

有機EL材料の真空蒸着膜とスピコート膜の絶対密度評価

Absolute densities of vacuum-deposited and spin-coated films of OLED materials

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】有機ELに用いられる非晶質有機半導体膜中の分子の凝集状態と膜物性との関係を深く議論するためには、膜の密度に関する情報が必要である。これまで我々は、X線反射率法、*in situ*エリプソメトリー法等によって有機EL材料の真空蒸着膜の密度と充填係数を評価し、単結晶との差異等について報告してきた[1,2]。近年、密度は成膜プロセスによる膜物性・デバイス特性の違いにも影響しているという指摘もなされており[3,4]、より詳細な分析と議論が求められつつある。そこで今回は、汎用的な有機EL材料の真空蒸着膜とスピコート膜の絶対密度を評価し比較を行った。

【実験】CBP, α -NPD, Alq₃の3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、20 mm角のマスクを付けた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、それぞれのクロロホルム溶液 (10 mg/ml) を用い、25 mm角の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、(i)膜を溶解させた溶液の吸光度から絶対密度を算出する方法[5]、および(ii)エリプソメトリー分析で得られた膜の屈折率からLorentz-Lorenzの式によって相対密度を算出する方法、の2つを組み合わせ、成膜法と作製条件による絶対密度の違いを調べた。また、真空蒸着膜中の密度勾配に関する情報を得るため、*in situ*エリプソメトリーにより蒸着成膜中6秒おきに屈折率評価を行い[6]、さらに密度勾配を考慮した光学モデルを用いて厚膜 (~100 nm) のエリプソメトリー解析を行った。

【結果・考察】*In situ*エリプソメトリー分析により、真空蒸着成膜の初期過程では島状に成長するため見かけの密度が低くなることが明らかとなったが (Fig. 1)、その後隙間を埋める形で成長するため、厚い膜を形成した後は膜中の密度勾配は小さく極端な低密度領域がないことが分かった。CBP, α -NPD, Alq₃の真空蒸着膜の密度はそれぞれ1.18, 1.18, 1.30 g/cm³ (誤差はいずれも±0.02)となった。また、スピコート膜の密度はそれぞれ1.13, 1.14, 1.28 g/cm³ (誤差はいずれも±0.01)となり、真空蒸着膜の方がスピコート膜よりも密度が高いという結果となった。これは、真空蒸着では膜表面で分子がマイグレーションしつつより安定した凝集状態を形成するためであると考えられ、真空蒸着膜のガラス状態が溶液を固化させたガラス状態よりも密であるという過去の報告[7]とも類似している。Fig. 2に、CBPスピコート膜作製時の回転数と密度・膜厚の関係を示す。回転数によって膜厚は大きく変化する一方、密度の変化は小さいことが分かった。また、基板回転中心と端近傍における膜厚差は高々1 nm程度であることも確認された。下層の影響も含め、当

日詳細を報告する。近年、様々な作製プロセスによって有機ELデバイスの低コスト化・高効率化が図られているが、密度という基本的な物性に差があることに留意しつつ、膜物性・デバイス特性を議論する必要があると考える。

【参考文献】[1] 柴田他, 2013年秋季応用物理学会予稿集 18a-C4-5. [2] 柴田他, 有機EL討論会第17回例会予稿集 S5-1 (2013). [3] D. Wang *et al.*, *Org. Electron.* **11**, 641 (2010). [4] M. Cai *et al.*, *Adv. Mater.* **23**, 3590 (2011). [5] H.-F. Xiang *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 034104 (2007). [6] D. Yokoyama *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 123512 (2010). [7] S. S. Dalal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1229 (2012).

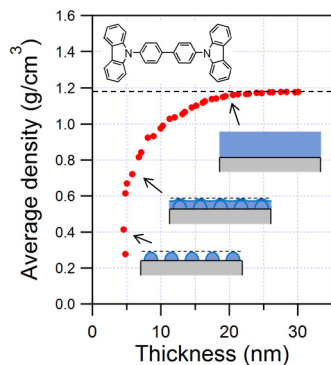


Fig. 1. Average density of CBP film determined by *in situ* ellipsometry.

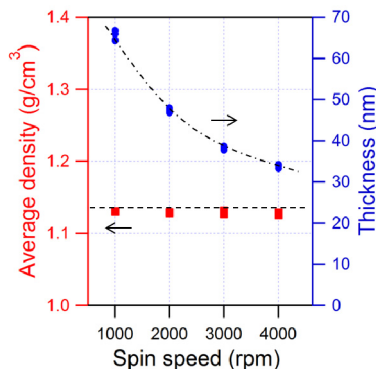


Fig. 2. Dependences of average density and thickness of CBP films on spin speed.