

2012B1888

BL46XU

硬 X 線光電子分光法による
有機 EL 素子 ITO/Alq₃ 膜界面の化学状態解析
Investigation of Chemical States of ITO/Alq₃ Interface in Organic Light
Emission Diode by Hard x-ray Photoelectron Spectroscopy

小川 慎吾, 安居 麻美, 藤田 学, 宮本 隆志, 村木 直樹
Shingo Ogawa, Asami Yasui, Manabu Fujita, Takashi Miyamoto, Naoki Muraki

株式会社東レリサーチセンター
Toray Research Center Inc.

トップ・エミッション構造の有機 Electroluminescence (EL) 素子として、電子輸送層の有機膜であるキノリノールアルミニウム錯体(Alq₃)上に透明導電膜である ITO 膜を陰極として形成した際の ITO 膜と Alq₃ 膜の界面の化学状態を硬 X 線光電子分光法(HAXPES)により調べた。角度変化測定により検出深さを変えて測定した結果、Alq₃ 膜上に ITO 膜を成膜すると Alq₃ 膜の深い領域(内部)は変化しないが、浅い領域(ITO/Alq₃ 界面近傍)では Alq₃ の分子構造が変化することが確認された。ITO 成膜時の Alq₃ の変性は、ITO 成膜前に Alq₃ 膜表面に極薄 LiF 膜を堆積しても抑制できなかったため、性能向上のためのさらなるプロセス改善が必要であると考えられる。

キーワード： Hard x-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES, Organic light emission diode, Alq₃

背景と研究目的：

有機 Electroluminescence (EL) 素子は、電子輸送層、正孔輸送層および発光層からなる有機薄膜を陰極と陽極で挟み込んだ構造の自発光型デバイスである。半導体的な性質を有する有機膜に対して電圧を印加することで有機分子自身が発光するため、液晶テレビのようなバックライトが不要であり、軽量、薄型、低消費電力、高速応答性などの優れた特徴を有するとともに、フィルム上や曲面にも素子を形成できるため、次世代のディスプレイもしくは照明などとして注目されている。有機 EL パネルのデバイス構造の一つに、薄膜トランジスタ(Thin film transistor: TFT)基板の表面側から光を取り出す構造であるトップ・エミッション方式があり、TFT 基板の裏面側から光を取り出すボトム・エミッション方式と比べて発光面積率が大きいこと、輝度や電圧が低くてよいことなどから長寿命化が望め、TFT のレイアウトに制約が少ないため高精細化が容易である^[1]。トップ・エミッション方式は、有機膜(電子輸送層)の上に成膜する陰極をインジウム・スズ酸化物(Indium-Tin-Oxide: ITO)などの透明電極にする必要がある。このとき問題となるのが、透明電極を成膜する際に起きる有機膜の変性による素子性能の低下であるが、現時点で素子性能低下の要因と透明電極と電子輸送層界面の構造の関係は明らかになっていない。そのため高性能な有機 EL 素子を作製するために、陰極としての透明電極と電子輸送層の界面の構造を理解し変性の無いプロセスを構築することが必要である。ここで、X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)は試料表面の組成および化学状態を評価することができる手法であるが、実験室系の XPS は検出深さが数 nm 程度であるため、ITO 膜を数 nm 以上成膜した後に ITO 越しに有機膜の情報を十分に得ることは難しい。また、XPS ではイオンスパッタリングを併用して試料の表面をスパッタしながら測定する場合もあるが、有機膜はイオンスパッタを施すと化学状態変化が起きる場合があるため、実験室系で ITO 成膜後の有機膜との界面の化学状態を非破壊で評価することは困難である。

そこで本研究では、検出深さが数十 nm と実験室系の XPS より深い硬 X 線光電子分光法(Hard x-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES)を適用して、電子輸送層の有機膜であるキノリノールアルミニウム錯体(Alq₃)上に ITO 膜(5 nm)を成膜した際の Alq₃ の化学状態変化を調べた。また、Alq₃ 上の金属電極(陰極)形成の場合に性能改善の方法として報告されている陰極と電子輸送層の間に LiF 膜を挿入^[2,3]することを試み、LiF 膜挿入による有機膜のダメージ抑制効果を検証した。

