

硬 X 線光電子分光による駆動中の有機デバイス素子の解析 HAXPES Analysis on Organic Electronics Devices Under Operation

岡本 薫, 阿部 芳巳, 武田 一樹, 岡部 崇志
Kaoru Okamoto, Yoshimi Abe, Kazuki Takeda, Takashi Okabe

(株)三菱化学科学技術研究センター
Mitsubishi Chemical Group Science and Research Center, Inc.

駆動中の有機デバイス素子の硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。電圧印可に伴って光電子ピークがシフトすることを確認した。水や酸素を遮断しての効率的な試料導入という点では改善が必要ではあるものの、駆動中の素子を分析するためのユニークな手法として期待される。現在詳細な解析を行っている。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、有機デバイス、太陽電池、有機 EL

背景と研究目的：

ディスプレイや照明、太陽電池などのエレクトロニクス製品に有機材料を用いたデバイスが盛んに開発されている。有機エレクトロニクスデバイスの特長としては、軽くてフレキシブルなため製品の幅が広がり、新たな市場が期待できること、穏和な条件で生産できるため低エネルギー・低コスト化が望めること、希少資源への依存度が低いことが挙げられる。一方で、効率や寿命の面では先行する無機デバイスに未だ及ばない部分もあり、新規材料の開発が急務である。三菱化学(株)と(株)三菱化学科学技術研究センターは、有機デバイスとして特に塗布型の有機太陽電池と有機 EL 照明の開発に注力し、上市に向けて鋭意検討を行っている。

有機太陽電池と有機 EL 照明の両方に共通した喫緊の課題の一つが、寿命と効率のさらなる向上である。長寿命・高効率を両立したデバイスを得るには、寿命・効率を低下させる原因の特定が重要である。しかし、これらの有機デバイスは多層構造になっているため、化学状態の変化を分析するのは容易ではない。素子を駆動劣化させてから XPS などの表面分析を行うには、任意の場所で素子を剥離する必要があるが、実際に剥離できる面は限定される上、表面汚染や剥離による変化が発生する恐れがあり、新しい技術の開拓が必要である。

我々は 2012B 期に NIMS ナノテクノロジープラットフォーム課題(2012B4913)にて硬 X 線光電子分光法(HAXPES)を有機デバイス素子に適用し、素子の上部電極を剥離せずに内部層の分析をすることができた。本課題ではさらに一歩進み、有機デバイス素子を駆動させた状態での HAXPES 測定を試みた。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU にて、7939.1 eV の入射 X 線を用いて実施した。エネルギー較正は Au 4f_{7/2} ピーク位置を 84.1 eV として行った。検出器のパスエネルギーは 200 eV とした。

試料としては、実際の製品を模した以下のような構造の有機系太陽電池および有機 EL 素子を用いた。()内の数値は膜厚(単位 nm)を示す。

有機太陽電池：PEN 基板/IMI 透明電極/ZnO/P3HT:C₆₀(ind)₂(200)/PEDOT-PSS(30)/Ag(10)

有機 EL：ITO/PPD/Alq₃(20)/LiF(0.5)/Al(10)

各種試験前後の素子をグローブボックス中で開封し、およそ 8×8 mm² 程度のサイズに切り出したのち、金線、銀ペースト、導電性テープを用いて電圧印加ホルダーに配線した。素子を装置に導入し、電圧印加の有無と検出角を変更して HAXPES 測定を行った。

なお、試料の装置導入に際しては、素子が大気と接する時間が極力短くなるよう、測定チャンパー周辺を窒素置換したが、その際に細い金線が周辺に接触して短絡したり断線したりすることがあり、実際に電圧印加できた試料は全体の 7 割程度だった。有機デバイス素子は一般に水や大気の影響を受けやすいため、試料導入方法は今後改善する必要がある。

結果および考察：

図1に電圧印加の有無による有機EL素子のN1s HAXPES スペクトル変化を示す。検出角(TOA)は80°(下段)と30°(上段)とした。また、印加電圧は発光が目で確認できる6Vとした。(実際はITO側を0VとしてAl電極側に-6Vを印加した。)

非発光時(0V)では、幅の広い1本のピークのみ観測されたのに対し、発光時(6V)ではピークがシフトするとともに2本に分裂した。検出角依存性から、低エネルギー側(395 eV 付近)のピークはAlq₃、高エネルギー側(399 eV 付近)のピークはPPDに由来するものと考えられる。つまり、本測定では素子への電圧印加が正常に行われ、電圧印加に伴う変化が観測できていることがわかった。現在、他の素子も含めて詳細の解析を行っている。

HAXPESの適用により、駆動状態の有機デバイス素子の分析が可能になり、従来は得られなかった新しい知見が得られることが期待される。今後はさらに製品に近い系について解析を進めていく予定である。

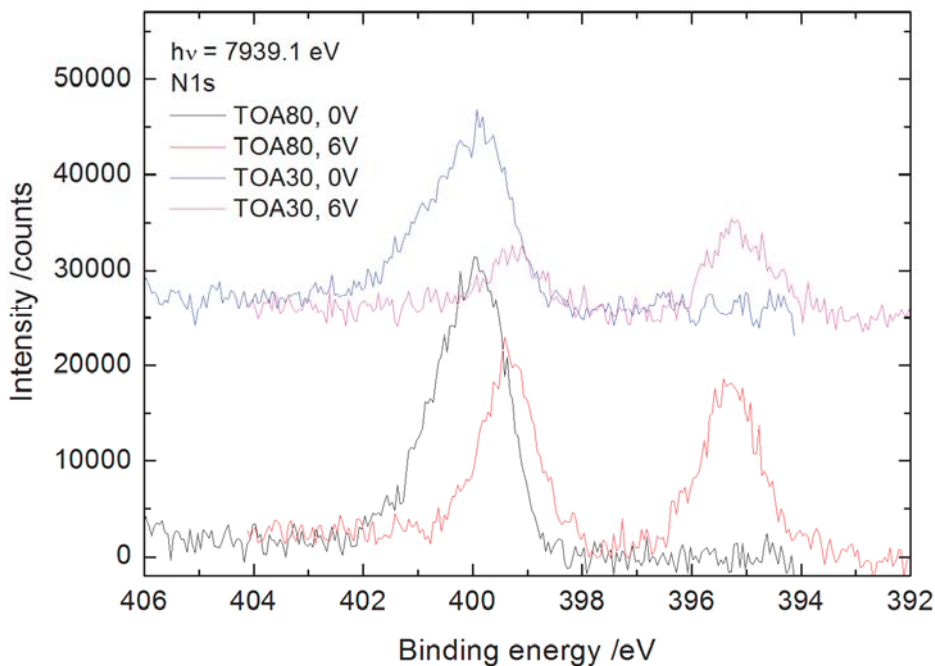


図1. 有機EL素子のN1s HAXPES スペクトル