



配向制御フルオレン系高分子薄膜の構築と光電子デバイスへの応用に関する研究

三崎, 雅裕

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2006-03-25

(Date of Publication)

2009-07-24

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3534

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003534>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

配向制御フルオレン系高分子薄膜の構築と 光電子デバイスへの応用に関する研究

平成 18 年 1 月

神戸大学大学院自然科学研究科

三崎 雅裕

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 高分子 E L 材料	3
1.2.1 有機 E L 研究の歴史	3
1.2.2 有機 E L 材料としての高分子	4
1.2.3 PF 系材料の特徴	6
1.3 高分子の薄膜化	7
1.4 分子配向制御法とその課題	8
1.4.1 液晶配向法	8
1.4.2 摩擦転写法	9
1.5 本研究の目的と構成	12
第2章 摩擦転写法によるポリジオクチルフルオレン配向膜の作製と評価	17
2.1 緒言	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 試料	19

2.2.2	配向膜作製	・ ・ ・ 20
2.2.3	測定方法	・ ・ ・ 20
2.3	実験結果と考察	・ ・ ・ 23
2.3.1	摩擦転写法で作製したポリジオクチルフルオレン配向膜	・ 23
2.3.2	後熱処理の効果	・ ・ ・ 26
2.4	結論	・ ・ ・ 35
第 3 章	後熱処理による再配向・結晶化のダイナミックス	39
3.1	緒言	・ ・ ・ 40
3.2	実験方法	・ ・ ・ 41
3.2.1	試料作製	・ ・ ・ 41
3.2.2	測定方法	・ ・ ・ 41
3.3	実験結果と考察	・ ・ ・ 44
3.3.1	GIXD 観察（静的測定）	・ ・ ・ 44
3.3.2	温度ジャンプによる GIXD のその場観察（動的測定）	・ ・ ・ 49
3.4	結論	・ ・ ・ 54
第 4 章	側鎖構造を異にするポリフルオレン誘導体の配向膜の作製と評価	57

4.1	緒言	・ ・ ・ 58
4.2	ポリジドデシルフルオレン (F12)	・ ・ ・ 59
4.2.1	実験方法	・ ・ ・ 59
4.2.2	実験結果および考察	・ ・ ・ 59
4.3	ポリジヘキシルフルオレン (F6)	・ ・ ・ 64
4.3.1	実験方法	・ ・ ・ 64
4.3.2	実験結果および考察	・ ・ ・ 64
4.4	ポリジエチルヘキシルフルオレン (F2/6)	・ ・ ・ 69
4.4.1	実験方法	・ ・ ・ 69
4.4.2	実験結果および考察	・ ・ ・ 69
4.5	摩擦転写における側鎖構造の影響に関する考察	・ ・ ・ 75
4.6	結論	・ ・ ・ 76
第 5 章	摩擦転写法により作製した高分子配向膜のデバイス化	79
5.1	はじめに	・ ・ ・ 80
5.1.1	有機 EL 素子の動作機構	・ ・ ・ 81
5.1.2	有機 EL 素子の特性評価	・ ・ ・ 83
5.1.3	偏光 EL 素子	・ ・ ・ 85
5.2	ポリフルオレン配向膜を用いた偏光 EL 素子の作製	・ ・ ・ 88

5.2.1	緒言	・ ・ ・ 88
5.2.2	青色偏光 EL 素子	・ ・ ・ 90
5.2.3	緑色偏光 EL 素子	・ ・ ・ 97
5.2.4	結論	・ ・ ・ 101
5.3	ポリテトラフルオロエチレン配向膜を用いた偏光 EL 素子の作製	・ ・ ・ 102
5.3.1	緒言	・ ・ ・ 102
5.3.2	実験結果と考察	・ ・ ・ 103
5.3.3	結論	・ ・ ・ 108
第6章	総括	111
研究業績		
謝辞		

