

# 有機デバイスの評価メニュー

# D

軽くて色鮮やかな有機ELディスプレイが、ハイエンドのスマートフォンやスマートウォッチに搭載されるようになった。また、面で発光する有機EL照明も、無機LEDの発光効率に肩を並べるものが開発され、いよいよブレイクしそうだ。有機系太陽電池も、近年ペロブスカイト型による効率向上が目覚ましい。

このような技術動向の中で当社も有機デバイスの分析メニューの強化に取り組んできた。本稿では、その概要について、代表例を交えて紹介する。



技術本部  
材料ソリューション事業部  
エレクトロニクス技術部  
よこた よしひろ  
横田 嘉宏



技術本部  
材料ソリューション事業部  
エレクトロニクス技術部  
おかの なおき  
岡野 直樹

## D-1 有機デバイスの課題と評価手法

有機ELディスプレイや有機EL照明は、いずれも有機材料を積層した発光デバイス、すなわち有機発光ダイオード (OLED) を搭載するという点で共通している。一方、有機太陽電池も、種類は異なるもののやはり有機材料を発電デバイスにしたものである。

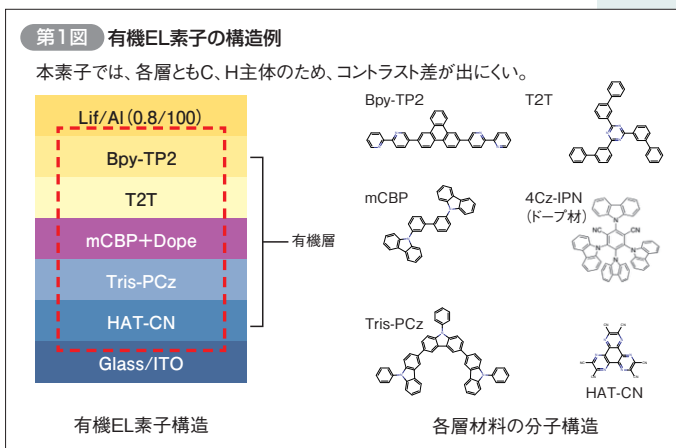
有機ELディスプレイは、自発光のためコントラストが高く、偏光フィルターやカラーフィルターが不要なため構造上高効率である。また、有機材料そのものの性質から、薄型・軽量・フレキシブルである。また、近年、蛍光材料 (量子効率25%が上限) から燐光材料 (同、100%可能) の開発が進み、弱点といわれていた水蒸気対策も進んだことから、スマートフォンへの搭載が加速している。また最近ではスマートウォッチの新製品に搭載され、ウェアラブル (装着) デバイス用ディスプレイとしてもいよいよ本格的に市場が立ち上がった。

有機EL照明は、無機LED照明に遅れをとっているが、近年、100ルーメン/Wを超えるものが発表され、効率では無機LED照明と遜色なくなった。特に、多色の発光素子を直列積層する「マルチフォトン構造」は、無機LEDではデメリットが大きいのが、有機ELでは低移動度をカバーするなど有効に働くことも要因の一つである。

第1図に有機ELデバイス1素子の基本構造を示す。このように有機ELは多層からなっており、各層の材料、厚さの設計や精度は、発光効率の向上や輝度分布の均一性に影響し、照明用では色温度も決める重要なパラメータである。

有機ELの材料は、無機LEDと異なり基本的に多分子系であり、分子間の結合は弱いためフレキシブルである。また、官能基や結合鎖の組み合わせにより様々な機能・特性を発現させられる。しかしながら、分子間結合の弱さや変化しやすい官能基や結合鎖は、逆に外乱 (水蒸気、熱、紫外線、高電界など) に対する弱さと表裏一体といえる。

また、各層の厚さは数nm～数10nmと非常に薄い。そのため、一つの微小な異物や基板に鋭利な凸部があると、直ちに暗点や逆に輝点 (周囲より明るくなる)、短絡や寿命の著しい低下をもたらす。



