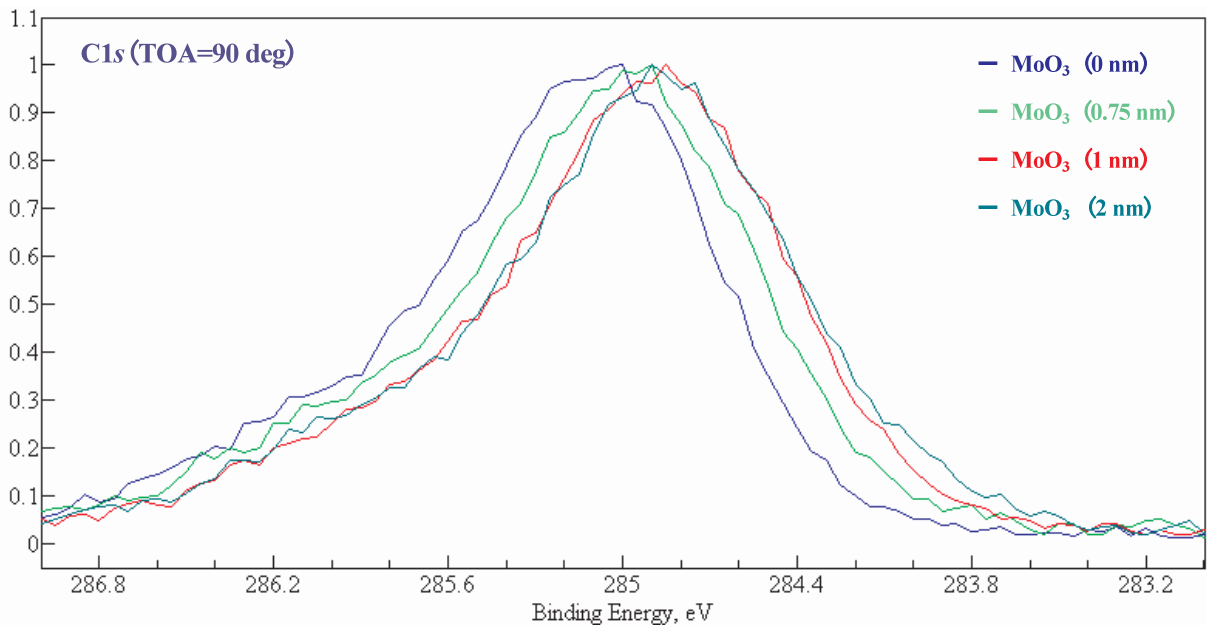


Fig.2.1 C1s overlay spectra at 90 degree take off angle for various thickness of MoO₃

