

第9回 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 記念寄稿 有機EL素子中の分子配向 —研究背景と概要—

山形大学大学院理工学研究科 ○横山 大輔

1. はじめに

有機EL研究は成熟期を迎え、既にこれまで多くの魅力ある製品が開発されており、今後のさらなる市場拡大が望まれている。しかしながら、有機半導体材料の多様性・複雑性のため、未だ解明されていない点は多く残されている。有機非晶質蒸着膜中の分子集合状態もその1つである。有機EL研究においては、約20年もの長きに渡り、低分子非晶質蒸着膜中の分子配向はランダムで三次元的に等方的であるという単純化されたモデルで議論されてきた。近年、我々の研究により、多くの有機EL材料の膜において一般に分子が配向しており、それが膜物性・デバイス特性に大きく影響していることが明らかとなりつつある。

本研究内容の詳細は、本稿と同時期に公開される総説論文¹⁾に詳しく記載したので、そちらをご参照いただきたい。本稿では、主にその研究の背景・経緯を中心に、研究内容の概要について記す。

2. 有機半導体の特徴

有機半導体の諸物性の特徴を考える場合、無機半導体との比較から見てくるとは多い。現代のエレクトロニクスの主役であるシリコンデバイスは、精緻な半導体物理に支えられ、極めて信頼性の高い動作特性を実現している。明確なバンド構造を有したバルク特性を基にデバイス設計を行うことで、精密に電荷を制御することが可能となっている。また、シリコンとシリコン酸化膜が欠陥のない単純な（緻密な議論の俎上に載せやすい）界面を形成することも、デバイスとしての高い信頼性・安定性に大きく寄与している。

一方、有機半導体を見ると、大きく異なる性質を有しているのが分かる。特に低分子有機半導体の薄膜は、小さな有機分子を単位とするため、1つ1つの分子それぞれが単分子としての明確な特性を有しており、その単分子としての「個性」が膜の物性に大きく反映される。界面の特性も、単分子の個性に応じて様々である。バルクとしての固体膜を細分化して分子の単位で議論できることが、無機半導体にはない大きな特徴の1つである。

実際、有機ELの材料開発においては、そのような単分子としての視点から見た考え方が（無意識的に）有効に利用されてきた。すなわち、単分子の幾何構造、電子構造（HOMO/LUMO等）および光吸収波長・発光波長などを調べることで、分子が集合化した膜の物性を推論することができる、という考え方である。これは、化学者が有機半導体デバイス材料の開発を効率良く進める上で簡潔かつ有効な指針であり、特に、分子間相互作用の小さい非晶質膜である場合、分子の諸特性と膜の物性とを関連付けやすいことが多い。これまでの有機EL材料の開発においては、こ

の関連性を利用し、単分子の特性をチューニングすることで、膜の物性を推定し、制御し、向上させるという進め方が主に用いられてきた。

材料開発の効率性という点では、分子特性と膜物性を同一視できることは有益であるが、膜物性の大きな向上を目指す際に大きな課題が付随することにもなる。それぞれの分子が個性を保持しているということは、同時に、分子がある程度孤立していることも意味している。そのため、孤立した分子間での電荷の授受による電荷輸送は、無機半導体等のバルク中における電荷輸送に比べ劣っており、有機半導体における電荷移動度が低い要因となっている。特に非晶質膜は、分子秩序の規則性が小さいため、一般に電荷移動度は他の形態の膜に比べて著しく低い。分子としての個性を活かしつつ、分子の孤立性に起因する特性の低さを補うことが、さらなる特性向上にとって必要となっている。

3. 有機非晶質膜中の分子配向

これまで数多くの有機EL材料が開発され、デバイスの特性向上に大きく貢献してきたことは周知の通りである。それらの材料開発においては、上記のとおり、主に化学的な視点で単分子特性を理解しチューニングすることで、膜物性・デバイス特性を推定しつつ、特性向上を図ってきた。有機非晶質膜は分子間相互作用が小さいため、このような検討は大筋として極めて妥当な方向であり、実際に、有機EL素子のデバイス特性は、これら材料開発の進展に合わせて大きな飛躍を遂げてきた。