第 1 章

序論

1.1 はじめに

近年、有機材料は、その軽量性、柔軟性、低コスト等の利点より、光・電子デバイスへの応用展開が活発に進められている。既に、電子複写機（有機感光体）や一部の表示素子（有機電界発光素子）において有機薄膜が使用され、その実用化が進んでいる。そして、有機電界効果トランジスタや有機太陽電池の研究開発もかつてないほどの盛り上がりを見せている。これらの応用機器としては、フレキシブルシートディスプレイ、電子ペーパー等のディスプレイ分野、及びプラスチック IC カード、情報タグ等の携帯・ウェアラブル電子機器分野、そしてバイオセンサ等の医用応用分野までに広がっている。この背景には、有機半導体はシリコンなどの無機半導体と性能の面で競合するのではなく、有機材料の持つ柔軟性、耐衝撃性、接触感といった形状フレキシビリティや印刷などの低コストプロセスによる製造加工フレキシビリティを活かすことで、デバイスの特徴、用途から無機半導体と棲み分けていこうという考えがある。こうした中、近年では、更に“有機材料にしか達成できないことはなんだろうか”という問いかけへの答えが模索されている。

そもそも有機材料の基本構成ユニットは異方的形状を有する分子であり、主にファン・デル・ワールス力（分子間力）により、その凝集構造が形成されている。分子の異方的形状は電子分布の偏りを生じさせ、双極子遷移モーメントは分子内部で特定の方向性（異方性）を示す。集合体においても「分子配向制御」により、分子の持つ特徴を最大限に引き出すことが可能となる。例えば、ある特定の方向に電荷が流れやすい電気伝導の異方性、ある特定の偏光方向に強い光吸収や発光を示す光学特性の異方性は、無機材料では成し得ない。また、有機材料の色鮮やかさから考えるに自明のことであるが、高い吸光度、広い吸収帯域、豊富な波長選択性は、有機材料のバリエーションの多さと相まって、最大の特徴といえる。光吸収だけでなく、蛍光発光（PL）および電界発光（EL）もまた同様である。このように有機材料では、集合体における構造と機能は非常に密接な関係があるため、分子配向制御により新たな付加価値を有する光・電子デバイスの創製が可能になると期待できる。

1.2 高分子 EL 材料

2 つの電極間に挿入された蛍光性有機材料の薄膜に直流電流を流すことで有機材料を直接励起・発光する現象がある。これを有機電界発光 (Electroluminescence: EL) と呼ぶ。そして、この現象を利用したディスプレイを有機 EL ディスプレイという。有機 EL ディスプレイは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜からなる完全固体型の自発光素子であり、 μs オーダーの高速応答性、広視野角、低電圧駆動、大面積パネル等の優れた特徴を有しているため、フラットパネルディスプレイ (FPD) として近年非常に注目を集めている[1-4]。特に、使用する有機材料が低分子系の場合を低分子 EL、高分子系の場合を高分子 EL と分類している。

1.2.1 有機 EL 研究の歴史

現在の有機 EL 研究は、1987 年のイーストマンコダック社の Tang らの研究成果が引き金となっている[5]。Tang らは、電気的性質の異なる 2 種類の低分子系材料の薄膜を用いることで、わずか 10V 程度の印加電圧で 1000cd/m^2 の高輝度の発光を得ることができた。彼らは 1989 年に、発光層に他の発光材料をドーピングすることで、発光色を変化させることにも成功している[6]。1997 年、パイオニアは、車載用オーディオ機器のパネルとして初めて低分子 EL を実用化した。現在、低分子 EL は携帯電話の背面ディスプレイやデジタルカメラの表示部にも使用されている。一方、高分子 EL の登場は、1990 年にさかのぼる。ケンブリッジ大学の Burroughes らは主鎖に沿った π 共役系を有するポリパラフェニレンビニレン (PPV) の単層膜で電界発光を観測している[7]。それまで PPV は導電性材料や非線形光学材料として研究がなされていたが、有機 EL 材料に用いるという発想には至っていなかった。この報告以後、ポリパラフェニレン (PPP) やポリチオフエン (PT)、それらの共重合体を用いた高分子 EL の研究は急速に広まった。現在、フィリップ社より電気シェーバーの表示部に高分子 EL が実用化されている。高分子 EL は、材料純度や分子量の問題がある

ため、低分子ELに大きく後れをとっている状況である。しかし、高分子系材料は、インクジェット技術を応用することで薄膜化できるため、低コスト化や大面積化の面で期待されている。

1.2.2 有機EL材料としての高分子

1990年のBurroughesらの報告以来、これまで導電性高分子として開発されてきた π 共役系高分子が、改めてEL材料として検討されるようになった。その中で最も代用的な材料がPPVである。初期の頃の高分子EL素子では、有機溶媒に可溶な前駆体を製膜した後に加熱することでPPV薄膜を得ていた。その後、フェニレン基にアルキル長鎖を付加したもので溶液から製膜できるようになっている[7]。代表的なPPV誘導体の分子構造を図1.2.2-1に示す。緑からオレンジまでの領域の発光が実現されている[8]。しかし、PPV系では分子構造の本質的な問題から青色発光を実現することは困難である。

