

JMS-S3000 Application Data

JMS-S3000“SpiralTOF”による有機 EL 材料測定例 ～既存の表面分析手法との比較～

近年、有機半導体、有機 EL、有機薄膜太陽電池など、電子部品中に有機化合物が構成されることが多くなっており、今後もその利用は拡大すると考えられる。製品の検査や不良品（劣化）の分析需要は増えると予想され、従来法による表面分析に加え、新規法の導入も検討されている。分析においては、従来法での多角的な解析はもちろん、新規法の導入においては従来法とのクロスチェックが重要である。

表面分析法は、試料表面に電子、イオン、光を照射し、試料表面に存在する物質との相互作用により、その形態や物性を調べる手法である。形態を観察するためには、光学顕微鏡、電子顕微鏡が主に用いられている。また、物性を調べる手法としては、X線光電子分光法（XPS）、オージェ電子分光法（AES）、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）などがある。表面分析法の中には、有機化合物の結合状態、官能基情報が得られる手法もあるが、有機化合物の構造解析は難しい。TOF-SIMSは、表面分析法として認知されている質量分析技術であるが、イオン化時にフラグメンテーションが起こり易いことから、有機物分析への適用は困難であった。しかし、最近は金属クラスターやガスクラスターを一次イオンビームとして用いることでフラグメントイオンの生成を抑制することが可能となり、解析対象が無機から有機分析へ展開しつつある。

本報告では、レーザー脱離/イオン化による分析法を従来法と比較し、新しい表面分析法の可能性の検討を行った。有機化合物のレーザー脱離/イオン化には、マトリックスと呼ばれるイオン化促進剤を使用することがほとんどのため、装置名もマトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間質量分析計（MALDI-TOFMS）であるが、本報告ではマトリックスを用いていないため、以下ではLDI-TOFMSと記述している。



Fig. 1 使用装置外観図。左から JMS-S3000, JPS-9010, JSM-7001FTLLV (EDS: OXFORD Instruments 社 AZtec Energy Standard X-Max50), TOF-SIMS (京都大学所有)

サンプルは、有機 EL の正孔輸送層の材料である *N,N'*-Di (1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (α -NPD) を 600 nm の厚さで Si 基板に蒸着したものを使用した。測定装置には、LDI-TOFMS (JMS-S3000), SEM (JSM7001FTTLLV, EDS:OXFORD Instruments 社 AZtec Energy Standard X-Max50), XPS (JPS-9010), TOF-SIMS [1] (JEOL 製 JMS-T100LP AccuTOF LC-plus を京都大学・松尾グループが改造して製作。一次イオン:アルゴンクラスターイオン)を使用した。

まず、LDI-TOFMS (JMS-S3000) を用いて α -NPD 薄膜のマススペクトルを取得した。レーザー照射位置は固定し、250 回照射分を積算したマススペクトルを Fig. 2 に示す。比較のために、表面分析法としてよく利用されている TOF-SIMS のマススペクトルを Fig. 3 に示す。一次イオンは、10keV の Ar クラスターイオンである。LDI-TOFMS と比較して TOF-SIMS のマススペクトルには低質量領域に多くのピークが観測されている。これらは、 α -NPD のフラグメントイオンあるいは表面汚染と考えられる。LDI-TOFMS のマススペクトルはほぼ主成分のピークのみが観測されており、混合物の分析や劣化に伴うマイナーな成分の分析にも耐えることが期待できる。

