

硬 X 線光電子分光による有機 EL 素子の陰極の解析 The analysis of the cathode of organic light emitting diodes by hard X-ray photoelectron spectroscopy

池内 淳一, 築嶋 裕之
Junichi Ikeuchi, Hiroyuki Yanashima

住友化学株式会社
Sumitomo Chemical Co., Ltd

有機 EL において、陰極と導電性有機材料層との界面の化学状態、電子状態は電子の注入性に大きな影響を与える。硬 X 線光電子分光法を用いて有機 EL 素子の陰極/有機層界面の解析へ適用できないか検討した。通電・発光に十分な厚さの電極を蒸着した有機 EL 素子の状態でも陰極と有機層の界面について化学状態、電子構造に関して非破壊で分析できることがわかった。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、有機 EL、陰極

背景と研究目的：

有機 EL ディスプレイは高効率、優れた視認性、軽量等の特長を持つため次世代のディスプレイとして注目されており、活発な研究開発が進められている。有機 EL ディスプレイを構成する有機 EL 素子を効率よく発光させるためには、発光材料に電子、ホールを効率よく注入できるように発光材料などの最高占有軌道 (HOMO) や最低非占有軌道 (LUMO) などの電子構造を設計・制御することが重要である。

有機材料への電子注入性を向上させるためには、陰極のフェルミ準位と有機材料の LUMO のエネルギー障壁を小さくする必要がある。陰極界面に Ba 等の仕事関数の小さな金属を蒸着することで電子注入性が向上することが知られているが、活性な金属層の化学状態や電子構造については不明な点が多い。これまで、真空準位等の電子構造は紫外光電子分光 (UPS) 等の表面敏感な分析手法で解析されているが、この方法では通電、発光できる素子は分析できないので、解析結果と素子特性とを直接関連付けることができない。

硬 X 線光電子分光法 (HAX-PES) は数十 nm の領域を非破壊で分析できる手法であり、各元素の光電子ピークから、化学シフトや真空準位のシフトの情報を得ることができる。電極厚さを適切に選べば、実際に通電・発光できる素子でも、埋もれた陰極/有機層界面の化学状態と電子構造とを分析でき、素子特性との関連を明らかにできる可能性がある。そこで、通電・発光が可能な Al/Ba 陰極の素子について陰極/有機層の界面が分析できないか検討した。

実験：

有機 EL 素子は ITO (陽極) 上に PEDOT・PSS 薄膜 (50nm)、9,9'-ジオクチルフルオレン-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン交互共重合体 (F8-TFB, 13nm)、9,9'-ジオクチルフルオレン-ベンゾ(2,1,3)チアジアゾール交互共重合体 (F8-BT, 78nm) をスピンコートで成膜した後、陰極として Ba(10nm)、Al(20nm)または Au(15nm)を蒸着して作製した(図 1)。Al/Ba 陰極の素子は ITO-Al 電極間に電圧をかけると黄色に発光することを確認した。

硬 X 線光電子分光測定は SPring-8 BL46XU にて行った。Au 標準試料のフェルミ準位から X 線のエネルギーは 7938.7 eV と見積もられた。試料は陽極、陰極を共に銀ペーストを用いて接地した。X 線は試料面から 10°の方向から入射し、光電子出射方向は試料面から 80°および 40°であった。

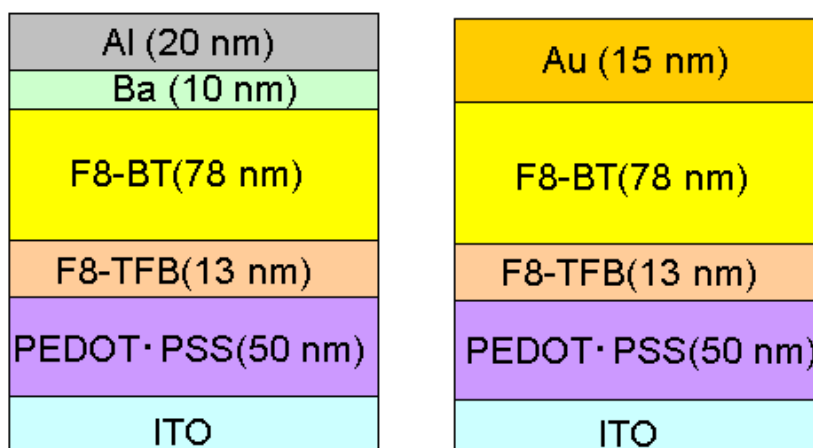


図 1. HAX-PES 分析した素子の構成

結果および考察：

素子の HAX-PES スペクトルからは、Al だけでなく C1s および Ba3d ピークが観測され、C1s, Ba3d の Al1s に対する強度比は、光電子取り出し角が 80° のときと比較して 40° のときに減少した。このことから、Al 層表面に付着したコンタミ等ではなく、Al 層の下に存在する Ba 層および F8-BT 層由来の信号が観測されたと考えられる。また、図 2 に示すように、C1s ピークは Al/Ba 陰極の場合は蒸着前と比較して低結合エネルギー側にシフトし、Au 電極の場合には高結合エネルギー側にシフトした。真空準位のシフトを反映している可能性がある。

HAX-PES を用いることにより、通電・発光可能な有機 EL 素子の陰極と有機層の界面の化学状態、電子構造に関して非破壊で分析できることがわかった。

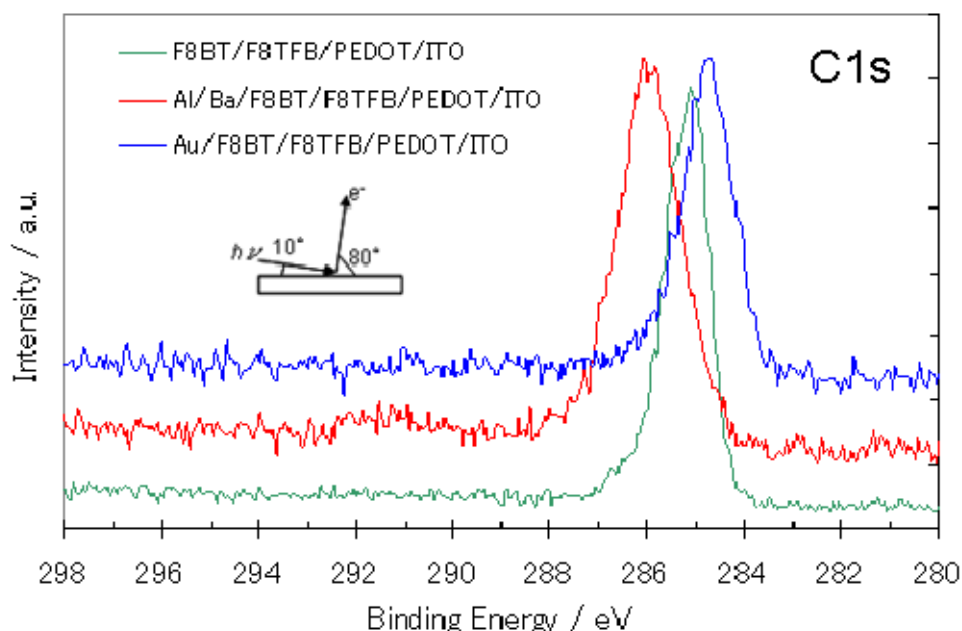


図 2. 有機 EL 素子の HAX-PES スペクトル