

R1557

有機 EL 素子材料の C K 端 XAFS による配向性評価 2

Investigation of orientation about organic electro-luminescence materials by C K-edge XAFS 2

国須 正洋^a, 辻 淳一^a, 柴森 孝弘^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Masahiro Kunisu^a, Junichi Tsuji^a, Takahiro Shibamori^a,
Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株)東レリサーチセンター, ^b立命館大学 SR センター

^aToray Research Center, Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

有機 EL 素子材料である Bphen をガラス基板上に成膜した薄膜試料を、角度分解 C K 端 XAFS および N K 端により、元素ごとの基板に対する配向性を評価した。その結果、Bphen について、ガラス基板に対して炭素、窒素とも平行に配向しており、炭素よりも窒素の方が配向の度合いが顕著であった。これより、窒素を含む主鎖が基板に対し平行に配向しており、側鎖は主鎖よりも配向成分が少ない可能性が考えられた。

Molecular orientations of the organic electro-luminescence materials, Bathophenanthroline (Bphen) deposited on glass substrates were investigated by the angle-resolved C K-edge and N K-edge XAFS. The analysis clarified that the π conjugated planes in the Bphen were oriented parallel to the glass substrate, and π conjugated component of nitrogen had larger orientation than that of carbon. Therefore it was suggested that the main chain of Bphen has parallel orientation, and the orientation of the side chain was smaller than that of the main chain.

Keywords: orientations, organic electro-luminescence materials, angle-resolved C K-edge XAFS

背景と研究目的： 有機 EL (Electro-luminescence) 素子は、「自己発光型であるため、ディスプレイ用途とした時の視認角が広い」、「低電圧駆動が可能」、「応答速度が速い」、「素子構造が単純であるため、薄型化および軽量化が可能」といった特徴を有し、特に次世代ディスプレイや LED (Light emitting diode) として、活発に研究・開発が行われている。従来、有機 EL 素子材料としては低分子の非晶質材料が用いられてきており、無配向であるという認識が一般的であった。しかしながら、高分子材料や液晶などの分野では配向性の制御は、材料特性を決める上で重要な因子の一つであり、有機 EL 分野においても配向性の重要度が認識されつつある。

XAFS (X-ray absorption fine structure) 分析は元素毎の測定手法であり、化学状態に関する情報を得ることができる。また、XAFS は一般的に放射光を用いて評価するが、通常、放射光は水平面内に直線偏光しているため、入射 X 線の試料に対する入射角を変化させ、測定を行うことにより、基板面に対する配向性

を評価することが可能である。弊社では、これまで、XAFS を用いた有機薄膜の配向性をいくつか報告してきた[1~3]。

本研究では、有機 EL 素子において電子輸送層材料として利用されている Bphen (バソフェナントロリン) について、成膜速度の異なる試料を準備した。Fig.1 に BPhen の分子構造を示す。主鎖として C, N, H で構成された成分があり、その他、側鎖として C, H で構成されるフェニル基が含まれる。これらについて、N の XAFS 評価により主鎖の配向性の情報が得られ、C の XAFS 評価により、側鎖を含む分子全体の配向性に関する知見が得られる。本試料について、入射 X 線の角度を変化させ、C K 端および N K 端 XAFS 測定を行うことにより、元素ごとにおける配向性の評価を行うことを目的とした。

実験： 測定試料は、ガラス基板/ITO 膜 (150nm) 上に約 200nm の厚さで Bphen が成膜された試料である。本試料について、0.3 Å/s, 3 Å/s, 30 Å/s の 3 種類の成膜速度で作製した

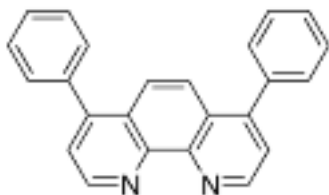


Fig. 1. Molecular structure of Bphen.