青色発光を可能にしたのがポリフルオレン(PF)である。PFは熱・化学的に安定で、非常に高い蛍光量子収率(>50%)を示すため、現在の高分子EL材料の主流になっている[9]。フルオレンの9位にアルキル長鎖を置換することで有機溶媒に可溶となり、成形性に優れる。PF系で青以外の発光を得るには、他の化学構造単位を導入する必要がある、鈴木カップリングによりチオフェンやベンゾチアジアゾールあるいはアセン単位との共重合体が合成されている。代表的なPF誘導体の分子構造を図1.2.2-2に示す。PF系に残る問題として、加熱あるいは電界印加によって、分子鎖同士が会合し、それに基づく発光(エキシマ発光)が長波長に観察されている[10]。このエキシマ発光を防ぐ目的で、バルキーな側鎖を付加する、あるいは分子量を高める等の対策がなされている[11]。本研究ではこのPF系の材料を用いて研究を行っている。

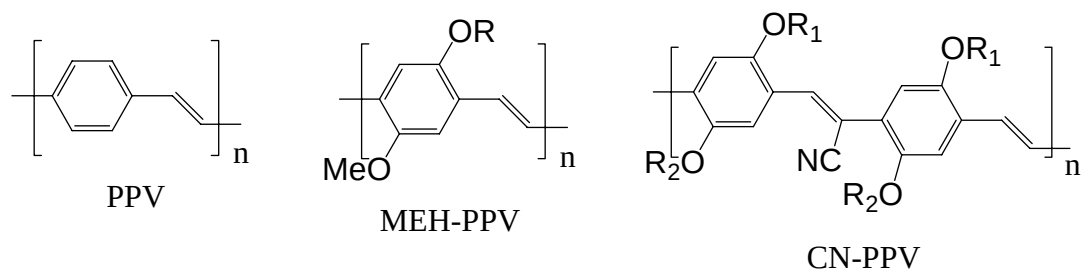
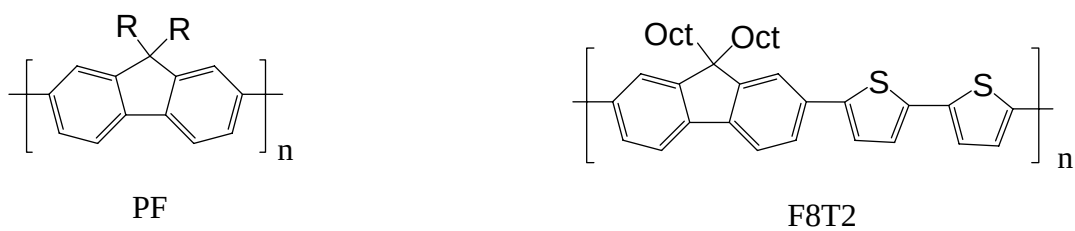


図 1.2.2-1 代表的な PPV 誘導体の分子構造。



(R=C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅ 等)

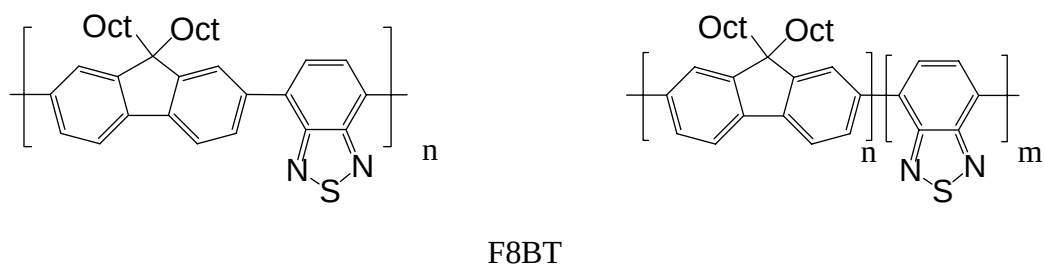


図 1.2.2-2 代表的な PF 誘導体の分子構造。

1.2.3 PF 系材料の特徴

PF 系材料の特徴として、サーモトロピック液晶性を示すことが挙げられる[12]。サーモトロピック液晶とは、温度変化に伴って液晶相を発現する材料のことである。液晶転移温度 (T_m) は、分子量や置換基の種類によって様々であるが、PF の場合には昇温していくと大体 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の領域にネマチック相が現れ、更にその高温側で等方相に変化することが多い[11]。

