

硬 X 線光電子分光法による有機 EL 素子界面の研究 Anlysis on the interface of organic LED by hard x-ray photoelectron spectroscopy

渋谷 忠夫^a, 岸田 達雄^a 吉仲 正浩^a 順毛 直憲^a 寺井 恒太^a 江端 一晃^a
池永 英司^b

Tadao Shibuya^a, Tatsuo Kishida^a Masahiro Yoshinaka^a Tadanori Junke^a Kota Terai^a Kazuaki Ebata^a
Eiji Ikenaga^b

^a 出光興産(株)先進技術件研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター

^aIdemitsu Kosan.CO.LTD ^bJASRI/SPring-8

EL 素子における電極および有機層界面の挙動は寿命等素子の高性能化における重要な因子である。今回分析深さが大きい硬 X 線光電子分光法により実素子に近い金属電極層の厚さを持つ系での有機-無機界面の状態を検討した。この結果 EL 素子陰極界面 (Al 電極および Alq:tris 8-hydroxy quinoline 電子注入層界面) の状態の変化を観察することが出来た。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、EL 素子、有機-金属界面

背景と研究目的：

有機 EL 素子は次期フラットパネルディスプレイの有力候補として注目されており、一部実用化されつつある。今後さらにディスプレイの大型化、照明等への展開が期待されているが、素子における現在の最も大きな課題は寿命であり、この対策の一環として駆動電圧を可能なかぎり低くすることにより消費電力を少なくすることによる劣化の低減が求められている。このためには電極と有機層界面のキャリア(正孔、電子)の注入性向上が大きな鍵をにぎっているが、界面の状態はまだ不明な点が多い。現在までこれらの界面について XPS、UPS を用いての検討例が多くあり、有用な知見が得られている^[1]。しかしながら分析深さの面から XPS では表面汚染等の影響を排除した実効的な厚さを持つ電極-有機層界面の情報を得ることは困難であり、また UPS では価電子帯の変化の詳細検討は可能だが内殻スペクトルからの状態変化の検討は不可能である。したがって今回 BL47XU ステーションにて数 nm の電極層を有する状態での有機-電極界面層試料を作成し、バルク敏感な硬 X 線光電子分光法を利用して有機-無機界面の状態の検討を行った。

実験：

BL47XU ステーション付属の前処理チャンバを利用して Si 基板上に ~150 nm の Alq 有機層を蒸着後 LiF を ~1 nm 程度蒸着した。さらに電極として Al を蒸着して硬 X 線光電子分光法により In-situ 測定を試みた。同時にあらかじめ同様な構成の Alq-LiF 層に Al 電極を 5 nm および 15 nm 蒸着した試料を持ち込み界面の測定を行った。励起源として 7 keV の放射光を用いて、構成元素のスペクトル測定を実施した。深さ方向の情報を得るために検出器の角度 (TOA) を変化させ測定を行った。なお今回の一連の測定の過程でチャージアップ等の影響はないことが確認できた。

Fig. 1 に今回検討した陰極モデル試料の概略を示す。

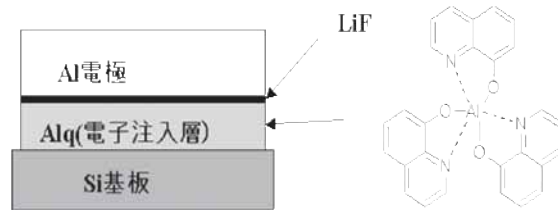


Fig. 1 陰極モデル試料

結果および考察

Fig. 1 は Si 基板上に電子注入層 Alq を 150 nm 蒸着した後、LiF を 1 nm 蒸着した、LiF を Alq と Al 界面に導入することにより、電子注入特性が大幅に改善されることが知られている^[2]。またさらに Al を蒸着した試料を In-situ 測定した時の C1s スペクトル、および事前に作成した Al 電極層 5 nm の試料(検出器角度 30° および 85°)、Al 電極層 15 nm の試料(検出器角度 85°)の試料 C1s のスペクトル比較を示す。なお今回の In-situ 実験では電極 Al の蒸着速度に問題があり、十分な Al 金属蒸着速度が得られず、界面状態を想定した状態(わずかに Al が蒸着された状態)での Alq/LiF/Al の In-situ 測定は行えたものの十分な Al 金属層を形成した状態の In-situ 測定までには至らなかった。したがって Al 金属層を形成した状態の検討は事前に作成した試料(Al 電極厚さ 5 nm および 15 nm)を測定して比較した。このため Al および O のスペクトルの評価は表面酸化層の影響のため評価は充分に行えなかった。Fig. 1 における C1s は表面 C の情報を排除した Alq の C によるものと考えられ、Alq 上に LiF および Al を蒸着した C の結合エネルギー(BE: binding energy)は Alq の BE(285.6 eV)より~0.2 eV 程度低 BE 側に位置している。このスペクトルは Al 電極が 5 nm, 15 nm 存在する試料において観測される C1s の BE と一致した。これは Alq/LiF/Al の界面は Alq とは異なった状態にある界面状態を形成していることを示しているものと考えられる。Fig. 2 は同様な条件下での N1s のピークを比較したものである。この N は Alq の N の状態の変化を示しており Alq の N1s のピークトップの BE は~400 eV にあるが、LiF および Al を蒸着するにしたがい~399 eV 付近のピークが増加する傾向を示した。Al 5 nm, 15 nm の試料においても同様に 399 eV 付近のピークが増加する同様のスペクトルを示した。またこのピークは Al 電極 5 nm の試料では低検出器角度測定で顕著であり、また Al 電極 5 nm の試料より Al 電極 15 nm の試料のほうが顕著になっていることから、より表面側すなわち Alq/LiF/Al 界面側にあることを示しているものと考えられる。

