

微小角入射 X 線回折法による共役系発光高分子の薄膜構造解析 Grazing incidence X-ray diffraction studies on thin film structure of conjugated light-emitting polymers

濱松 浩, 吉田 秀和

H. Hamamatsu, H. Yoshida

住友化学株式会社

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

共役系発光高分子の製膜方法による薄膜構造の変化を微小角入射 X 線回折法で解析を行った。照射 X 線による試料の損傷が認められ、測定条件を調整することでスピコート法による薄膜に関しては文献と一致する結果が得られた。しかし、インクジェット法による薄膜では、基板材料による強いバックグラウンドのために良好なデータを得ることができなかった。一方、X 線による試料損傷が見られ精密な解析には高感度な二次元検出器などによる測定時間の短縮が必要であることが分かった。

キーワード： 発光高分子薄膜、微小角入射 X 線回折

緒言

ポリマー発光デバイスは、インクジェット法など溶液を塗布する方法によってパネルの大型化が容易なため、ディスプレイや照明の分野で高い関心を持たれている。共役系発光高分子であるポリフルオレンは、発光効率が高く、キャリアも高い移動度を示し、真空プロセスを必要としないなどの理由から、近年幅広く研究開発されている。一方、ポリフルオレンは、アニールや溶媒蒸気による処理によって、結晶相やネマチック液晶相など、様々な相を示すことが知られている [1]。スピコート法で作製した薄膜の構造に関しては X 線回折などの方法によって解析がなされているが、インクジェット法で作製された薄膜の構造は解析されていないため、膜の物性と構造の関係は明らかになっていない。そこで本研究では、スピコート法とインクジェット法で作製したポリフルオレン薄膜について、微小角入射 X 線回折法によってその構造を解析することを目的とする。

実験

In-plane と Out-of-plane 微小角入射 X 線回折測定は、高輝度光科学研究センター SPring-8 の BL46XU を用いて室温にて行った。入射 X 線のエネルギーは 10 keV で、入射角度は 0.2° とした。サンプルは標準のサンプルホルダーの上に取り付け、カプトンで作製したドーム状のカバーで覆い、He ガスを流した状態で測定を行った。

実験結果

照射 X 線による試料ダメージの影響を評価するため、X 線を照射しながらポリフルオレン薄膜の回折ピーク強度 ($q_{\text{in-plane}}=0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 、図 1 参照) の時間変化を測定した。入射 X 線に対して減衰板を使用しない条件では、照射開始直後から回折ピーク強度は減少し、約 400 秒後にはバックグラウンドと同程度となった。一方、0.2 mm 厚の Al 減衰板で入射光の強度を減少させた条件では、照射開始から約 500 秒間は回折ピーク強度がほぼ一定で、その後減少する挙動が見られた。そこで以下の測定では、0.2 mm 厚の Al 減衰板を用いて 300 秒以内に行った。

ポリフルオレン薄膜の In-plane と out-of-plane の GI-XRD プロファイルを図 1 に示す。スピコート法で作製したポリフルオレン薄膜では、 $q_{\text{in-plane}}=0.48 \text{ \AA}^{-1}$ と $q_{\text{out-of-plane}}=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ に回折ピークが検出され、文献 [2, 3] と一致する結果と考えられる。一方、インクジェット法による薄膜では、基板として用い

ているアモルファスポリマーのためにバックグラウンドの強度が ITO 基板に比べて大幅に増加した。そのため、ポリフルオレンの $q_{in-plane}=0.48 \text{ \AA}^{-1}$ のピークは検出されたが、 $q_{out-of-plane}=1.0 \text{ \AA}^{-1}$ のピークを同定することができず、製膜法によるポリフルオレン薄膜の構造の違いについて比較することができなかった。

今後の課題

製膜方法によるポリフルオレン薄膜の構造変化を GI-XRD 法で解析するためには、基板からの高いバックグラウンドの中のポリマーからの弱い回折ピークを解析する必要がある。一方、X線による試料の損傷を抑えるためには、高感度な二次元検出器などを用いて測定時間を短縮することが必要である。

