

# 有機 EL 材料の配座構造分布と高次構造・膜物性

すけがわ  
○鮎川慶仁<sup>1</sup> 佐藤快度<sup>2</sup> 藤原渉<sup>3</sup> 片桐洋史<sup>3</sup> 横山大輔<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup>山形大院有機材料システム, <sup>2</sup>山形大工, <sup>3</sup>山形大院理工,

<sup>4</sup>山形大有機エレクトロニクス研究センター E-mail: d\_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

我々は、堆積直後の分子の表面拡散運動が非晶質有機薄膜の高次構造の形成機構において重要な因子であることを提唱してきた。今回、さらなる形成機構の明確化と膜物性の制御に向け、同一分子量を有する有機 EL 正孔輸送材料の構造異性体を対象とし、その蒸着膜に対して熱安定性等の物性の評価・比較を行った。その結果、膜中に存在する各種立体配座構造の分布が、非晶質蒸着膜の高次構造形成および物性に大きく影響することを見出した。

## < 諸言 >

非晶質有機薄膜の分子配向や膜密度等、その高次構造は有機 EL デバイスの光学・電気特性と密接に関連しており[1,2]、また、膜の熱安定性は、有機 EL デバイスの駆動に伴うジュール熱発生等による膜の形態変化や結晶化が要因となって生じる熱的劣化と密接に関連しているため[3]、近年のデバイス特性の著しい向上に伴い、非晶質膜有機膜の高次構造の詳細な形成機構の理解が求められている。しかしながら、長距離秩序を持たない非晶質材料特有の複雑さ故にその高次構造を分析する手段は限られているため、その形成機構の詳細を完全に明確化することは容易ではない。この問題の解決策として、これまで分子動力学法等の分子シミュレーションにより非晶質膜中の熱安定性や分子配向等が分子レベルで議論されているが[4,5]、分子シミュレーションと実際の蒸着とでは成膜時の時間スケールが著しく異なるため、形成機構の完全な理解には実験と計算の双方による統一的な理解が必要である。

我々は、これまで非晶質有機蒸着膜の高次構造の形成において、堆積後の分子の表面拡散がその成膜条件依存性を支配する根源的な因子であるということを提唱してきた[6]。この機構を基に、さらなる形成機構の明確化に向け、堆積分子の表面拡散運動とそれに伴う分子長軸および官能基の回転運動のダイナミクスを追跡することで、分子の表面拡散運動が分子配向の形成機構および膜の熱安定性に対して重要な因子であることを実験的に実証した[7]。しかし、近年、非晶質有機膜の熱安定性の向上において分子の表面拡散運動だけが支配的因子ではないことが示され[8]、高次構造の形成機構をさらに明確にするには分子の表面拡散運動とは異なる新たな評価観点が必要とされている。

そこで今回、同一分子量であるが分子構造が異なる構造異性体材料の非晶質膜の熱安定性を評価・比較し、これらの材料間差に対する新たな評価観点として非晶質有機膜中における立体配座構造や配座異性体数に着目した。これにより、これまで有機薄膜において非晶性を生じさせるためだけのものと軽視されていた立体配座構造が非晶質有機薄膜の高次構造の形成において新たな重要因子の1つであることを示す。

## < 実験 >

図1に、本研究で用いた有機 EL 材料を示す。これらの材料はナフチル基の結合部位のみが異なる構造異性体材料である。これらの材料を真空蒸着法により蒸着速度 2 Å/s で Si 基板上に膜厚約 100 nm 成膜し、赤外吸収スペクトルを測定した。さらに蒸着膜と、それを転移温度以上に加熱し配向をランダム化させた“転移膜”のそれぞれに対して昇温速度 1 °C/min で *in situ* エリプソメトリー測定を行い、転移前後での非晶質有機膜の熱安定性の材料間差を評価・比較した。

加えて、各材料の単分子の配座異性体全てに対して DFT 計算(B3LYP/6-31G\*)により構造最適化を行い、最安定立体配座構造を基準としたボルツマン分布から、(単分子の熱平衡下における)配座異性体の存在比率を算出した。また、この計算結果をもとに存在比率で重み付けされた赤外吸収スペクトルの計算値と、粉末の KBr 法および蒸着膜の透過測定法で得られた赤外吸収スペクトル実験値とを比較し、非晶質有機膜中の立体配座構造に対して考察した。また、 $\alpha$ -TNB の粉末に対して X 線単結晶構造解析を行い、単結晶中の配座構造を決定した。

