

課題番号: 2006B0117

課題名: X線吸収微細構造法による有機電子輸送層に添加されたCsの化学状態評価

実験責任者: 市川祐永 (セイコーエプソン株式会社)

共同実験者: 大本正幸, 和田充弘, 牧浦理恵 (セイコーエプソン株式会社)

使用ビームライン: BL19B2

有機発光ダイオード(OLED)は次世代フラットパネルディスプレイの有力な候補として様々な機関や企業において開発が進められている。OLEDの発光効率を向上させる方法として共蒸着などによってアルカリ元素を電子輸送層(ETL)に添加する方法が提案されている [1]。ETLに添加されたアルカリ元素とETL分子との相互作用を理解するには、そのアルカリ元素の化学状態や配位環境などの特性を理解することが重要である。しかしながら、アルカリ元素は容易に酸素や水と反応するので、これらの特性を評価するには、ETLを大気曝露無しで行う必要がある。前回の実験 [2]では、Cs K吸収端X線吸収微細構造法(XAFS)を用いてCsを添加したバソクプロイン(BCP)から構成されるETL中のCsの化学状態を、OLEDデバイスを分解すること無しに評価することに成功した。その結果、Csを添加したBCP層のCs K吸収端エネルギー値はイオン結合したセシウム塩よりもむしろBCP上に蒸着したCs膜の値と一致することが分かった。しかしBCP上に蒸着したCsはBCP層中に侵入しており、明確な金属セシウムの膜となっていない可能性がある。

本研究では、前回の実験と同様にCs K吸収端XAFSを用いて、BCPに代わる新開発の $\pi$ 共役系電子輸送材料中のCsの化学状態や配位環境の調査を試みた。また、金属状態のCsに対するCs K吸収端エネルギーの値を知るために、金属セシウムのXAFSスペクトルも測定した。

測定に供したOLEDデバイスはAl陰極(200nm)/ETL(60nm)/緑色発光層(70nm)/正孔輸送層(60nm)/インジウム錫酸化物陽極(200nm)の積層構造を有する5mm×8mmの大きさの画素をガラス基板上に4つ形成したものを用いた。これらの画素は窒素雰囲気下で0.08mm以下の厚さカバーガラスとエポキシ樹脂で封止した。ETLには $\pi$ 共役系電子輸送材料を用い、炭酸セシウムとの共蒸着法または液相法により14wt%のCsを添加した。金属セシウム標準試料は窒素中で融解したものをスライドガラス間の0.4mm厚のギャップにエポキシ樹脂を用いて封入したものを用いた。さらに、これらの他にCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsCl、およびCsIの各セシウム塩を

BNで希釈後ペレット成形したものを標準試料として用いた。OLEDデバイスのCs K吸収端XAFS測定は19素子半導体検出器を用いて蛍光法で行った。放射光の入射角は試料法線から84°の斜入射とした。一方、全ての標準試料は透過法にて測定した。金属セシウム標準試料は融解を避けるために(融点28.5°C)、固体炭酸で冷却しながら測定した。

図1はCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsCl、CsI および金属セシウムのCs K吸収端XAFSスペクトルである。金属セシウムのスペクトルにおいてはEXAFS振動が現れていないものの、セシウム塩のスペクトルにおいてはEXAFS振動が明瞭に現れている。前回の実験と異なり、金属セシウムとセシウム塩との間にCs K吸収端位置の差が見られない。ETLの代表的なスペクトルとして、炭酸セシウムを液相で添加したETLのスペクトルも同図に示す。測定した全てのETLでは、Csを添加した金属セシウムやセシウム塩との間にCs K吸収端位置の差が見られないだけでなく、EXAFS振動を抽出するのに十分な統計でスペクトルが得られなかったために、現状ではETL中のCsの化学状態を判定できていない。

[1] J.Kido *et al.*, *Appl.Phys.Lett.*, **73**, 2866 (1998).

[2] 市川祐永 他, *SPring8 利用報告書*, 2006A1225, (2006).

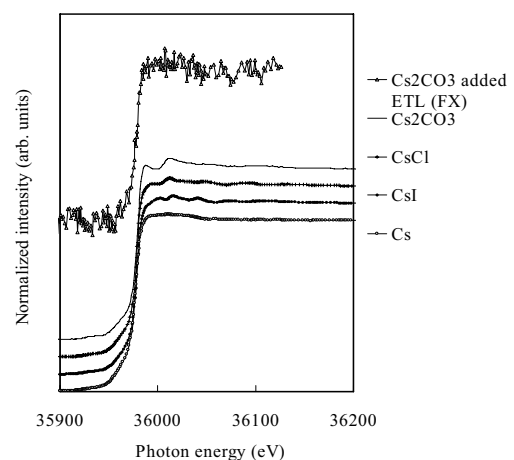


Fig.1 Cs K-edge XAFS spectra for the Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-added ETL and reference materials.