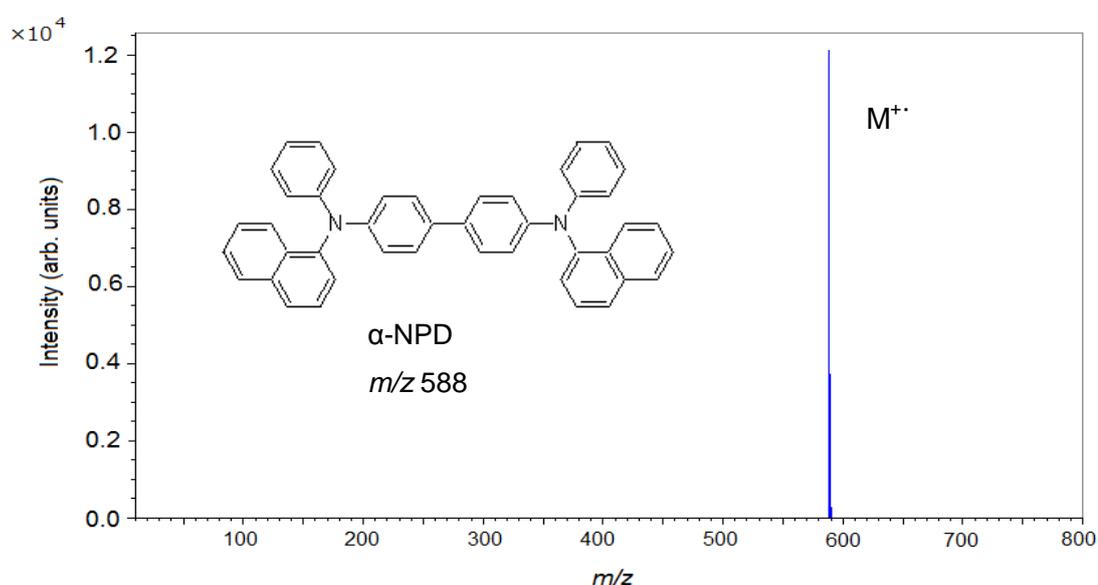


Fig. 2 LDI-TOFMS による α -NPD 薄膜の測定結果

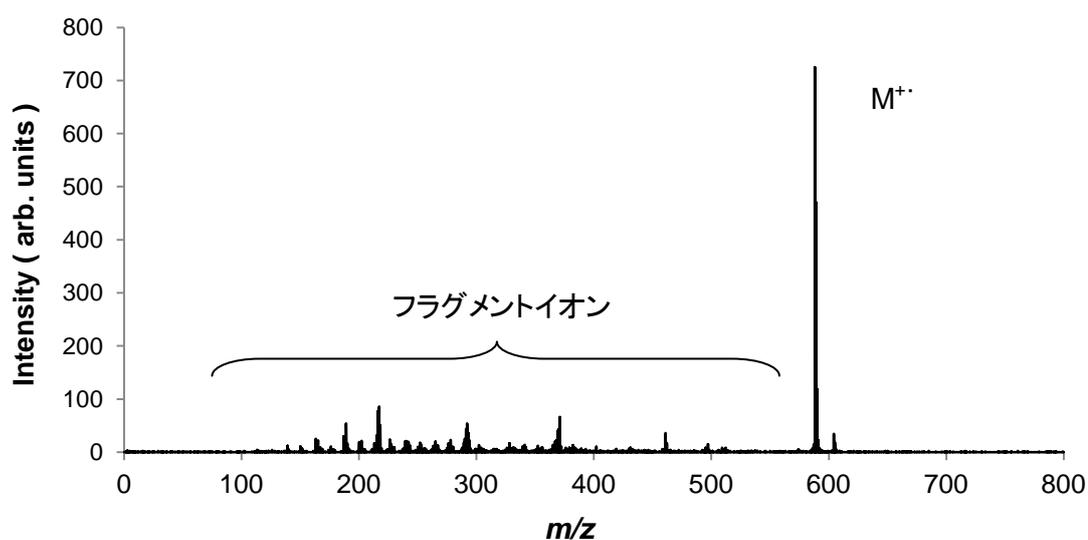


Fig. 3 TOF-SIMS による α -NPD 薄膜の測定結果

次にXPS (JPS-9010) で同サンプルを測定した結果を Fig. 4 に示す。分析領域は 1mmφ である。左図はワイドスペクトル(エネルギー分解能 $Ag3d_{5/2}$ 1.7eV)であり、 α -NPD の構成元素である C, N のピークが顕著に観測されている。XPS は最表面から 10 nm 以内が分析対象となるので、Si のピークは観測されていない。C のピーク周辺についてナロースペクトル(エネルギー分解能 $Ag3d_{5/2}$ 0.5 eV)を取得すると、C-C および C-N の結合を観測することができた。