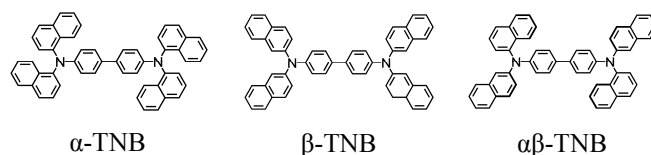


図 1. 本研究で用いた有機 EL 材料

## < 結果・考察 >

### (1) 蒸着膜および転移膜における熱安定性の比較

表1に、*in situ* エリプソメトリー測定から得られる各蒸着膜および各転移膜の転移開始温度( $T_{onset}$ )、および膜全体が転移し流動性のある過冷却液体となる温度( $T_{fin}$ )を示す[3]。なお、一度転移を経た“転移膜”は通常のガラス転移により転移温度において瞬時に過冷却液体となるため  $T_{fin}$  を用いて比較を行う。結果として、 $\beta$ -TNB および  $\alpha\beta$ -TNB 蒸着膜は同等の熱安定性を示すが、 $\alpha$ -TNB はそれらに比べて非常に高い熱安定性を示した。この序列は転移温度以上に加熱した転移膜における *in*

situ エリプソメトリー測定の結果とも一致した。この通常のガラス転移に関する結果から、 $\alpha$ -TNB の高い熱安定性が蒸着時の分子の表面拡散運動とは独立した異なる高次構造形成因子によるものであると唆される。

表1. 各非晶質有機膜における  $T_{onset}$  と  $T_{fin}$  の関係

		$\alpha$ -TNB	$\beta$ -TNB	$\alpha\beta$ -TNB
蒸着膜	$T_{onset}$	161 °C	141 °C	139 °C
	$T_{fin}$	165 °C	143 °C	143 °C
転移膜	$T_{fin}$	147 °C	124 °C	121 °C

## (2) 赤外吸収スペクトルから見積もる立体配座構造

図 2 に DFT 計算から得られる  $\alpha$ -,  $\beta$ -, および  $\alpha\beta$ -TNB の最安定立体配座構造を基準とした配座異性体間のエネルギー差とその存在比の関係を示す。この結果から、全立体配座構造のうち存在比が合計で 90 %を超える配座異性体数は  $\alpha$ -,  $\beta$ -, および  $\alpha\beta$ -TNB で、それぞれ 4 個 (10 個中)、12 個 (14 個中)、30 個 (40 個中) であり、 $\alpha$ -TNB は他材料に比べ存在比が大きい特定の立体配座構造を有することが見出された。

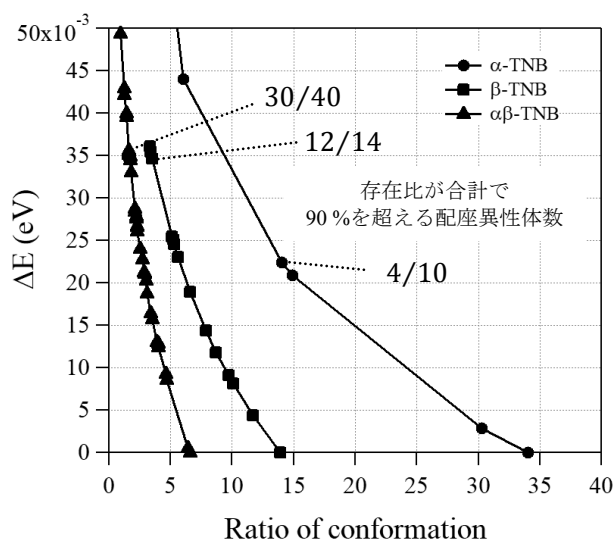


図 2.  $\alpha$ -,  $\beta$ -, および  $\alpha\beta$ -TNB の最安定立体配座構造を基準とした配座異性体間のエネルギー差とその存在比

