

2P052

ラマン分光法による五酸化バナジウムと有機半導体の相互作用に関する研究

(早大院・先進理工) ○森田 恵子, 古川 行夫

【序】有機発光ダイオード(organic light-emitting diode, OLED)は、低い消費電力、広い視野角、自発光など多くの利点を有し、新世代ディスプレイとして既に携帯電話や薄型テレビに使用されているが、更なる高効率化や長寿命化などが望まれている。ホール輸送層と陽極の間に、三酸化モリブデン(MoO_3)や五酸化バナジウム(V_2O_5)などの金属酸化物や金属化合物とホール輸送材料との共蒸着膜で作製したホール注入層を積層すると、駆動電圧が低下し、高効率化や長寿命化が実現することが知られている。しかし、金属酸化物の界面や金属酸化物と有機半導体の共蒸着物の固体構造に関する知見は多くない。したがって、本研究では、赤外・ラマン分光法を用いて、ホール輸送材料である N,N' -di(1-naphthyl)- N,N' -diphenylbenzidine (NPD, 図1)と V_2O_5 に関して、 V_2O_5 薄膜の固体構造と界面で生成した化学種について研究した。また、 MoO_3 をホール注入層に用いたデータと比較した。図2に作製したサンプルの構造を示す。

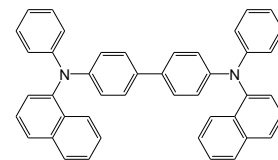


図1 NPDの構造



図2 サンプルの構造

【実験】インジウム・スズ酸化物(ITO)薄膜を作成したガラス基板を購入し、実験に使用した。洗剤、純水、アセトン、2-プロパノールで5分ずつ洗浄し、UVオゾン洗浄を15分間行ったのち、真空蒸着法により、ITO層上に V_2O_5 (または MoO_3) 膜 (膜厚, 25 nm) を蒸着し、さらに、その上に NPD 薄膜 (膜厚, 25 nm) を蒸着した積層サンプルを作製した。また、ITO膜上に、NPDと V_2O_5 を共蒸着したサンプル(mol比, 1.45:1; 膜厚, 49 nm)を作製した。その後、532 nm励起のラマンスペクトル測定と赤外反射吸収測定を行った。また、 V_2O_5 のみをITO基板に蒸着したサンプルを作製し、加熱前と加熱後の赤外反射吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】図3(a), (b), (c)に、NPD薄膜, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NPD}$, MoO_3/NPD 積層サンプルのラマンスペクトルを示す。すべてのスペクトルに共通して現れている1099と 572 cm^{-1} のバンドは、ITOに由来する。(b) $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NPD}$ 積層サンプル、(c) MoO_3/NPD 積層サンプルのスペクトルでは、NPDの1611, 1294, 1193 cm^{-1} などのバンドが消失し、1602や 1200 cm^{-1} な

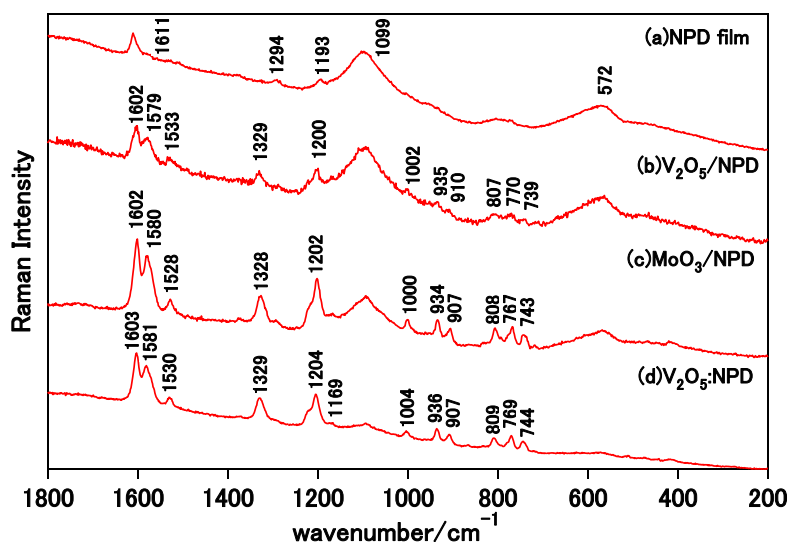


図3 532 nm 励起ラマンスペクトル

どに新しいバンドが出現している. 辻ら[1]が報告したNPDカチオンのラマンスペクトルと比較して, これらの新しいバンドはNPDのカチオンに由来することが分かった. V_2O_5 と MoO_3 は界面において, 酸化剤として働き, NPDカチオンが生成したと考えられる.

