

有機 EL 材料の分子配向の蒸着速度依存性とダイナミクス

Deposition rate dependence and dynamics of molecular orientation of OLED materials

山形大院有機材料システム¹, 山形大有機エレクトロニクスセンター²

○鮎川 慶仁¹, 福田 瑞香¹, 酒井 義也¹, 横山 大輔^{1,2}

Dep. Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.¹, ROEL, Yamagata Univ.²

○Yoshihito Sukegawa¹, Mizuka Fukuda¹, Yoshiya Sakai¹, Daisuke Yokoyama^{1,2}

E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】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 薄膜・デバイスの諸特性と関連しており[1,2]、デバイス特性の向上に伴いその重要性は近年さらに増しつつある。しかしながら、長距離秩序を持たない非晶質膜の高次構造を分析する手段は限られており、特に非晶質蒸着膜の高次構造形成のダイナミクスを追跡するのは容易でない。最近、分子動力学法等の分子シミュレーションにより非晶質有機膜の熱安定性や分子配向等が調べられており、分子レベルで高次構造の形成機構も議論されつつあるが[3,4]、実験的にも分子配向のダイナミクスを追跡し、形成機構を明確にしていく必要がある。これまで我々は長らく、成膜基板温度・蒸着速度・成膜法（真空/溶液プロセス）に対する分子配向の依存性等から、蒸着中に膜表面に堆積した分子は最初に水平配向状態をとり、表面運動とそれに伴う分子凝集が進んだ場合にランダム配向へと移り変わる、という機構を提唱してきた[1,2,5,6]。すなわち、非晶質蒸着膜バルク中の特異な水平配向状態は、水平に配向した表面分子の上に後続の堆積分子が覆いかぶさり、その表面拡散運動が抑止され準安定的に固定化されることで生じる[2,6]。今回、さらなる詳細を調べるため、アニール・転移前後の膜の吸光度を比較する配向分析手法[7]（以下、QACIOS 法）を紫外・可視および赤外領域[8]に適用して分子配向・官能基配向の蒸着速度依存性等を詳細に評価し、分子配向形成のダイナミクスを追跡した。

【実験】分析・比較対象として、正孔輸送材料 α -NPD、 β -NPD、 α -ONPD (Fig. 1) を用いた。真空蒸着により各種蒸着速度 (0.1~80 Å/s)、各種成膜基板温度 (20~100 °C) で石英基板上および Si 基板上に膜厚約 100 nm の膜を作製し、紫外・可視および赤外吸収スペクトルを測定した。また、それら蒸着膜の転移温度より数度以上高い温度で膜をアニールし (N₂ 雰囲気下、10 min) 転移させて配向をランダム化し、改めて吸収スペクトルを測定した。加熱前後の紫外・可視および赤外吸収スペクトルの吸光度の値から、QACIOS 法に基づき、電子励起および振動励起に対応する遷移双極子モーメントの配向パラメータ S を算出した[7]。

【結果・考察】Fig. 2 に、転移前後での α -NPD および β -NPD 膜（蒸着速度 2 Å/s、成膜基板温度 20 °C）の紫外・可視吸収スペクトルを示す。転移時に起こる配向のランダム化により吸光度が減少するが、その変化から、 α -NPD と β -NPD の第 1 電子励起に対応する遷移双極子モーメントの配向パラメータ S はそれぞれ-0.18 および-0.22 と見積もられた。また、 α -ONPD 膜では吸光度はほぼ変わらずランダム配向を示した ($S=-0.03$)。赤外吸収の変化からは、ナフチル基等の官能基それぞれの配向性について材料間に違いが見られ、末端ナフチル基の結合位置によって他の官能基の配向性も影響を受けることが分かった。Fig. 3 に、上記 α -NPD の配向パラメータ ($-S$ で表記) の蒸着速度依存性を示す。蒸着速度が高くなるにつれ一定値に収束していくが、その蒸着速度の高い極限での収束値 ($S=-0.21$) は、分子が膜表面に堆積した直後の配向度を示す。その極限から蒸着速度が低くなるにつれ $-S$ の値は減少するが、その変化のしやすさが表面拡散中における配向ランダム化の起こりやすさを示しており、材料や官能基によって異なることが分かった。成膜基板温度依存性、材料・官能基毎の依存性の違い、表面拡散の活性化エネルギー等の評価結果とともに、当日詳細を報告する。

【参考文献】[1] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011). [2] M. Shibata, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11178 (2015). [3] A. Odinokov et al., *Chem. Phys. Lett.* **633**, 41 (2015). [4] S. S. Dalal et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 4227 (2015). [5] D. Yokoyama, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 386 (2010). [6] 酒井他, 有機 EL 討論会第 21 回例会 S2-5. [7] Y. Sakai, *Appl Phys. Express* **8**, 096601 (2015). [8] 酒井他, 2016 年春季応用物理学会 20p-W521-1.

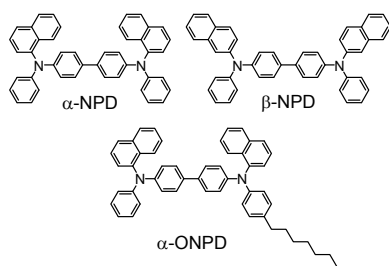


Fig. 1. Chemical structures of OLED materials used in this study.

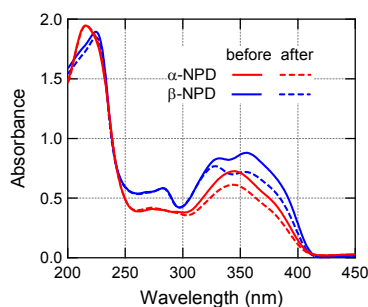


Fig. 2. UV/VIS spectra of α -NPD and β -NPD films before and after transition by annealing.

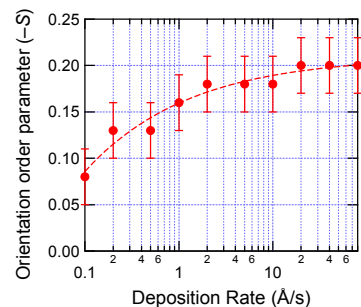


Fig. 3. Deposition rate dependence of orientation order parameter ($-S$) of the electronic transition dipole of α -NPD.