

## 1P038

ラマン分光法と密度汎関数法を用いた CBP のアモルファス状態の構造に関する研究

(早大院・先進理工) ○石川 智也, 古川 行夫

【序】 有機発光ダイオードでは、有機材料のアモルファス薄膜が用いられ、アモルファス状態の構造は素子性能に影響を与えると考えられているが、アモルファス薄膜の構造研究や評価法の開発は進んでいない。その原因の一つは、アモルファス状態では長距離秩序がなく、X線回折などによる

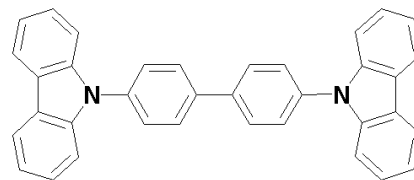


図1 CBP の分子構造

固体構造解析が適用できないからである。ラマン分光法では、原理的にアモルファス薄膜の固体・分子構造を解析することができる。したがって、本研究では、三重項型発光ダイオードにおいて発光材料のホスト材料として使用されているCBP (図1) を対象として、様々な方法で作製したアモルファス薄膜のラマンスペクトルを測定し、密度汎関数理論 (DFT) に基づいたラマンスペクトル計算により、実測スペクトルを解析し、アモルファス状態の構造に関して検討した。

【実験】 CBPのクロロホルム溶液 ( $5.6 \times 10^{-3}$  mol/L)、結晶粉末、薄膜について、632.8 nm励起でラマンスペクトルを測定した。薄膜は、BaF<sub>2</sub>基板上に50 nmの厚さで真空蒸着法によって作製した。蒸着速度は0.01~0.03 nm/sと0.08~0.13 nm/sの二種類の薄膜を作製した。CBPのクロロホルム溶液からスピコート法により薄膜を作製した。Gaussian03プログラムを使用して、DFT (B3LYP / 6-31G\*\*レベル)で、安定構造、基準振動、ラマン強度を計算した。安定構造における、カルバゾール基とベンゼン環のCN単結合回りの二面角 ( $\theta_{CN}$ ) とビフェニル骨格のCC単結合回りの二面角 ( $\theta_{CC}$ ) を求めた後、これらの二面角を変化させた時のラマンスペクトルも計算した。

【結果・考察】 CBPのクロロホルム溶液のラマンスペクトルを図2に示した。DFT計算では、らせん型と交互型の二種類の安定構造が得られ、エネルギーはほぼ同じであった。らせん型と交互型はD<sub>2</sub>対称を持ち、内部回転角は、らせん型で $\theta_{CN} = 54.5^\circ$ ,  $\theta_{CC} = 37.2^\circ$ ,  $\theta_{CN} = 54.5^\circ$ , 交互型で $\theta_{CN} = 53.7^\circ$ ,  $\theta_{CC} = 36.7^\circ$ ,  $\theta_{CN} = 53.7^\circ$ であった。図2に交互型の計算スペクトルを示した。実測と計算スペクトルは比較的良い一致を示しているが、らせん型と交互型の構造に特有な構造マーカを見出すことはできなかった。溶液ではらせん型と交互型が混在していると考えられる。基準振動の計算結果から、1366 cm<sup>-1</sup>付近のバンドはCN伸縮とCC伸縮の混成モード (振動位

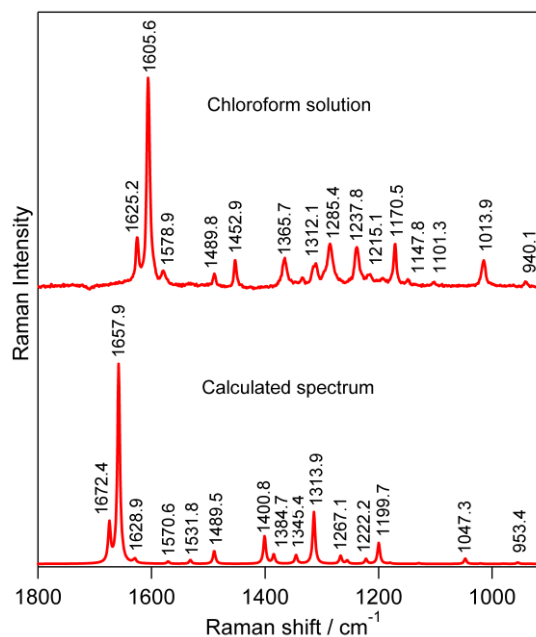


図2 CBP の実測と計算ラマンスペクトル

相パターン, +++) で,  $1285\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドはCC伸縮とCN伸縮の混成モード (振動位相パターン, +++) に帰属される. 以後, このバンドをCC伸縮とよぶ.

図3にクロロホルム溶液, スピンコートフィルム, 蒸着薄膜 (蒸着速度,  $0.08\sim 0.13\text{ nm/s}$ ), 蒸着薄膜 (蒸着速度,  $0.01\sim 0.03\text{ nm/s}$ ), 結晶粉末のラマンスペクトル ( $1400\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ) を示した.  $1285\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドのピーク波数は, 薄膜の作製方法にもっとも大きく依存することが分かった. CBPの結晶構造が報告されており [1], 結晶では  $\theta_{\text{CN}} = 46^\circ$ ,  $\theta_{\text{CC}} = 0.2^\circ$  である. 結晶のCC伸縮バンド波数  $1281.4\text{ cm}^{-1}$  は, 観測された波数のなかではもっとも低く.  $\theta_{\text{CC}}$  が大きくなると高波数にシフトすると予測される.

