

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

三菱ケミカル株式会社
Mitsubishi Chemical Corporation

電圧印加により発光した状態の有機 EL 素子について硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を行った。電圧印加に伴う XPS ピークのシフト幅を比較した結果、発光層とホール輸送層の間に最も大きな差があり、印加した電位差がこの領域の電荷移動で費やされていることを直接的に観測できた。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、駆動中測定、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。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[1]。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、スリット幅は curved 0.5 mm とした。

試料として、下記の構成を持つ有機 EL 素子を真空蒸着法により作成し、不活性雰囲気下でガラス封止した。ここで、PPD は 4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル、Alq₃ はトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを意味し、() 内の数値は膜厚 (単位 nm) を示す。Alq₃ 層の厚さ d は、試料 1 では 100 nm、試料 2 では 20 nm とした。

有機 EL 素子の構成：Al(10)/LiF(0.5)/Alq₃(d)/PPD(180)/ITO/glass

駆動試験前後の素子を測定直前にグローブボックス中で開封し、8×8 mm² 程度のサイズに切り出したのち、Al 電極を上にして電圧印加ホルダーに取り付け、装置に導入した。Au 線と Ag ペーストを用いて Al 電極と ITO 電極を直流電源に接続し、Al 電極に -6 V の電圧を印加すると、素子の発光が確認できた。印加電圧 (0 V、-6 V) と検出角 (試料表面から 80°、45°、30°) を変えて 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、ホルダーへの取付作業場所や測定チャンバー周辺をビニール袋で覆って窒素置換した。しかし、その際に細い Au 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、一部の試料では電圧印加ができなかった。

表 1. 電子の非弾性平均自由行程 (IMFP)

	結合エネルギー /eV	運動エネルギー /eV	IMFP /nm		
			Al	LiF	Alq ₃
C1s	285	7654	12.6	13.5	14.7
N1s	400	7539	12.4	13.3	14.5
O1s	530	7409	12.2	13.1	14.3
Al1s	1560	6379	10.8	11.6	12.6
F1s	687	7252	12.0	12.9	14.0