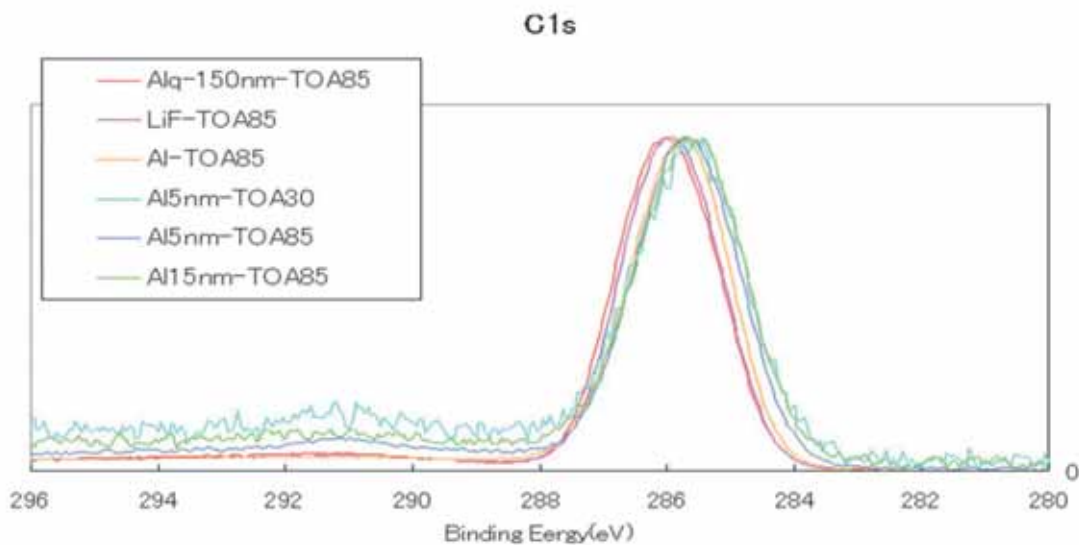


Fig. 2 C1s スペクトル比較

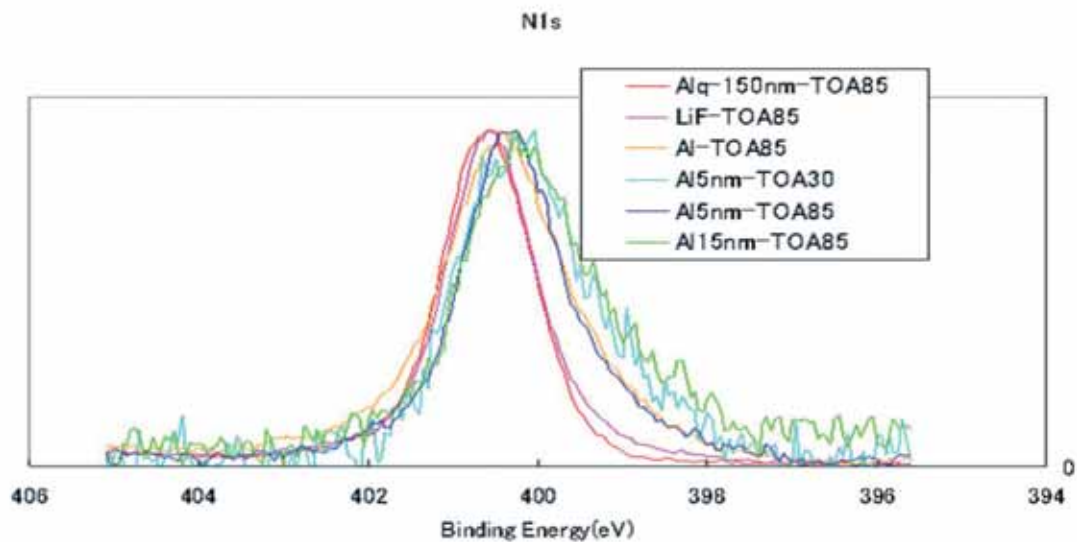


Fig. 3 N1s スペクトル比較

Fig. 4 および Fig. 5 に F1s および Li1s スペクトルの比較を示す。これらの結果から Alq/LiF/Al 層を形成した場合の F、および Li は LiF のスペクトルとはピーク幅、BE が異なったものとなった。