第1表 有機デバイスの評価手法リスト

分析目的	分析法
キャリア移動度	アドミタンス法
結晶性、配向性	X線回折 (XRD、GIXR)
蛍光、発光	顕微PL
光学定数 (バンドギャップ)	分光エリプソ、分光光度計
HOMO/LUMO準位	UPS、IPES、KFM
表面粗さ	AFM
膜密度、膜厚	X線反射率 (XRR)、分光エリプソ
密着性	サイカス (切削法)、ナノスクラッチ、スタッドプル、m-ELT
応力	光てこ法
硬度	ナノインデンテーション
断面観察	クライオFIB / Cs-STEM、TEM
組成、結合状態	LC-TOF/MS、TOF-SIMS (斜め切削)、GCIB-XPS
封止ガス、発生ガス	TDS、TPD-MS、Py-GC-MS
不純物	HP-LC、イオンクロマト、ICP-MS、GC-MS
異物	イメージングFT-IR、顕微ラマン、SEM、TEM
塗布成膜プロセス	数値解析 (CAE)

以上のような開発・製造上の課題の原因を理解し、解決していくことが、性能や付加価値の向上、あるいはコスト低減につながり、さらなる普及に拍車をかけることから、当社も分析面で貢献していきたいと考えている。

第1表に、有機デバイスで必要とされる物性とその評価手法を示す。これらの中で、当社が近年特に技術蓄積してきた手法を紹介する。なお、本稿では、有機材料部分のみに絞り、無機のバックプレーン(TFT、電極など)には触れないこととする。

## D-2 代表的な評価手法

### 2-1 透過型電子顕微鏡:TEM

微細構造を明らかにするには電子顕微鏡(透過型電子顕微鏡:TEM、走査型電子顕微鏡:SEM)を使うが、有機材料の電子顕微鏡観察は非常に難しい。

無機や金属の積層膜であれば、およそ組成元素が異なるため電子顕微鏡観察でコントラストを得やすい。

ところが有機材料は、大部分が軽元素の水素、炭素、窒素、酸素から構成されており、どの材料も密度はさほど変わらない。そのため、有機材料の積層膜は、電子顕微鏡でコントラストを得にくく、区別がつきにくいことになる。つまり、有機積層膜をTEMで観察し、積層構造を明らかにするには、このわずかな密度差でどれだけコントラストを上げられるかが課題であった。

有機材料は総じて融点や昇華点が低く、つまり熱に弱い。解像度を上げようとして電子線を絞ったり、エネルギー分散型X線分光法:EDXなどの分析のS/Nを上げようとして電子線電流をむやみに増やしたりすると、すぐに変質や変形が起こる。

これは、有機材料は熱伝導率が低く、局所的に温度上昇しやすいことも一因で、TEMであれば200kVの電子線のエネルギー自体がダメージを与える。

種々の条件探索の結果、当社はこれまでコントラストの差が出なかった金属錯体を含まない有機層でも分

離観察できるようになった(第2図)。これには、薄片化加工(取束イオンビーム:FIB加工)時に試料を冷却し熱ダメージを抑えることと、サンプルの材料構成により、いかに最適な観察条件を見出すかが重要である。

従来の条件(第2図左)では、5層あるはずの有機層が、コントラストがつかないため2層しかないように見える。一方、最適化条件(同右)では、5層すべてが区別されている。これにより、各層の膜厚測定ができ、設計どおりかどうか確認できるようになった。なお、本観察には球面収差補正付き走査型透過電子顕微鏡:Cs-STEMを用いている。Cs-STEMの分解能(0.1nm以下)も明瞭な観察に一役買っている。

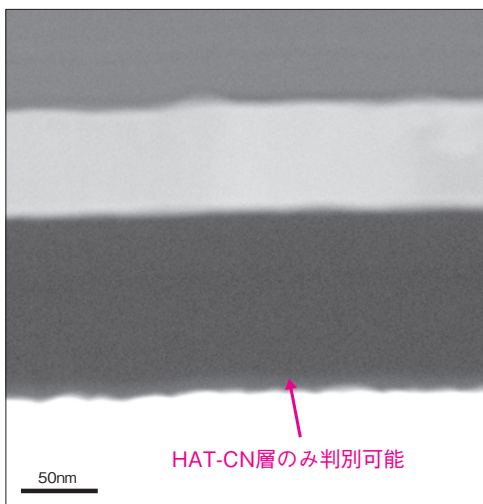
有機材料には、IrやAlなどの金属の錯体を含むものがあり、これらは比較的コントラストを得やすいが、それでも金属の含有率は低く層厚も薄いことが多いため、認識は容易ではない。明視野、暗視野(高角度散乱暗視野:HAADFなど)の観察に加え、EDX、電子エネルギー損失分光法:EELSのマッピングを組み合わせることにより、どの層にどの金属が存在するかを特定できる。