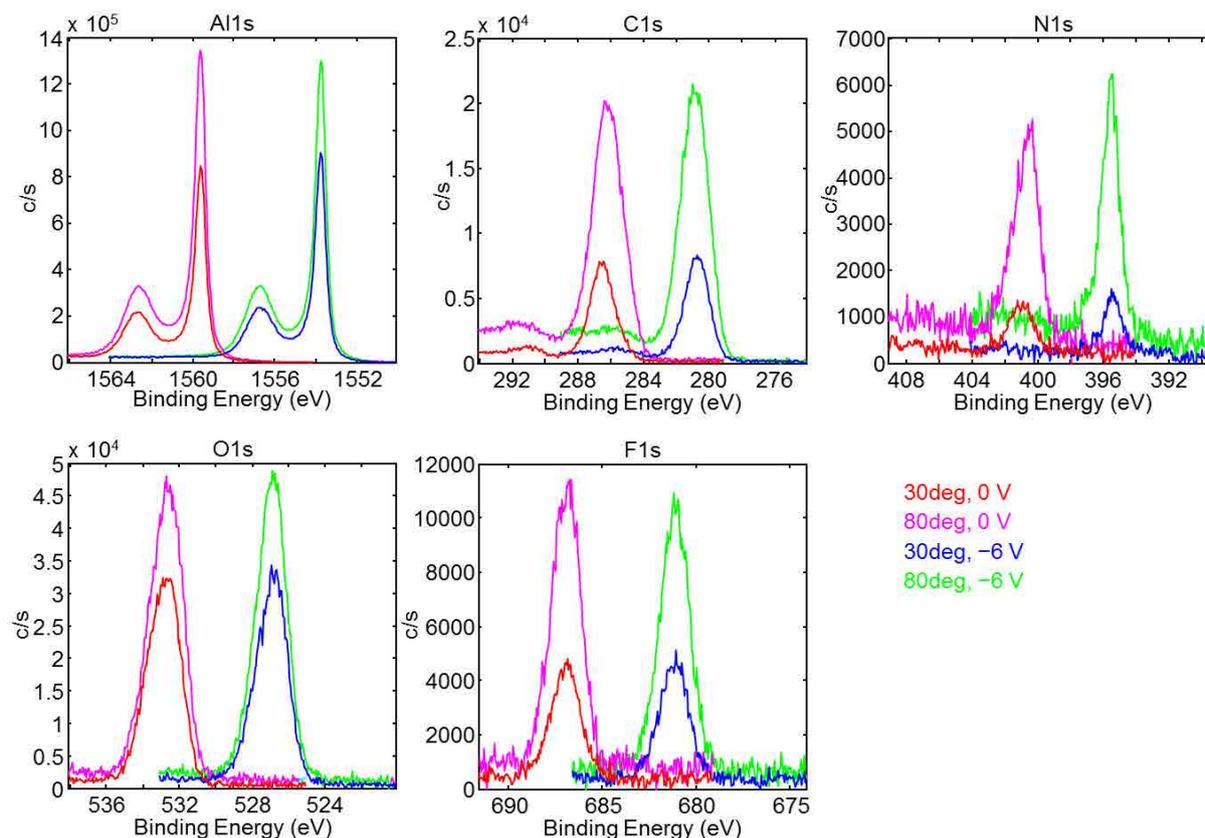


図 1. 試料 1 の HAXPES スペクトル

結果および考察：

TPP2M[2]で見積もった電子の非弾性平均自由行程 (IMFP) を表 1 に示す。IMFP の 3 倍を検出深さの目安とするとおおよそ 40 nm 程度であり、Alq₃ 層が 100 nm の場合は Alq₃ 層の途中まで、20 nm の場合は PPD 層上部までが検出されていると推定される。

図 1、2 に試料 1、2 の HAXPES スペクトル変化を示す。試料 1 では、電圧印加によりスペクトルが低結合エネルギー側にシフトしたものの、スペクトルの形状は変化しなかった。一方、試料 2 では電圧印加によるピークシフトに加え、C1s、N1s、O1s スペクトルの高結合エネルギー側に試料 1 にはない新たなピークが現れた。その相対強度は検出角が大きくなると増大することから、内部に多い成分、つまり試料 2 の Alq₃ 層 (厚さ 20 nm) の下にある PPD 層に由来するものと考えられる。

文献によれば、XPS N1s ピーク位置は Alq₃ では 400.3 eV [3]、PPD の類似化合物である 4,4'-ビス[N-(9-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニルでは 400.1 eV [4]である。電圧を印加していない場合はこれらのピークが重なっているが、電圧印加により Alq₃ 層と PPD 層の電位に差が生じた結果、結合エネルギーの異なるピークとして観測されたと推定される。

