

2011A1725

BL46XU

硬 X 線光電子分光による有機無機ハイブリッド LED の界面状態の解析 Degradation Analysis in the Encapsulation-free Hybrid Organic-inorganic LED by HAXPES

森井 克行, 赤塚 威夫, 有元 洋一, 松並 越成, 川端 竜也
Katsuyuki Morii, Takeo Akatsuka, Yoichi Arimoto, Etsushige Matsunami, Tatsuya Kawabata

株式会社日本触媒
Nippon Shokubai Co. Ltd.

硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を用いて、有機無機ハイブリッド LED における界面状態の観察を目指し、その有効性の検証を行った。幾つかの実素子構成での観測が可能であったこと、およびプロセス依存による Mo の深さ方向分布変化の観測が可能であったことから、電界発光素子として駆動が可能な素子構成において、深さ方向元素分布を含めた有機/無機界面状態を定量的に検討することが可能であることが示唆された。

キーワード： 有機 EL、酸化モリブデン、有機/無機界面、硬 X 線光電子分光(HAXPES)

背景と研究目的：

有機 EL は、高効率、軽量等の特徴から次世代のデバイスとして注目されている。しかしながら現状の技術では、コストなどの問題から、特徴をいかしたフィルム素子などを事業化することは困難と考えられる。そこで弊社では、フィルム素子を目指し、封止を抜本的に軽減する技術として有機無機ハイブリッド LED の開発を進めている。これまでに、有機無機ハイブリッド LED 技術により封止を用いない構造において、大気下で高効率(封止構造を用いた従来の最適構造と同等の効率)な電界発光素子を実現してきた[1]。その駆動機構の要は、有機半導体(9,9'-ジオクチルフルオレン-ベンゾ(2,1,3)チアジアゾール交互共重合体：F8BT)と金属酸化物(酸化モリブデン)の界面での電荷移動を伴う特異な相互作用であることが、モデル素子構造における一般実験室での光電子分光測定により明らかとなっている。この特異な現象が実素子においてどのような形で存在し、経時でどのように変化し、どのようにデバイス物性に反映されるかは大変興味深く、実用化を目指す上では必要不可欠である。しかしながら、一般実験室の光電子分光では、Au などの金属電極を必要とする実素子をそのまま用いた分析はほぼ不可能であり、結果として、経時変化等とデバイス物性との関連は未知のままである。一方、硬 X 線光電子分光法(HAXPES)は数 10 nm の分析深さを非破壊で分析できる手法であることから、本現象の解析には最適と考えられる。しかしながら、素子特性が十分確認できる程度の実素子の測定報告はほとんどなく、加えて深さ方向の分布を含めた定量的な評価を目指したものは未開拓の領域である。そのため、本実験ではまず、実素子において本測定がどの程度有効かを検証し、並行して電極を持たないモデル素子構造において、アニール効果について Mo の深さ方向の分布がどの程度観察できるのかを検証した。

前記アニール効果について、以下にこれまでの実験事実を記す。

逆構造を持つ有機無機ハイブリッド LED において、正孔注入の重要な要因となっているのは、有機半導体上への酸化モリブデンへの製膜により形成される前記相互作用である。一般に有機 EL 素子においてより安定な膜構造にするために、もしくは溶媒除去を目的として、アニールが行われる。本系においても、有機半導体層(F8BT 層)に関しては製膜後アニールが行われ、良好な特性を観測しているが、酸化モリブデン製膜後にアニールを行った場合、ダイオード特性が一部失われることが観測されている。この変化はある種の駆動劣化現象に類似した部分があり、その詳細な化学的変化は劣化現象を紐解く上で興味深い。

実験：

有機無機ハイブリッド LED 素子は、ITO(陰極)上に TiOx 層(10 nm)をスパッタにより製膜し、その上に F8BT(40 nm)をスピコート製膜した後、陽極として MoOx(5 nm)、Au(7.5 nm)を蒸着して

作製した(図 1(a))。本素子構造は、有機無機ハイブリッド LED 標準構造と同程度の初期特性を示すことが確認できている。

また、アニール効果を検証するモデル素子構造として、ITO 基板上に F8BT(20 nm)をスパインコート製膜した後、MoOx(5 nm)を蒸着して作製した(図 1(b))。①および②は、それぞれグローブボックス内で 150°C30 分間のアニールを行うプロセスの位置を示している。アニール 1 は①のみで、アニール 2 は①および②でアニールを行っている。

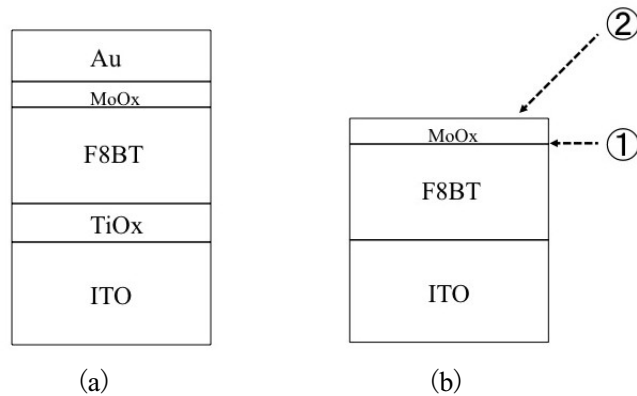


図 1. (a)実素子のデバイス構成 (b)アニール効果を確認するためのモデル素子構造 (①および②はアニールを行うプロセス位置を示している)

HAXPES の測定は励起 X 線のエネルギーを 7.94478keV に設定して BL46XU に設置された Scienta R-4000 光電子アナライザーを用いて行った。アナライザーの pass energy は 200 eV、スリットは curved 0.5 を用いた。光電子の試料表面からの取り出し角(take-off angle)を変えることにより検出深さの制御を行った。以下、本報告では試料表面と光電子のなす角度を単に角度と表記する。

