

XAFS を用いた ITO と α -NPD 界面へ挿入された MoO_3 超薄膜の構造 ならびに電子状態の詳細解析

Detail analysis of structural and electronic state for interfacial ultra thin MoO_3 hole injection layer by X-ray absorption fine structure (XAFS)

塩沢一成^a, 吉谷昌慶^a, 笹川知由^a, 松島敏則^b, 村田英幸^b, 大淵博宣^c, 平山明香, 谷口陽介
Kazunari Shiozawa^a, Masayoshi Yoshitani^a, Tomoyoshi Sasakawa^a, Toshinori Matsushima^b,
Hideyuki Murata^b, Hironori Ofuchi^c, Sayaka Hirayama^c, Yosuke Taniguchi^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(財)高輝度光科学研究センター
^amc-ANAC, ^bJAIST, ^cJASRI

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)に対する EXAFS 測定した。その結果、すべての薄膜試料において、観測された FT ピークは、 $\text{Mo} \rightarrow \text{O}$ に由来する最近接のみで、しかもその配位数が極めて小さい可能性が推測された。したがって、 MoO_3 薄膜は、 MoO_3 粉末とは構造が大きく異なる可能性が考えられる。また、 MoO_3 薄膜の厚さが薄くなると、 Mo に対する酸素の配位数若干小さくなることも示唆された。

キーワード： 有機 EL、正孔注入層、金属酸化物、XAFS、EXAFS、配位状態

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、1nm 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 XAFS 測定を計画した。ここで、2008A1944 において、 MoK 吸収端(XANES)における pre-edge 強度が MoO_3 膜厚により変化することが推定された。ここでは、さらに EXAFS に対する解析し、構造パラメータの導出を試みる。

2. 実験

試料は、Fig.1.1 に示したとおり、150nm の ITO 電極が付いたガラス基板に MoO_3 を 0.75nm、1.0nm、2.0nm、5.0nm 蒸着し、さらに α -NPD を 10nm 積層した構成である。また、 α -NPD 積層効果を把握するために、 α -NPD を積層しない MoO_3 が露出した状態の試料も準備した。 α -NPD の構造は、Fig.1.2 に示した。別途、 MoO_3 (Mo (VI)) 粉末、 MoO_2 (Mo (IV)) 試料を準備した。測定は、粉末試料は透過法を用い、薄膜試料は 19 素子 SSD と斜入射ステー

ジを組み合わせ、蛍光法により測定した。薄膜試料への X 線入射角は、約 3° とした。また、薄膜試料は、 MoO_3 の膜厚が小さく k の大きい領域では、EXAFS 振動 $\chi(k)$ の振幅が極めて小さく観測困難であ

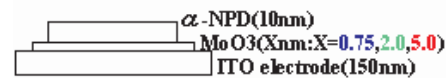
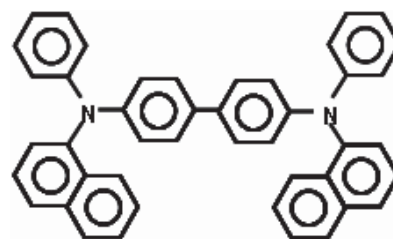


Fig.1.1 Layer structure of thin film sample



α -NPD: N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine, ($\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$)

Fig.1.2 Molecular structure of α -NPD

ることから、測定はkが12程度で打ち切った。

3. 結果

薄膜試料のMoK吸収端のXANESスペクトルは、Mo(VI)に特有なpre-edgeが観測された。2008A1944で、このpre-edge強度が、薄膜試料ではMoO₃粉末場合よりもわずかながら小さく、MoO₃膜の厚さ薄くなることに応じてpre-edge強度が減少する可能性が示唆された。ここでも2008A1944の再現性を確認するために各試料のpre-edge強度を求めた。Fig.2.1は、pre-edgeの相対強度をMoO₃粉末の場合も含め、 α -NPDを積層した場合と積層しなかった場合についてMoO₃の厚に対して図示した結果である。MoO₃粉末のpre-edge強度は、2008A1944に際して調製した試料を改めて2回測定し、それらを平均した結果である。粉末試料におけるpre-edgeの相対強度は、2008A1944の場合と一致した。Fig.2.1に示したとおり、pre-edgeの相対強度は、MoO₃の厚さが薄くなるほど低下する傾向を示し、MoO₃上に α -NPDを積層した場合よりも積層しなかった場合で強度低下が大きかった。したがって、2008A1944の場合ほどMoO₃の膜厚が小さい側の試料での強度減少幅が大きくなかったが、概ね2008A1944を再現していると考えられる。

