## 動的核偏極固体 NMR による有機半導体非晶膜の配向解析

Analysis of Molecular Orientation in Organic Semiconducting Amorphous Film Using

## **Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR**

鈴木克明<sup>1</sup>, 久保勝誠<sup>1</sup>, Fabien Aussenac<sup>2</sup>, Frank Engelke<sup>2</sup>, 福島達也<sup>1</sup>, 梶弘典<sup>1</sup>

## Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Bruker Biospin<sup>2</sup>

E-mail: kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

【研究背景】有機非晶膜中の分子配向は有機半導体デバイスの特性を大きく左右する。そのため、 有機非晶膜中の分子配向についての分析は極め て重要である。蒸着膜における分子配向測定法と して、主に角度依存蛍光測定<sup>1</sup>や多入射角分光エ リプソメトリー法<sup>2</sup>などが知られている。固体 NMR法は膜内の分子配向をその「角度分布」を 含めて評価することのできる有力な手法である。 しかし、有機半導体デバイス中の試料量は一般に 極めて少ないため、定量的な解析に必要な S/N 比を持つ NMR スペクトルを得ることは難しか った。

近年、NMR スペクトルの感度向上法として、 マイクロ波照射によりラジカル分子の不対電子 スピン偏極を観測核に移し高い核偏極を得る、動 的核偏極固体 NMR (DNP-ssNMR)法<sup>3,4</sup>が注目 を集めている。本研究では、DNP-ssNMRにより、 有機半導体材料 POPy<sub>2</sub> (図 1a)の<sup>31</sup>P NMR スペ クトルの S/N 比を大幅に向上させることができ た。その結果、膜厚 1.5 μm の POPy<sub>2</sub>非晶膜一枚 での NMR 測定、およびその分子配向解析に成功した。



Schematic illustration of the sample. c) <sup>31</sup>P NMR spectra of the sample with and without microwave irradiation condition. The red line shows the best-fit simulated spectrum. d) Angular dependence of orientation distribution functions and contributions of respective terms of Legendre polynomials.

【結果・考察】DNP-ssNMR 測定に用いた POPy<sub>2</sub> とラジカル分子 bTbK の構造を図 1a に示す。ガ ラス基板上に POPy<sub>2</sub> と bTbK を共蒸着し、測定用サンプルを作製した(図 1b)。図 1c に共蒸着膜 1 枚に対する <sup>31</sup>P DNP-ssNMR 測定結果を示す。図から明らかなように DNP-ssNMR 測定により、 配向解析を行うのに十分な S/N 比を得ることができた。この NMR スペクトルは、POPy<sub>2</sub> の P=O 軸の向きに応じて 100 ppm から-100 ppm まで広がっている。100 ppm のシグナルは基板に平行な P=O 軸、-100 ppm のシグナルは基板に垂直な P=O 軸に由来することが量子化学計算により確認さ れた。P=O 軸と基板の角度を  $\theta$  とし、 $\theta$  の分布を表す配向分布関数  $p(\theta)$ がルジャンドル多項式に よって表されると仮定し、最小二乗法によるフィッティングを行った結果、図 1c に赤線で示すよ うに実測スペクトルをうまく再現することができた。 $p(\theta)$ を  $\theta$  に対してプロットしたところ(図 1d)、ゼロ次< $P_0$ >、二次< $P_2$ >、および四次< $P_4$ >の項が  $p(\theta)$ に寄与し、さらに高次の項の寄与はほぼ 無視できることがわかった。一方、溶液塗布法により作製した膜に対してはほぼ< $P_0$ >のみで実測 データを再現でき、分子はランダム配向していることが明らかになった。

本研究で行った DNP-ssNMR 解析は、膜中における分子配向を、その「分布」も含めて解析で きるという点において、極めて有用な非晶配向膜分析手段である。今後、ラジカル分子のさらな る探索等による ssNMR スペクトルの大幅な感度向上を達成することができれば、実際のデバイス により近い膜厚の非晶膜についての分子配向解析が可能になると期待される。

J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 073302. [2] M. Shibata, Y. Sakai, D. Yokoyama, *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 11178. [3] H. Takahashi, D. Lee, L. Dubois, M. Bardet, S. Hediger, G. De Paëpe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 11766. [4] J. Rossini, C. M. Widdifield, A. Zagdoun, M. Lelli, M. Schwarzwälder, C. Copéret, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 2324.