このような PF のサーモトロピック液晶性を利用して、分子配向制御した光・電子デバイスの作製が試みられている[13,14]。例えば、Sirringhaus らは PF 誘導体の F8T2 (図 1.2.2-2) を下地のポリイミドラビング膜上に塗布し、ネマチック液晶相温度 (265°C 以上) から室温に急冷することで、ラビング方向に主鎖骨格が一軸配向した薄膜を作製した。更に、この F8T2 配向膜を電界効果トランジスタ (FET) の半導体活性層に実装することで、異方的なキャリア移動度を有する FET の作製に成功した[13]。ラビングに対して平行方向のキャリア移動度 $\mu_{//}=0.009\sim 0.02\text{cm}^2/\text{Vs}$ は、ラビングに対して垂直方向のキャリア移動度 $\mu_{\perp}=0.001\sim 0.002\text{cm}^2/\text{Vs}$ に比べておよそ 1 桁高くなることを明らかにしている。配向により主鎖骨格上をキャリアが走行するため、分子内キャリア移動度が長く、分子間ホッピングが少なく済むことが平衡方向の移動度の向上に結びついたものと考えられる。また、Whitehead らは、PF 誘導体のポリジオクチルフルオレン (PFO 又は F8) を PPV ラビング膜上に塗布して、上記の方法と同様に液晶配向させた後に、Ca 電極を真空蒸着することで、偏光発光する高分子 EL 素子を作製している[14]。ラビングに対して平行方向の EL 強度は、ラビングに垂直な EL 強度に比べ、最大で 25 倍も高くなることを明らかにした。このように、PF の有するサーモトロピック液晶性を利用することで分子配向制御が可能となり、結果として移動度の向上や偏光発光が実現されている。

1.3 高分子の薄膜化

有機材料を光・電子デバイスへ応用するためには、薄膜化が必要となる。有機材料の薄膜化に関しては、これまで多岐にわたる薄膜形成法が開発されている[15]。これらはドライプロセス（乾式法）とウェットプロセス（湿式法）に大別される。ドライプロセスには、真空蒸着法、分子線エピタキシー法（MBE）、スパッタリング法、化学蒸着法（CVD）などがある。また、ウェットプロセスには、スピncコート法、ラングミュアープロジェクト（LB）法、ゾルゲル法、化学吸着法などが挙げられる。高分子系材料は熱分解しやすいため、ウェットプロセスによる薄膜化が一般的である。ウェットプロセスの中でも、スピncコート法が最も良く用いられている。スピncコート法は、溶液（濃度1%程度）を基板上に滴下し、その基板を高速回転させることで、溶媒を除去し、薄膜を形成させる方法である。基板の回転速度や溶液の濃度によって、膜厚が制御できるため、簡便さと相まって重宝されている。しかしながら、材料の溶媒に対する溶解性がないと適用できない。例えば、無置換のPPVやPF等の π 共役系高分子は、その剛直な骨格ゆえ、不溶・不融であり、スピncコート法の適用は困難であった。これを改善するために、可溶性前駆体経由から薄膜化する、あるいはアルキル側鎖を導入した材料を開発する等の研究がなされてきたという経緯がある。しかし、一般に高キャリア移動度や高耐久性を指向した分子設計には、発達した π 共役系と強い分子間相互作用を導入せざるをえないため、材料の溶解性は低下することが多い。そのため、溶解性の低い材料でも薄膜化ができる手法の確立が、目下の急務である。近年、谷垣らはドライプロセスの一種である摩擦転写法（詳しくは次節）を発展させて、不溶・不融の高分子であるポリシラン（PS）等の薄膜化に成功し、注目を集めている[16]。ただし、適用できる材料には制約があるため、用いる材料に応じて適切な薄膜作製法を選択する必要がある。

1.4 分子配向制御法とその課題

薄膜の光物性・電子物性は、分子1個の機能だけでなく、分子集合体としての機能を考えなければならない。このとき、各々の分子機能の幾何学的総和で薄膜の機能が決まるという単純な考え方だけではなく、分子間相互作用や高次構造に伴う物性の発現も忘れてはならない。薄膜の構造と物性の関連を調べる基礎研究において、分子配向制御法は必須である。また、既に述べたように有機デバイスの研究においても、分子の持つ機能を最大限に引き出すためには、分子を一方向に規則的に配列させる必要がある。