CC伸縮波数の  $\theta_{\text{CN}}$  と  $\theta_{\text{CC}}$  依存性を検討するために, らせん型と交互型に関して様々な内部回転角の構造に対して, CC伸縮の波数を計算した. 図4に, 交互型に関して,  $\theta_{\text{CN}} = 30, 40, 53.7, 70^\circ$  で, CC伸縮振動の波数の  $\theta_{\text{CC}}$  依存性を示した. なお,  $\theta_{\text{CC}} = 0^\circ$ ,  $\theta_{\text{CN}} = 53.7^\circ$  での計算値と結晶での実測値が一致するように計算値をスケールした.  $\theta_{\text{CN}}$  が大きくなるにつれて, CC伸縮波数は少し低波数シフトするが,  $\theta_{\text{CC}}$  が大きくなるにつれて, CC伸縮波数は高波数シフトする. 計算値を以下の式で近似した.

$$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = (a\theta_{\text{CN}}^2 + b\theta_{\text{CN}} + c)\theta_{\text{CC}} + d\theta_{\text{CN}} + e$$

ここで  $a = 2 \times 10^{-5}$ ,  $b = -0.8 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.3023$ ,  $d = -0.1671$ ,  $e = 1289.7$  である. らせん型では,  $\theta_{\text{CC}} = 0^\circ$ ,  $\theta_{\text{CN}} = 54.5^\circ$  での計算値と結晶での実測値が一致するようにスケールし,  $a = 2 \times 10^{-5}$ ,  $b = -1.6 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.3272$ ,  $d = -0.1598$ ,  $e = 1289.0$  を得た.

スピんキャスト法と蒸着法で作製したアモルファス薄膜では, バンドの半値全幅は  $16.7, 18.5, 14.8\text{ cm}^{-1}$  であり, 結晶と比べて, 広い. アモルファス状態では固体構造の乱れがあり, それに伴いCBP分子の  $\theta_{\text{CN}}$  と  $\theta_{\text{CC}}$  が結晶の値から少し変化して, その結果, 様々なCC伸縮波数をもつことになる. 観測されたバンドはそれらの和となるので, バンド幅が広がる. 例えば,  $\theta_{\text{CN}} = 46^\circ$  (結晶の値) とすると, 蒸着アモルファス膜で, ピーク波数  $1287.7\text{ cm}^{-1}$  は  $\theta_{\text{CC}} = 19^\circ$  に相当し, 同様に  $1285.5\text{ cm}^{-1}$  は  $\theta_{\text{CC}} = 11^\circ$  に相当する. アモルファス薄膜のラマンバンド波形を精密に測定することにより, アモルファス構造に関する知見を得ることができる.

[1] P. J. Low et al, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2304-2315 (2005).

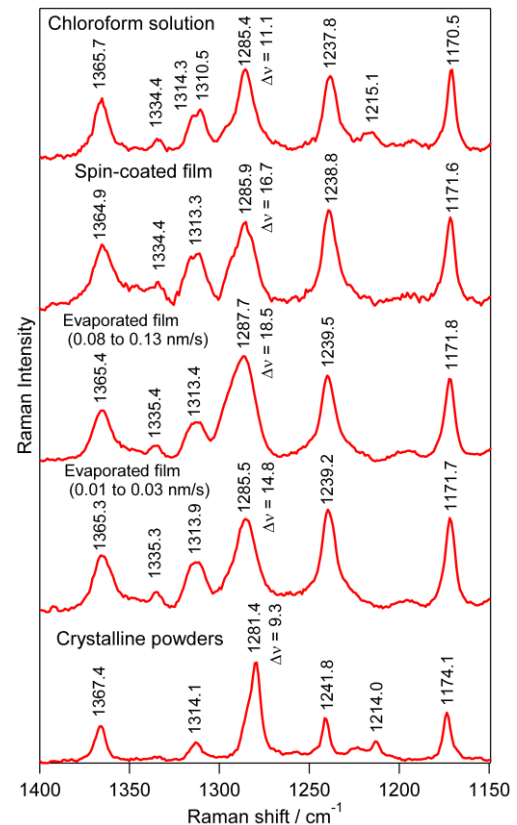


図3 ラマンスペクトル

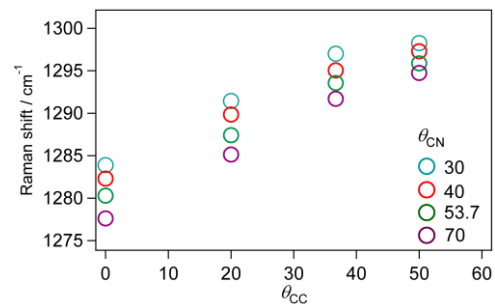


図4 CC伸縮波数と  $\theta_{\text{CC}}$ ,  $\theta_{\text{CN}}$  の関係