

成膜法による有機EL材料の膜物性の違い

Differences in properties of OLED films fabricated by different processes

山形大院理工¹, 山形大有機エレクトロニクス研究センター² ○柴田真希¹, 横山大輔^{1,2}Department of Organic Device Engineering, Yamagata Univ.¹ and Research Center for Organic Electronics, Yamagata Univ.² ○Maki Shibata¹, Daisuke Yokoyama^{1,2}

E-mail: tfx28736@st.yamagata-u.ac.jp, d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】溶液法による有機ELデバイスの作製は、プロセスの低コスト化、デバイスの大面積化が可能であるといった利点があり、近年研究が盛んに進められている。その応用上の重要性が高まるのに伴い、成膜法による膜物性・デバイス特性の違いについても詳しい分析と考察が求められてきている。我々はこれまで、X線反射率法、溶解・吸光度測定法、分光エリプソメトリー法などを併用しつつ分析を行うことで[1-4]、低分子有機EL材料の真空蒸着膜およびスピコート膜の密度・分子配向・光吸収が異なることを報告してきた[3,4]。今回はさらに、スピコート膜の溶媒依存性や膜のガラス転移温度(T_g)の違いにも着目し、成膜法による膜特性の違いを調べた。

【実験】TPD、 α -NPD、CBP、BDAVBi、2-TNATAの5つの有機EL材料を真空蒸着法とスピコート法によってそれぞれ成膜した。真空蒸着法ではSi(100)基板上に蒸着速度2 Å/sで成膜した。スピコート法では、クロロホルム(沸点61°C)、トルエン(111°C)、クロロベンゼン(132°C)を溶媒に用い、Si(100)基板上に回転数1000~4000 rpmで成膜した後、80°Cで30分ベークを行った。これらの膜に対してこれまで報告してきた方法[1-4]により密度分析を行い、成膜法による絶対密度の違いを評価した。また、それぞれの膜の吸収スペクトルを測定・比較し、XRD測定から膜の非晶性も確認した。さらに、加熱・冷却過程の*in situ*エリプソメトリー測定により、密度や膜厚の温度依存性を分析するとともに、膜の熱膨張率の変化点から膜の T_g を見積もった。

【結果・考察】Fig. 1にTPDの真空蒸着膜とスピコート膜の吸収スペクトルを示す。真空蒸着膜とスピコート膜の光吸収に有意な差が見られた一方、スピコート膜の光吸収に溶媒依存性が無いことが示された。また、スピコート膜の密度にも溶媒依存性が無いことが確認でき、 α -NPD、CBPにおいても同様の結果が得られた。Fig. 2に、加熱・冷却過程におけるTPDの真空蒸着膜とスピコート膜の密度変化を示す。真空蒸着膜は無配向でもガラス転移により密度が急激に低下し、その後冷却しても密度は元には戻らない[5]。一方、スピコート膜の密度は加熱・冷却過程の前後で変化しないことが示された。興味深いことに、加熱・冷却過程を経た後の真空蒸着膜の密度・光吸収はスピコート膜のそれらにほぼ一致することが明らかとなった。配向性材料であるBDAVBiと2-TNATAでは、密度について上と同様の結果が得られたことに加え、ガラス転移後の真空蒸着膜はスピコート膜と分子配向度がほぼ同等になった。Fig. 3にTPDの真空蒸着膜とスピコート膜の膜厚変化の温度依存性を示す。真空蒸着膜の T_g はDSC測定で得られたバルク固体の T_g (60°C[6])よりも高く、一方でスピコート膜の T_g はバルク固体の T_g に近いことが示された。真空蒸着膜をガラス転移させることで密度・分子配向・光吸収・ T_g がスピコート膜に一致することが明らかとなり、この結果は真空蒸着膜とスピコート膜の分子凝集状態の違いを明確に示している。

【参考文献】[1] 柴田他, 2013年秋季応用物理学会 18a-C4-5. [2] 柴田他, 有機EL討論会第 17回例会 S5-1. [3] 柴田他, 2014年春季応用物理学会 19p-E3-6. [4] 柴田他, 有機EL討論会第18回例会 S3-4. [5] S. S. Dalal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1229 (2012). [6] S. Tokito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1929 (1997).

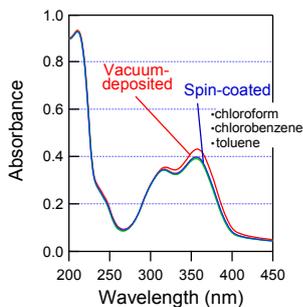


Fig. 1. Absorption spectra of vacuum-deposited and spin-coated TPD films.

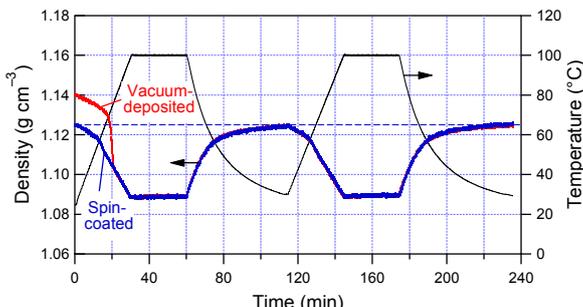


Fig. 2. Change in densities of vacuum-deposited and spin-coated TPD films during heating and cooling cycles.

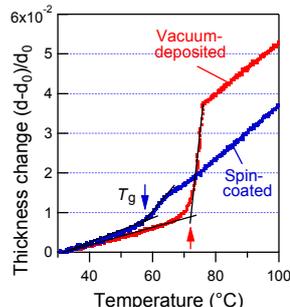


Fig. 3. Temperature dependence of thicknesses of vacuum-deposited film and spin-coated TPD films.