試料を評価した。

角度分解C K端およびN K端XAFS測定は立命館大学SRセンターBL2にて、試料電流計測による全電子収量法および部分電子収量法にて評価した。分析深さは、全電子収量法では数十 nm程度、部分電子収量法では数nm程度と考えられる。本報告では、部分電子収量法により測定した結果を示す。また、入射角として、10, 50, 90° の3角度にて測定した。エネルギー校正として、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)の π^* ピークを285.5eVとした。

結果および考察： Bphen の角度分解 C K 端 XANES (X-ray absorption near-edge structure) スペクトルについて、Fig. 2に成膜速度0.3 Å/s、Fig. 3に成膜速度30 Å/sの結果を、それぞれ示す。Fig. 2およびFig. 3より、いずれも約285.5eV に $\pi^*(C=C)$ 由来のピークが認められる。両試料とも、ピーク強度の変化について、「低角度 > 高角度」の関係が認められた。これより、Bphen における C 由来の π 共役面は、基板に対して平行に配向していると考えられる。

Bphen の角度分解 N K 端 XANES スペクトルについて、Fig. 4に成膜速度0.3 Å/s、Fig. 5に成膜速度30 Å/sの結果を、それぞれ示す。Fig. 2およびFig. 3より、いずれも約396.0eV に $\pi^*(N=C)$ 由来のピークが認められる。両試

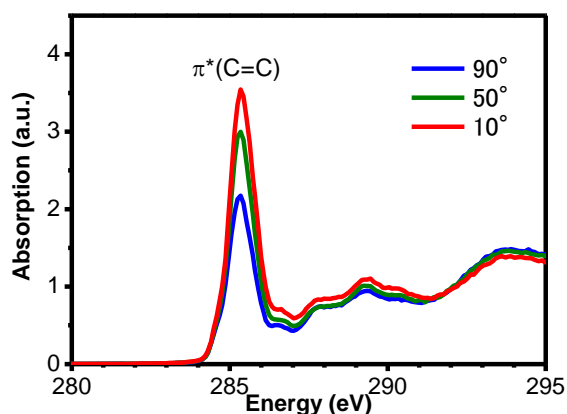


Fig. 2. Angle-resolved C K-edge XANES spectra of Bphen film deposited at 0.3 Å/s.

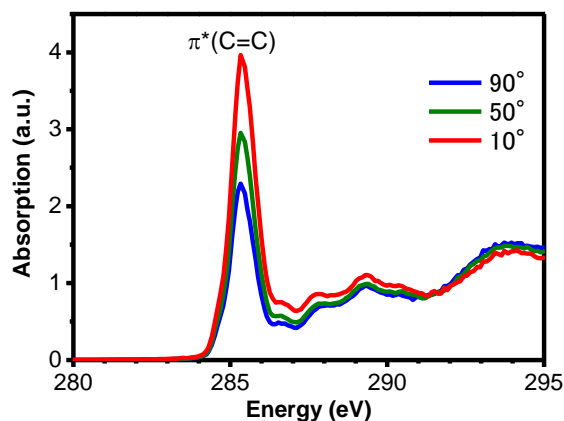


Fig. 3. Angle-resolved C K-edge XANES spectra of Bphen film deposited at 30 Å/s.

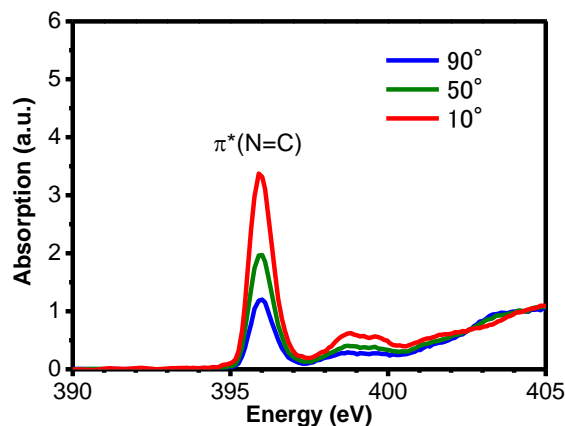


Fig. 4. Angle-resolved N K-edge XANES spectra of Bphen film deposited at 0.3 Å/s.

