

# 硬 X 線光電子分光を用いた ITO と $\alpha$ -NPD 界面へ挿入された $\text{MoO}_3$ 超薄膜の電子状態解析

## Electronic state analysis of interfacial ultra thin $\text{MoO}_3$ hole injection Layer by hard X-ray photoelectron spectroscopy

塩沢一成<sup>a</sup>, 石黒信行<sup>a</sup>, 笹川知由<sup>a</sup>, 松島敏則<sup>b</sup>, 村田英幸<sup>b</sup>, 町田雅武<sup>c</sup>, 孫珍永<sup>c</sup>  
 Kazunari Shiozawa<sup>a</sup>, Nobuyuki Ishiguro, Tomoyoshi Sasakawa<sup>a</sup>, Toshinori Matsushima<sup>b</sup>,  
 Hideyuki Murata<sup>b</sup>, Masatake Machida<sup>c</sup>, Jin-Young Son<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 三井化学分析センター, <sup>b</sup> 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,  
<sup>c</sup> 高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>mc-ANAC, <sup>b</sup>JAIST, <sup>c</sup>JASRI

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 ( $\text{MoO}_3$ ) ならびに正孔輸送層 ( $\alpha$ -NPD) に対する HX-XPS 測定を試みた。その結果、 $\text{MoO}_3$  が挿入されることで  $\alpha$ -NPD の C 1s, N 1s 結合エネルギー値が低結合エネルギー側にシフトすることが示唆された。

キーワード： 有機 EL、正孔注入層、正孔輸送層、金属酸化物、HX-XPS

### 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、1 nm 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光電子分光測定を計画した。

### 2. 実験

試料は、Fig.1.1 に示したとおり、150 nm の ITO 電極が付いたガラス基板に  $\text{MoO}_3$  を 0.75 nm、2.0 nm、蒸着し、さらに  $\alpha$ -NPD を 10 nm 積層した構成である。また、 $\text{MoO}_3$  の挿入効果を検証するために、ITO と  $\alpha$ -NPD 間に  $\text{MoO}_3$  を挿入せずに ITO 上に  $\alpha$ -NPD を直接積層した試料も準備した。測定は、BL46XU において、入射光エネルギーは 8 keV (7940 eV) として行った。

測定したスペクトルは、C 1s, N 1s, O 1s, In 3d (In 3d<sub>5/2</sub>), Mo 3d である。データ処理は、フォーマットの変換をせずに直接読み込みが可能である汎用電子分光データ処理ソフト、SDP (Spectral Data Processor) v4.0 (XPS International (<http://www.xpsdata.com/>)) を用いた。

### 3. 結果

Fig.2.1, Fig.2.2 は、それぞれ  $\text{MoO}_3$  を ITO と  $\alpha$ -NPD 間に  $\text{MoO}_3$  を挿入しなかった場合 ( $\text{MoO}_3=0\text{nm}$ , Blue Line) と  $\text{MoO}_3$  を 0.75 nm (Green Line)、2.0 nm (Red Line) の厚さで積層した場合の C 1s, N 1s スペクトルを重ね書きした図である。試料間で測定回数が異なるため規格化した強度とした。ここで、ITO 付きのガラス基板、その上に  $\text{MoO}_3$  のみを積層した試料についての測定結果では、C 1s, N 1s の強度は、Fig.2.1 ならびに Fig.2.2 におけるそれより大幅に小さかったことから Fig.2.1 ならびに Fig.2.2 は、表面の付着物等ではなく  $\alpha$ -NPD のスペクトルであると考えられる。ここで、Fig.2.1 より、C 1s は ITO と

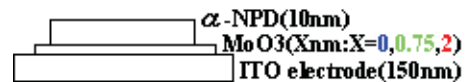
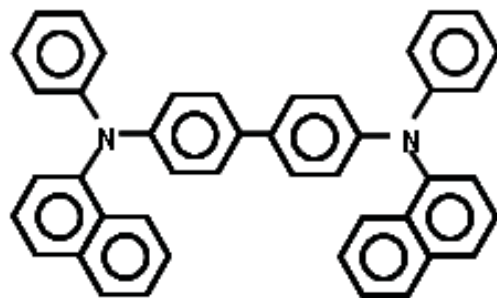


Fig.1.1 Layer structure of thin film sample



$\alpha$ -NPD: N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine, (C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>)

Fig.1.2 Molecular structure of  $\alpha$ -NPD

$\alpha$ -NPD 間に 0.75 nm の  $\text{MoO}_3$  を挿入することで、ピーク形状には変化が認められないものの低結合エネルギー側に約 0.1 eV のシフトが観測された。さらに、 $\text{MoO}_3$  層の厚さを 2.0 nm まで増すと、0.75 nm の場合よりもさらに約 0.1 eV シフト量の増大が認められた。また、Fig2.2 より、N 1s についても  $\text{Mo } 3p_{3/2}$  との重なりがあるため、 $\text{MoO}_3$  が挿入された場合とそうでない場合や  $\text{MoO}_3$  の厚さの違いで見かけ上のピーク形状が異なるが、C 1s の場合と同様に結合エネルギー値のシフトが観測された。

