

3P078

## 光電子分光法による有機 EL デバイス用 Be 錯体の分子間相互作用と電子状態評価

(千葉大院融合科学<sup>1</sup> 東京理科大<sup>2</sup> NHK 技研<sup>3</sup> 分子科学研究所<sup>4</sup>)

○高橋 理記<sup>1</sup>, 牧野 凜太郎<sup>1</sup>, 加藤 賢悟<sup>1</sup>, 米澤 恵一郎<sup>1</sup>, 鎌田 太介<sup>2</sup>, 深川 弘彦<sup>3</sup>, 解良 聡<sup>1,4</sup>, 上野 信雄<sup>1</sup>

### Intermolecular interaction and electronic state of Be complexes used as organic electro-luminescence device material studied by photoemission spectroscopy

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Sci.<sup>2</sup>, NHK Science and Technology Research Lab.<sup>3</sup>, IMS<sup>4</sup>)

○Riki Takahashi<sup>1</sup>, Rintaro Makino<sup>1</sup>, Kengo Kato<sup>1</sup>, Keiichirou Yonezawa<sup>1</sup>, Taisuke Kamata<sup>2</sup>, Hirohiko Fukagawa<sup>3</sup>, Satoshi Kera<sup>1,4</sup>, Nobuo Ueno<sup>1</sup>

【序論】最近、有機デバイス関連界面での弱い相互作用が有機薄膜の電子状態の大きな変化を引き起こすことが報告されるようになった。一方、有機 EL デバイスの重要な発光機構に関連して、高効率かつ長寿命を実現するリン光デバイス用宿主材料である bis(benzo[h]quinolin-10-olato-kN,kO)-beryllium(II) (以下 Bebq<sub>2</sub>, Fig.1a 参照)は、双極子(2.35Debye)を持つ分子であり、双極子が寄与する集合構造によって高効率機能を発現させている可能性がある。本研究では上記機能に対する界面の電子状態の影響を研究することを目的としている。本発表では、この分子の特異な性質を理解する第一歩として、*t*-ブチル基を置換した Be(tBubq)<sub>2</sub>(Fig.1b 参照)と比較しながら、紫外光電子分光法(UPS)と準安定励起原子電子分光法(MAES)による電子状態の膜厚依存性を測定した。基板として物理吸着によって分子膜を作製できる高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。

【実験】HOPG 基板を大気中で劈開し、超高真空中で加熱浄化後、それぞれの分子薄膜を真空蒸着法にて作製した。蒸着速度はいずれも 1.3Å/min 以下である。UPS 測定では、HeI 共鳴線(21.22eV)、MAES 測定では He\*(2<sup>3</sup>S:19.82eV)を用いた。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 Fig.2 に Bebq<sub>2</sub> および Be(tBubq)<sub>2</sub> の UPS による仕事関数(WF)の膜厚依存性の結果を示す。Bebq<sub>2</sub> では膜厚が単分子層(ML)形成過程(膜厚=0~1.2nm)において WF が低エネルギー側にシフトし、2 分子層形成過程で逆にシフトしている。これは、単分子層では双極子を揃えて配向成長し、