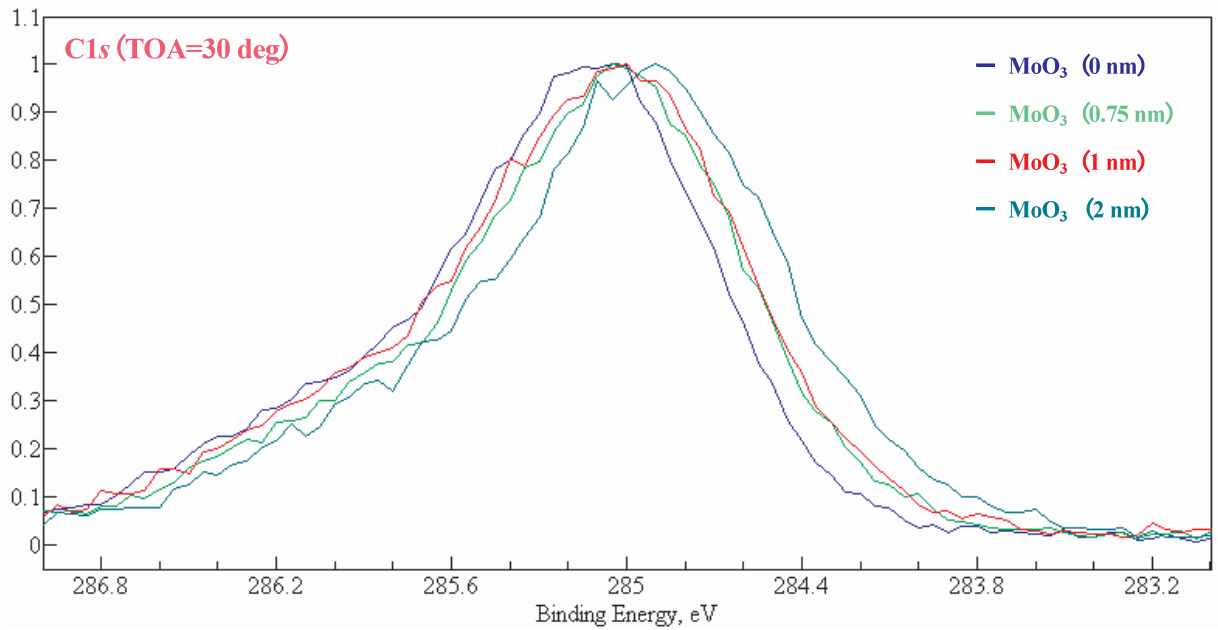


Fig.2.2 C1s overlay spectra at 30 degree take off angle for various thickness of MoO₃

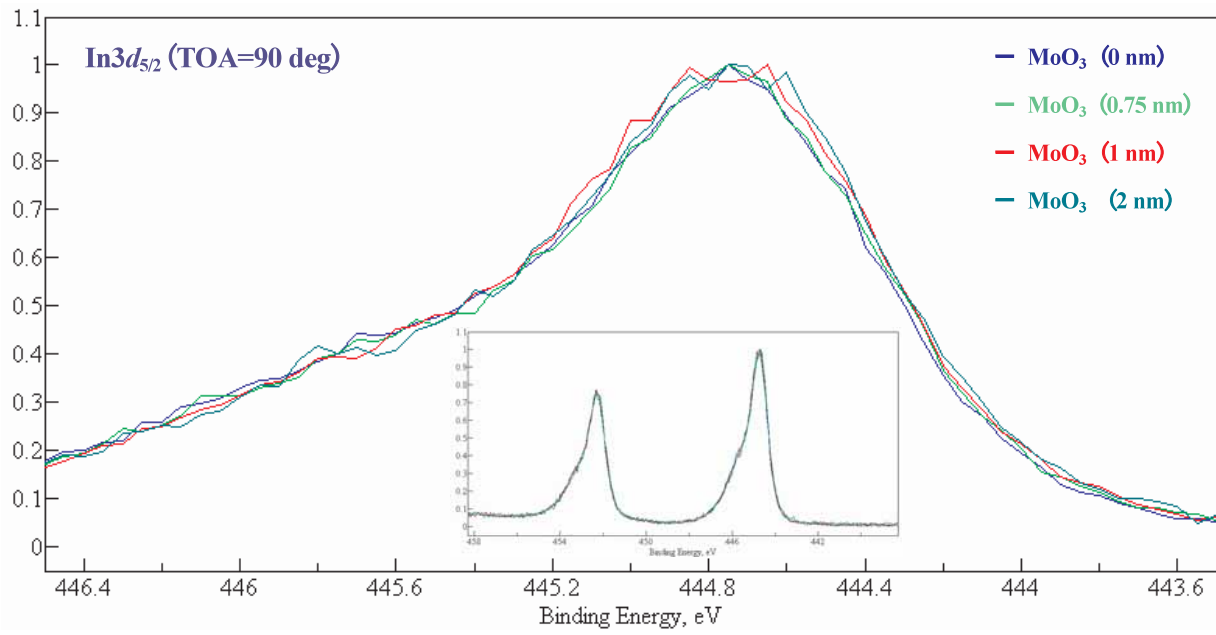


Fig.2.3 In3d_{5/2} overlay spectra at 90 degree take off angle for various thickness of MoO₃

