

有機 EL 蒸着膜の熱安定性に対する隣接有機膜の効果

Effects of adjacent organic films on thermal stability of vacuum-deposited OLED films

山形大工¹, 山形大院有機材料システム², 山形大有機エレクトロニクス研究センター³

○塩本 右京¹, 酒井 義也², 横山 大輔^{1,2,3}

Dep. Polym. Sci. Engineer.¹, Dep. Org. Mater. Sci.², ROEL,³ Yamagata Univ.

○Ukyo Shiimoto¹, Yoshiya Sakai², Daisuke Yokoyama^{1,2,3} E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】有機 EL デバイスにおいて、駆動時のジュール熱やデバイスの置かれる環境等により引き起こされる膜の転移や凝集状態変化等の熱的劣化は、駆動寿命を低下させる一因となる。そのため、非晶質蒸着膜の熱的劣化機構の詳細な解明や熱安定性の向上が必要とされている。これまで我々は、代表的な有機 EL 材料を用いた非晶質蒸着膜に対して詳細な分析を行い、低分子塗布膜の分子配向性・膜密度・転移温度が蒸着膜のそれらに比べ劣ること、また、加熱による転移を経た蒸着膜は分子配向性・膜密度・転移温度が低下し塗布膜と同等の膜となることを明らかにしている[1]。それら有機膜の転移過程の追跡には、膜加熱時の *in situ* エリプソメトリー分析が極めて有効な手法となる。既に非晶質有機単層膜に対してはこの手法等を用いた熱安定性の分析がなされており、単層膜の転移は露出した表面から始まることが示唆されているが、光学モデルを用いた数値フィッティングに基づき解析を行う場合、結果はそのモデルに依存するため、結果の妥当性の判断に注意を要する。また、実際のデバイスを想定した積層構造に対しては、光学モデルの任意性・複雑性が著しく増すため、フィッティング解析で信頼性の高い結果を得ることは困難となる。これに対し我々は、光学モデルによる解析を介することなく *in situ* エリプソメトリー測定から得られる生データの Ψ と Δ のみから積層構造中における蒸着膜の熱安定性を評価できる手法を提案している[2]。今回、この新たな手法を用い、積層構造中の α -NPD 蒸着膜の熱安定性を評価し、 α -NPD 層に隣接する有機層が与える効果について調べた。

【実験】真空蒸着法により Si(100)基板上に α -NPD を膜厚 100 nm 成膜し、その膜に対して膜加熱時(25 °C から 120 °C まで昇温速度 1 °C/min で昇温し、120 °C で 30 分間保持)の *in situ* エリプソメトリー測定を行うことにより、単膜の熱安定性評価を行った。また、 α -NPD 膜上に TCTA、TPT1、TSBF、Alq₃ を膜厚 10 nm 成膜した 2 層膜サンプル Si/ α -NPD (100 nm)/X (10 nm) (X = TCTA, TPT1, TSBF, Alq₃) をそれぞれ作製し、同様の測定条件で熱安定性評価を行った。さらに、3 層膜サンプル Si/X (10 nm)/ α -NPD (100 nm)/X (10 nm) をそれぞれ作製し、同様の測定条件で 3 層膜の熱安定性評価を行った。

【結果・考察】Fig. 1 に、本研究に用いた有機材料の分子構造とそれらの粉末のガラス転移温度を示す。本研究では α -NPD 蒸着膜の転移が完了する温度(T_{fin})と時間を観測しているが、積層構造によりその結果は大きく異なる。Table 1 に分析した積層構造中における α -NPD 膜の T_{fin} の関係をまとめる。 α -NPD 単層膜の転移と比較して、 α -NPD 膜の上層にガラス転移温度の高い TCTA、TPT1、TSBF、Alq₃ を積層した 2 層構造では、 α -NPD 膜の転移が大幅に遅れることが分かる。これは、分子運動の自由度が高い α -NPD 単層膜の露出した表面をより転移温度の高い有機材料で覆うことで積層界面の α -NPD 分子の運動の自由度が低下し、転移の開始が抑制されたためであると考えられる。 α -NPD 膜の上下に TCTA、TPT1、Alq₃ を積層した 3 層積層膜では、 α -NPD 膜の上層を覆っただけの 2 層積層膜よりも、転移がさらに遅れることが分かる。しかし、 α -NPD の上下に TSBF を積層した積層膜は、 α -NPD 膜の上層を覆っただけの積層膜と転移の時間が同等であった。これは、TSBF の膜上に α -NPD 分子が堆積する過程で、堆積してきた α -NPD が下層 TSBF と共に安定な凝集状態を模索することができないため、 α -NPD 膜の上を覆った場合と同じタイミングになっていることが示唆される。当日は、 α -NPD 膜および隣接有機膜の膜厚依存性の結果も含めて詳細を報告する。

【参考文献】[1] M. Shibata *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11178 (2015). [2] 酒井他, 有機 EL 討論会第 25 回例会 S7-3 (2017).

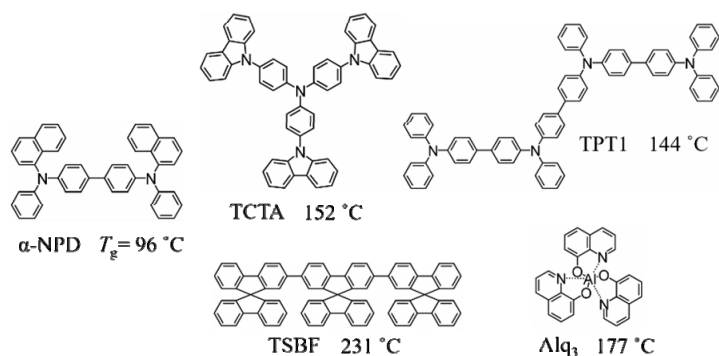


Fig. 1. Materials used in this study and their glass transition temperatures.

Table 1. T_{fin} (with the time for which the sample was kept at 120 °C) of each structure.

Structure	T_{fin} of α -NPD film
Si/ α -NPD	111 °C
Si/ α -NPD/TCTA	120 °C (0.9 min)
Si/ α -NPD/TPT1	120 °C (2.3 min)
Si/ α -NPD/Alq ₃	120 °C (2.7 min)
Si/ α -NPD/TSBF	120 °C (1.4 min)
Si/TCTA/ α -NPD/TCTA	120 °C (5.1 min)
Si/TPT1/ α -NPD/TPT1	120 °C (5.0 min)
Si/Alq ₃ / α -NPD/Alq ₃	120 °C (3.6 min)
Si/TSBF/ α -NPD/TSBF	120 °C (0.8 min)