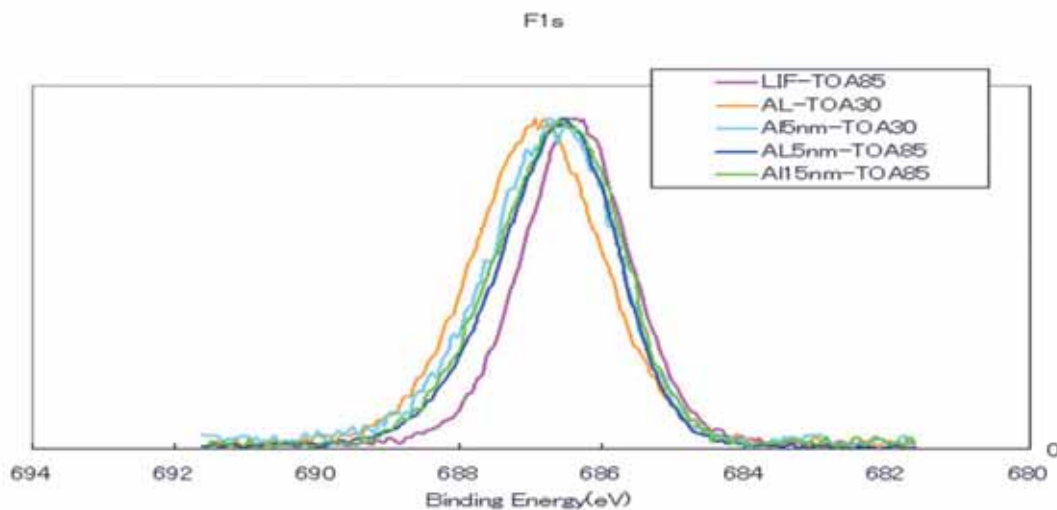


Fig. 4 F1s スペクトル比較

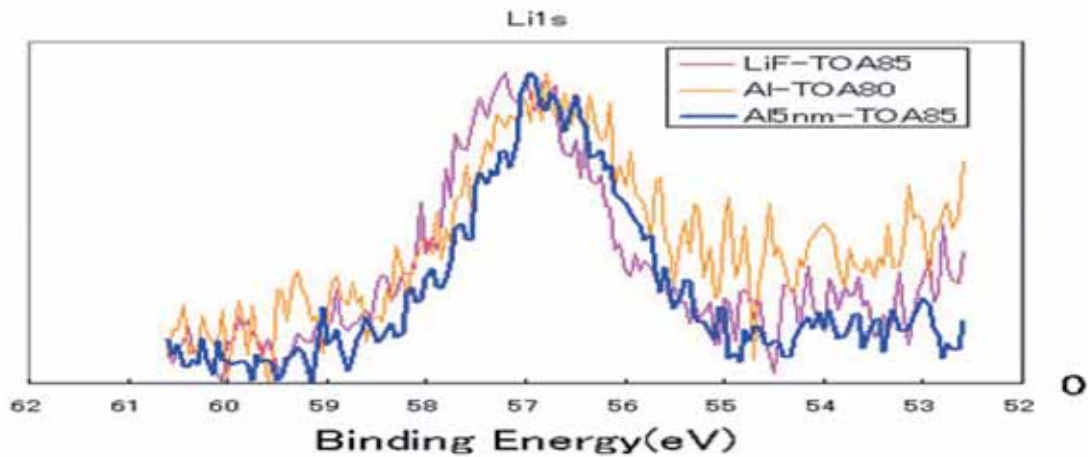


Fig. 5 Li1s スペクトル比較

これらのスペクトルの変化から状態の変化の詳細については不明な点が多いが、Alq/LiF/Al 界面では LiF を介して電荷移動等界面状態を形成している可能性を示しているものと考えられる。

今後の課題：

今回の検討では Al の蒸着速度の問題があり、十分な金属層を形成した In-situ 測定までにはいたらなかったが、実効的な Al 電極層を持つ系での界面の状態変化を確認することが出来た。今後さらに Alq、LiF、Al の界面での化学状態および分布状態の詳細な解析、Alq と Al との相互作用解析をとおして電子注入特性との相関を求めていくことにより、電極界面と素子性能との関係をより明確にすることが可能になると考えられる。また今回の検討は陰極について実施したが今後陽極界面への応用展開も期待される。

参考文献：

[1] C.Shen,A.Kahn,J.Schwartzs.J.Appl.Phys.89(2001) 449

T.Yokoyama,D.Yoshimura,E.Ito,H.Ishii,Y.Ouchi,K.Seki,Jpn.J.Appl.Phys.42(2003) 3666

[2] L.S.Hung,C.W.Tang,M.G.Mason,Appl.Phys.Letter.70(1997) 152