結果および考察：

図 1(a)に示した実素子を用いた測定において、Au4f の観測からチャージアップのないことが確認できた。このことにより角度間の比較が第一次近似的には可能であることが示された。さらに、Au が 7.5 nm あるにもかかわらず注目していた Mo および S がそれぞれ 2p_{3/2} および 1s の軌道で、深さ方向の浸入長がおおよそ 1:0.5 になるような角度 80°および 35°の両者で観測された(図 2)。このことは、詳細な測定および解析をすれば、Au を用いたほぼ標準的な有機無機ハイブリッド LED 素子において、深さ方向の分布が定量的に議論できることが示唆された。実際そのピークを比較してみると、80°と 35°ではそのピーク形状に違いがあることがわかる。これは、表面層とバルク層内で Mo の化学的環境の異なるものが複数存在し、それぞれが異なる分布をしていることを示していると考えられる。このことは、これまでの Mo の価数分布が表面層とバルク層で異なることを示した結果[1]と矛盾のないものである。

次に、アニール効果を膜中の組成分布から観測する実験を行った結果を図 3 に示す。試料 A、試料 B の違いは、酸化モリブデンを製膜後のアニールの有無である。また、それぞれのデータは測定データそのものであり、各角度における測定条件は同一である。まず、最も低角(12°)、つまりより表面に近い情報のみを観測しているピークにおいて、試料 A、B 間に大きな違いがないことがわかる。このことは、最表面から光が浸入しうる範囲の Mo は、その存在量および化学環境において大きな違いがないことを示している。ところが、80°、30°では、試料 A、B 間に差が見られる。80°と 30°の

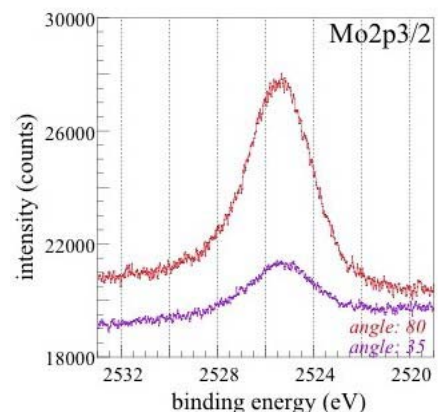


図 2. 実素子における 80°および 30°での Mo2p_{3/2} のピーク

ピークを試料 A、B 間で比較した場合、試料 B において、より角度間の差が小さくなっていることがわかる。また、80°のピークを比較すると、試料 A > 試料 B の関係にあることがわかる。光の浸入長が同じだと仮定すると、酸化モリブデン製膜後のアニールを含む試料 B では、試料 A に比べて Mo の分布が、深さ方向により均一化していると予想され、さらに、光の浸入長よりも深いところまで広がっていることが推察される。このことを物理的に解釈すると、酸化モリブデン製膜後のアニールは、有機/無機界面に存在する Mo を有機側に拡散させていると考えられる。このことがダイオード特性の喪失につながっているものと推察される。また、本実験も、より詳細な角度分解のデータならびにそれらの詳細な解析を行えば、定量的に Mo の分布を見積もることができると考えられ、総合すると、定量的に実素子中の元素の分布を評価することは可能であることが今回の実験から明らかになった。

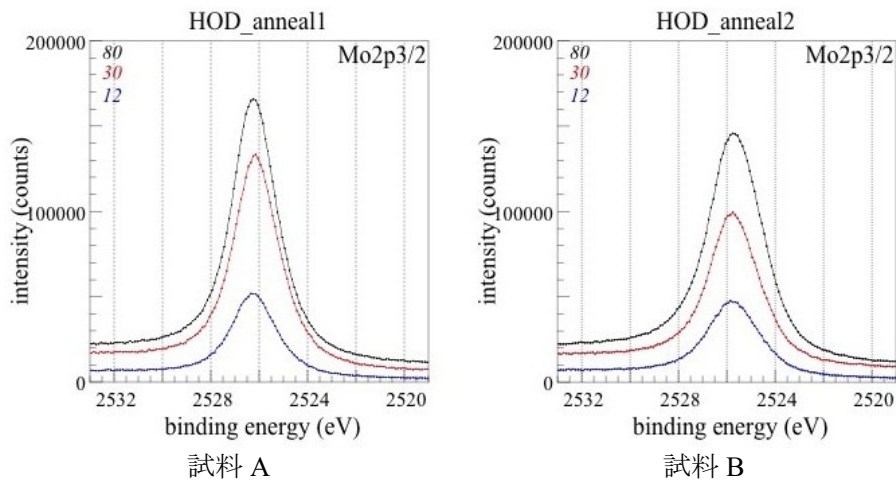


図 3. 図 1(b)で示したモデル素子構造における 80°、30°および 12°での Mo2p3/2 のピーク；
試料 A は①でのみアニール、試料 B は①および②でアニール

今後の課題：

条件を最適化すれば、デバイスとして十分に機能するものでも測定が可能であることが明らかとなった。また、アニール効果をみるサンプルの結果から、深さ方向の分布についても定性的に有意な差が得られていることから、最終目的とした深さ方向の Mo の価数を含めた分布についても十分検証可能であると考えられる。しかしながら、ピークの詳細な帰属や深さ方向の詳細な解析など定量的評価に向けた多くの参照データの取得および類似サンプルでの検証が必要と考えられる。加えて、最新の有機無機ハイブリッド LED の素子構造はさらに複雑なため、より厳密な実験が要求される。

参考文献：

[1] K.Morii, M.Omoto, M.Ishida, and M.Graetzel, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **47**(9), 7366, (2008).