

## スピロフルオレン薄膜における分子配向制御

(九大 OPERA,<sup>1</sup> 九州先端研,<sup>2</sup> 九大 CFC<sup>3</sup>)○小簗剛,<sup>1</sup> 野村洸子,<sup>1</sup> 八尋正幸,<sup>1,2</sup> 安達千波矢<sup>1,2,3</sup>

【序】我々は、有機半導体レーザーを含む有機光電子素子の研究を行っている。図 1 に示す新規に合成した 3 つのスピロフルオレン誘導体は、低い Amplified Spontaneous Emission (ASE) 閾値を示すことから、本研究課題におけるキーマテリアルとなる可能性を秘めている。過去に我々は、これらの化合物の蒸着膜における ASE 閾値が、高温で製膜した薄膜に比べて、室温で製膜した薄膜では低いことを見出した。<sup>1</sup> 最近の研究から、このことは、分子配向が製膜温度に依存するためであることが分かってきており、現在、ASE 閾値低下のための分子配向制御に着手している。

ところで、これらスピロフルオレンのような棒状分子からなるアモルファス薄膜を蒸着法により製膜した場合、低い製膜温度において分子は基板に対して平行に配向し、高い製膜温度ではランダム化することが知られている。<sup>2</sup> しかしながら、分子配向が製膜温度に依存する機構については、まだ不明瞭な点が多い。そこで今回我々は、分光エリプソメトリーを用いて、蒸着膜における分子配向と温度の関係を調べた。

【分子配向の蒸着温度依存性】 薄膜中の分子の配向状態を調べるために、分光エリプソメトリーの測定を行い、得られた結果について 1 軸配向を仮定して解析を行った。図 2b に各材料で得られた分子配向角  $\theta$  の基板温度依存性を示す。ここに、 $\theta$  は基板法線と遷移双極子がなす平均の角度であり (図 2a)、フルオレン分子長軸方向の平均的な配向を表す。SFBDDPA では、298K のとき  $\theta = 70.2^\circ$  であり分子は基板に対して平行に配向することが分かる。蒸着中の基板温度が高い場合、324K から  $\theta$  の値が小さくなり、381K では  $\theta = 54^\circ$  程度になった。この角度はマジックアングルと呼ばれ、分子が薄膜内でランダムに配向していることを示唆する。BHBPSF でも同じ傾向が見られたが、ランダム化は SFBDDPA よりも低い 320K で起こることが分かった。他方、SFP-Cz 薄膜では、分子配向角の製膜温度依存性は弱く、306-383K の温度領域で、 $\theta \sim 70^\circ$  程度であり、分子はこの温度範囲で基板に対して平行配向していることが明らかになった。

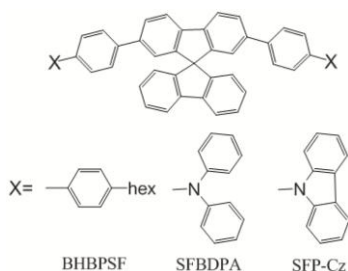
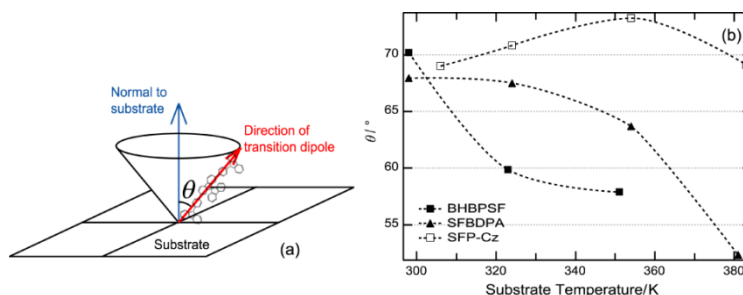