EELSマッピングを用いれば、例えば窒素の層ごとの濃淡を区別することも可能である。そのため、各層の分子中のN組成比に応じたコントラストが得られ、通常のみ・暗視野のみでは判別しにくかった界面の位置特定が容易になる。

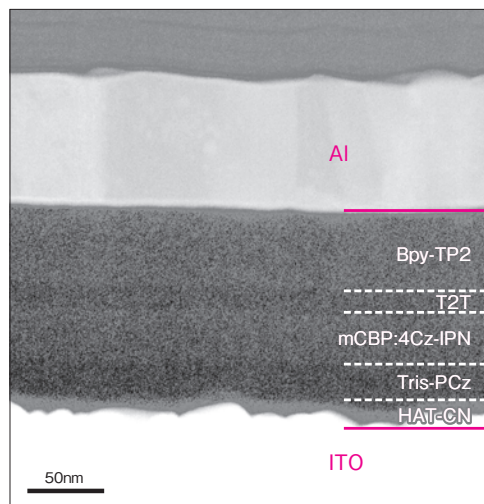
このように、TEMでは、断面から有機層の密度、組

成の違いから層の存在を確認することができるが、軽元素の組成分析精度は10~20%程度しかない。つまり、未知の有機材料の同定は難しい。有機材料の組成や分子構造を明らかにするためには、ほかの方法を併用するしかない。その例として、液体クロマトグラフ-質量分析:LC-MS、飛行時間-2次イオン質量分析:TOF-SIMS、X線光電子分光:XPSなどがある。ここでは、最近導入した液体クロマトグラフ-飛行時

第2図 Cs-STEMによる有機EL層の観察例(HAADF像)