図 3 に粉末の KBr 法、蒸着膜の透過測定法、単分子の DFT 計算 (各存在比率によって重み付け) から得られる各材料の赤外吸収スペクトルを示す。各材料のスペクトル形状の比較から、 $\beta$ -, および  $\alpha\beta$ -TNB ではこれら 3 つのスペクトルがほぼ一致した。これにより、非晶質膜中および粉末中の配座構造や異性体の分布が、単分子の熱平衡下におけるボルツマン分布に概ね沿っていると考えられる。一方、 $\alpha$ -TNB では、トリフェニルアミン骨格の C-N 面内伸縮振動に帰属される 1250~1300  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク波数やスペクトル形状に大きな違いが見られ、蒸着膜中と粉末中とは存在する立体配座構造の分布が異なっていることを示している。この結

果を検証するため、 $\alpha$ -TNB の粉末に対して X 線単結晶構造解析を行い、結晶膜中の立体配座構造の決定を行った。これにより、粉末中では単分子の最安定配座構造とは異なる配座構造を有していることが明らかとなった。一方、蒸着膜のスペクトルはボルツマン分布の存在比率が比較的高い立体配座構造のスペクトルと似ており、蒸着過程の時間スケールでは粉末と同等の結晶凝集構造となる前に確率的に取り得ることが容易であり、かつ速度論的に準安定な凝集状態を形成できる立体配座構造を選択していると考えられる。熱平衡下での立体配座構造の選択性から、 $\alpha$ -TNB 蒸着膜は他材料に比べて高い熱安定性を示したと結論する。

以上の熱安定性の評価・比較および立体配座構造と配座異性体数の比較から、非晶質有機膜中の立体配座構造と配座異性体数は膜の熱安定性等に影響する因子の 1 つであると考えられる。これにより、分子の表面拡散運動のみで解釈できない高次構造の形成機構に対して新たな考察の提案ができたと考える。

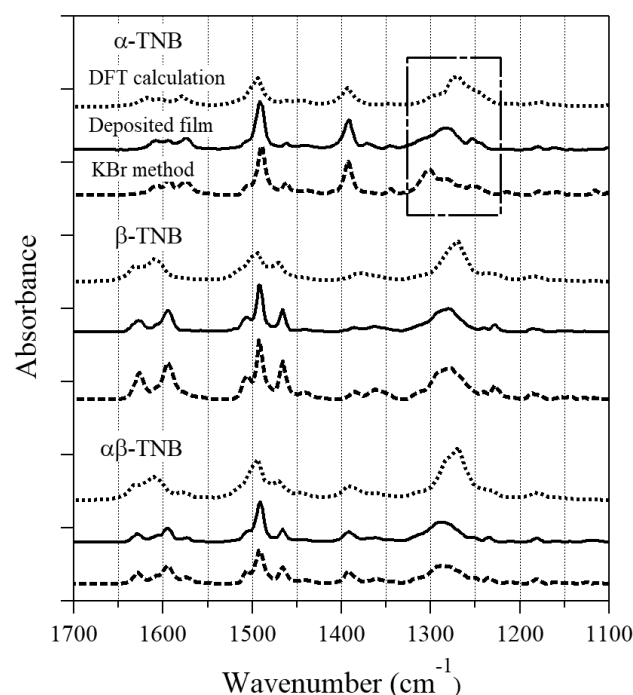


図 3.  $\alpha$ -,  $\beta$ -, および  $\alpha\beta$ -TNB の単分子 DFT 計算 (各存在比率で重み付け)、蒸着膜の透過測定法、粉末の KBr 法から得られた赤外吸収スペクトル

## 文 献

- [1] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011).
- [2] M. Shibata *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11178 (2015).
- [3] 塩本他, 有機 EL 討論会第 26 回例会 S6-1 (2018).
- [4] I. Lyubimov *et al.*, *J. Chem. Phys.* **143**, 094502 (2015).
- [5] S. S. Dalal *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 4227 (2015).
- [6] D. Yokoyama *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 386 (2010).
- [7] 鮭川他, 有機 EL 討論会第 25 回例会 S3-2 (2017).
- [8] S. Samanta *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **123**, 4108 (2019)