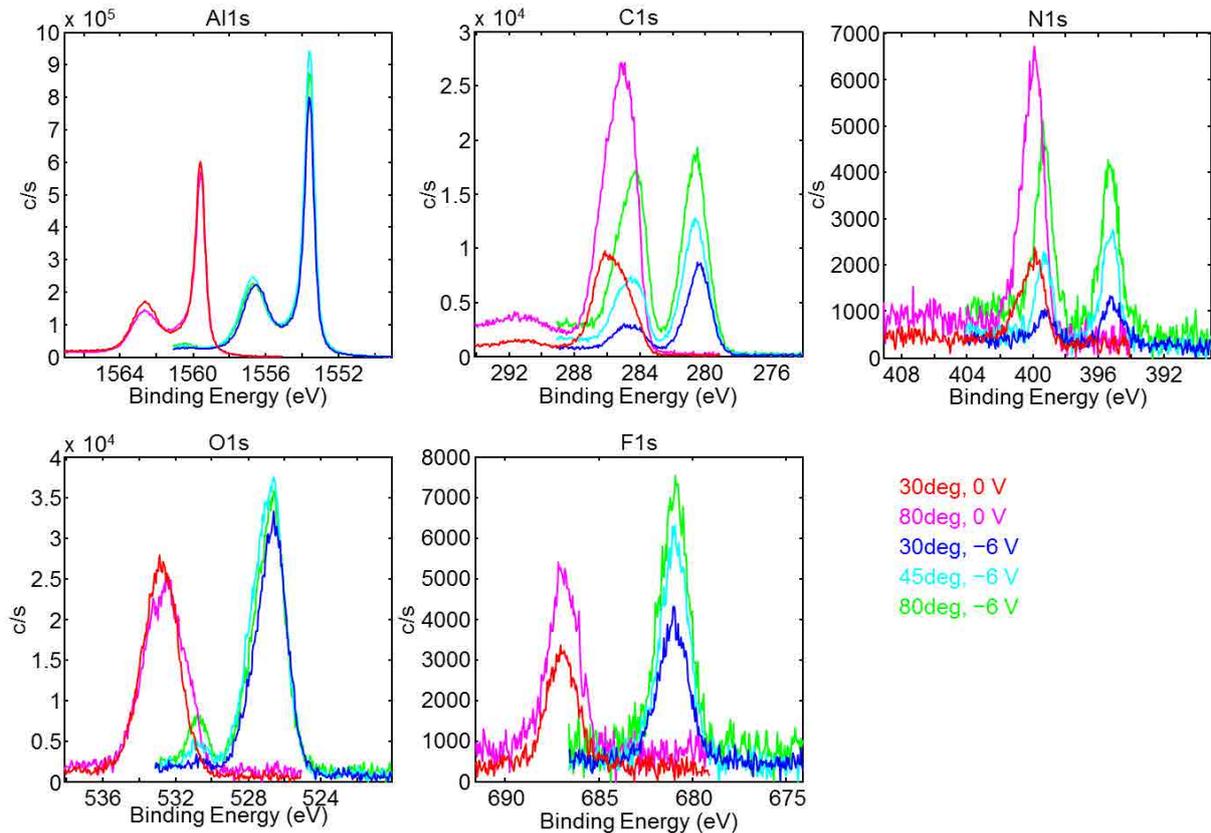


図 2. 試料 2 の HAXPES スペクトル

図 3 に Al1s, F1s, N1s ピークのシフト幅を示す。Al1s および F1s ピークのシフト幅はほぼ印加電圧相当なのに対し、N1s ピークは Alq₃ で 0.6 eV、PPD で 4.7 eV のシフト幅減少が見られた。これは素子内部における電位分布に対応していると考えられ、印加した電圧は Alq₃ と PPD の間の電荷移動に最も多く費やされていると推定される。HAXPES ピークのシフト幅から、各層の電位分布を可視化することができた。

今後の課題：

本来は駆動試験前後での素子内部の電位分布を比較し、素子の駆動劣化に伴う変化を議論したかったが、実験の項に記載した通り、装置導入の際の短絡・断線により、駆動劣化後の素子への電圧印加ができなかった。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、大気暴露は表面汚染・劣化だけでなく、電極表面の酸化に伴う抵抗上昇の観点からも好ましくない。今後、電圧印加ホルダーについても大気非暴露での導入が可能になることを期待している。

参考文献：

[1] 岡本薫、阿部芳巳、上田茂典、表面科学、**37**(8), 386 (2016).
 [2] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interf. Anal.*, **21**, 165 (1994); <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>
 [3] A. Murase, T. Mitsuoka, N. Isomura, *R&D Review of Toyota CRDL*, **37**(4), 45 (2002).
 [4] 千民承、寺地徳之、伊藤 利道、真空、**46**(3) 229 (2003).

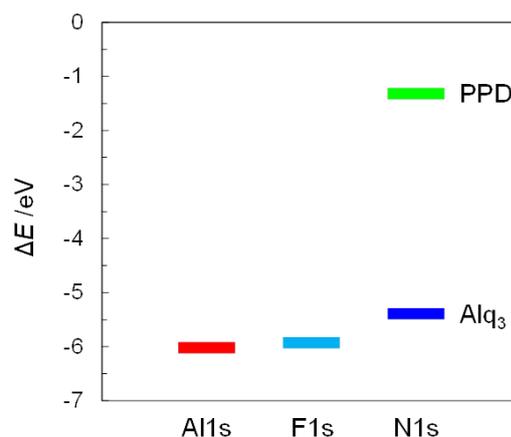


図 3. XPS ピークシフト幅

©JASRI

(Received: September 19, 2017; Early edition: December 8, 2017;
Accepted: December 18, 2017; Published: January XX, 2018)