しかし現在、有機ELのデバイス特性は飽和レベルに近い段階にあり、いわゆる従来の「理論限界」のレベルにまで達しつつある。このような段階においては、さらなる進歩を目指す上で、より詳細に膜の諸特性を議論することが必要になる。デバイス特性の向上に合わせ、評価技術・分析技術も大きく向上してきたため、単分子の特性だけでは説明が困難な結果も最近多く得られてきている。

本来、有機固体膜の物性は単分子の化学的な特性のみで全てを説明できるものではなく、その分子がどのような高次構造で集合体を形成しているかに依存する。高次構造の概念の中でも、「分子配向」は、高分子膜・結晶性低分子膜・液晶等の多くの有機物性の研究において議論の対象となってきた基本的な観点であり、それに焦点を当てて考えることは極めて自然なことである。しかしながら、有機EL研究においては、約20年もの長きに渡り、蒸着膜中の分子配向が議論されることはほとんどなく、近年になってようやく、本研究によりその重要性が認知されつつある段階である。

4. 分子配向が軽視されてきた理由

個人的な見解ではあるが、有機EL研究において分子配向が軽視されてきた主な理由は大きく2つあると考える。1つは、「低分子で非晶質＝完全にランダム」という先入観である。実際、本研究を着想した当時、研究室内外で多くの反対意見に遭遇することとなった。しかし、よく話を聞いてみると、反対する意見の多くに明確な科学的根拠はなく、その元になっているのがこの先入観であることが徐々に分かってきた。

逆に一方で、高分子・液晶等の多少異なる研究をされている先生と話をする、比較的受け入れられることが多く、時には、有機EL研究でこれまで分子配向が議論されていないことについて驚かれることもあった。このように分子配向が極めて基本的な概念であるにもかかわらず、有機EL研究で議論にならなかったもう1つの理由としては、長距離秩序のない固体膜中の分子配向を分析する適切な手法を見出せていなかったことが挙げられる。もし簡便かつ正確な分析手法が早期に確立されていれば、もっと早い時期から議論になっていた可能性は高い。

いずれにしろ、主に非晶質を用いる有機ELのデバイス特性としては、まず単分子としての特性から膜の物性を推論することが最重要であることは間違いなく、それ故に分子配向等の高次構造についての研究が手薄になっていた背景がある。デバイス特性が著しく向上し、デバイスの発光効率が従来の理論限界に近づきつつある現状において、そのような高次構造の重要性がようやく顕になってきたと言える。

5. 分光エリプソメトリーによる分子配向評価

非晶質膜は、単結晶・多結晶膜に見られるような長距離秩序を持たないため、X線回折等の簡便な従来手法で分子配向を分析することは難しい。一般に、基板に平行な2方向への配向差に関する分析は、吸収の2色比を測定することによって容易に分析可能であるが、基板平行方向と厚み方向に対する配向差の分析は容易ではない。そのような分析を可能とする1つの手法が、「多入射角分光エリプソメトリー」である。

エリプソメトリー (ellipsometry) は、薄膜に光を斜照射した際の干渉現象を利用し、反射した楕円偏光 (elliptically polarized light) の特性から膜の光学特性を逆算する分析手法である²⁾。これまで主に無機材料および高分子の光学薄膜の分析に用いられてきたが、近年、有機半導体薄膜の光学分析にも頻繁に用いられつつある。一般に有機半導体材料の光吸収特性は多様であり、その光学特性は複雑な波長依存性を有するため、通常は注目する波長域に応じ近紫外～可視～近赤外の領域で多波長による分光エリプソメトリー測定を行い薄膜の光学特性を分析する。

さらに膜の光学異方性等の詳細を調べるためには、入射光の角度を変えて測定を行い一括解析する多入射角分光エリプソメトリーを用いるのが好ましい³⁾。膜が光学異方性を有する場合、光の入射角に応じて光の感じる屈折率が異なるため、この分析は膜の光学異方性に対して敏感となる。多くの角度による測定と、光学モデルの構築といった解析²⁾を経て、有機膜の光学異方性を得ることが可能となる。