一般的な配向制御法として、延伸法、ラングミュア・ブロジェット (LB) 法あるいはラビング法がある。しかし、これらの分子配向制御法は、光・電子デバイスへの応用展開においては実用的でない。例えば、LB 法では構造的欠陥や凝集が多く導入される。また、ラビング法では布で擦るために表面ラフネスが大きくなる。これらはすべて短絡の原因となるため、デバイス化は極めて困難となる。本節では、近年報告されている配向制御法の中でも極めて有用な手法である液晶配向法と、本研究で用いる摩擦転写法について説明するとともに、それらの問題点について述べる。

1.4.1 液晶配向法

液晶配向法は、材料自身のもつ液晶性を利用して配向させる手法である。近年の有機デバイスの研究では、材料に液晶性を付与することで、配向制御を試みようとする傾向がある[13,14,17]。液晶性材料は、単に配向制御可能なばかりでなく、以下の点からも大きな注目を集めている。本来、結晶のように分子配向をもつ材料においては、格子の乱れによる転位などの構造欠陥、配向の違いに基づく粒界が存在し、電子的なトラップとして電荷の輸送を妨げる。液晶の場合にも液晶分子の配向の乱れに対応する転位などの構造欠陥やドメインの界面が存在するが、そのような構造欠陥やドメイン界面はトラップの形成には関わらず、電荷輸送への影響は極めて小さいことが見出されている[18-19]。これ

は、結晶材料とは大きな違いである。この原因については、実証的な明確な説明は与えられていないが、揺らぎをもつ液晶特有の分子配向が構造のひずみを緩和し、電氣的に活性な欠陥を形成しないためだと考えられている[19]。

液晶配向法で忘れてはならないのは、液晶配向を誘起する配向膜（配向誘起膜）が必須ということである。配向誘起膜には、一般的にポリイミドラビング膜が用いられている。ポリイミドラビング膜は、液晶ディスプレイの製造に欠かせない部材として発展してきたものであり、ポリイミド膜を布で擦るという方法（ラビング法）で作製されている。しかしながら、ポリイミド膜の電氣的絶縁性や、ラビングによる表面ラフネス・不均一性等は、短絡や不安定性の原因となり、デバイス化の際に大きな障害となる [20]。特に、サンドイッチ型構造から成る有機 EL 素子へ応用する場合には、この問題は避けて通ることができないため、近年では、ポリイミドに代わる配向誘起材料が模索されはじめている[20]。また、ラビングによって生じるラフネスを解消するために、光配向ポリイミドを用いた研究も為されている[21]。しかしながら、最終的な光・電子デバイス応用においては、これらの配向誘起層は完全に除去することが好ましい[22]。

1.4.2 摩擦転写法

摩擦転写法は、高分子固体を滑らかな基板上に擦り付けるという簡単な手法で、液体を経ずに直接固体から固体膜を作製する薄膜形成法である（図 1.4.2-1、図 1.4.2-2）。摩擦転写という現象は、高分子の摩擦・磨耗の研究者には古くから知られていた[23]。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やポリエチレン（PE）等の高分子固体を基板に擦り付けたときに高分子の薄い膜が基板に付着する。そのときの薄膜は摩擦転写方向に極めて高度に配向していることが電子顕微鏡等の手法で観察されている。1991 年、Wittmann と Smith は、PTFE 摩擦転写膜がその表面に他の分子を配向させる能力があることを見出し、一軸配向膜を作製する興味深いアプローチとして報告したことで、世に広く知られるようになった[24]。これを転機に、PTFE 摩擦転写膜をテンプレートとすることで、様々な有機材料の配向膜が作製できるようになり、薄膜構造の研究が大きく前進することとなった[25-29]。一方、谷垣らは、この摩擦転写では液体を経ずに直接

