

## スピコート法によるゲスト分子の面内配向制御

<sup>1</sup>九大・分子システム, <sup>2</sup>九大・OPERA, <sup>3</sup>JST-ERATO,  
<sup>4</sup>早大・ナノ理工, <sup>5</sup>早大・ナノ・ライフ, <sup>6</sup>九大・シス情報

○小簗剛<sup>1,2,3</sup>, 桑江博之<sup>4</sup>, 岡田愛姫子<sup>4</sup>, 付偉欣<sup>4</sup>, 水野潤<sup>5</sup>, Jean-Charles Ribierre<sup>2,3</sup>,  
興雄司<sup>3,6</sup>, 安達千波矢<sup>1,2,3</sup>

### In-Plane Molecular Orientation in Guest-Host Spin-Coated Thin Films

○Takeshi Komino<sup>1,2,3</sup>, Hiroyuki Kuwae<sup>4</sup>, Akiko Okada<sup>4</sup>, Weixin Fu<sup>4</sup>, Jun Mizuno<sup>5</sup>,  
Jean-Charles Ribierre<sup>2,3</sup>, Yuji Oki<sup>3,6</sup>, Chihaya Adachi<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Program for Leading Grad. Sch., Kyushu Univ., Japan, <sup>2</sup>OPERA, Kyushu Univ., Japan,

<sup>3</sup>JST-ERATO, Japan, <sup>4</sup>Nano Sci. and Eng., Waseda Univ., Japan,

<sup>5</sup>Org. Nano. Innov., Waseda Univ., Japan, <sup>6</sup>Grad. Sch. Info. Sci. Eng., Kyushu Univ., Japan

**【Abstract】** Preparing parallelly aligned SiO<sub>2</sub> rectangular shaped gratings on an indium tin oxide substrate surface, we controlled the direction of solution flow during spin-coating to be parallel to the grating. With this technique, a 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) and pentafluorene binary solution in chloroform was spun to fabricate 40–50-nm-thick 10 wt %-pentafluorene:CBP films in the grating channels. In-plane polarized photoluminescence measurements revealed that the pentafluorene molecules partially oriented along the grating, demonstrating that fluid flow can control over the molecular orientation. Further, the photoluminescence anisotropy depended on the spin speed and substrate material, suggesting that the solution flow velocity and/or its gradient in the vertical direction governs the resulting orientation. This implies that the orientation originates from stress on the molecules, such as the shear force.

**【序】** 低分子からなる非晶質薄膜の分子配向が最近盛んに研究されている。[1] 特にホストマトリックスにドーブされたゲスト分子の配向は、有機 EL における発光効率の向上に応用し得ることから注目を集めている。[2] 初期の研究では真空蒸着膜が主な対象であったが、我々のグループは、2015年にスピコート法でも分子配向の制御が可能であることを報告した。[3] この薄膜は 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) のホストマトリックスとオリゴフルオレンのゲスト分子から成り、オリゴフルオレンが基板に対して水平に配向する。しかしながら、分子配向の形成機構は不明であるため、意図的な配向制御を行うには機構の解明が必要となる。このことについて、我々は、溶液流動が配向形成の支配因子なのではないかと考えた。[4] そこで、このことを確かめるために、表面にマイクロ流路を施した基板を作製し、溶液流動方向に分子配向が形成されるかどうかを調べた。

**【実験】** ITO (130 nm)/ガラス基板上に、SiO<sub>2</sub> から成るマイクロ流路 (ピッチ 50 μm・深さ 1.9 μm・幅 10 μm) を平行に配置することでグレーティング基板を作製した (Fig. 1a)。グレーティング基板は、電極の施された透明基板であるため、光励起発光 (PL) 測定と EL 測定の両方に用いることができる。1:9 の割合で 9,9,9',9',9'',9'',9''',9''',9''''',9'''''-decakis(hexyl)-2,7';2',7'',2'',7''',2''',7''''-pentafluorene (ペンタフルオレン) と CBP を混合した 1wt%クロロホルム溶液をグレーティング基板上に滴下し、2000–8000 rpm の回転速度でスピコートすることにより 40–50 nm の 10wt%-ペンタフルオレン:CBP 薄膜を得た。ガラス側から垂直に 375 nm の励起光を照射し、グレーティング面の法

