

低分子非晶質有機膜の分子配向形成機構と膜物性 — 多結晶膜との違いとその本質 —

Molecular orientation mechanism and physical properties of small-molecule amorphous organic films – Difference from crystalline films and its nature –

山形大院有機材料システム¹, 山形大有機エレ研究センター² ○横山 大輔^{1,2}

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

○Daisuke Yokoyama^{1,2} E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

非晶質有機 EL 蒸着膜における分子配向の一般性とその応用展望が示されてから 10 年近くが経過し[1]、有機分子の水平配向性は今や有機 EL 研究における「常識」としてデバイスの光学・電気特性を向上させるために広く利用されている[2]。しかしその一方で、非晶質固体特有の複雑さ故にその形成機構の全容は未だ完全には明らかとなっておらず、その詳細の解明とさらなる能動的な配向制御に向け、今現在も基礎・応用の両面から活発な研究活動が行われている。本講演では、我々の最近の分析研究を中心に実験結果を紹介し、多結晶膜との本質的な違いについて議論しつつ非晶質有機膜特有の配向形成機構の一般的理解を試みる。

これまでの研究により得られている実験結果として、低分子非晶質有機膜に特有の分子配向形成機構を理解するために重要な特徴(A)~(D)を以下に列挙する。

- (A) 蒸着膜の方が塗布膜より水平配向性・密度・熱安定性が高い[3]。
- (B) 蒸着膜がアニールによる転移を経ると、水平配向性・密度・熱安定性は塗布膜と同等にまで低下する[3]。
- (C) 蒸着速度が低いほど配向がランダム化するが、一方で密度・熱安定性は高くなる[3]。
- (D) 成膜基板温度が高いほど配向がランダム化するが、一方で密度・熱安定性は高くなる[4]。

なお、(C)および(D)から分かるように、水平配向性と密度・熱安定性の高さに直接の相関がないことは注目すべき点である[3]。上記の特徴(A)~(D)は、以下に示す低分子多結晶膜の特徴(A)'~(D)'とは著しく異なる。

- (A)' 蒸着膜も塗布膜も高い配向秩序を持ち垂直配向しやすい。(B)' アニールにより結晶性が向上する。
- (C)' 蒸着速度が低いほど結晶性が高くなる。(D)' 成膜基板温度が高いほど結晶性が高くなる。

これらの違いを理解するためには、非晶状態が熱力学的に平衡でない準安定状態であることと、非晶質材料の分子自身が多様な配座構造を有している（高い内部自由度を有している）こと、の2点を考慮することが重要となる。特に後者は有機分子からなる非晶質材料に特有の性質である。ここでは、複雑系としての非晶質状態を理解するために広く用いられるモデルの1つである"energy landscape" [5]の描像を適用し、その一般的理解を試みる。低分子非晶質材料の energy landscape の概略を Fig. 1(a)に示す。横軸は系の全分子の重心位置・配向状態・配座構造を含む高次構造に関する多次元一般化座標であり、縦軸はポテンシャルエネルギーである。結晶状態の状態数が1であるのに対し、準安定な非晶状態は無数に存在する。蒸着時に堆積直後の分子はまず表面で水平配向性の高い状態をとり、後続分子がそれに覆いかぶさる形で水平配向状態が固定化されるが、蒸着速度が低い、あるいは成膜基板温度が高い場合は、固定化されるまでに堆積分子が表面拡散を行うことで下層の分子と共により安定な高次構造を“模索”することができ、密度・熱安定性が比較的高いランダム配向状態を形成する[3]。一方、多結晶材料では Fig. 1(b)に示すように、配座構造の多様性が低いため多次元座標の次元が著しく低く（横軸の短さで表現）、また、分子間力が強いいため結晶状態が非晶状態に比べ極めて安定となる。多結晶材料が非晶状態となる状態数は高い内部自由度を持つ非晶質材料の場合に比べ天文学的な比率で小さく、堆積分子が高次構造を模索する際に結晶状態のポテンシャルの谷に落ち込む確率が極めて高くなる。このような分子の内部自由度の違いによる特性の違いは、Fig. 2に示すような“形状可変”（非晶質）および“単一ピース”（多結晶）のテトリス様モデルによっても概ね表現することができる。

以上の描像により、上記(A)~(D)および(A)'~(D)'の低分子非晶質膜・多結晶膜の配向状態、密度・熱安定性とその成膜方法・成膜条件依存性を統一的に理解することができる。当日の発表にて、その詳細を議論する。

- 【参考文献】 [1] D. Yokoyama *et al.*, *Org. Electron.* **10**, 127 (2009). [2] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011). [3] M. Shibata *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **3**, 11178 (2015). [4] S. S. Dalal *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 4227 (2015). [5] P. G. Debenedetti *et al.*, *Nature* **410**, 259 (2001).

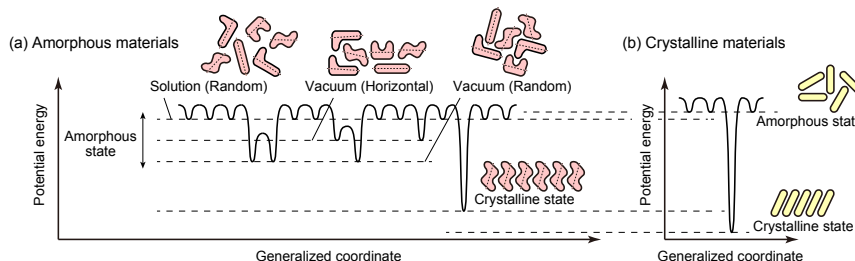


Fig. 1. Schematic diagrams of energy landscapes of (a) amorphous and (b) crystalline organic materials.

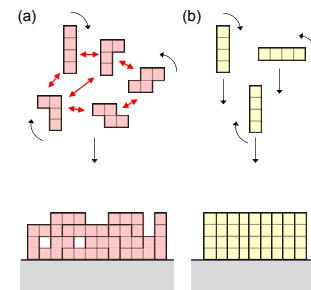


Fig. 2. (a) "Transformable" and (b) "single-piece" Tetris-like models.