次に、Fig.2.2として、すべての薄膜試料(8種: MoO₃膜厚=0.75,1,2,5nm、 α -NPD層の有無)のEXAFS振動を抽出してフーリエ変換(FT)した結果を重ね合わせて示した。これより、観測されたFTピークは、各薄膜試料とも最近接ピークのみで、そのピーク位置もほぼ同様であった。そこで、粉末試料等の場合と比較するため、Fig.2.3として、MoO₃の厚さとして5nmの場合のみを残し、MoO₃(粉末)、Na₂MoO₄(粉末)、MoO₂(粉末)、Mo金属箔のFT結果を重ね合わせて示した。粉末試料のうちMoO₄²⁻が正四面体構造をとるNa₂MoO₄は、Mo→Oと推測される最近接ピークだけが観測され、それ以外のMoO₃(粉末)、MoO₂(粉末)、Mo金属箔については、遠距離のFTピークも併せて観測された。このことより、MoO₃薄膜は、同じMo(VI)の酸化物でありながら、粉末の場合と比べて、大きく異なった状態(構造)であると考えられる。ここで、Moに対する最近接原子を酸素と仮定して、フーリエ変換の最近接ピークを逆フーリエにてカーブフィッティングし、Mo-O距離とMo→O配位数を推測した。ここで、カーブフィッティングにあたっては、一部の試料でデバイワラー因子は変数とすると、それが異常に小さいか収束しなかった。そこで、各試料の解析条件を揃えて、同一条件下で結果を比較するため、現状ではデバイワラー因子として0.05を仮定し、その値に固定した。そのため、デバイワラー因子を固定したことによって、配位数とデバイワラー因子との相関が解消された結果、薄膜試料のMo→O配位数に対するesd(estimated standard deviation)が0.1(±0.1)程度と、大幅に小さく見積もられている可能性がある。配位数に対するesdは、少なくともこの2倍程度(±0.2程度)以上あると考えられる。また、Moに対する最近接酸素の配位数は、完全な相関ではないが、MoO₃の膜厚に対して、概ね正の相関を持ち、MoO₃上層に α -NPDを設けることで、若干配位数が増加する傾向を持つことが示唆された。ただ、薄膜ではMoO₃粉末より第1配位圏の酸素配位数が1程度と大幅に小さく、しかも最近接ピークしか観測されていないことより、この厚さでのMoO₃薄膜は、バルクのMoO₃よりも極めて「疎な(低密度な)膜」である可能性が示唆される。なお、Moに対する最近接の酸素までの距離は、MoO₃の厚さや α -NPD有無にはほぼ依存せず、各試料ともほぼ1.7Å程度と推測され、正四面体構造を持つ、MoO₄²⁻におけるMo→O距離よりもさらに短い可能性が示唆された。

以上より、MoO₃薄膜は、バルク(粉末)のMo酸化物とは構造が大きく異なり、配位数も小さいことが示唆された。また、Moに対する酸素の配位数が膜の厚さが薄くなると減少する傾向も示唆され

た。ただ、MoO₃ 薄膜に対する 1nm 以下の厚さでの特異性を完全に説明できたとは言い難い面もある。したがって、物理的な構造との複合効果の可能性を想定した課題申請を検討したい。

[1]松島、木下、村田、第 5 回有機 EL 討論会(2007)

Table.1 Curve fitting result (Mo-O distance and coordination number) of MoO₃ thin films

MoO ₃ の厚さ	α-NPDの有無	Mo-O距離 / Å		Mo→Oの配位数	
			(e. s. d)		(e. s. d)
5nm	有	1.69	0.02	1.37	0.11
	無	1.67	0.02	1.28	0.11
2nm	有	1.69	0.02	1.27	0.10
	無	1.66	0.02	1.10	0.09
1nm	有	1.70	0.02	1.08	0.09
	無	1.62	0.02	1.17	0.10
0.75nm	有	1.67	0.02	1.18	0.09
	無	1.67	0.02	1.03	0.09
Na ₂ MoO ₄ (参考)	(粉末)	1.78	0.01	3.77	0.23
MoO ₂ (参考)	(粉末)	2.02	0.01	4.89	0.61