固体から固体膜を作製できる点に着目し、PTFE 以外にも、溶媒に不溶で融解しないポリシラン (PS) やポリパラフェニレン (PPP) 等の共役系高分子への適用が可能であることを見出した[16,30-32]。その後、永松らは、導電性高分子であるポリチオフェン (PT) を摩擦転写法により配向・薄膜化し、さらに、横型構造から成る FET の半導体活性層に実装することで、デバイス化に成功している[33,34]。しかし、摩擦転写法による共役系高分子の配向・薄膜化の研究は始まったばかりであり、本研究で用いる PF 系材料に関しては未だ検討が為されていない。図 1.4.2-3 に、これまでに見出された摩擦転写可能な高分子の代表的なものを示す[30-34,28]。ただし、これらの材料では、必ずしも薄膜として得られるということではない。例えば、PTFE 摩擦転写膜は、高さ数~数十 nm の紐状のリッジから成る、ストライプ型の特徴的なモルフォロジーを示す[25]。薄膜として得られる場合においても、擦り付けるという機械的な力を用いているゆえ、その表面には数~数十 nm 程度の凹凸が残ることが多い。当然、このような膜質では、デバイスの半導体活性層に利用することは難しい。特に、有機 EL 素子のような縦型 (サンドイッチ構造) の素子では、表面ラフネスはデバイスの不安定性や短絡の原因になるため、摩擦転写膜を直接半導体活性層に実装することは極めて困難である。摩擦転写膜のデバイス化を行なうには、何らかの後処理によって膜質を大幅に改善 (表面平坦化) する必要がある。しかし、摩擦転写膜の後処理に関して、これまで検討は為されていない。