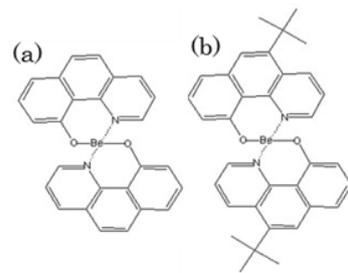


Fig.1 (a)Bebq<sub>2</sub> (b)Be(tBubq)<sub>2</sub> 分子

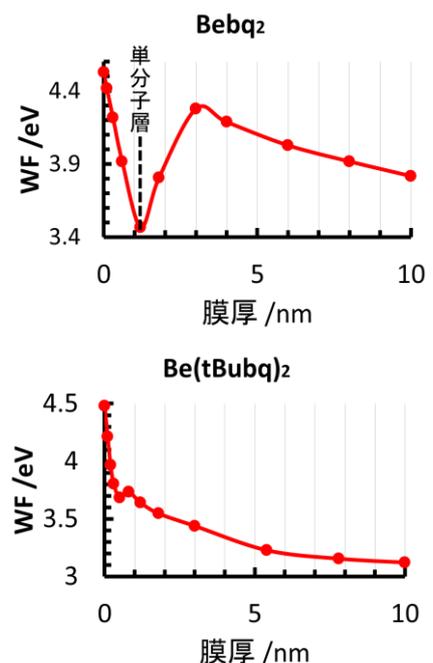


Fig.2 Bebq<sub>2</sub> と Be(tBubq)<sub>2</sub> の仕事関数変化

2 分子層目の分子は下層の双極子を打ち消すように配向していることを示している。一方、 $\text{Be}(\text{tBubq})_2$  も極性分子であるが、このような挙動を示さないため分子層成長ではないことがわかる。Fig.3 に  $\text{Bebq}_2$  と  $\text{Be}(\text{tBubq})_2$  の 1ML 相当量における UPS および MAES スペクトルを示す。 $\text{Bebq}_2$  の UPS スペクトルでは、a から f の 6 つのピークが顕著に観測できるが、MAES スペクトルでは主として A, B, C のピークが観測され、UPS スペクトルとピーク強度に大きな違いがある。これは、MAES の高い表面敏感のために、特定の分子軌道が選択的に検出されていることを表している。一方で  $\text{Be}(\text{tBubq})_2$  においては、UPS および MAES スペクトルの構造に大きな変化は見られず、軌道選択性がないことから最表面の分子配向はランダムであり、単分子膜においてもアモルファス薄膜であることが示唆される。Fig.4 に、 $\text{Bebq}_2$  の 1, 2ML 相当量の UPS スペクトルをピークフィッティングした結果と孤立分子の分子軌道計算結果を比較した。 $\text{Bebq}_2$  は縮退した電子状態を持つが、本理論計算に用いた構造は対称性が低下しているため、例えば HOMO(a', b')の準位が僅かに分裂している。しかし、UPS(2ML)のスペクトルを比較すると、計算結果よりさらに大きな軌道分裂が観測され、その他のバンドについても完全には一致しない。さらに 1ML と 2ML のスペクトル形状を比較すると、a, c のエネルギー位置がほとんど変化していないのに対し、b, d, e, f が 1ML では高束縛エネルギー側に大きくシフトし、1ML と 2ML では電子状態が大きくことなっていることが示唆される。以上から、 $\text{Bebq}_2$  分子の電子状態は、周囲との弱い相互作用によって引き起こされる分子の骨格構造の変化に敏感であることがわかる。さらに Fig.3 の UPS からわかる様にブチル基の有無によって単分子膜の状態は大きく異なると考えられる。これらの結果は、 $\text{Bebq}_2$  では分子 - 基板間相互作用と分子双極子間の相互作用により高配向膜が成長し、結果として電子状態が弱い相互作用の影響を大きく受けていることを示唆している。講演では、弱い相互作用により誘起される分子骨格構造変形の可能性、ならびに基板との相互作用により生じた軌道分裂効果について MAES による分子配向評価をふまえて議論する。

[1] H. Fukagawa et al., *Adv. Mater.* 24, 5099 (2012).

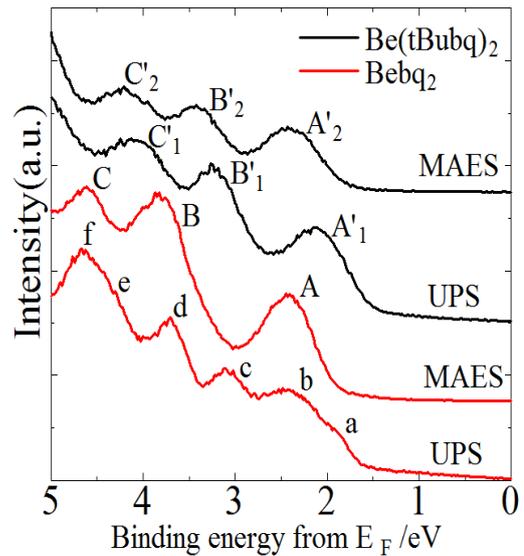


Fig.3  $\text{Bebq}_2$  と  $\text{Be}(\text{tBubq})_2$  の 1ML 相当量における UPS と MAES スペクトル

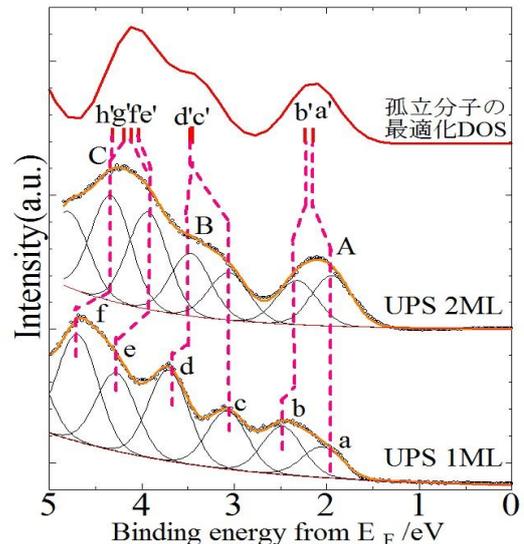


Fig.4  $\text{Bebq}_2$  の 1ML, 2ML 相当量における UPS スペクトルと理論計算の比較