

有機膜／酸化物界面電子構造の解析手法

Study of Electronic Structure of Organic/Oxide Interfaces

塚本 義朗*
Yoshiaki Tsukamoto

大内 暁*
Satoru Ohuchi

有機EL (OLED: Organic Light Emitting Diode) ディスプレイに代表される有機ELデバイスは薄膜の積層構造をもち、高性能化には積層界面におけるキャリアの注入機構を把握することが重要である。われわれは、デバイスのホール注入部である有機ホール輸送層と酸化物ホール注入層の界面電子構造を解析した。

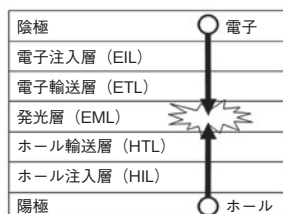
Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), typified by OLED displays, consist of stacked thin films. To increase performance, it is important to understand the mechanism of carrier injection through the interfaces. We studied the electronic structure of their hole-injection parts, i.e. the interface between the hole transport layer and the oxide hole injection layer.

1. 有機ELデバイスの積層界面

有機ELディスプレイは、自発光でバックライトが不要なことから薄型・軽量化に適し、かつ高コントラスト・低消費電力という特徴をもつ。

その発光画素である有機ELデバイスは、第1図のように膜厚数十nmの複数の膜が積層された構造をもつ。電極間に電圧を印加することで、陽極からホール、陰極から電子が注入され、発光層で再結合して発光に至る。

ホール注入層 (HIL) は、積層界面におけるホールの注入障壁を低減するために設けられる。一般的には有機材料が用いられるが、近年では化学安定性に優れた酸化物HILの研究も進められており、中でも酸化モリブデン (MoOx) 膜をHILとしたデバイスはホール注入効率が高いことが知られている[1]。われわれは、このMoOx HILと隣接する有機ホール輸送層 (HTL) との界面における電子構造の解析を行い、MoOxのホール注入メカニズムの解明を試みた。



第1図 有機ELデバイスの積層構造の一例

Fig. 1 Example of multi-layer structure of OLED

2. 界面電子構造の解析方法

紫外線光電子分光 (UPS), X線光電子分光 (XPS) および逆光電子分光 (IPES) を用い、MoOx膜表面および有機HTL/MoOx界面の電子構造を解析した。

- UPS, XPS: 占有単位の情報が得られる。UPSは価電子帯やHOMO (最高占有単位), XPSは内殻や原子の結合状態の情報を与える。
- IPES: 伝導帯やLUMO (最低非占有単位) などの非占有単位の情報が得られる。

しかし、これらはいずれも表面分析手法であり、積層界面の情報を直接得ることはできない。そこで、まずMoOxを真空蒸着して測定し、次にMoOx膜上へ有機HTLを段階的に真空蒸着し、蒸着と測定を繰り返すことで有機HTL/MoOx界面の電子構造を評価した。

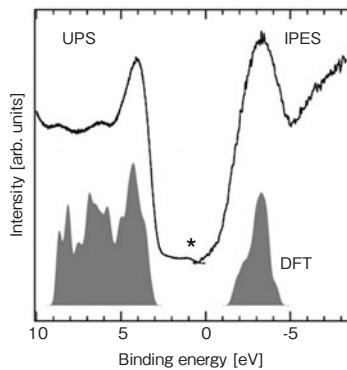
3. ホール注入界面の電子構造

3.1 MoOx HILの表面電子構造

第2図は、室温で真空蒸着したMoOx膜のUPS・IPESスペクトルである。併記したMoO₃結晶の電子状態密度 (DOS) の計算結果と良く一致するが、一方で計算にはないバンドギャップ内の占有単位 (gap state, 図中*印) が見られる。このgap stateは真空アニールで増大したことから、酸素欠陥に由来すると推測される。

以降の測定ではこのgap stateの影響に着目するため、真空アニールしたMoOx膜を用いた。

* R&D本部 デバイスソリューションセンター グリーンマテリアル開発室
Green Material Development Office, Device Solutions Center,
R&D Div.