図3(d)に, NPD: V_2O_5 共蒸着膜のラマンスペクトルを示す. 先の積層サンプルと同様に, 共蒸着膜でもNPDカチオンが生成していることが分かった. 辻らの研究[1]により, MoO_3 とNPD共蒸着膜においてもカチオンが生成していることが明らかにされているので, 共蒸着膜においても, V_2O_5 と MoO_3 は酸化剤として働くことが分かった. 更に, 図3(b)と(d)を比較すると, 共蒸着膜のラマンスペクトルの方がより多くのカチオンを生成していることより, 単なる V_2O_5 薄膜をホール注入層として用いるよりも, 共蒸着膜を用いた方がより効率よくホール注入を行えるのではないかと考えられる.

図4(a)と(b)に, ITOガラス基板上に蒸着した V_2O_5 膜に関して, (a)加熱前と(b)加熱後の赤外反射吸収スペクトルを示す. 加熱により, V_2O_5 膜の 1004 cm^{-1} のバンドが消失し, 1259 と 1034 cm^{-1} に新しいバンドが出現した. 1259 cm^{-1} バンドはITOに帰属できる. 1034 cm^{-1} バンドは V_2O_5 に帰属でき, 加熱処理の実験結果は, V_2O_5 の固体構造が変化したことを示している. 一般に, 蒸着膜ではアモルファス状態であること

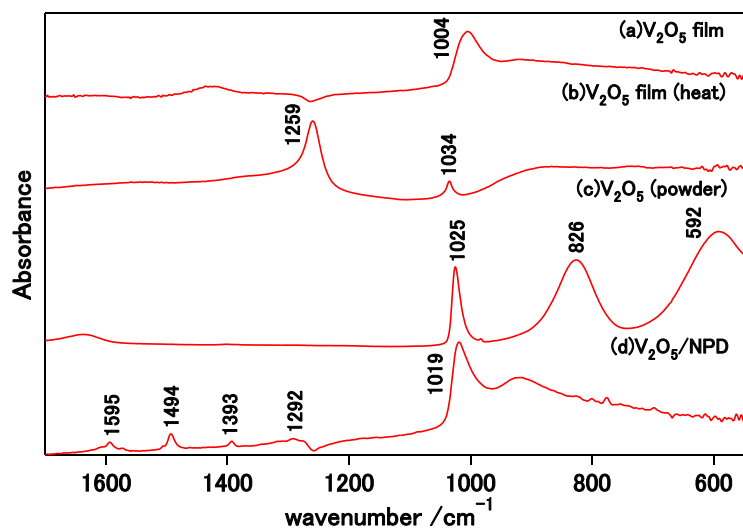


図4 赤外反射吸収スペクトル

が多いので, 蒸着したままの V_2O_5 膜では, アモルファス状態を取っており, 加熱により結晶化したことが示唆される. 図4(c)に, V_2O_5 結晶粉末の赤外吸収スペクトルを示した. 粉末結晶では $1025, 826, 592\text{ cm}^{-1}$ にバンドが観測されている. 加熱した薄膜のスペクトルは, 粉末結晶のスペクトルと異なっており, 薄膜の結晶相はバルクとは異なっていると考えられる.

図4(d)に, ITO/ V_2O_5 /NPD積層サンプルの赤外反射吸収スペクトルを示す. NPDに由来する $1595, 1494, 1393, 1292\text{ cm}^{-1}$ のバンド以外に, 新たなピークの出現が見られなかった. アモルファス V_2O_5 の 1004 cm^{-1} バンドが 1019 cm^{-1} にシフトしており, NPDと V_2O_5 の相互作用によると考えられる.

ラマンスペクトルではNPDカチオンが観測されたが, 一方, 赤外スペクトルでは観測されなかった. これらの結果は, 少量のカチオンがNPDと V_2O_5 層との界面で生成し, 量が少ないので赤外スペクトルでは観測できないが, ラマンスペクトルでは, 共鳴ラマン効果により, カチオンの散乱断面積が中性NPDよりも桁違いに大きいため, カチオンのピークのみが観測されたと解釈できる.

[1] 辻博也, 梶山卓郎, 古川行夫, 第5回有機EL討論会予稿集, p5~6, 2007.