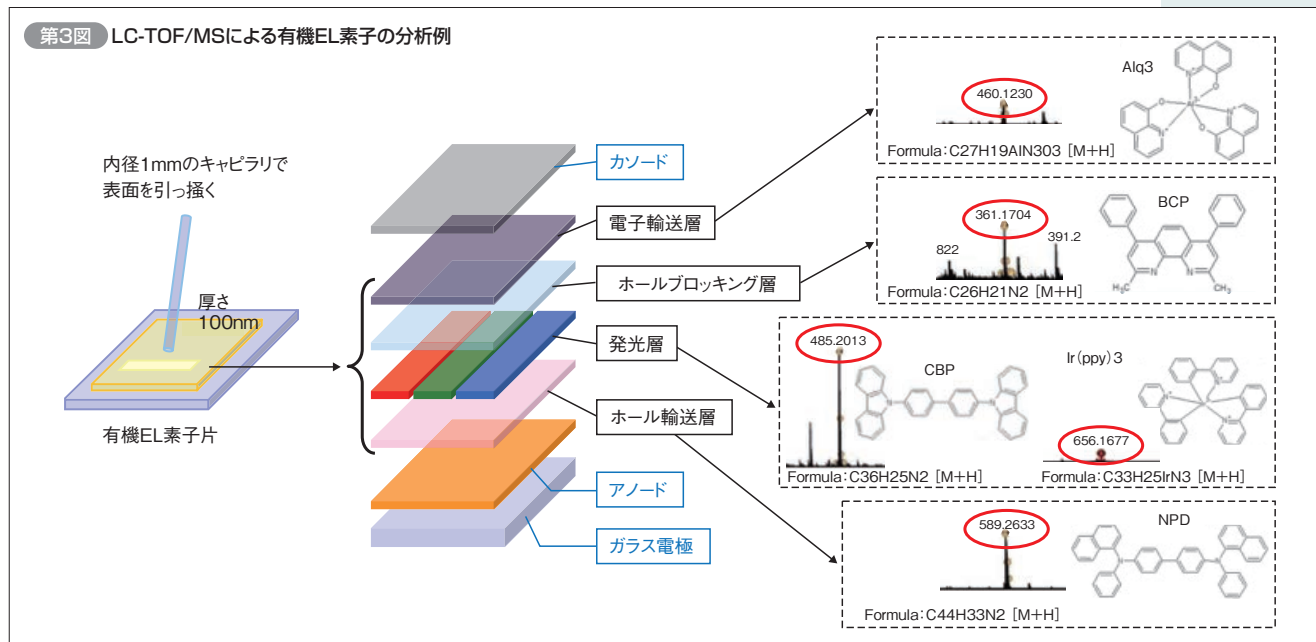


従 来



条件最適化後

第3図 LC-TOF/MSによる有機EL素子の分析例



間／質量分析：LC-TOF／MS、ガスクラスターイオンビーム・XPS：GCIB-XPSの概要について紹介する。

## 2-2 LC-TOF／MS

分析のニーズとして、劣化の原因を究明したいというのがあり、劣化した材料が分子レベルでどのように変化しているのかを分析することになる。材料の劣化は、金属では化合（酸化）、不純物浸入などがあるが、元素分析でおおよそわかる。一方、有機材料はそうはいかない。劣化は、分子の結合が切れたり、重合したりして、分子量が大きく変わり、変わり方も単一ではない。したがって、複数の分子が同一層に存在することになる。

TOF／MSは、非常に高分解能な質量測定ができ、小数点以下3桁以上の質量情報が得られる。これにより、原子ごとの同位体比から導かれる分子量（Molecular weight）の精密質量数を利用して、化合物の元素組成比を知ることができる（第3図）。

この元素組成比に加えて、化合物のフラグメントピーク情報から、劣化後の分子構造を推定できる。

LC-TOF／MSについては、本号「新技術・新製品のご紹介」も合わせてご覧いただきたい。

## 2-3 GCIB-XPS

従来のXPSは、アルゴン（Ar）イオンで試料をスパッタし測定を繰り返すことで深さ方向のプロファイルを得る。しかしながら有機材料に対しては、スパッタによって損傷を受け変質（原子結合の破壊や変化など）しやすい。そのため、元の材料とは違ったものを測定してしまうことになる。その対策として、Arを単

原子ではなくクラスターの状態でイオン化したものをスパッタ源とすることにより、試料に与えるダメージを劇的に低減できる装置が開発されている。原理など詳細は、参考文献\*1)をご覧いただきたい。

このガスクラスターイオンビーム：GCIB源を備えた装置を用いれば、有機材料のような脆弱な材料でもほとんど変質させずに、深さ方向プロファイルの分析ができる。

第4図にGCIBを備えたXPSで分析した例を示す。試料は、ジフェニルナフチルジアミン：*α*-NPD／ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニル：HAT-CN／酸化インジウムスズ：ITOの積層構造である。

従来のArイオンビームを用いた場合（第4図左）、特にHAT-CN層のN濃度が低いなど、組成が不正確である。一方、同じ組成の試料をGCIBを用いて分析した場合、組成は理論組成にほぼ一致していることがわかる。

また、Cl<sub>1s</sub>スペクトルに着目すると、従来法では表面から深部までピークの変化がほとんどないが、GCIB法では、*α*-NPD層とHAT-CN層とでピーク位置が異なっており、それぞれの分子の化学結合状態に対応したエネルギーシフト位置にピークを観測できている。すなわち、従来法ではダメージを受けて元の材料の状態を保っていないが、GCIB法ではダメージを受けていないことがわかる\*2)。