それに対して、Fig2.3、Fig2.4 は、それぞれ O 1s、In 3d ( $\text{In } 3d_{5/2}$ ) で、これらは ITO と  $\alpha$ -NPD 間に  $\text{MoO}_3$  を挟むか否かによらず結合エネルギー値、ピーク形状ともほぼ完全に一致した。したがって、このシフトは、試料帯電等によるのではなく、 $\text{MoO}_3$  が ITO と  $\alpha$ -NPD 間に挿入されたことによる  $\alpha$ -NPD を構成する元素の結合エネルギー値の変化であると考えられる。 $\text{MoO}_3$  を挿入したことにより、 $\text{MoO}_3$  から  $\alpha$ -NPD へ電子の移動が生じた可能性がある。そこで、Fig.2.5 として、電子供給側である Mo ( $\text{Mo } 3d$ ) のスペクトルを示した。 $\text{Mo } 3d$  は、 $\text{MoO}_3$  が 0.75 nm、2.0 nm と極めて薄いため光電子強度が小さく S/N が良好でないことから、明確に C 1s や N 1s とは逆のシフト高結合エネルギー側へのシフト) があるとは言い難いが、わずかなら  $\text{MoO}_3$  厚さ 0.75 nm の方が高い結合エネルギーを示しているように見える。

以上より、C 1s、N 1s の結合エネルギー値のシフト、 $\text{MoO}_3$  から  $\alpha$ -NPD への電子の移動が有機 EL 素子において、正孔注入層 ( $\text{MoO}_3$ ) を挿入したことによる正孔輸送層 ( $\alpha$ -NPD) に対する正孔注入障壁低減効果と関係している可能性も否定できない。ただ、正孔注入層を 1 nm 以下の厚さにしたことによる特異性については、その検証が十分とはいえなかった。したがって、 $\text{Mo } 3d$  の長時間積算による S/N の改善、角度可変測定によりスペクトルの変化の観測等、詳細な知見を得るための実験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)

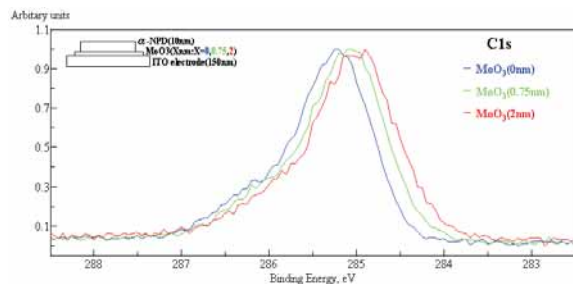


Fig.2.1 C1s overlay spectra of various  $\text{MoO}_3$  thickness

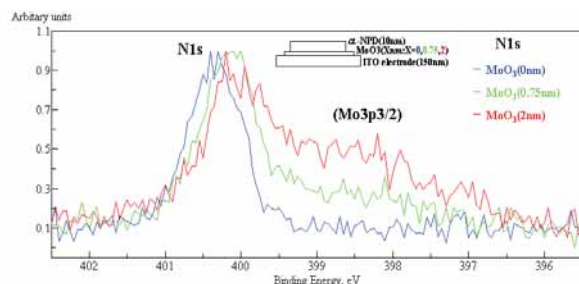


Fig.2.2 N1s overlay spectra of various  $\text{MoO}_3$  thickness

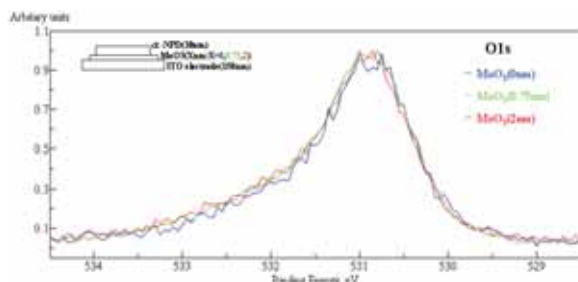


Fig.2.3 O1s overlay spectra of various  $\text{MoO}_3$  thickness

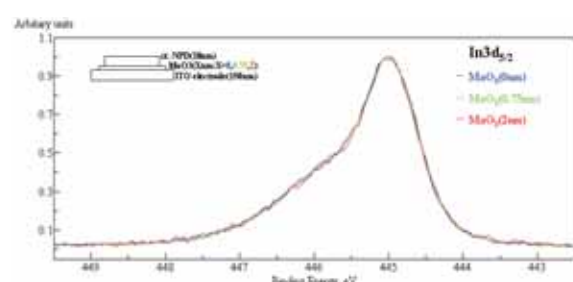


Fig.2.4 In3d( $\text{In } 3d_{5/2}$ ) overlay spectra of various  $\text{MoO}_3$

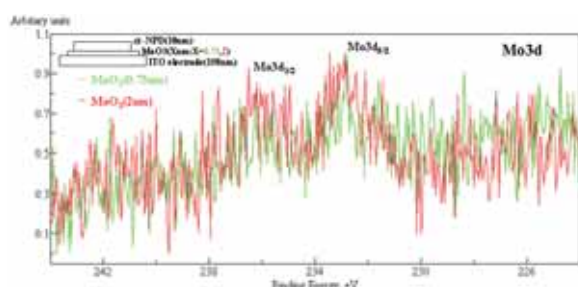


Fig.2.5  $\text{Mo } 3d$  overlay spectra of various  $\text{MoO}_3$  thickness