pre-edge normalized intensity

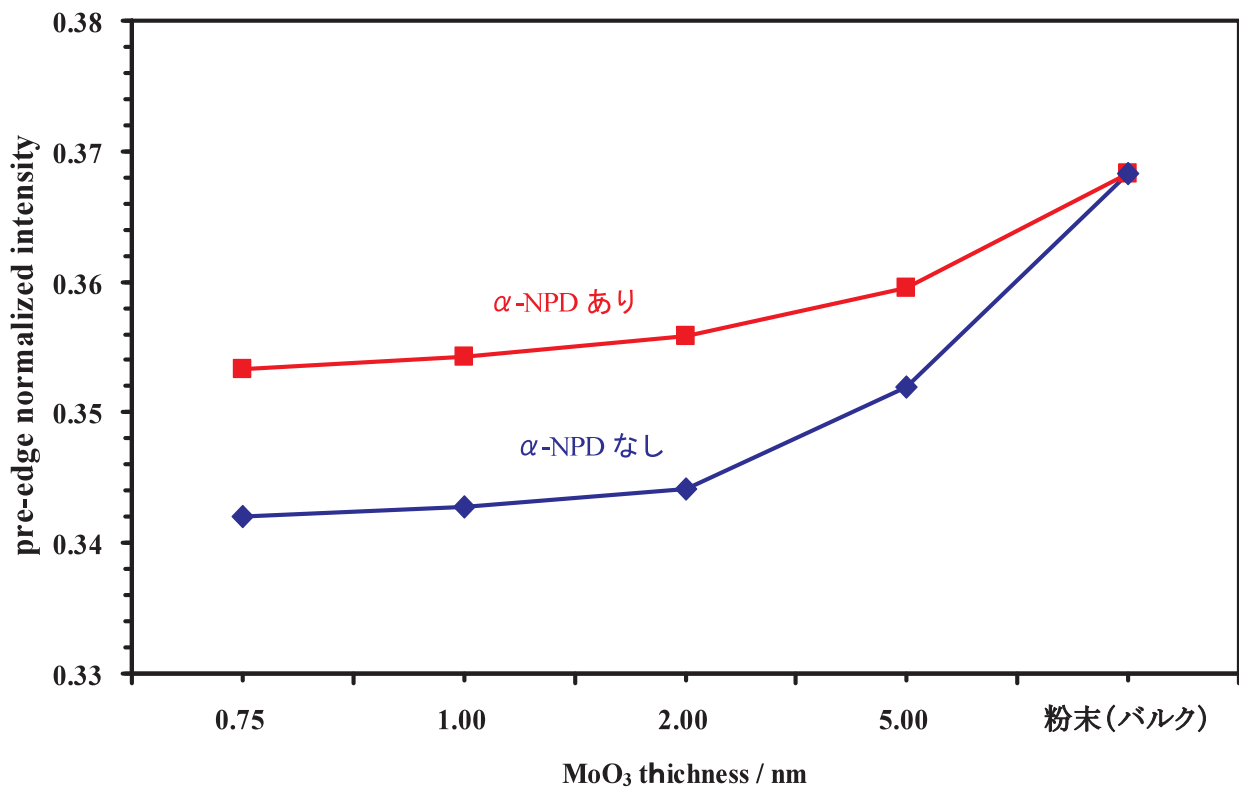


Fig.2.1 Thickness dependence of relative XANES pre-edge intensity for Mo K edge

Mo FT

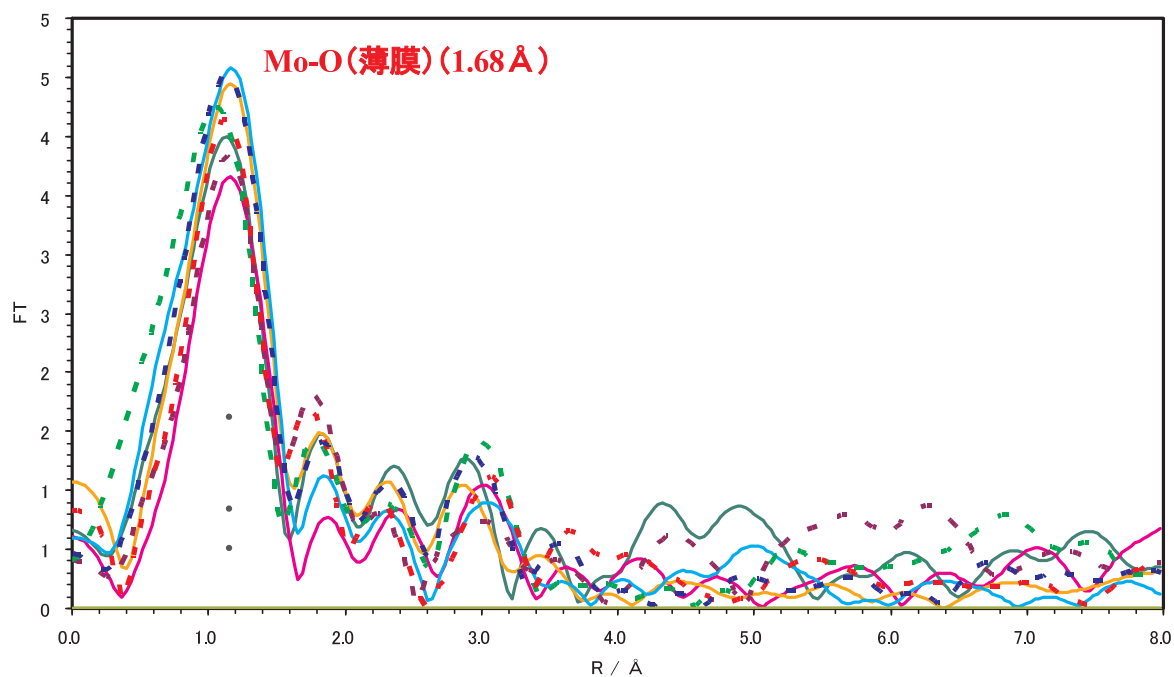


Fig.2.2 Fourier transform (FT) EXAFS spectra of various MoO_3 thin films