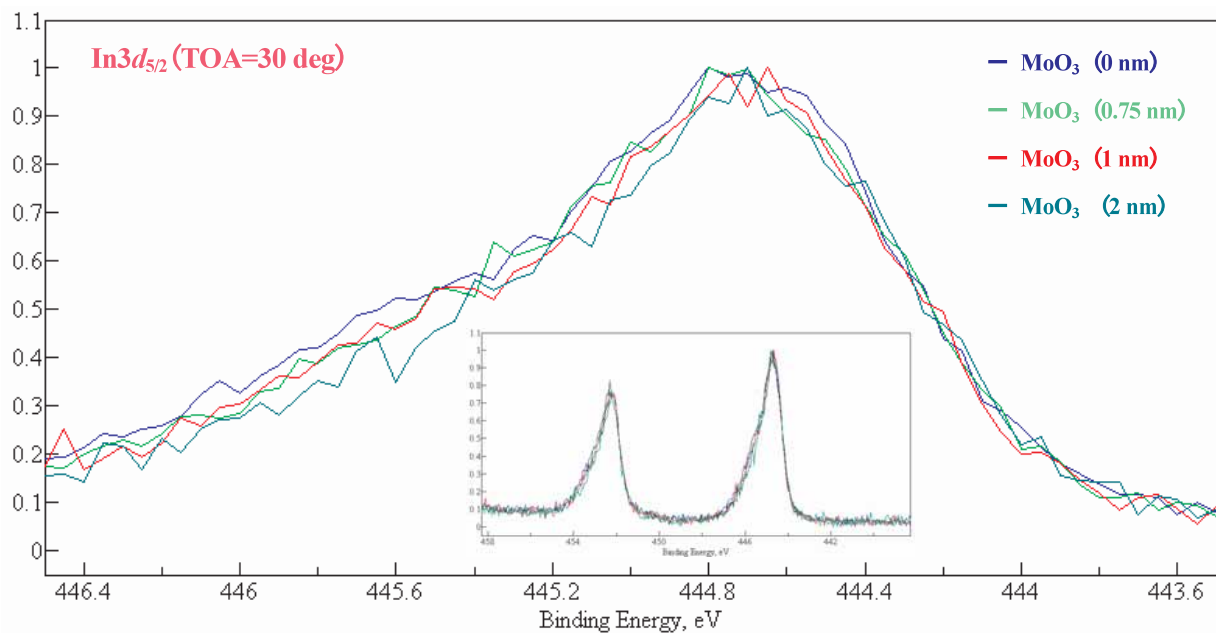


Fig.2.4 In3d_{5/2} overlay spectra at 30degree take off angle for various thickness of MoO₃

