

# 有機 EL 蒸着膜積層構造の熱安定性とその材料依存性

○塩本 右京<sup>1</sup> 酒井 義也<sup>1</sup> 鮎川 慶仁<sup>1</sup> 横山 大輔<sup>1,2</sup>

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

E-mail: d\_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

非晶質有機膜の熱安定性について、これまで加熱過程の *in situ* エリプソメトリー測定等により単膜を対象に分析した例が多く報告されている。さらに実際の有機 EL デバイスを想定した積層構造中の膜に対しても分析が行われており、積層構造に応じて熱安定性が変化し、積層構造それぞれの転移の機構が明らかになっている。今回、その機構を基に材料依存性の分析を行い、単層膜・積層膜の熱安定性に影響を及ぼしうる構造因子を調べた。

## <緒言>

有機 EL デバイス内の有機薄膜層は、駆動時のジュール熱発生やデバイス周囲の温度環境等の影響により熱的劣化が引き起こされ、駆動寿命が低下してしまう。そのため、有機 EL デバイスそのものの寿命を向上させるためにも非晶質有機薄膜の熱的劣化機構の詳細な解明や熱安定性の向上が求められている。

既に有機非晶質単層膜の熱安定性に関する研究は広く行われており、真空蒸着法により成膜した膜の密度や水平配向性、熱安定性はスピコート法で成膜したものよりも優れていることが明らかとなっている[1]。また、それらの特性は蒸着時の蒸着速度や基板温度に依存しているという報告例があり、有機非晶質薄膜の安定性を決める因子として、基板・膜表面における分子の表面拡散時間が重要であるということが明らかになっている[1-5]。

それらの有機非晶質薄膜の転移過程の追跡には、膜加熱時の *in situ* エリプソメトリー測定または示差走査熱量測定(DSC)が有効な手法として用いられている。膜加熱時の *in situ* エリプソメトリー測定は、加熱ステージ上のサンプルの温度を制御しながら実時間エリプソメトリー測定を行う手法である。通常は解析時に複雑な光学モデルを必要とするが、我々はその光学モデルを必要としない簡便な手法を提案している。その手法を用いて単膜のみならず実際のデバイスを想定した積層構造に着目した分析も行い、積層構造ごとに転移の開始位置が異なること明らかにしている[4,5]。また、DSC による分析は測定に必要な質量を十分に得ることができないため困難とされていたが、高速な昇温・降温が可能な装置を用いることで、単層・積層膜に対する熱安定性およびそれらの成膜基板温度依存性が分析されている[6]。

今回、我々が提案している膜加熱時の *in situ* エリプ

ソメトリー測定を用いた分析を行い、単層膜の熱安定性を決める因子について考察した。さらに、積層膜の材料依存性の分析結果から、隣接膜の分子形状や分子量等の影響を調べた。

## <実験>

真空蒸着法(主に蒸着速度 2 Å/s)により Si 基板上に  $\alpha$ -NPD, TPD,  $\alpha$ -TNB,  $\beta$ -TNB, TCTA, TSBF, TPT1, BDAVB, Spiro-BDAVB, Spiro-CBP をそれぞれ 100 nm 成膜し、それらの膜に対しての膜加熱時(25 °C からそれぞれの膜が十分に転移する高温まで昇温速度 1 °C/min で昇温し、その温度で 30 分間保持)の *in situ* エリプソメトリー測定を行った。続いて二層膜 Si/ $\alpha$ -NPD (100 nm)/X (10 nm) (X = TCTA, TSBF, HAT-CN, Spiro-BDAVB, Spiro-CBP, MoO<sub>3</sub>)を作製し、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った。さらに、三層膜 Si/Y/ $\alpha$ -NPD/Y (Y = TCTA, TSBF, Spiro-BDAVB, Spiro-CBP)も作製し同様の測定を行った。また使用材料は分子力学計算を用いて配座数等の確認を行った。