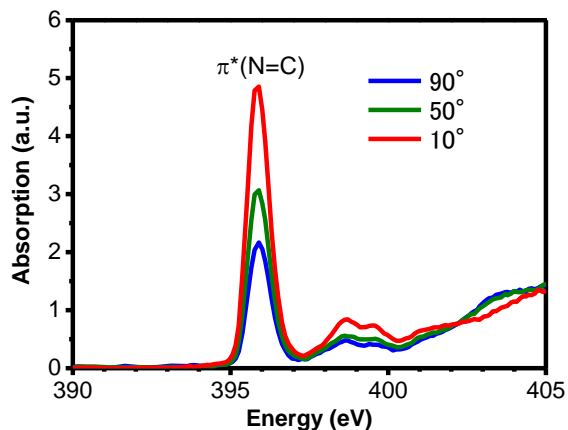


Fig. 5. Angle-resolved N K-edge XANES spectra of Bphen film deposited at 30 Å/s.

料とも、ピーク強度の変化について、「低角度 > 高角度」の関係が認められた。これより、Bphen における N 由来の π 共役面は、C 同様基板に対して平行に配向していると考えられる。

C K 端, N K 端 XANES におけるピーク強度より算出した BPhen 膜の配向度を Fig. 6 に示す。配向度は、-1~1 の値をとり、0 では無配

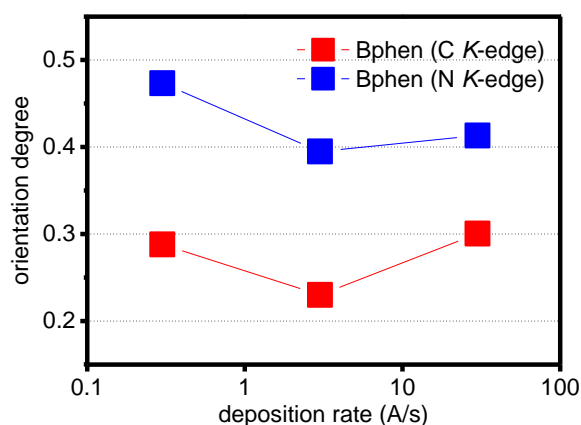


Fig. 6. Absorption edge and deposition rate dependency of orientation degree.

向で、絶対値が大きくなるほど配向が大きく、正の値が基板に対して平行配向を示すように定義した。どの蒸着速度においても、C K端、N K端ともに平行配向を示すが、配向度はC K端よりもN K端の方が大きかった。Bphenの分子構造 (Fig.1) において、窒素は主鎖のみ含まれているため、N K端より得られた配向度は、主鎖の配向性を示すと考えられる。一方、炭素は主鎖だけでなく側鎖にも含まれるため、C K端より得られた配向度は、主鎖と側鎖の配向性の平均情報を有すると考えられる。これらの結果より、どの蒸着速度においても、Bphenの主鎖成分は基板に対して平行に配向しているが、側鎖成分は主鎖よりも配向性が低い可能性が考えられる。

また、配向度を試料間で比較すると、C K端では $0.3 \text{ \AA/s} > 3 \text{ \AA/s} \simeq 30 \text{ \AA/s}$ 、N K端では $0.3 \text{ \AA/s} \simeq 30 \text{ \AA/s} > 3 \text{ \AA/s}$ となり、異なる傾向が認められた。 0.3 \AA/s と 3 \AA/s で比較すると、C K端、N K端とも $0.3 \text{ \AA/s} > 3 \text{ \AA/s}$ となるため、蒸着速度の増加に伴い、少なくとも主鎖の配向性が低下している可能性が考えられた。一方、 3 \AA/s と 30 \AA/s で比較すると、N K端では顕著な差は認められなかったが、C K端では $3 \text{ \AA/s} < 30 \text{ \AA/s}$ となるため、蒸着速度の増加により主鎖の配向性は変化がないが、側鎖の配向性が増加している可能性が考えられた。

文献

[1] 辻淳一, 国須正洋, 藤田学, 八尋惇平, 宮本隆志, 山本修平, 山中恵介, 太田俊明, 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業成果報告書, R1325 (2013).

[2] 辻淳一, 国須正洋, 藤田学, 八尋惇平, 山本修平, 北澤大輔, 小川雅裕, 太田俊明, 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業成果報告書, R1423 (2014).

[3] 辻淳一, 国須正洋, 藤田学, 八尋惇平, 山中恵介, 太田俊明 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業成果報告書, R1457 (2014).

論文・学会等発表

未定