図 1 分子構造。

図 2 (a) 基板上の分子における配向角  $\theta$  の定義. (b)  $\theta$  の基板温度依存性。

【分子配向の動的挙動解析】 過去に我々のグループは、高い製膜温度における分子配向のランダム化が、分子の集団的な移動による凝集状態の形成に起因する可能性を報告した。<sup>2</sup> 実際に、DSC 測定により調べた BHBPSF と SFBDDPA の  $T_g$  は、それぞれ 346K と 432K であり、熱した基板の上に材料を蒸着した場合、BHBPSF の方が SFBDDPA よりもランダム化が起こりやすい結果と一致する (図 2b)。しかしながら、図 2b を見ると、分子のランダム化が起こる温度は  $T_g$  よりも低い。この原因を調べるために、In-situ エリプソメトリー測定と Graded model による解析を用いることで、基板加熱時に分子配向のランダム化が起こる過程を調べた。

BHBPSF および SFBDDPA 薄膜を 50 nm の膜厚で Si 基板上に製膜した後、2 K/min の昇温速度でそれぞれ 353K および 433K まで基板を加熱し、60°の入射角で分光エリプソメトリーの同時測定を行った。図 3 に基板加熱前後で得られた屈折率と消衰係数のスペクトルを示す。この結果から、両方の薄膜における分子配向は、アニール処理によって平行配向からランダム配向へと変化することが分かる。図 4 は、ランダムに配向している分子の割合が時間に対してどのように変化するかを示す。この結果を見ると、BHBPSF および SFBDDPA 薄膜表面では、それぞれ 338 K および 405K で 50%の分子がランダム化している。一方で、薄膜/基板界面においては、これよりも高い温度でランダム化が始まり (346K [BHBPSF], 422K [SFBDDPA]), 膜全体の分子配向が等方的になる温度は、それぞれの材料の  $T_g$  と大体同じ程度の 351K (BHBPSF), 432K (SFBDDPA) であることが明らかになった。この結果から、熱した基板上に材料を蒸着した場合に、 $T_g$  よりも低い温度で分子配向のランダム化が起こることは、バルクに比べて薄膜表面で分子配向のランダム化が起こりやすいことに起因することを見出した。

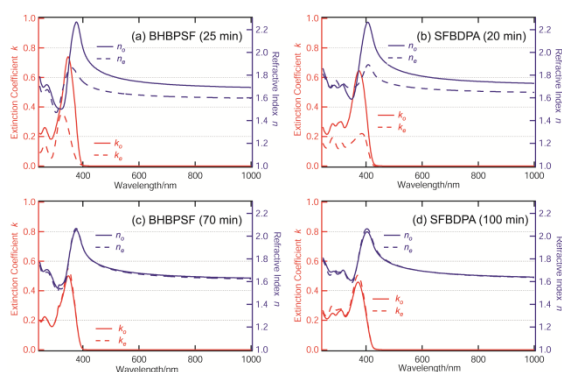


図 3 アニール前 [(a)BHBPSF, (b) SFBDDPA] とアニール後 [(c) BHBPSF, (d) SFBDDPA] における  $n$  と  $k$  のスペクトル。

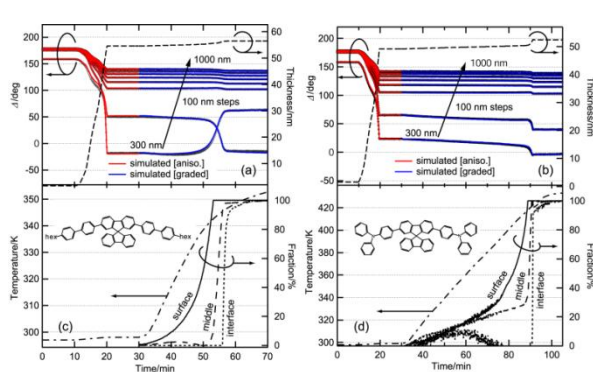


図 4 エリプソメトリー角 $\Delta$ と膜厚[(a) BHBPSF, (b) SFBDDPA] および薄膜表面・中央・薄膜/基板界面におけるランダム化された分子の割合と薄膜の温度の時間変化 [(c) BHBPSF, (d) SFBDDPA]。

## 【謝辞】

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された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。

## 【参考文献】

1. T. Komino et al., in preperation.
2. D. Yokoyama et al., *Adv. Funct. Mater.* **20**, 386 (2010).