第2図 MoOx膜のUPS・IPESスペクトルとDFT計算によるMoO₃結晶のDOS

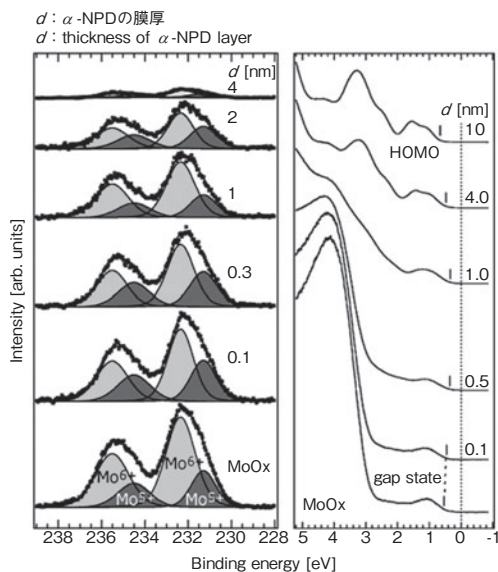
Fig. 2 UPS and IPES spectra of MoOx film / DOS of MoO₃ crystal calculated by DFT method

3.2 有機HTL/MoOx HILの界面電子構造

MoOx膜上に有機HTL材料の α -NPDを蒸着したときのスペクトル変化を、第3図に示す。

Mo 3d軌道のXPSスペクトルではMoOx膜に主成分のMo⁶⁺のほかMo⁵⁺が確認され、ここでも酸素欠陥の存在が示唆される。さらに、それぞれのピーク強度を比較すると、 α -NPDの蒸着により相対的にMo⁵⁺の割合が増加しており、これは α -NPD分子からMo原子への電子の移動が起こったためと解釈できる。

UPSスペクトルでは α -NPDの膜厚1 nm程度でバルクの特徴が現れ始めているが、少なくともこの膜厚までの範



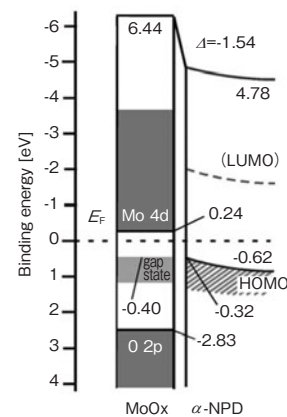
第3図 α -NPD/MoOx界面のMo 3d XPSスペクトル (左), UPSスペクトル (右)

Fig. 3 Spectra of α -NPD / MoOx interface; Mo 3d XPS (left), UPS (right)

囲、つまりMoOxとの界面近傍においては、MoOxのgap stateと α -NPDのHOMOの結合エネルギー差は非常に小さい。また、以降は膜厚が増えるにつれてHOMOの結合エネルギーが増大しており、バルクの α -NPDのHOMOの結合エネルギーに近づく傾向を示している。

以上の結果より推定されるエネルギーダイアグラムを、第4図に示す。界面には1.5 eV以上の真空準位シフト (図中 Δ) が見られ、前述の α -NPDからMoへの電子移動による電気二重層と説明できる。 α -NPDのHOMOの下向きの湾曲はこの界面電荷を補償するためのものと考えられる。

α -NPDのHOMOとMoOxの最高占有準位であるgap stateとの界面における結合エネルギー差がホール注入障壁だが、その値はほぼゼロである。この電子移動を伴う界面での準位接続が、MoOxの優れたホール注入効率の理由と考えられる。



第4図 α -NPD/MoOx界面のエネルギーダイアグラム

Fig. 4 Energy diagram of α -NPD / MoOx interface

4. 今後の展望

本解析手法は、有機ELデバイスのみならずさまざまな積層デバイスの無機/有機界面に適用可能である。キャリア注入機構を制御しデバイス性能の向上につなげるための基盤技術として活用していく所存である。

最後に、本解析は名古屋大学の故 関一彦教授、東京理科大学の金井要准教授との共同研究により行ったものであり、深甚なる謝意を表す。本稿の内容の詳細については、文献[2]も参照されたい。

参考文献

- [1] 坂上恵 他, “MoO₃をホール注入層に用いた高分子有機EL素子,” 有機EL討論会 第2回例会, S3-2.
- [2] K. Kanai et al., “Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer,” *Org. Electron*, vol.11, pp.188-194, 2010.