実験：

SiO₂膜が成膜されたガラス基板上に陽極ITO膜をスパッタ法により形成し、その後ITO電極の上に有機膜としてAlq₃膜を50nm真空蒸着法にて成膜した。試料の一部に陰極としてITO膜(5nm)をスパッタ成膜した。また、ITO成膜によるAlq₃膜へのダメージ抑制および電子注入効率向上を目的として、ITO膜とAlq₃膜の界面に極薄LiF膜(1or2nm)を挿入した試料を用意した。成膜プロセスは全て真空一貫で実施した。作製した試料に対し、SPring-8 BL46XUにてHAXPES測定(光電子アナライザーVG-SCIENTIA製R-4000)を実施した。入射光のエネルギーは二結晶分光器とSi(444)チャンネルカットモノクロメーターにより7940eVとし、深さ方向の状態を評価するため、光電子検出角度(Take-off angle: TOA)を3水準(30°, 45°, 80°: 90°が最も検出深さが深い)に振って測定を実施した。横軸補正として、ITO膜が成膜された試料はIn3d_{5/2}ピーク位置を444.3eV(In₂O₃)にした。Alq₃単膜試料は、ITO膜が成膜された試料の検出角度80°の結果における横軸補正後のC1sピーク位置285.3eVに合わせた(後述するがITO膜が成膜された試料の検出角度80°の結果がAlq₃として妥当であることを確認している)。

結果および考察：

Fig. 1(a)および1(b)にAlq₃単膜とAlq₃膜にITO膜を5nm成膜した試料(ITO/Alq₃)の光電子検出角度30°および80°のC1sスペクトルを示す。両試料とも、Alq₃膜の主たる分子構造に由来するCHx, C-C成分(285eV付近)が主であり、ベンゼン環の存在を示唆するπ-π*サテライトピーク(290eV付近)も認められた。Alq₃単膜では検出角度30°と80°のスペクトルに顕著な違いは認められなかった。このことは、Alq₃単膜は深さ方向の化学状態が均一であることを示すと考えられる。

一方で、ITO膜を成膜した試料では検出角度30°と80°のスペクトルでπ-π*サテライトピークの形状に違いが認められ、検出角度80°はAlq₃単膜のスペクトル形状に近いが、検出角度30°はAlq₃単膜と異なるスペクトル形状であった。Alq₃膜上にITO膜を成膜すると、Alq₃膜の深い領域(内部)は変化しないが、浅い領域(ITO/Alq₃界面近傍)ではAlq₃の分子構造が変化した可能性がある。Fig. 2(a)および2(b)にHAXPES測定により得られたAlq₃単膜試料およびITO/Alq₃試料のAl1s/C1sおよびN1s/C1sピーク強度比の光電子検出角度依存性プロットを示す。Alq₃単膜では、Al1s/C1sおよびN1s/C1sピーク強度比ともに顕著な光電子検出角度依存性は認められないため、C1sスペクトル(Fig. 1)の考察と同様に、深さ方向にAlq₃構造は均一であると考えられる。一方で、ITO膜を成膜した試料では、N1s/C1sピーク強度比に光電子検出角度依存性は認められないが、Al1s/C1sピーク強度比は検出角度が小さい(検出深さが浅い)ほど低くなる傾向であった。このことから、ITO/Alq₃界面近傍においてITO成膜によりAlq₃構造が変化し、Al濃度が減少した可能性がある。

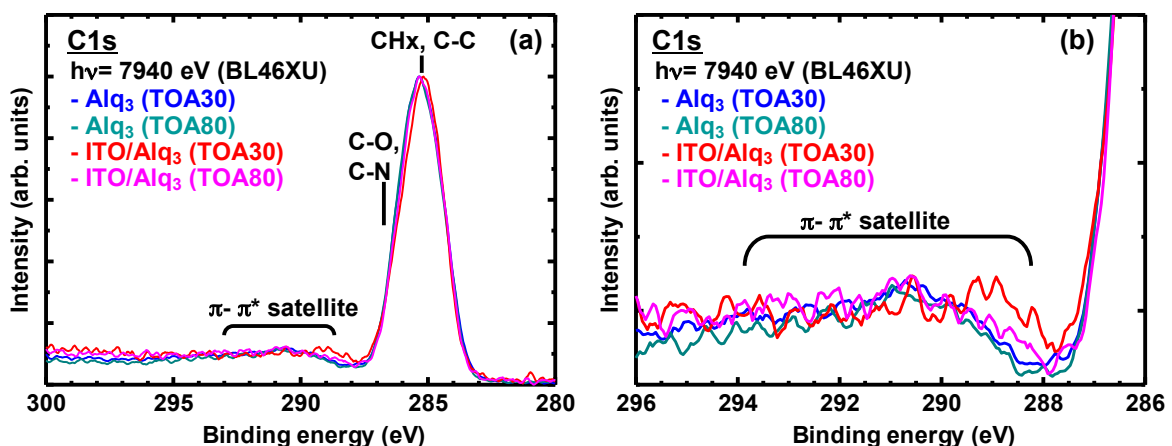


Fig. 1. (a) C 1s spectra of Alq₃ and ITO(5 nm)/Alq₃ obtained by HAXPES.

