

有機EL蒸着膜の蒸着速度による分子配向・膜密度・熱安定性の変化

Dependences of molecular orientation, density, and thermal stability of vacuum-deposited OLED films on deposition rate

山形大院理工¹, 山形大工², 山形大有機エレクトロニクス研究センター³

柴田真希¹, 酒井義也², ○横山大輔^{1,2,3}

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

Maki Shibata¹, Yoshiya Sakai², ○Daisuke Yokoyama^{1,2,3} E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】我々はこれまで低分子非晶質有機EL材料の真空蒸着膜とスピコート膜の膜密度・配向性を評価・比較し、膜密度および配向性のいずれも真空蒸着膜の方が高いことを定量的に示してきた[1-4]。真空蒸着膜が高密度・高配向になるのは、蒸着源から昇華した分子が基板に到達した後表面で拡散することに起因する。蒸着中の分子の表面拡散、形成された膜の密度、配向の基板温度依存性については過去に多くの報告があるが[5-9]、今回我々は、膜表面での拡散時間の違いが膜密度と配向性に及ぼす影響を調べるため、蒸着速度を変えて真空蒸着膜の膜密度と配向性を評価・比較した。

【実験】真空蒸着法により、室温のSi(100)基板上および石英基板上に各種有機EL材料を蒸着速度0.2, 2, 20 Å/sでそれぞれ約100 nm成膜した。多入射角分光エリプソメトリー測定と吸光度測定により、膜厚と配向性に関する評価を行った。膜密度の比較は加熱冷却過程の*in situ*エリプソメトリー測定によって行った[2-4]。蒸着速度が異なっても、成膜後加熱して一度転移を経た非晶質膜は膜密度・配向性の点で同等の膜であると考え、転移を経た後に室温まで冷却された膜の厚さ d_0 を基準として、加熱冷却過程の膜厚変化 $(d-d_0)/d_0$ を追跡した。

【結果・考察】Fig. 1に蒸着速度0.2, 20 Å/sにおける石英基板上CBP膜（膜厚はそれぞれ88.9, 89.8 nmとほぼ同等）の吸収スペクトルを示す。蒸着速度20 Å/sのときの吸光度の方が大きいことから、蒸着速度が高いほどCBP分子の水平配向性が高いことが分かる。この配向性の違いは多入射角分光エリプソメトリー分析によっても確認された。他の材料でも同様に、蒸着速度が高いほど水平配向性が高いという結果が得られた。2-TNATAの場合は成膜後に加熱し転移させることで膜が結晶化することなく安定なランダム配向膜となるため、Fig. 2に示すとおり、加熱し転移させた後の吸収スペクトルを基準に配向性の変化を知ることができる。Fig. 3に、2-TNATA膜の加熱・冷却過程における膜厚変化 $(d-d_0)/d_0$ を示す。蒸着速度が高い方が転移前後の膜厚変化が小さく、このことから蒸着速度が高いほど膜密度が低いと結論できる。他の材料でも同様の結果が得られており、水平配向性と膜密度との間には負の相関があった。分子の水平配向が分子間の強いパッキングに由来しているのではなく、膜表面で拡散中の配向分子を後続の分子が覆って固定化することにより準安定な水平配向状態を形成していることが示唆される。Fig. 3の結果からは蒸着速度が高いほど転移温度が低いことも明らかとなり、水平配向性の高い膜よりもランダム配向の膜の方が熱安定性が高いことが分かった。

【参考文献】[1] 柴田他, 2014年春季応用物理学会19p-E3-6. [2] 柴田他, 有機EL討論会第18回例会S3-4. [3] 柴田他, 2014年秋季応用物理学会18p-A4-3. [4] 柴田他, 有機EL討論会第19回例会S6-3. [5] L. Zhu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 256103 (2011). [6] K. L. Kearns *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **112**, 4934 (2008). [7] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011). [8] S. S. Dalal *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1229 (2012). [9] S. S. Dalal *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **117**, 15415 (2013).

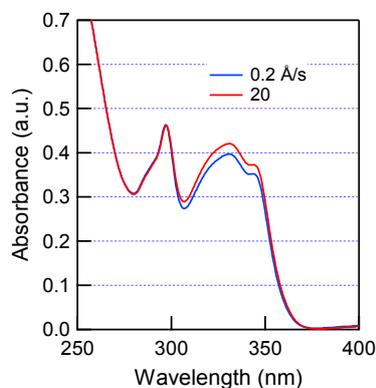


Fig. 1 Absorption spectra of vacuum-deposited CBP films fabricated at different deposition rates.

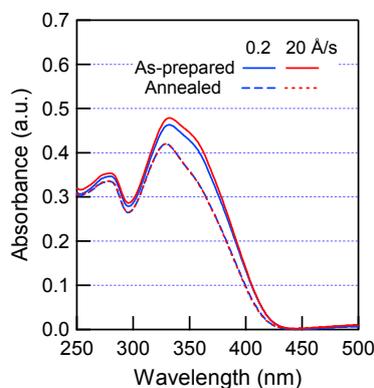


Fig. 2 Absorption spectra of as-prepared and annealed vacuum-deposited 2-TNATA films fabricated at different deposition rates.

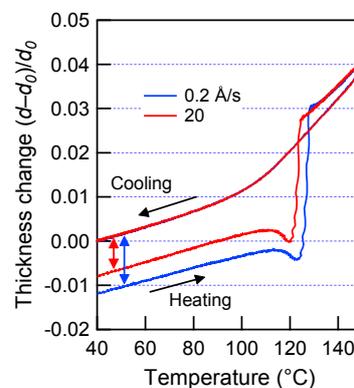


Fig. 3 Change in thickness of 2-TNATA films fabricated at different deposition rate during heating and cooling cycles.