(Solid Line : with NPD sample , Broken Line : without NPD sample)

Mo FT

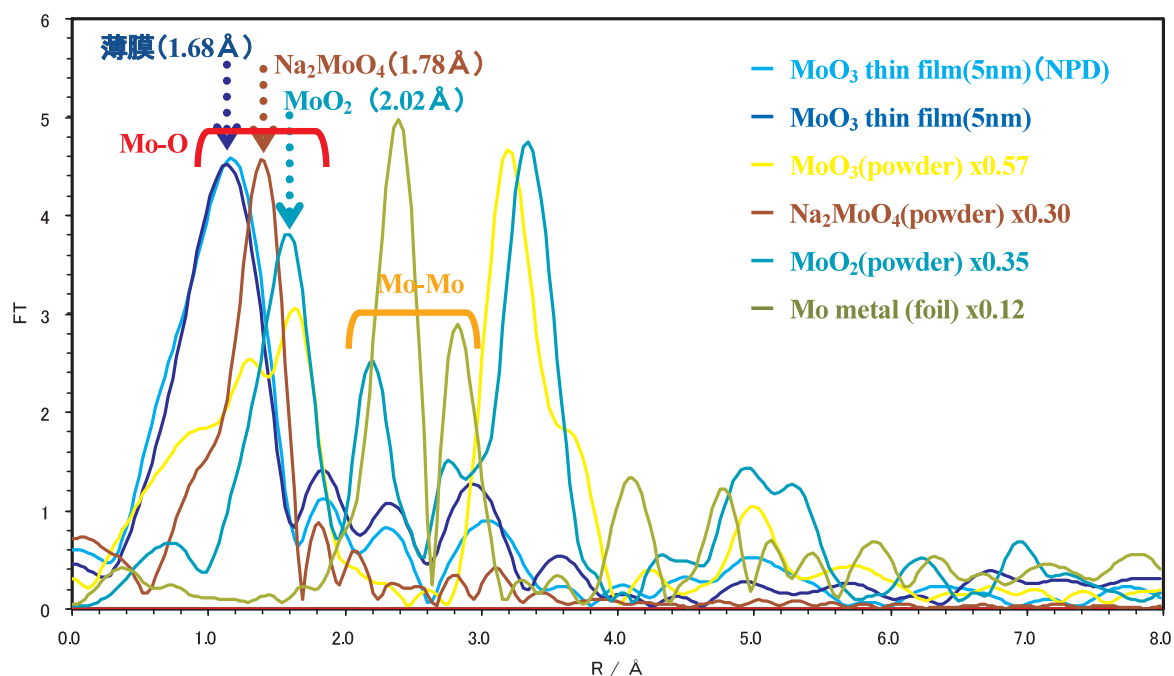


Fig.2.3 Comparison of Fourier transform (FT) EXAFS spectra
with MoO_3 thin films and various molybdenum compounds (oxide or metal)