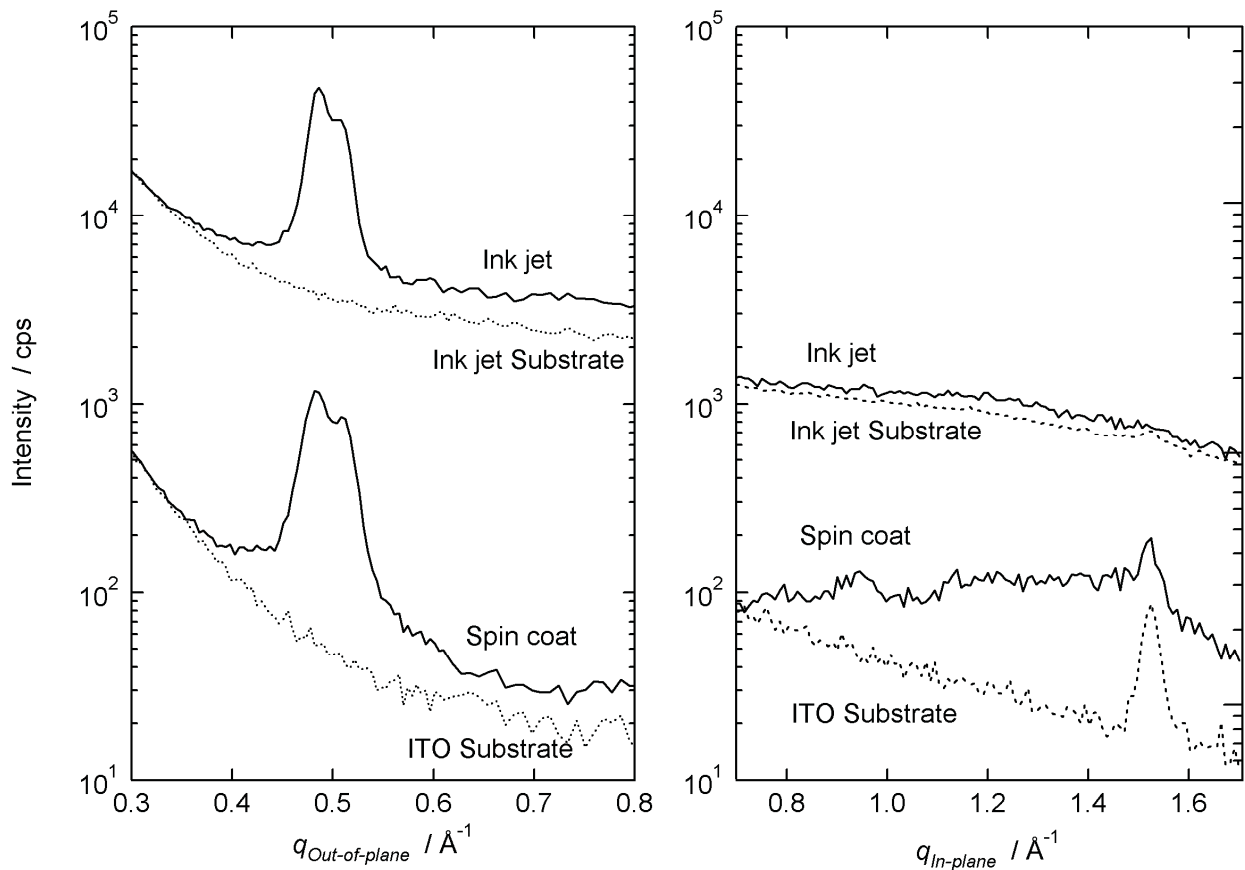


図1 ポリフルオレン薄膜の in-plane (右) と out-of-plane (左) の GI-XRD プロファイル。(上段) ink-jet 法、(下段) spin-coat 法。点線は基板のバックグラウンドで、インクジェット法用の基板に使用されているアモルファスポリマーのため、ITO 基板に比べてバックグラウンド強度が大幅に増加した。

References

- [1] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su and S. A. Chen, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 4007-4013.
- [2] S. Nakamura, M. Durrell, J. Lu, J. E. Macdonald, et al., *Polymer* 2002, 43, 1907-1913.
- [3] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su and S. A. Chen, *Macromolecules* 2005, 38, 379-385.