

## ゲスト - ホスト系における直線状色素分子の選択的分子配向制御

(九大・分子システム\*, 九大・OPERA\*\*, 九大・WPI-I2CNER\*\*\*)

○小簗剛<sup>\*,\*\*</sup>, 田中啓之<sup>\*\*</sup>, 安達千波矢<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>

### Selectively Controlled Orientational Order in Linear-Shaped Thermally Activated Delayed Fluorescent Dopants

(Program for Leading Graduate Schools, Kyushu Univ.\*,  
OPERA, Kyushu Univ.\*\*, WPI-I2CNER, Kyushu-Univ.\*\*\*)

○Takeshi Komino<sup>\*,\*\*</sup>, Hiroyuki Tanaka<sup>\*\*</sup>, Chihaya Adachi<sup>\*,\*\*,\*\*\*</sup>

【序】無機固体と比較した場合、分子集合体の特徴は、構成単位が分子であることであり、この特徴を最大限に生かすことが、今後の有機電子素子の研究を加速させることに繋がる。この観点から、我々は、分子がもつ電氣的・光学的異方性を有機電界発光素子における性能の向上に応用するための研究を進めている。特に注目している課題が非晶質薄膜における分子配向秩序の制御である。真空蒸着法により成膜した有機薄膜において、成膜中の基板の温度(成膜温度)が低い程、構成分子は分子長軸を基板水平方向に向けることが一般に知られており [1]、これまでの研究では、単一成分から成る薄膜について分子配向秩序の成膜温度依存性が調べられてきた。そこで今回、我々は、大多数のホスト分子の中に分散された少数の直線状ゲスト分子に着目し、ホスト分子の無秩序配向を保持したままゲスト分子の配向秩序を選択的に制御することができるかどうかを調べた [2]。

【分子配向の成膜温度依存性】実験に用いた分子を図 1(a)に示す。直線状の発光色素(緑色: 発光の中心波長は、530 nm)である PXZ-TRZ を用いて、成膜温度の制御により分子配向秩序を制御することを試みた。ホストマトリックスの分子配向を無秩序に保つため、200–300 K の広い成膜温度範囲で無秩序配向を保持する mCBP をホストマトリックスに用いた。

ホストマトリックス中に少量分散している発光色素の分子配向を調べる上で、二色性や複屈折は利用できないため、色素の発光を利用した配向測定用の装置を作製し、有機薄膜中に存在する光学モードのシミュレーションを用いて実験結果の解析を行った。図 1(b)は、15 nm の膜厚でガラス基板上に成膜した 6wt%-PXZ-TRZ:mCBP 薄膜からの光励起発光 (PL) 強度 (530 nm、Transverse Magnetic モード) を基板法線の周りの角度に対してプロットしたものである。分子配向は、配向秩序パラメータ  $S$  を用いて評価した。

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  は、発光の遷移双極子と基板法線がなす角であり、すべてのゲスト分子が基板に対

して水平、無秩序、垂直に配向している場合、それぞれ  $S = -0.5$ 、 $S = 0$ 、 $S = 1$  となる。成膜温度の低下 (300、250、200 K) に伴い、 $S$  の値は、0.05、 $-0.12$ 、 $-0.31$  と小さくなることが明らかになった。300 K で垂直配向が支配的であることの原因は現時点で明らかでないが、低温成膜により分子配向が水平配向に転じる傾向は、単一成分から成る薄膜と同様である。

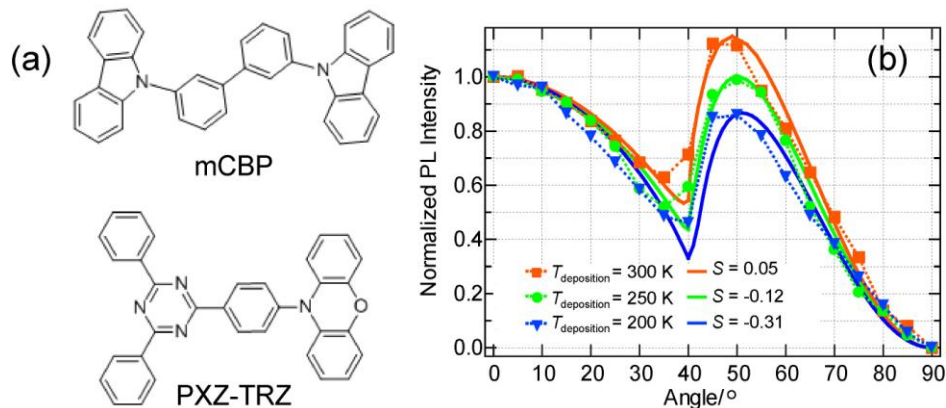


図 1 (a) 分子構造 (b) 6wt%-PXZ-TRZ:mCBP (15 nm) 薄膜における角度依存 PL 測定結果

【分子配向秩序の形成機構】先の討論会において、我々は、単一成分薄膜における分子配向秩序の成膜温度依存性が薄膜表面における分子の動的挙動に起因することを報告した [3]。具体的なシナリオとして、薄膜表面を構成する分子群との非弾性衝突により、薄膜最表面上に到達した蒸着分子の運動エネルギーが減衰し、最終的に、薄膜表面上に置かれた分子のポテンシャルエネルギーが最小となるように分子の向きが決まることを想定している。これまでのところ、このことを示す直接的な実験結果はないが、非晶質蒸着薄膜における分子配向秩序について、我々は、薄膜最表面における分子の向きの重ね合わせがその実態であると考えている。凝集状態における分子の動きやすさの指標として、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が挙げられる。PXZ-TRZ および mCBP の  $T_g$  は、それぞれ 358 K と 370 K であり、両者に大きな違いはない。しかしながら、事実として mCBP の分子配向は広い温度範囲で無秩序であり、これは、mCBP の非直線型の分子構造や配座異性体の数に起因する効果であると考えられる。他方、PXZ-TRZ は、直線状分子であるため、薄膜表面上に置かれた分子のポテンシャルエネルギーの分子配向依存性が mCBP に比して大きいことが考えられる。

#### 【謝辞】

本研究は、最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。また、本研究の一部は、文部科学省 WPI 研究プログラムの支援のもとに実施されたものである。

#### 【参考文献】

1. Yokoyama, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19187.
2. Komino, T., Tanaka, H., Adachi, C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3665.
3. 小篁剛, 野村洗子, 八尋正幸, 安達千波矢, 第 5 回分子科学討論会 2011 札幌, 1C05.