## <結果・考察>

本研究では、各蒸着単層膜の転移と二層、三層膜における $\alpha$ -NPD 層の転移が完了し過冷却液体へと転じる温度( $T_{\text{fin}}$ )と時間( $t_{\text{fin}}$ )を観測している。今回使用した各種材料の分子量、配座数(計算結果)、および単層膜の  $T_{\text{fin}}$  の値を表 1 に示し、また、分子量と  $T_{\text{fin}}$  の関係を図 1 に示す。単層膜の転移温度は分子量の増加に伴い増加するが、分子量が同等な材料間で大きく異なる  $T_{\text{fin}}$  の値を有することもあり、分子量の増加のみが転移温度の上昇に起因している訳ではないことがわかる。配座数との相関が見られ、また、分子形状も影響

表 1. 使用した各種材料の分子量、配座数(計算結果)、および単層膜の  $T_{\text{fin}}$

材料名	$\alpha$ -NPD	TPD	$\alpha$ -TNB	$\beta$ -TNB	TCTA	TSBF	TPT1	BDAVB	Spiro-BDAVB	Spiro-CBP
分子量	588	516	688	688	740	908	974	692	854	976
配座数	12	36	10	14	4	6	8	27	10	4
$T_{\text{fin}}$ (°C)	111	78	165	143	159	231	153	100	145	173

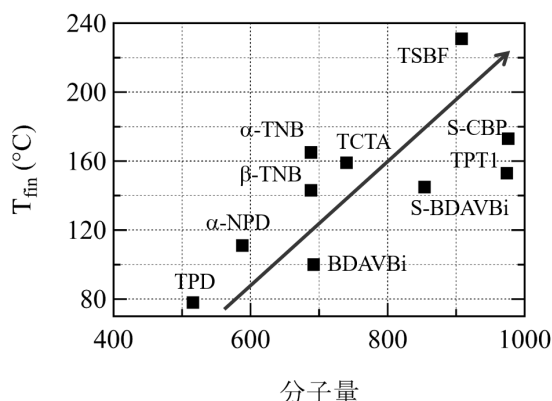


図 1. 分子量と単層膜の  $T_{\text{onset}}$  の相関

していると考えられる。配座数が少ないほど、分子形状の可変性が低いことを意味しており、限定された配座構造によって隣り合う分子同士が効率良く“噛み合う”ことで相互作用の高い高次構造を形成していると考えられる。

表 2 に各積層構造の  $T_{\text{onset}}$  および  $t_{\text{onset}}$  を示す(なお、これらの  $T_{\text{onset}}$  は昇温速度  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  における値であり、昇温速度によって異なることを確認済み)。上層の材料が有機材料(Spiro-BDAVBi を除く)の場合、単層膜よりも大幅に転移が遅れた。この結果は、単層膜の転移開始位置である露出した表面をより熱的に安定な有機材料で覆っているためである[4,5]。しかし、上層に HAT-CN や  $\text{MoO}_3$  を用いた積層膜の転移の挙動は単膜とほぼ同等であった。これは、HAT-CN を上層に使用した際に、その独立した高い結晶性から界面の  $\alpha$ -NPD 分子の運動を十分に固定化できないことを示している。また  $\text{MoO}_3$  については、 $\alpha$ -NPD と  $\text{MoO}_3$  の混合膜を様々な混合比で作製したところ、少量の混合では熱安定性は向上することではなく、むしろ  $\alpha$ -NPD 薄膜本来の転移のタイミングよりも早く転移した。このことから、 $\alpha$ -NPD と  $\text{MoO}_3$  の界面で安定化するような噛み合いが生じることはなく、これらの界面から転移が開始したため単膜と同等以下の熱安定性になったと考えられる。さらに、上層に Spiro-BDAVBi を用いた積層膜は  $\alpha$ -NPD 単膜や二層膜(有機材料を使用)の転移とは異なるタイミングで転移した。これについては現在のところ、この分子の転移温度が下層の  $\alpha$ -NPD と近いことが理由であると考えている。