線方向で得られるペンタフルオレンの発光 (440 nm) を分光器で検出することにより PL 強度を測定した。また、このとき、試料と分光器の間に偏光子を置き、PL の電場がグレーティングに垂直な成分 ( $I_{\perp}$ ) と平行な成分 ( $I_{\parallel}$ ) を独立に測定することで、発光強度の二色比 ( $I_{\perp}/I_{\parallel}$ ) を求めた。

【結果・考察】 Figure 1b に  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  のスピコート速度依存性を示す。 $I_{\perp}/I_{\parallel}$  は、ペンタフルオレン分子の基板面内での配向を表す。たとえば、 $I_{\perp}/I_{\parallel} = 0$  であれば、薄膜に含まれる全てのペンタフルオレン分子はグレーティング方向に配向し、 $I_{\perp}/I_{\parallel} = 1$  であれば面内に等方的であることを意味する。ここで、面外方向の配向秩序は評価できないことに注意されたい。Figure 1b を見ると、2000 rpm では約 0.8 であった  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  が、スピコート速度の上昇に伴って小さくなり、8000 rpm では 0.35 になったことが分かる。すなわち、スピコート速度が速くなるほど、ペンタフルオレンはグレーティングの刻み方向に配向したことになる。スピコート速度が速くなるにつれてグレーティング内における溶液の流動速度が増すことを考慮すると、この結果は、ペンタフルオレンが溶液流動によって配向したことを示唆する。

溶液流動と分子配向の関係をさらに詳しく調べるために、グレーティングの刻みの深さを  $0.5 \mu\text{m}$  にした基板を用いて、同じ実験を行った。その結果を図 1b に赤線で示す。 $1.9 \mu\text{m}$  に比して、 $0.5 \mu\text{m}$  の基板では、達成される配向秩序が低下した。このことから、ペンタフルオレンの配向は、成膜中の溶液流動速度に加えて、流動する溶液の高さにも依存することが明らかとなった。高分子の分野では、同様の現象が古くから知られている。円筒の容器にそれよりも小さな径の円筒を入れ、それぞれの円筒の間に高分子溶液を満たした上で、内部の円筒を回転させると、動径方向に発生したせん断応力によって高分子が配列する。(Couette cell) [5] この類推から、我々のペンタフルオレン:CBP 薄膜でも同様に、せん断応力によって面内配向が誘起されたことが考えられる (Fig. 1c)。実際にどのような応力がはたらくのかは今後詳しく調べる必要があるが、今回得られた結果から、ゲスト分子の配向が、溶液流動に伴う応力に誘起されることを見出した。[6] 講演では、上記の結果に加えて、EL の二色比を測定した結果についても紹介する。

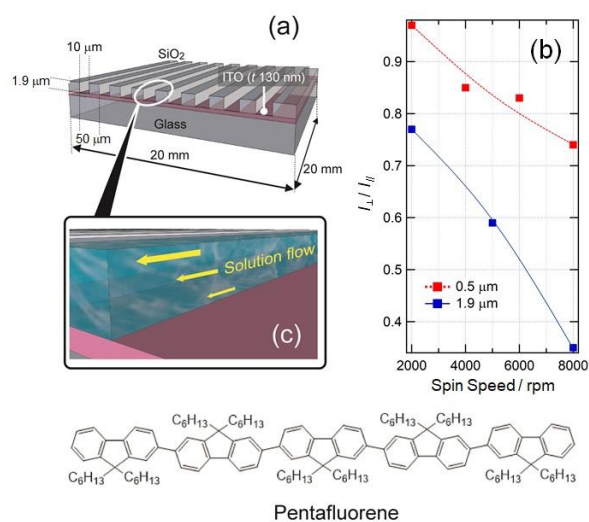


Fig. 1. (a) Schematic model of the grating substrate, (b) dichroic ratio versus spin speed, (c) gradient of solution flow during spin-coating.

### 【謝辞】

本研究は、JST-ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト (JPMJER1305) および 科研費若手(B) (16K17972) の助成により実施されたものである。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] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **21**, 19187 (2011).
- [2] W. Brutting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholtz, C. Mayr, *Phys. Status Solidi A* **210**, 44 (2013).
- [3] L. Zhao, T. Komino, M. Inoue, J. H. Kim, J. C. Ribierre, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 063301 (2015).
- [4] L. Zhao, T. Komino, D. H. Kim et al., *J. Mater. Chem. C* **4**, 11557 (2016).
- [5] B. Nordén, F. Tjernelid, *Biophys. Chem.* **4**, 191 (1976).
- [6] T. Komino, H. kuwae, A. Okada et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, in press.