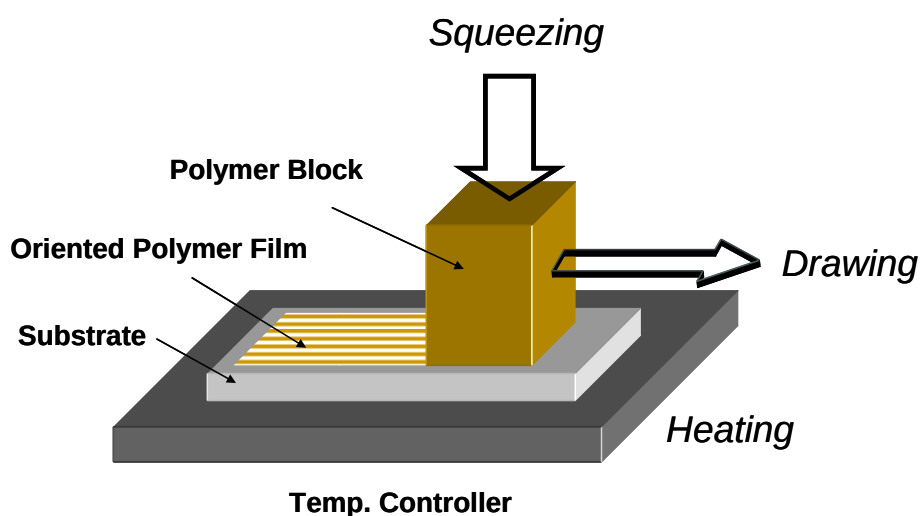


図 1.4.2-1 摩擦転写法。

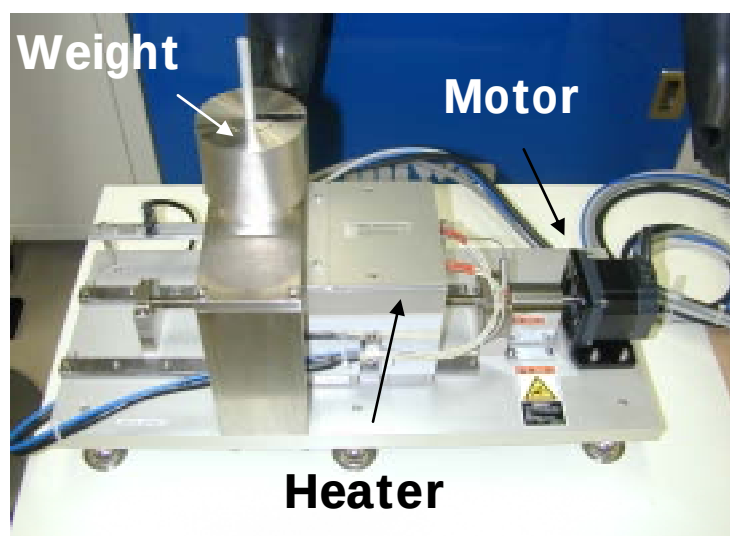


図 1.4.2-2 実際の摩擦転写装置の写真。

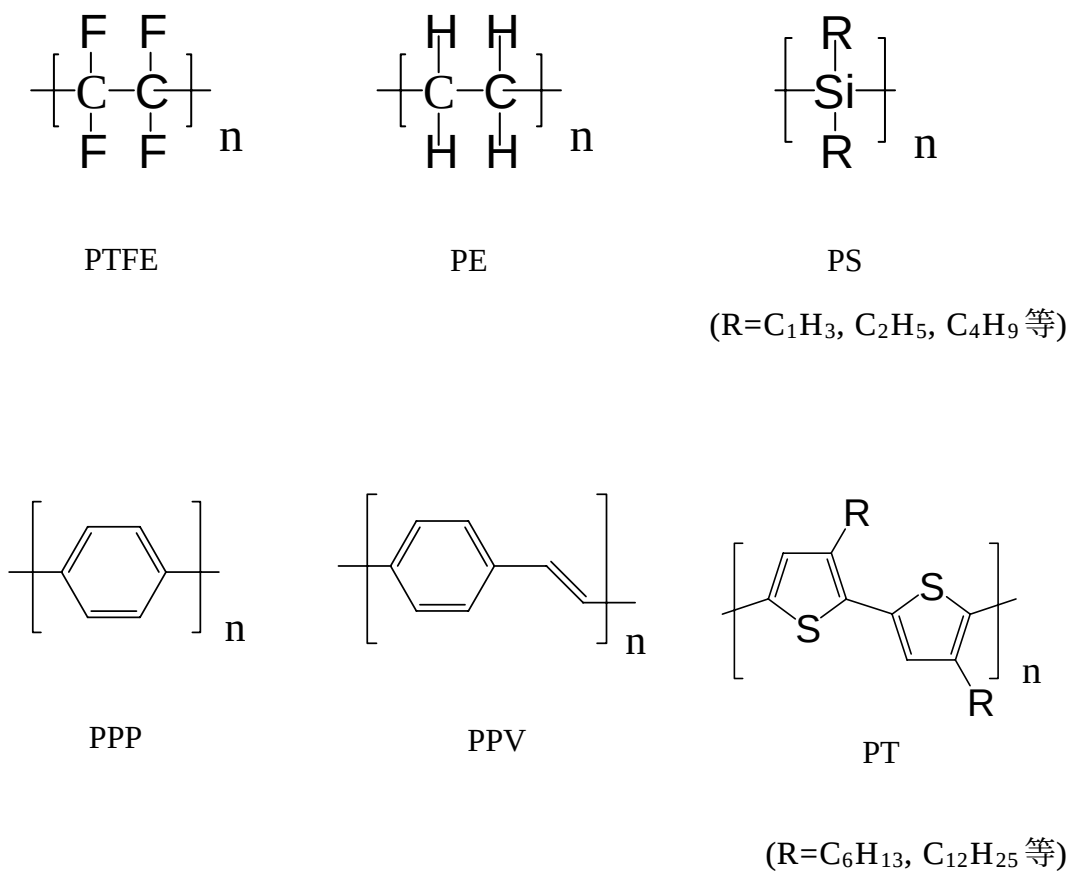


図 1.4.2-3 これまでに見出された摩擦転写可能な高分子。

1.5 本研究の目的と構成

共役系高分子の光・電子機能は分子相互の空間的配置により著しく変化する。これらの機能を効率よく引き出すためには薄膜中の分子を一方向に規則正しく配列することが重要である。分子配向制御法としては、延伸法、LB 法、ラビング法などが一般的である。しかし、これらの手法で作製した配向膜を有機デバイスへ実装することは困難である。有機デバイスの研究では、配向膜の膜質（表面平滑性や均一性）が良好でなければ、デバイス化は実現できない。近年、配向膜のデバイス化の観点から、液晶配向法が注目されているが、配向誘起層の絶縁性や表面ラフネスが原因でデバイス性能は著しく悪化している。

以上のような背景を踏まえ、本研究では液晶性高分子 PF に着目し、分子配向制御ならびに薄膜化とそのデバイス化を目指して、下記の 4 つの目的を掲げた。

- (1) 膜質の良好な高配向膜を得るための新たな分子配向制御法を確立する。
- (2) 作製した配向膜の吸着構造と光学特性の関連を明らかにする。
- (3) 配向化ならびに結晶化の機構を調べる。
- (4) 作製した配向膜を光・電子デバイスに実装する。

本論文は次の 6 章から構成される。

第 1 章「序論」では、本研究の研究背景として高分子 EL 材料の特色、薄膜化及び分子配向制御法とその課題について概説するとともに、本研究の目的と構成について記した。

