

**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解析**
**Structural and electronic state analysis of interfacial ultra thin MoO_3
hole injection layer by X-ray absorption fine structure (XAFS)**

塩沢一成^a, 笹川知由^a, 松島敏則^b, 村田英幸^b, 平山明香^c, 谷口陽介^c
Kazunari Shiozawa^a, Tomoyoshi Sasakawa^a, Toshinori Matsushima^b, Hideyuki Murata^b,
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 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 XAFS 測定を試みた。その結果、Mo K pre-edge の相対強度が MoO_3 の膜厚とともに減少していることが示唆された。

キーワード： 有機 EL、正孔注入層、金属酸化物、XAFS、XANES、pre-edge

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。

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、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。なお、別途、 MoO_3 (Mo (VI)) 粉末、 MoO_2 (Mo (IV)) 試料を準備した。測定は、BL14B2 ビームラインを用いた。薄膜試料の場合は、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。

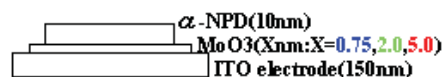
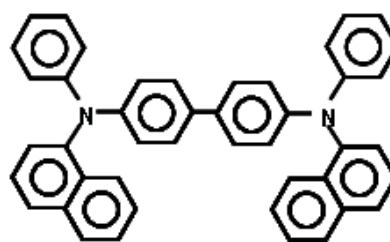


Fig.1.1 Layer structure of thin film sample



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

3. 結果

Fi.2.1 は、 α -NPD 付きの薄膜試料と MoO_3 粉末に対する MoK 吸収端 XANES スペクトルを重ね合わせて表示した結果である。薄膜試料についても概ね粉末の MoO_3 と類似の XANES スペクトルを示したことから、ほぼ Mo (VI) の酸化物として存在していると考えられる。また、 α -NPD を積層していない場合もほぼ同様の XANES スペクトルが得られた。ここでは、 MoO_3 の厚さの違いに対する状態変化の指標として、吸収端前にある pre-edge 強度に着目した。 MoO_2 の XANES スペクトルには吸収端前の pre-edge が存在しないことから、pre-edge の相対強度が MoO_3 よりも低下すれば Mo のわずかな電荷移動の程度を示している可能性があるのではないかと考えた。

Fig.2.2 は、pre-edge の相対強度を MoO_3 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 MoO_3 の厚さに対して図示した結果である。pre-edge の相対強度は、 MoO_3 の厚さが薄くなるほど低下する傾向を示し、 MoO_3 の厚さを 0.75nm まで薄くすると粉末の MoO_3 のそれに対して 20%程度の強度低下が認められた。また、この傾向は、 α -NPD を積層した場合、積層しなかった場合とも同様であったが、 MoO_3 上に α -NPD 層を積層した場合よりも積層しなかった場合の方が粉末の場合に対する強度低下が大きい可能性が示唆された。

この pre-edge ピークは、 $1s \rightarrow 4d$ 遷移によると考えられ、4d 軌道が空である Mo (VI) (4 配位) の場合に現れ、4d 軌道が部分的に満たされている Mo (IV) (6 配位) では現れないと考えられている。したがって、確証はないがひとつの可能性として、 MoO_3 の膜厚を薄くすることによる pre-edge 相対強度の減少は、Mo (VI) からの還元程度、 MoO_3 における酸素欠損の程度等などの違いを示している可能性が考えられる。

ただ、今回、薄膜試料について EXAFS についても測定は試みたが、解析に耐えるだけの十分なデータの質が確保できなかった。そこで、EXAFS による構造パラメータの算出のためにはより長時間積算が必要と考えられる。

参考文献

[1]松島、木下、村田、第5回有機EL討論会(2007)

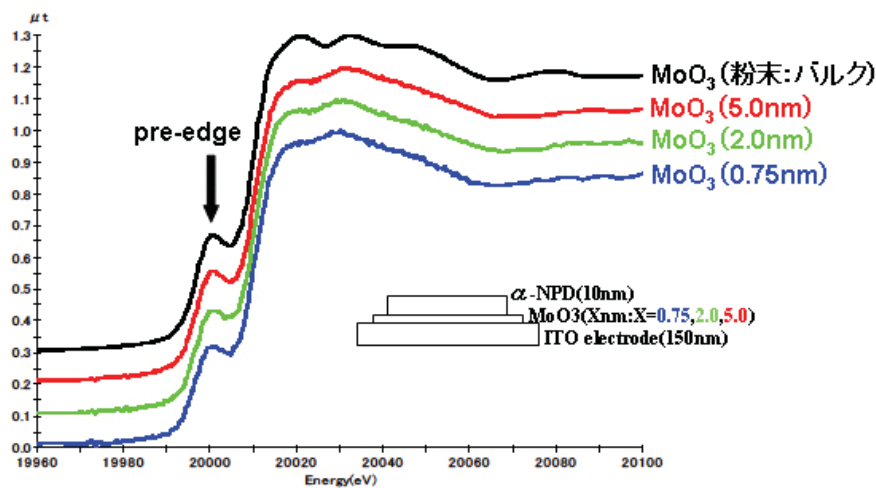


Fig.2.1 Mo K edge XANES spectra of MoO_3 thin layer and powder

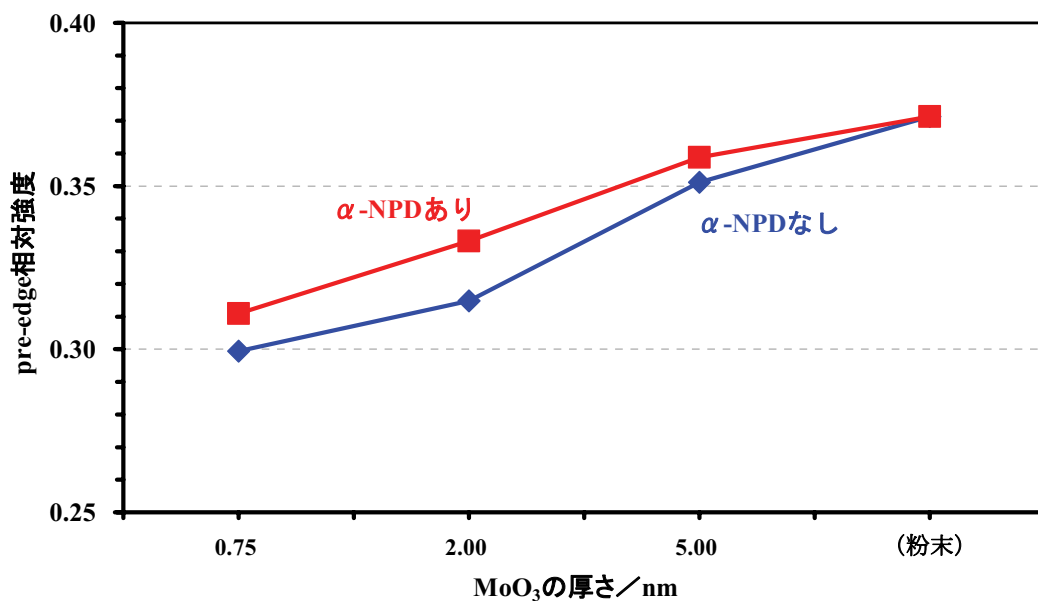


Fig.2.2 Thickness dependence of relative intensity for Mo K pre-edge