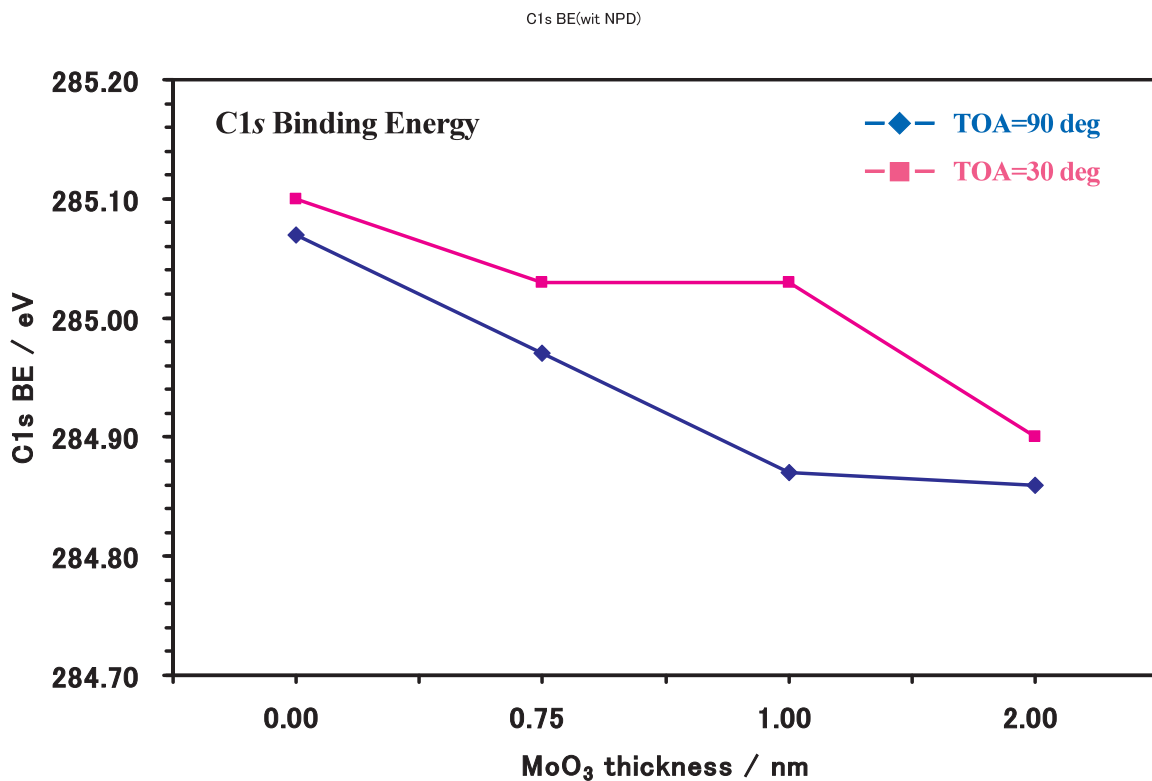


Fig.3.1 MoO₃ thickness dependence of C1s binding energy for 90 or 30 degree take off angle

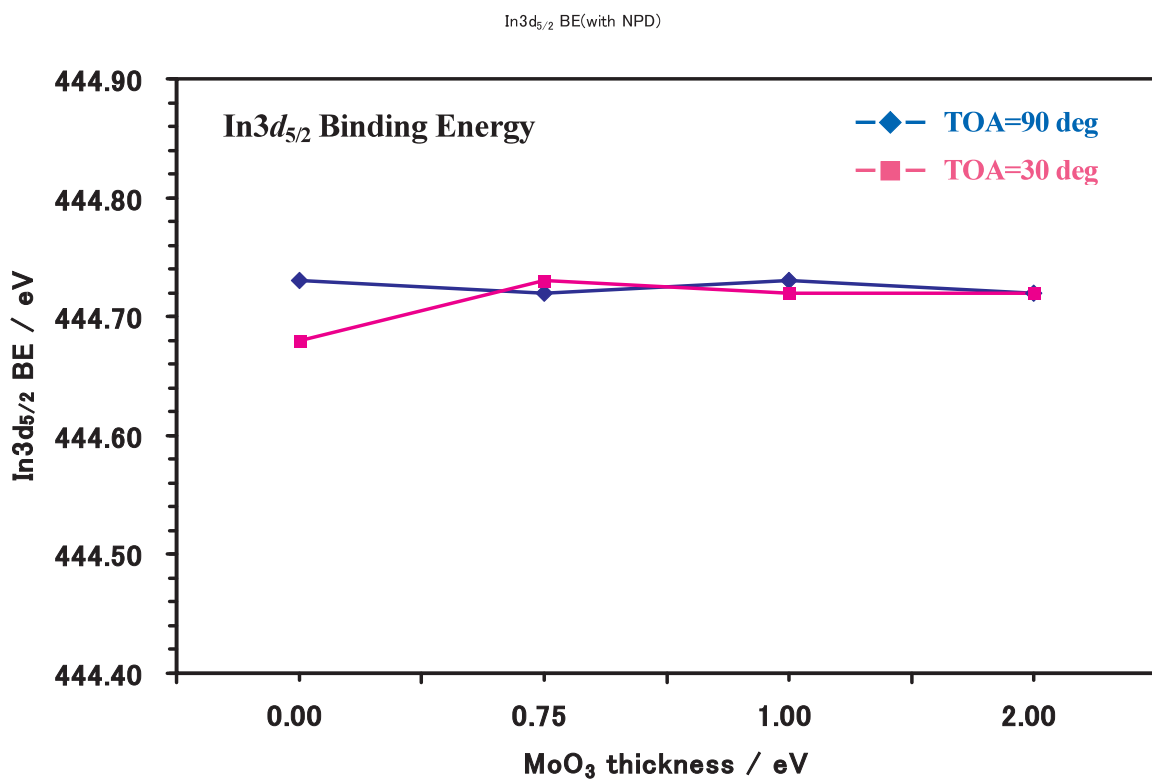


Fig.3.2 MoO₃ thickness dependence of In3d_{5/2} binding energy for 90 or 30 degree take off angle