

有機薄膜の構造解析

Structure analysis of the Organic Thin Films

伊藤 博人^a, 若松 秀明^a, 与儀 千尋^b, 太田 俊明^b
Hiroto Itoh, Hideaki Wakamatsu, Chihiro Yogi^b, Toshiaki Ohta^b

^a コニカミノルタテクノロジーセンター (株) ^b 立命館大学 SR センター
^aKONICA MINOLTA TECHNOLOGYCENTER, INC., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

近年開発が盛んにおこなわれている有機電界発光素子等に用いられる有機薄膜の構造解析を行った。有機薄膜中での分子の配向状態を確認するためのXANESスペクトルのX線入射角(偏光)依存性測定、アルカリハライドを共存させた場合の構成元素の状態を確認するためのXANES測定を行った。アルカリハライドを共存させた有機薄膜ではその構成によりスペクトルが変化し、XANES測定が状態分析に有用となりうることが示唆された。

We have carried out a structural analysis of an organic thin film such as an organic electroluminescent device widely investigated in recent years. We have measured the angular dependence of the XANES spectra to clarify orientation state of the films. XANES measurement was also performed to confirm the chemical state of constituent elements in organic thin film allowed to further contain an alkali halide. In the organic thin film containing the alkali halides, there was a change in the shape of the XANES spectrum due to its configuration. XANES measurements would be useful to analyze the chemical state of elements composing an organic thin film of devices.

Keywords: Organic Thin Film, C K-XANES, N K-XANES, F K-XANES, K L-XANES,

背景と研究目的: 近年、有機電界発光素子(有機EL)あるいは有機太陽電池など有機物からなる薄膜電子デバイスの研究、開発が盛んに行われている。より高性能なデバイスを製造するためには有機分子の存在状態を制御する必要がある。例えば有機太陽電池や有機半導体では分子配向を制御する必要があり、有機EL素子でも分子配向あるいは添加する無機元素を含めた化学種の存在状態により特性は変化する。これら特性に関わる有機分子の制御を行う上でその状態を確認する必要がある。今回実施した課題では以下の2点、(1)アモルファス性の有機薄膜における分子の配向確認、(2)有機薄膜にアルカ

リハライドをドーピングした場合の構成元素の状態分析、の2点についてXAFS測定による評価の可能性を確認することが目的である。(1)の有機分子の配向についてはX線回折測定を始め古くから解析が行われており、積極的に配向制御を行う有機薄膜太陽電池についてはXAFS測定の発表もなされている[1]。今回はアモルファス性の有機薄膜でのXAFS測定による分子配向確認の可能性を確認した。(2)については例えば有機EL素子では電子注入やその移動度を制御するためアルカリハライドを利用する場合がある[2]。この場合アルカリハライドや有機分子の化学状態の知見を得ることができればその制御

プロセスに有用な知見を得ることができると考えられるが、元素の状態分析に多用されるXPSでは測定領域に限られる、化学シフトが小さい元素がある、などの限界がある。今回は非破壊で薄膜のバルク情報を得ることができるXAFS測定によりアルカリハライドをはじめとする構成元素の状態分析の可能性を確認した。

実験：

(実験1) 有機薄膜における分子配向確認実験

ガラス板上に100 nmのITO膜を設けた基板の上に tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3) を蒸着製膜した。膜厚は25nmで蒸着速度を0.3、0.1、0.02 nm/secと変化させた。

(実験2) アルカリハライドをドーピングした有機薄膜の状態分析

ガラス板上に100 nmのITO膜を設けた基板の上に以下を蒸着製膜した。**A1:** フッ化カリウム(5nm)、**A2:** 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)を30 nm蒸着した後、フッ化カリウムを5 nm蒸着、**A3:** A2上に更にアルミニウムを2 nm蒸着、**A4:**BCPとフッ化カリウムを共蒸着(フッ化カリウム含有量18vol%、厚さ30 nm)、**A5:** A2を135 °Cで4時間熱処理。測定は立命館大学SRセンターBL-2にて実施した。(実験1)についてはC-K吸収端のXANES測定を行った。薄膜の配向状態を調べるため、X線入射角依存性測定を行った。(実験2)についてはC、N、FのK吸収端測定をおこなった。尚、C-K吸収端測定と同時にK-L吸収端測定も実施した。