(b) Expansion of 286-296 eV region in C 1s spectra. The photoelectron take-off angles of HAXPES are 30° and 80°.

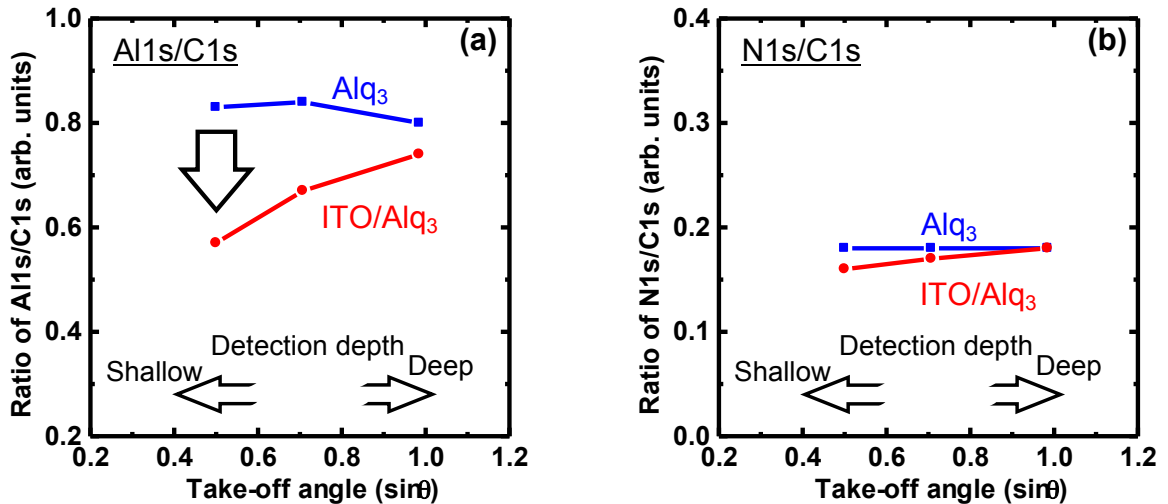


Fig. 2. (a) Al 1s/C 1s and (b) N 1s/C 1s peak intensity ratio of Alq₃ and ITO(5 nm)/Alq₃ obtained by HAXPES. The photoelectron take-off angles of HAXPES are 30°, 45° and 80°.

そこで、ITO 成膜時の Alq₃ 膜の変性抑制を目的として、ITO 膜と Alq₃ 膜の界面に極薄 LiF 膜を 2 nm 挿入した結果 (ITO/LiF/Alq₃) を Fig. 3 に示す。Fig. 1 で示した極薄 LiF 膜を挿入していない結果 (ITO/Alq₃) も併せて示す。LiF 膜を挿入した試料も、LiF 膜を挿入しない試料と同様に検出角度 30° と 80° のスペクトルで π - π^* サテライトピークの形状に違いが認められ、Alq₃ は ITO/LiF/Alq₃ 構造の界面側で構造が変化した可能性がある。Fig. 4(a) および 4(b) に LiF 膜厚を 0, 1, 2 nm と変化した場合の ITO/LiF/Alq₃ 試料の Al 1s/C 1s および N 1s/C 1s ピーク強度比の光電子検出角度依存性プロットを示す (Alq₃ 単膜および LiF 膜厚 0 nm の結果は Fig. 2 の結果と同様)。LiF 膜の膜厚に関わらず Al 1s/C 1s ピーク強度比が ITO/(LiF)/Alq₃ 界面側で低下していることから、今回の実験において ITO 成膜による Alq₃ 膜の変性は LiF 膜挿入で抑制することができなかったと考えられる。そのため、ITO 成膜時の Alq₃ 膜への変性抑制に向け、今後さらなるプロセス改善の検証が必要であると考える。