続いて三層膜の結果(表 1 参照)について、TCTA、を用いた三層膜は、二層膜よりも転移がさらに遅れる結果となった[4,5]。しかし、下層に TSBF, Spiro-CBP を用いた三層膜は、二層膜の転移とほぼ同等の  $T_{\text{onset}}$  を示した。下層が TCTA の場合、下層有機膜の表面分子は、後から堆積してきた  $\alpha$ -NPD 分子と共に安定な凝集状態を模索・形成できる。そのため界面が局所的に安定になることで三層膜では転移が遅れると考えられる。しかし、安定化しなかった分子はすべてスピロ(フルオレン)骨格を有している。このかさ高い骨格が界面における異種分子間の噛み合い・安定化を阻害し

表 2. 各積層構造の  $T_{\text{onset}}$  および  $t_{\text{onset}}$

積層構造		$T_{\text{onset}} (^\circ\text{C})$ [ $t_{\text{onset}} (\text{min})$ ]
単層	Si/ $\alpha$ -NPD	111 [86.4]
	Si/ $\alpha$ -NPD/TCTA	120 [95.9]
	Si/ $\alpha$ -NPD/TSBF	120 [96.6]
二層	Si/ $\alpha$ -NPD/Spi-CBP	120 [94.7]
	Si/ $\alpha$ -NPD/Spi-BDAVBi	114 [88.6]
	Si/ $\alpha$ -NPD/HAT-CN	112 [86.6]
	Si/ $\alpha$ -NPD/ $\text{MoO}_3$	112 [87.2]
	Si/TCTA/ $\alpha$ -NPD/TCTA	120 [100.1]
三層	Si/TSBF/ $\alpha$ -NPD/TSBF	120 [95.8]
	Si/Spi-CBP/ $\alpha$ -NPD/Spi-CBP	120 [94.9]
	Si/Spi-BDAVBi/ $\alpha$ -NPD/Spi-BDAVBi	114 [88.9]

ているものとする。これらの結果をまとめると、二層膜では単層膜の転移開始面を覆っているため転移が遅れるが、結晶性有機材料や無機材料のような界面では噛み合いによる安定化が起こらず転移の開始面やタイミングは単膜と同様になる(図 2b)。さらに二層膜の基板界面に有機材料を挿入した三層膜はさらに安定化するが、スピロ結合のようなかさ高い構造を持つ分子の場合、噛み合いを阻害してしまうため、安定化できず転移は二層膜と同様になる(図 2c)。

以上から、有機非晶質単層膜の転移温度は分子量のみならず、分子形状の多様性を示す配座数や分子形状の影響を受けていることを示した。また、積層膜では界面の噛み合いにより協同的に安定な凝集状態を作るが、有機(非晶性・結晶性)・無機(材料種や分子形状、配座数により安定な凝集状態を作ることができない場合もあることを示した。これは有機 EL デバイス設計時の材料選択の指針の 1 つになると考えられる。

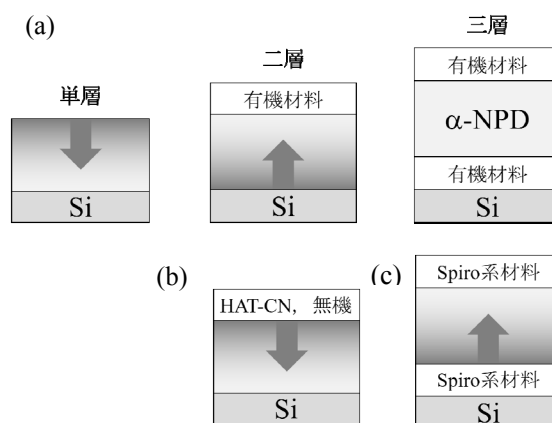


図 2. 各種積層構造の転移機構の模式図

## 文献

- [1] M. Shibata *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11178 (2015).
- [2] S. S. Dalal *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **119**, 3875 (2015).
- [3] 鮎川他, 有機 EL 討論会第 25 回例会 S3-2 (2017).
- [4] 酒井他, 有機 EL 討論会第 25 回例会 S7-3 (2017).
- [5] 塩本他, 有機 EL 討論会第 26 回例会 S6-1 (2018).
- [6] J. Ràfols-Ribé *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 035603 (2018).