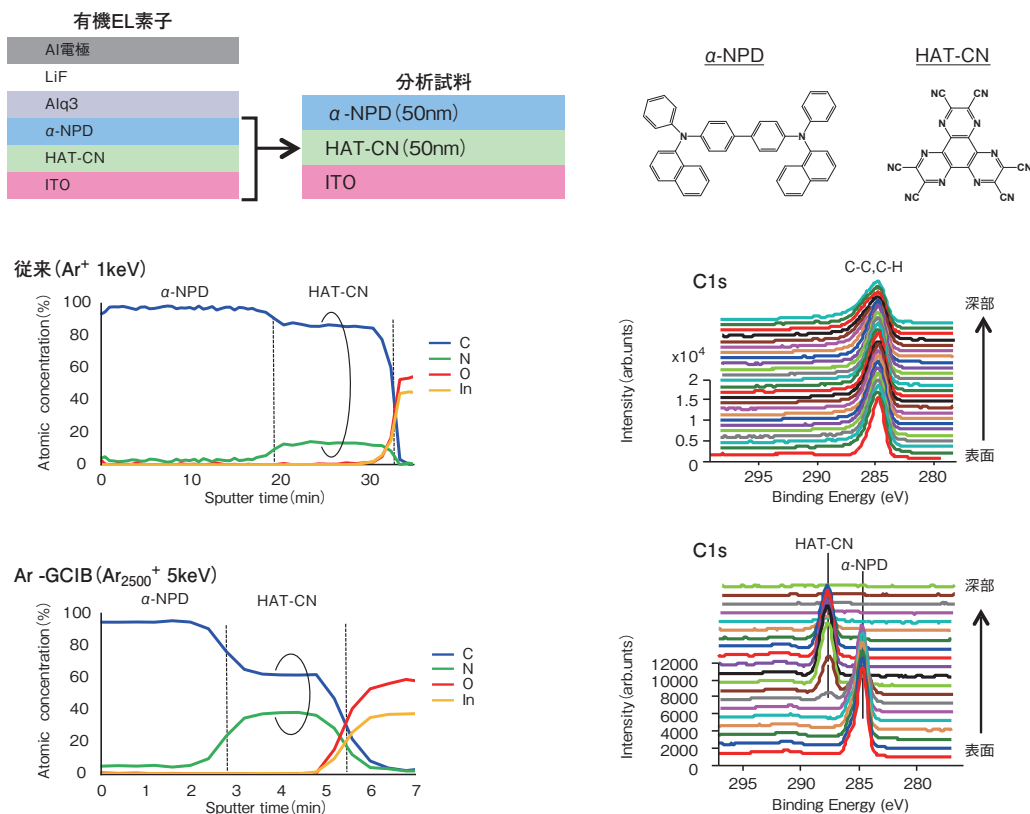
分析の目的として、耐久試験による劣化品や故障品で、その現象あるいは原因が有機材料の変化によるのかどうかを確認したい、というものがある。ところが従来法では、分析の前段階でスパッタにより劣化しているわけであるから、要するに「分析不能」であった。これがGCIBの登場により「分析可能」になった。

GCIBの効用はXPSに限らず、TOF-SIMSでも発揮される\*3)。

### 参考文献

- \*1) こべるにくす, Vol.24 (2015), No.43, p.1
- \*2) こべるにくす, Vol.23 (2014), No.42, p.20
- \*3) こべるにくす, Vol.24 (2015), No.43, p.3

第4図 GCIB-XPSによる有機ELの分析例



## D-3 試料調製

有機ELなどの材料は、水分や空気中の酸素で変化しやすいものが多いため、試料調製では細心の注意を要する。当社では、リチウムイオン電池の分析

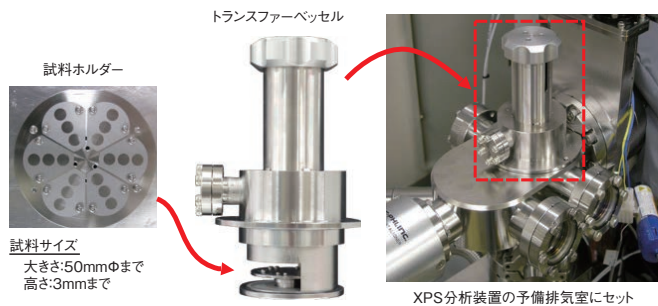
用試料調製で培った不活性・乾燥雰囲気下での試料調製技術を有しており、グローブボックス(Ar雰囲気、露点-80℃以下、酸素濃度5ppm以下)やトランスファーベッセル(第5図)を用いて、試料を大気非暴露のまま開封・調整し、TEMやXPSで観察・分析できる体制を整えている。

また、イオンビームによる断面出し加工(クロスセクションポリッシャ:CPやFIB)では、熱に弱い有機材料のために、液体窒素で冷却しながら加工(クライオ加工)する人が多い。

不具合品の解析などでは、パッケージされた試料をお預かりすることが多いが、パッケージの種類に応じ、分析対象部位にダメージを与えずに切断・開封するノウハウも多く蓄積している。

第5図 トランスファーベッセル

不活性・乾燥雰囲気下でサンプルを開封し、大気非暴露のまま分析が可能。



当社が保有するあらゆる分析技術を駆使し、お客様の課題解決に役立てば幸いです。

本稿では、有機デバイスの分析手法の一部の概要を紹介した。例として有機EL素子を取り上げたが、有機太陽電池の分析もお受けしている。

なお末筆ながら、2014年度、九州大学最先端有機

光エレクトロニクス研究センター (OPERA。センター長: 安達千波矢教授) に研究員を派遣し、サンプルをご提供いただくとともに、有機ELの高性能化や歩留まり向上に寄与できる分析技術を磨くことができた。ここに感謝の意を表する。