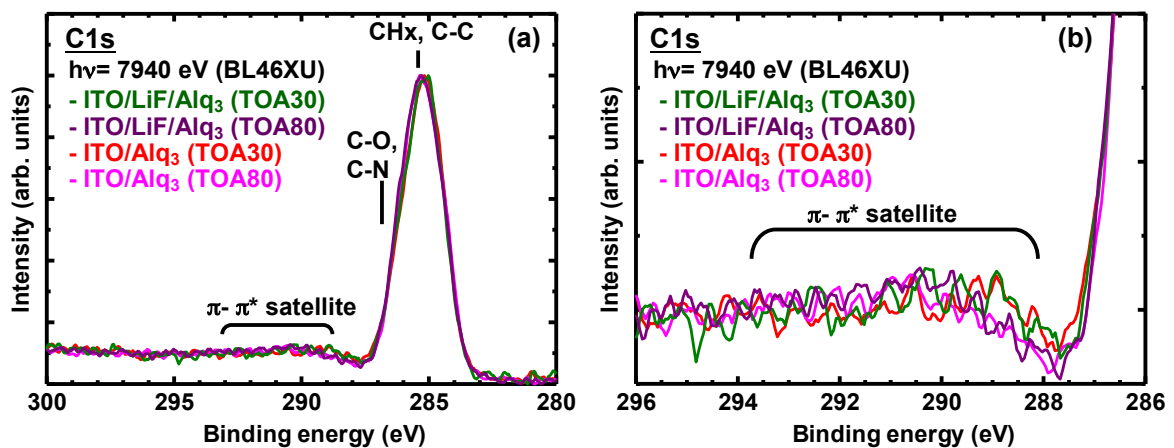


Fig. 3. (a) C 1s spectra of ITO (5 nm)/Alq₃ and ITO (5 nm)/LiF (2 nm)/Alq₃ obtained by HAXPES. (b) Expansion of 286-296 eV region in C 1s spectra. The photoelectron take-off angles of HAXPES are 30° and 80°.

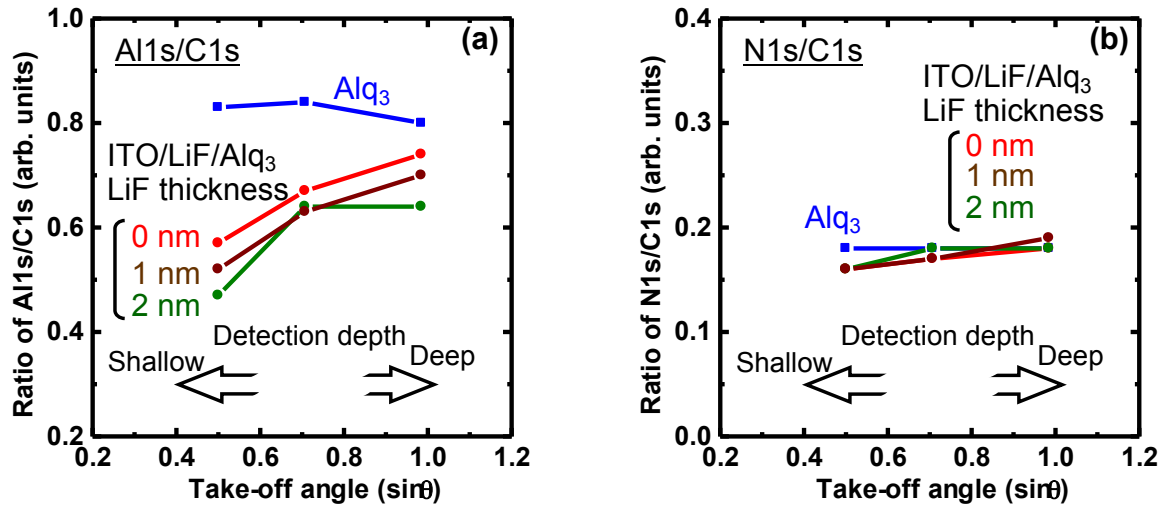


Fig. 4. (a) Al 1s/C 1s and (b) N 1s/C 1s peak intensity ratio of Alq₃ and ITO (5 nm)/LiF (0, 1 and 2 nm)/Alq₃ obtained by HAXPES. The photoelectron take-off angles of HAXPES are 30°, 45° and 80°.

参考文献：

- [1] T. Sasaoka *et al.*, *SID Digest*, **32**, 384 (2001).
- [2] Q. C. Le *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **87**, 375 (2000).
- [3] 村木直樹, 宮本隆志, 有機 EL 討論会, 第 9 回例会予稿集, 11 (2009).

© JASRI

(Received: April 19, 2013; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)