

硬 X 線光電子分光によるバリウム/導電性高分子界面の解析 The analysis of the interface between barium and conducting polymer by hard X-ray photoelectron spectroscopy

池内 淳一, 宮本 剛志, 濱松 浩
Junichi Ikeuchi, Takeshi Miyamoto, Hiroshi Hamamatsu

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、電子状態は電子やホールの注入性に大きな影響を与える。通電や発光に十分な厚さの電極を蒸着した有機 EL 素子の陰極に対して硬 X 線光電子分光角度分解測定を行い、埋もれたバリウム/導電性高分子界面での化学状態や電子状態について深さ方向の分析ができないか検討した。

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、視認性、軽量等の特長を持つため液晶ディスプレイに続く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、発光材料に電子やホールを効率よく注入できることが重要である。バリウム等の仕事関数の小さな金属を使用することで有機材料への電子注入性が向上することが知られているが、実際の有機 EL デバイスにおいてバリウム層の化学状態や電子構造、作用機構は十分に解明されていない。

硬 X 線光電子分光法(HAX-PES)は、試料表面から数十 nm の深い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は化学シフトや真空準位シフトの情報を得ることができる。これまでの研究(2010A1780)[1]で、通電と発光が可能な有機 EL 素子において、Al 電極の下に埋もれたバリウムと導電性高分子層の界面を分析できることがわかっている。また、電極が Al/Ba の場合と Au の場合で高分子層の C1s ピークの位置が異なることから、電極との界面における真空準位シフトを反映した情報が得られていると考えている。埋もれたバリウム/導電性高分子界面とその近傍の電子構造を詳細に解析できる可能性があるため、本課題では光電子取り出し角度依存性の測定を行い、深さ方向の真空準位の変化に関して分析できないか検討した。

実験：

測定に用いた試料は ITO(陽極)上に PEDOT・PSS 薄膜(50 nm)、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, 13 nm)、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, 78 nm)をスピンコートで成膜した後、Ba(5 nm)、Al(20 nm)を蒸着して作製した(図 1)。分析に用いた試料と同条件で蒸着した 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した。

硬 X 線光電子分光測定は SPring-8 BL46XU にて行った。分光器のパスエネルギーは 200 eV であり、Au 標準試料のフェルミ準位から X 線のエネルギーは 7939.0 eV と見積もられた。試料は ITO、Al 電極を共に銀ペーストを用いてサンプルホルダーに接続して接地した。X 線は試料面から 10° の方向から入射し、光電子取り出し角度は試料面から 80°, 70°, 55°, 30° とした。

結果および考察：

得られた HAX-PES スペクトルの Al 2s ピークおよび Ba 3d_{5/2} ピークを図 2 に示した。これらのピークについては光電子取り出し角度を変えてもピーク位置に大きな変化は見られなかった。Al2s はピークトップが 118.1 eV で文献値[2]と一致するのに対して、Ba 3d_{5/2} は 781.6 eV であり、Ba 金属の文献値 [2]と比べてかなり高結合エネルギーであった。他の化学状態(BaO, BaCO₃ 等)

を仮定しても説明できず、界面の電気二重層などが影響していることが示唆される。化学状態を明らかにするためには更なる検討が必要である。

C 1s ピークについてピーク強度で規格化したものを図 3 に示した。光電子取り出し角が 80° から 55° まではピーク位置が変化せず、30° の場合に高結合エネルギー側にシフトした。80° の場合のピーク位置が 286.0 eV であり前課題(2010A1780)[1]の結果とほぼ一致し、再現よく測定できており、図 2 のように Al 1s, Ba 3d_{5/2} には大きなシフトが見られないことから、チャージアップの影響とは考えにくい。陰極との界面に高分子の C 1s が高結合エネルギー側にシフトしている成分が存在していると考えられ、界面近傍で伝導バンドのエネルギーが低下して電子注入性に影響していることが示唆された。

参考文献：

- [1]池内他、SPRING-8 重点産業利用課題成果報告書 2010A, 2010A1780, pp. 146
- [2] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, ULVAC-PHI, Inc.

