

有機ELスピコート膜中の分子配向の成膜条件依存性とその直接評価 Dependence of molecular orientation in spin-coated OLED films on experimental condition and its direct evaluation

山形大工¹, 山形大院理工², 山形大有機エレクトロニクス研究センター³

○酒井義也¹, 柴田真希², 横山大輔^{1,2,3}

Department of Polymer Science and Engineering¹, Department of Organic Device Engineering²,
and Research Center for Organic Electronics³, Yamagata Univ.

○Yoshiya Sakai¹, Maki Shibata², Daisuke Yokoyama^{1,2,3} E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】有機EL膜中の分子の水平配向とそのデバイス特性への影響が明らかとなり[1]、様々な成膜法・成膜条件による配向変化とその機構を明確にすることが求められている。近年注目度が高い塗布膜については、スピコート膜の場合、主な成膜条件として溶媒・溶液濃度・回転速度等が挙げられるが、これらの物理的要因を変えても多くの有機EL低分子材料でスピコート膜中の分子はほぼランダムに配向することを報告してきた[2-4]。有機EL非晶質膜中の分子配向の分析には多入射角分光エリプソメトリーが広く用いられており、透明領域の膜の複屈折から膜の等方性・異方性を議論することができ、さらに吸収領域の消衰係数の異方性から配向オーダーパラメータを見積もることができる[1]。しかし、低濃度あるいは高回転速度で膜が薄くなる場合には、フィッティングパラメータの多い吸収領域の解析誤差が著しく大きくなり、配向オーダーパラメータの定量化が難しくなる。本研究では、アニールによる転移前後の膜の吸光度を比較することにより、数10nmの薄膜でも配向オーダーパラメータを簡易的に得ることができる手法を見出し、各種成膜条件での評価と比較を行った。

【実験】2-TNATA、TPT1等をクロロホルム、トルエン等の溶媒に溶かして、各種溶液濃度・回転速度でSi(100)基板上にスピコート成膜した。それらの膜を80°Cで30分ベークした後、多入射角分光エリプソメトリー測定によって光吸収の無い透明領域600-1000 nmにおける複屈折と膜厚を評価した。さらに同じ条件で石英基板上にも成膜し、成膜直後の膜の吸光度とその膜をアニールして転移させ配向をランダム化させた膜の吸光度を測定した。また、同様の測定を真空蒸着膜（蒸着速度2 Å/s）に対しても行い、真空蒸着膜とスピコート膜の比較を行った。

【結果・考察】Fig. 1に、回転速度1000-7000 rpmにおける2-TNATAのスピコート膜（溶媒：クロロホルム、溶液濃度：15 mg/ml）と真空蒸着膜（膜厚：101 nm）、ならびにそれらの膜を窒素雰囲気下で130°C、30分アニールした膜の吸収スペクトルを示す。水平配向性の高い蒸着膜の吸光度がアニールにより大きく低減するのに対し、スピコート膜の吸光度はアニールしてもほぼ変化しなかった。アニール後の2-TNATA膜の配向は厚膜の分析結果からランダムであるとみなせるため、アニール前のスピコート膜の分子配向もほぼランダムであると結論できる。アニール前の吸光度を A 、アニール後のランダム配向の膜の吸光度を A_{iso} とすると、配向オーダーパラメータは $S = 3\langle \cos^2\theta \rangle / 2 - 1/2 = 1 - A/A_{iso}$ として簡便に見積もることができ、エリプソメトリーでは分析感度が低い数10 nm程度の薄膜の光吸収異方性に対しても簡易的な定量評価が可能となる。Fig. 2に示すように、溶液濃度5-20 mg/ml、回転速度1000-7000 rpmといった範囲で成膜条件を変えても、配向オーダーパラメータ（@360 nm）は $-0.02 \leq S \leq 0$ とほぼランダム配向を示した。溶媒を変えた膜やTPT1膜等でも定性的に同等の結果が得られており、ポストベークの有無でも違いは小さいことが分かった。これら低分子スピコート膜の配向のランダム性が高く、通常の成膜条件では容易に変化しないことが示された。当日他の材料についても詳細を報告する。

【参考文献】[1] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011). [2] 柴田他, 有機EL討論会第18回例会 S3-4. [3] 柴田他, 2014年第75回応用物理学会秋季学術講演会 18p-A4-3. [4] 柴田他, 有機EL討論会第19回例会 S6-3.

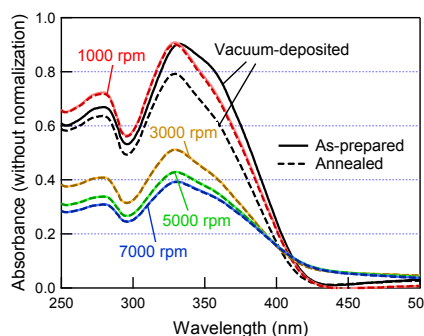


Fig. 1. Absorption spectra of spin-coated and vacuum-deposited 2-TNATA films before and after transition.

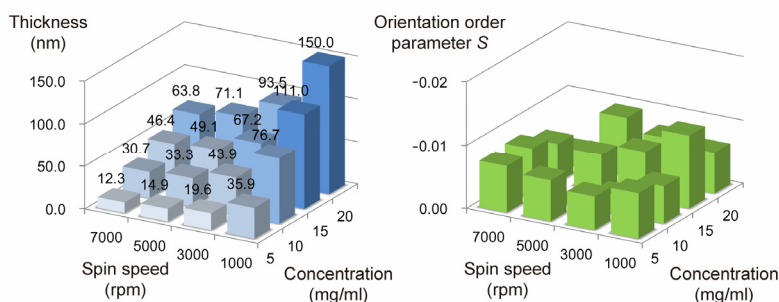


Fig. 2. Thicknesses and orientation order parameter of spin-coated 2-TNATA films fabricated with different spin speed and solution concentration.