得られる主な情報としては、薄膜の膜厚、膜の光学定数 (屈折率および消衰係数) とその波長依存性・異方性である。膜の屈折率の異方性は、膜中における分子分極率および分子数密度の異方性を示しており、膜の消衰係数の異方性は、膜中における遷移双極子モーメントの異方性を示している。すなわち、膜の光学定数の異方性から、膜中における分子の分極率・遷移双極子モーメントの異方性を知ることができる。したがって、量子化学計算等により求めた分子の分極率・遷移双極子モーメントを参考に、膜中の分子配向を議論することが可能となる。

6. 本研究により明らかとなったこと

低分子有機非晶質膜中における分子配向は 2004 年からごく一部に報告されていたものの⁴⁾、フルオレン系材料に特化した報告のみであり、また、有機ELの諸特性と関連付けて議論されることがなかったため、依然として有機EL研究において分子配向は長らく議論の対象となることがなかった。有機EL中の分子配向を議論し、その応用を進める点で重要なことは、特定の材料に依らない一般的な知見として、分子の特徴と分子配向性との関係を明確にし、さらにはデバイス特性との相関を調べることである。我々はそれらの研究を進め、これまでに有機EL材料の分子配向とそのデバイス特性への影響について、数多くの知見を得ることができている。下記にその概要を記す。

(1) 分子骨格の異方性と膜内における分子配向

直線状分子あるいは平面状分子等、分子骨格そのものの異方性が大きい場合、一般にその非晶質膜内における分子配向の異方性も大きくなることを明らかとした^{5,6)}。配向は基板面に対して平行方向であり、面内においてはランダムとなる。

(2) 任意の下層上およびホスト膜内での配向

上記の分子配向は、任意の下層上で起こる⁵⁾。また、等方的なホスト膜内にドーブした場合においても、骨格の異方性の大きなゲスト分子は配向する^{5,7)}。様々な層上に成膜して積層構造を形成する有機EL素子においても、分子配向を活用できることを示している。また、有機EL素子においては、通常発光分子は濃度消光を避けるため、ドーブされて用いられることが多い。そのため、ドーブ膜内における分子配向も応用面で価値が高い。

(3) 厚み方向に対する配向均一性

成膜中にエリプソメトリー測定を行う *In situ* 実時間分析の結果、膜の厚み方向に対して分子配向の均一性が高いことが分かった⁸⁾。

(4) 分子中の官能基の配向

赤外光を用いた「赤外多入射角分光エリプソメトリー」により、分子中の官能基の各振動モードの吸収異方性を分析することで、分子軸の配向のみならず、分子中のトリフェニルアミン基、スチリルベンゼン基といった官能基も、基板に対し平行に配向することが明らかとなった⁹⁾。

(5) 成膜条件による配向制御

成膜中の基板加熱によって、分子配向を制御できることを示してきた^{8,10)}。有機層上への積層成膜中においても制御可能であり⁸⁾、平滑性の高い下層ほど配向変化は大きい¹⁰⁾。

(6) デバイスの電気特性との関連

それぞれの電荷輸送分子が基板面に対し平行方向に配向すると、分子間の π 軌道の重なりが増加するため、膜厚方向の電荷輸送特性が向上する。同一材料を用いて配向性を変えた膜を作製し比較する方法¹⁰⁾、および配向性の異なる2つの類似化合物で比較する方法¹¹⁾によって、電荷移動度に対する影響について実証してきた。

(7) デバイスの光学特性との関連

発光分子が基板面に対し平行方向に配向すると、その遷移双極子モーメントも平行となるため、素子内部の発光を効率良く外部に取り出すことができる。発光分子がランダム配向である場合に比べ、有機EL素子の光取り出し効率を1.5倍に向上させることができる¹²⁾。また最近、従来示されてきた外部量子効率の上限を超える蛍光有機ELが数多く報告されつつあるが、それらの有機ELにおいて、**triplet-triplet annihilation** を介した一重項励起子形成と、発光分子の分子配向との両方が大きく寄与していることも示してきた¹³⁾。なお、発光分子の配向による光取り出し効率の向上は、蛍光有機ELのみならず、リン光有機ELにおいても報告されており、ドイツのグループによって詳細な分析が進められている¹⁴⁾。蛍光・リン光有機ELの特性の上限を議論する上で、重要な要因となる。