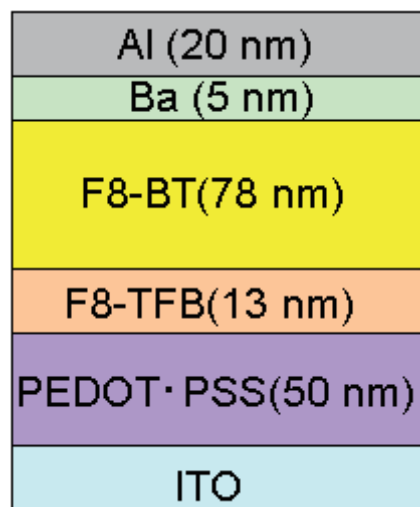


図 1. HAX-PES 分析した素子の構造

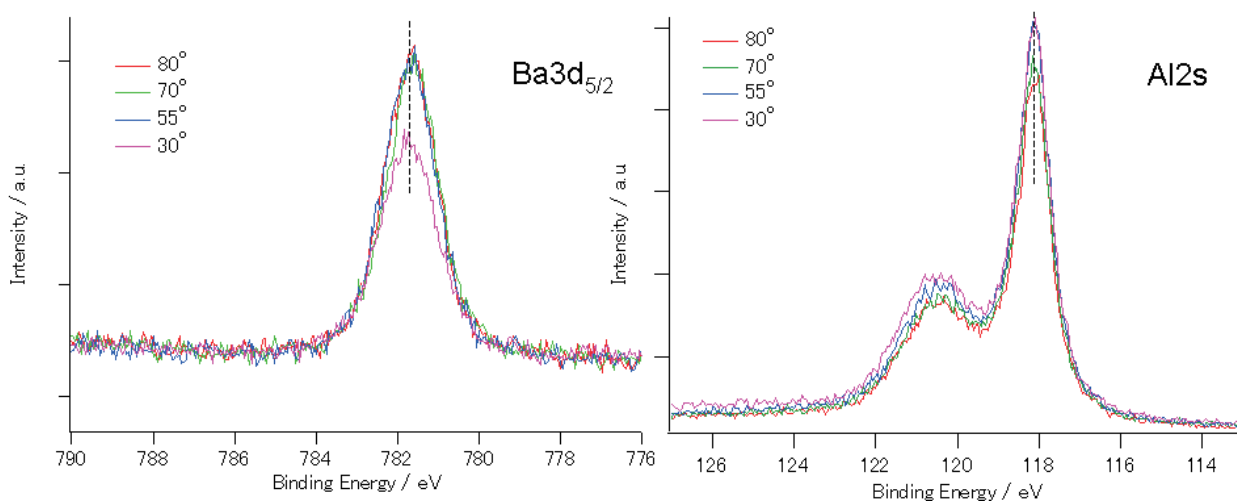


図 2. HAX-PES スペクトルの Al1s, Ba3d_{5/2} ピークの光電子取り出し角度依存性。

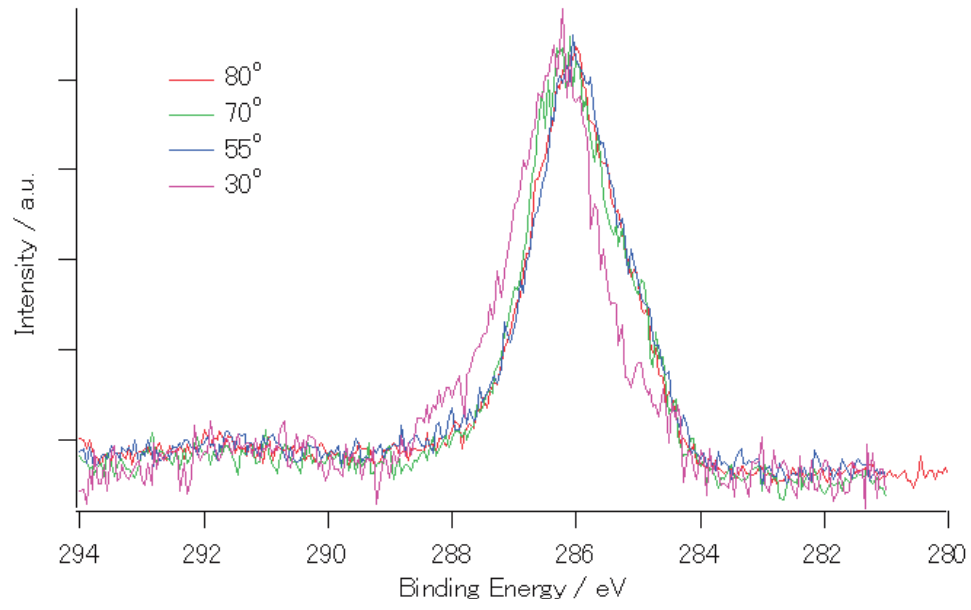


図3. HAX-PES スペクトルのC1s ピークの光電子取り出し角度依存性。
信号強度はピークトップで規格化した。