

有機 LED 用新規電子注入層材料アモルファス C12A7:e⁻の電子構造Electronic structure of amorphous C12A7:e⁻ :

A new material for electron injection layer of organic LED

東工大¹, 旭硝子²○戸田 喜丈¹, 渡邊 暁², 渡邊 俊成², 伊藤 和弘², 宮川 直通², 伊藤 節郎¹, 細野 秀雄¹TITech¹, Asahi Glass Co. Ltd², °Yoshitake Toda¹, Satoru Watanabe², Toshinari Watanabe²,Kazuhiro Ito², Naomichi Miyakawa², Setsuro Ito¹, Hideo Hosono¹

E-mail: y-toda@lucid.msl.titech.ac.jp

【緒言】[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ (C12A7:e⁻) は電子が特定の結晶サイトを占有し、アニオンとして機能 (アニオン電子) する化合物である¹。約 2.4 eV² という金属カリウムに匹敵する低い仕事関数を持ちながら化学的に安定であり、金属的な電気特性を示すというユニークな特徴を持っている。エネルギー障壁の低さ及び、化学的安定性の観点から、我々は C12A7:e⁻ が有機 LED の電子注入層として、既存の材料よりも有利であることを報告している³。この応用には C12A7:e⁻ の薄膜が必須であるが、その作製には 1000 °C 以上の高温を必要とすることがプロセス上の問題となっていた。ところが最近になって、我々はアモルファス状の C12A7:e⁻ (a-C12A7:e⁻) が結晶と同等の約 10²¹ cm⁻³ のアニオン電子を含有することを見出し⁴、更に a-C12A7:e⁻ はスパッタ法により薄膜が室温で堆積可能なこと、及びこの a-C12A7:e⁻ 薄膜は約 3 eV の仕事関数を持ち、結晶と同様に有機 LED の電子注入層として優れた特性を示すことを見出した^{5, 6}。一方で a-C12A7:e⁻ は膜厚や、堆積させる基板の種類等、成長条件により電子注入特性が変化することが示唆された。そこで本研究は電子構造を明らかにすることで a-C12A7:e⁻ の電子注入特性を向上させる指針を得ることを目的とした。

【実験】RF スパッタにより作製した a-C12A7:e⁻ 薄膜の真空準位、価電子帯上端、フェルミ準位を He 放電管による紫外光光電子分光により評価した。フェルミ準位は薄膜上に装置と短絡しないように堆積した金のフェルミ端により決定した。

【結果】a-C12A7:e⁻ 薄膜の真空準位と価電子帯上端のエネルギー差 (イオン化ポテンシャル) は約 8 eV と測定された。この値は結晶の C12A7:e⁻ の値と良く一致している。一方でフェルミ準位は薄膜を堆積させる金属基板の種類によって変化するという結果が得られた。イオン化ポテンシャルは基板の種類によらず一定であったことから、このことは基板を変えることで a-C12A7:e⁻ の仕事関数は、ある程度の範囲で調節できることを意味している。

1. S. Matsuishi et al. Science 301. 626-629 (2003)
2. Y. Toda et al. Adv. Mater. 19. 3564-3569 (2007)
3. K. Kim et al. J. Phys. Chem. 111. 8403-8406 (2007)
4. S. W. Kim et al. Science 333. 71-74 (2011)
5. S. Watanabe et al. Proc. IDW/AD 12, 1871-1872, (2012)
6. S. Watanabe et al. SID 2013 DIGEST 1473-1476 (2013)