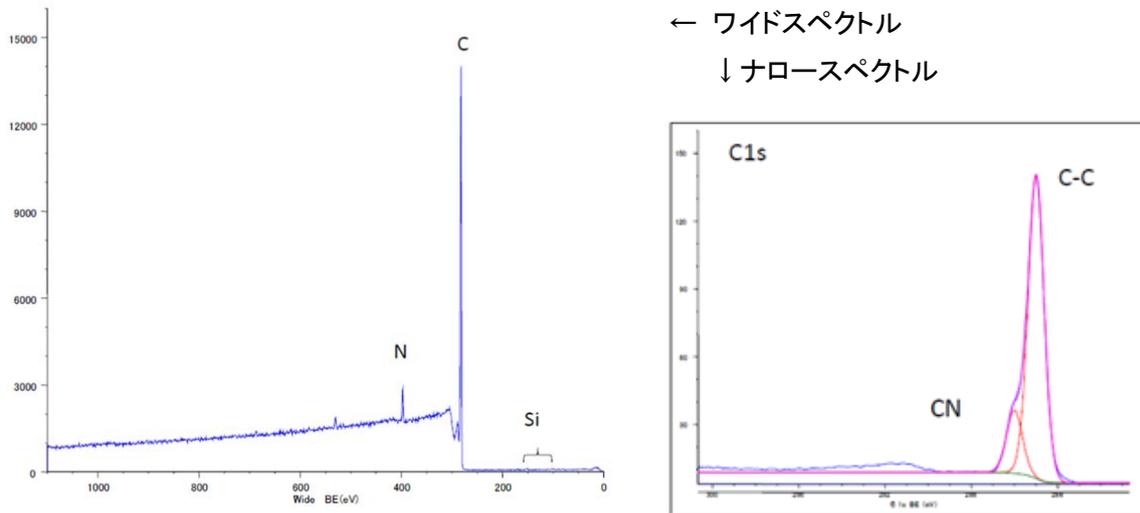


Fig. 4 XPS による α -NPD 薄膜の測定結果

最後に、レーザー照射による深さ方向の影響を確認した。レーザー照射を 250 回行った照射痕を SEM 像観察および EDS 分析を行った (Fig.5)。SEM 像から有機薄膜層が消失している様子が観測できた。EDS で照射痕とその周辺を分析すると、前者からは Si、後者からは C, N が確認できており、有機層を貫通していることが確認できた。LDI-TOFMS によるマスペクトル測定では、250 回照射後もまだイオンが観測され続けていた。このことから有機薄膜貫通後も周辺部分のイオン化が進んだと考えられる。

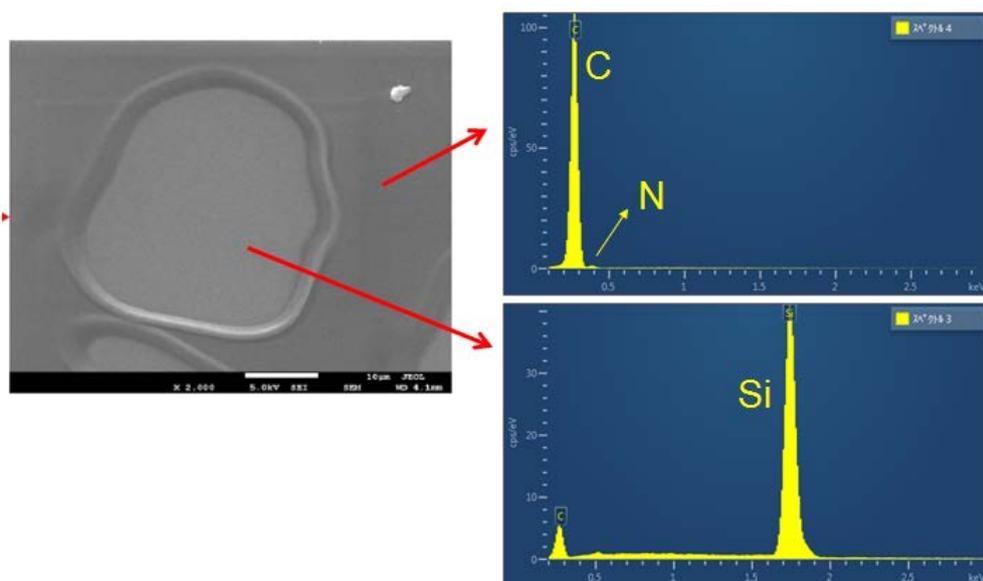


Fig. 5 SEM/EDS による α -NPD 薄膜の測定結果

以上の結果から、今回のレーザー照射条件の場合、深さ方向について 100 nm 以上の空間領域を総合した情報を得ていることになる。深さ方向への影響は、レーザー強度や照射回数に依存するが、XPS や TOF-SIMS といった 10 nm 以下の深さの分析が主となる表面分析法よりはかなり大きい。XPS や TOF-SIMS は、最表面分析ゆえにエッチングと併用することで深さ方向分析が可能なが特長である。一方で、XPS は得られる情報が元素・結合状態のみであること、TOF-SIMS はフラグメントイオンによりマススペクトルが複雑化することから、多成分系への適用は難しいかもしれない。それに対して、LDI-TOFMS は数 100 nm 程度の深さの有機薄膜中に含まれる複数化合物の情報を感度良く、明瞭に得られる手法である。電子部品中の有機化合物の劣化では、全体の元素構成比自体は大きく変わらないと予想されるので、分子量の確認ができる LDI-TOFMS は劣化成分を特定する重要な手段になりうる。また、劣化により生成する成分のイオン量は、主成分と比較して多くないことも考えられるので、フラグメントイオンがほとんど発生しない LDI-TOFMS により明確な解析も期待できる。

(MA)LDI-TOFMS は、マスマイメーキング技術の進歩とともに、試料表面の二次元的な化合物の分布を取得することが可能となってきている。今後、薄膜状のサンプルに対するイオン化、表面に与える影響などの知見を深めていくことで、表面分析法の 1 つ技法として応用することができる。

謝辞: 有機薄膜サンプルおよび TOF-SIMS のマススペクトルは、京都大学工学研究科 附属量子理工学教育研究センター松尾グループより提供いただきました。

[1] K. Ichiki, J. Tamura, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, “Development of gas cluster ion beam irradiation system with an orthogonal acceleration TOF instrument” Surface and Interface Analysis, Vol. 45, Issue: 1, pp. 522-524 (2013)