結果、および、考察：

(実験1) Fig. 1にC-K吸収端XANESの入射角依存性を示す。いずれの試料においても入射角に依存したスペクトルの変化は認められなかった。

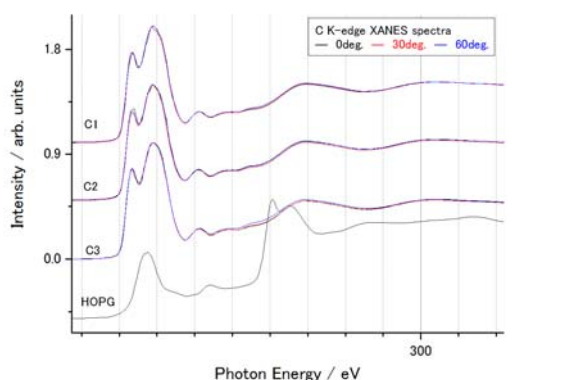


Fig.1 Alq3薄膜のXANESスペクトルのX線入射角度依存性 (蒸着速度 C1:0.3nm/sec、C2 :0.1nm/sec、C3:0.01nm/sec).

この原因としては試料として選択したAlq3の分子形状が比較的球に近く、配向しにくい材料であったことが挙げられる。

(実験2) 各試料のC-K吸収端及びK-L吸収端のXANESスペクトルをFig. 2に、F-K吸収端の

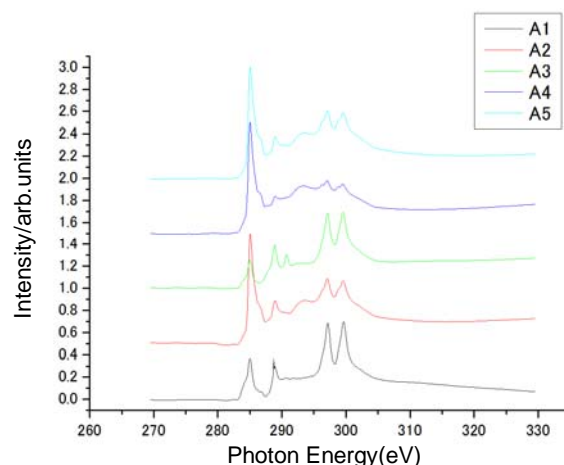


Fig.2 各試料の C-K 及び K-L 吸収端 XANES スペクトル.

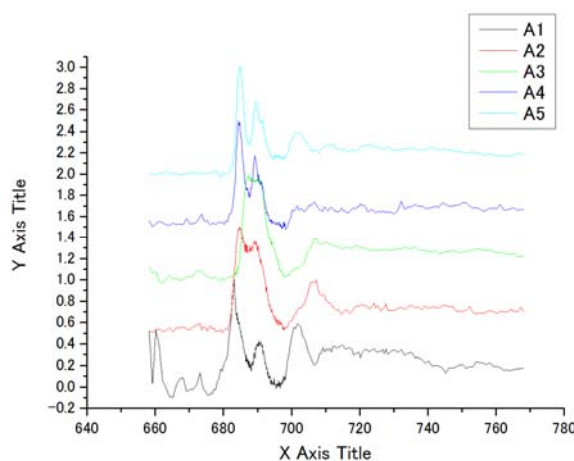


Fig.3 各試料の F-K 吸収端 XANES スペクトル.

XANESスペクトルをFig. 3に示す。各試料のC、F-K及びK-L吸収端スペクトルは試料構成により変化することが認められた。実験室でのXPS測定においてカリウムは比較的化学シフトが小さく、状態を判別することが困難であったが、XANES K-L吸収端測定では明瞭な変化が検出された。また、試料A3のF-K吸収端スペクトルの形状はフッ化アルミニウムのそれと類似しており、フッ素とアルミニウムが反応していることが示唆される[3]。今後詳細な解析を行うことで有用な知見を得ることが可能と考えている。

今後、有機薄膜の配向については材料を変えて、化学状態については今回の結果の解析及びK-K吸収端を含めた測定を行い、知見を蓄積したいと考えている。

文献

[1] 高橋裕之、藤村秀俊、中西康次、太田俊明、明立命館大学SRセンター研究成果報告書R1015 (2010)

(<http://www.ritsumei.ac.jp/acd/re/src/kyoyo/seikahoukokuindex.html>)

[2] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, and Y. Gao, Appl. Phys. Lett. **72**, 2689 (1998)

[3] J. Lee, J. S. Lim, H. J. Shin, Y. Park, APPLIED PHYSICS LETTERS **91**, 261902 (2007)

論文・学会等発表

未定