(8) 分子間相互作用による能動的配向制御

上記報告における分子配向性の起源は、主に分子構造の異方性であり、コンパクトな分子、あるいは嵩高い分子に応用することは容易でない。これまで以上に分子配向をより能動的に制御し、デバイス特性のさらなる向上を目指すためには、積極的に分子間相互作用を活用することが必要であると考えられる。特に、有機材料特有の結合形態である分子間水素結合は、有機分子の複雑な高次構造形成を可能とし、化学・生物学において分子のポテンシャルを最大限に引き出している重要な相互作用であり、効果的な利用が期待できる。これまで、分子骨格外縁部にピリジン基を複数有する電子輸送材料に注目しその検討を進め、分子間C-H \cdots N水素結合による高いレベルでの配向制御¹⁵⁾とデバイス特性の向上¹⁶⁾を示してきた。このような分子間相互作用により、真空蒸着のような簡便な成膜法でも分子の自己組織化と高次構造形成を実現することができれば、デバイス特性の飛躍的な向上が期待できる。

7. 最後に

以上のように、有機EL中の分子配向について様々な観点で多角的に調べることにより、膜中の分子配向とそのデバイス特性に与える影響について、一般的特性が明らかとなりつつある。その多くは、多様な非晶質性有機半導体材料に共通する知見であり、今後の有機ELのデバイス特性を詳細に議論するためにも、また、さらなるデバイス特性の向上のためにも、非常に重要な要因になるものと考えられる。さらに最近、分子配向性を有する非晶質材料が有機薄膜太陽電池においても有効に活用できることが明らかとなり¹⁷⁾、知見・技術の汎用性が広がりを見せつつある。

このような膜中の高次構造に関する議論は、分子の特性と膜の物性とをつなぐ関係性を理解する上で欠くことのできないものであり、化学と物理が高度に組み合わせられた有機半導体デバイス研究の基礎を築く上で極めて重要であると考えられる。有機EL研究のみならず、有機半導体デバイス研究全般において、分子配向の重要性および分光エリプソメトリー分析の優秀性が、今後もさらに周知されていくことを望んでいる。

参考文献

- 1) D. Yokoyama: *J. Mater. Chem.* (2011, in press) DOI: 10.1039/c1jm13417e.
<http://xlink.rsc.org/?doi=C1JM13417E>
- 2) 藤原裕之: 分光エリプソメトリー(第2版)(丸善, 2011).
- 3) J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay: *Proc. SPIE CR72* (1999) 3.
- 4) H.-W. Lin, C.-L. Lin, H.-H. Chang, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, Y.-M. Chen, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, K.-T. Wong: *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 881.
- 5) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi: *Org. Electron.*, 10 (2009) 127.
- 6) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 173302.
- 7) J. Frischeisen, D. Yokoyama, C. Adachi, W. Brütting: *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 073302.
- 8) D. Yokoyama, C. Adachi: *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 123512.
- 9) D. Yokoyama, K. Tsutsumi, M. Suzuki, N. Yokoyama, M. Miyamura, Y. Furukawa: (in preparation). (2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会予稿 27a-BD-10 参照)
- 10) D. Yokoyama, Y. Setoguchi, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi: *Adv. Funct. Mater.*, 20 (2010) 386.
- 11) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 243303.
- 12) J. Frischeisen, D. Yokoyama, A. Endo, C. Adachi, W. Brütting: *Org. Electron.*, 12 (2011) 809.
- 13) D. Yokoyama, Y. Park, B. Kim, S. Kim, Y.-J. Pu, J. Kido, J. Park: *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 123303.
- 14) M. Flämmich, J. Frischeisen, D. S. Setz, D. Michaelis, B. C. Krummacher, T. D. Schmidt, W. Brütting, N. Danz: *Org. Electron.*, 12 (2011) 1663.
- 15) D. Yokoyama, H. Sasabe, Y. Furukawa, C. Adachi, J. Kido: *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 1375. (See also Supporting Information.)
- 16) H. Sasabe, D. Tanaka, D. Yokoyama, T. Chiba, Y.-J. Pu, K. Nakayama, M. Yokoyama, J. Kido: *Adv. Funct. Mater.*, 21 (2011) 336.
- 17) D. Yokoyama, Z. Q. Wang, Y.-J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, Z. Hong: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (in press).