第 2 章「摩擦転写法によるポリジオクチルフルオレン配向膜の作製と評価」では、青色発光材料として有名なポリジオクチルフルオレン（PFO 又は F8）を試料とし、配向・薄膜化を試みている。分子配向制御の方法として、摩擦転写法と後熱処理を併用するという新たな手法を確立している。実験では、偏光吸収・蛍光スペクトル測定や偏光顕微鏡（POM）観察により、膜中の分子配向やドメインサイズを調べた。また、透過型電子顕微鏡（TEM）観察や原子間力顕微鏡（AFM）観察により、吸着構造やモルフォロジーを評価した。ここでは、一連の総合的な評価を通じて、摩擦転写法による PFO 配向膜の作製が可能であること、そして PFO 摩擦転写膜の後熱処理が膜質の改善や配向度の向上に効果

的であることを示している。また、熱処理後の冷却速度により結晶化度の制御が可能であることを見出している。

第3章「後熱処理による再配向・結晶化のダイナミックス」では、第2章で見出した PFO 摩擦転写膜の後熱処理に伴う再配向・結晶化の詳細を調べるために、ステージに基板加熱機構を備えた特殊な斜入射 X 線回折(GIXD)装置を用いて、その場観察を試みている。温度変化及び時間変化の実験を通じて、液晶性高分子配向膜の結晶成長に関する様々な情報を得ることに成功している。特に、結晶化温度 (T_c) とその緩和時間 (τ) の関係、 T_c と配向分布の関係を明らかにしている。ここでは、より精緻な配向・結晶化の制御を行なうための具体的な後熱処理の指針を示す。

第4章「側鎖構造を異にするポリフルオレン誘導体の配向膜の作製と評価」では、PFO と側鎖構造を異にする PF 誘導体についても、第2章と同様な方法で分子配向制御を試みている。ここでは、摩擦転写における側鎖構造の影響を検討するために、アルキル側鎖長の異なるポリジドデシルフルオレン (F12) およびポリジヘキシルフルオレン (F6) と分岐したアルキル側鎖を持つポリジエチルヘキシルフルオレン (F2/6) について配向膜を作製している。分子配向と光学特性の詳細な関連付けを行なうとともに、PF 誘導体の側鎖構造の影響を検討している。ここでは、摩擦転写における PF 誘導体の側鎖構造として、アルキル直鎖がアルキル分岐鎖よりも好適であることを示している。

第5章「摩擦転写法により作製した高分子配向膜のデバイス化」では、作製した摩擦転写膜をデバイスに実装することで、偏光 EL 素子の作製を試みている。まず、第2章で作製した PFO 配向膜を発光層に用いることで、青色偏光 EL 素子の作製が可能であることを示している。また、発光層として PF 共重合体の配向膜を用いることで、多色化が可能であることも示している。一方、従来の発光層の配向制御による偏光発光に代わり、電極のフィルター効果を利用して偏光発光を得る方法を新たに提案している。実験では、PTFE 摩擦転写膜上に金属を蒸着して微細な周期構造を有する金属ストライプを作製し、有機 EL 素子の半透明電極として実装することで、偏光発光が得られることを示している。

第6章「総括」では、各章の結果を総括し、本論文の結論を述べている。

参考文献

- [1] 「有機 EL ハンドブック」, 筒井哲夫, REALIZE (2004).
- [2] 「有機 EL 材料技術」, 佐藤佳晴, シーエムシー出版 (2004).
- [3] 「有機 EL ディスプレイ」, 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸, オーム社 (2004).
- [4] 「高分子 EL 材料」, 大西敏博, 小山珠美, 共立出版
- [5] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [6] C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [8] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- [9] T. Shimoda, M. Kimura, S. Miyashita, R. H. Friend, J. H. Barroughes and C. R. Towns, *SID 99DIGEST*, 372 (1999).
- [10] W. L. Yu, Y. Cao, J. Pei, W. Huang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3270 (1999).
- [11] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1365 (2001).
- [12] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran and E. P. Woo, *Adv. Mater.*, **9**, 798 (1997).
- [13] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 406 (2000).
- [14] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke and P. Strohriegel, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2946 (2000).
- [15] 「薄膜作製ハンドブック」, 応用物理学会, 共立出版 (1991).
- [16] N. Tanigaki, H. Kyotani, M. Wada, A. Kaito, Y. Yoshida, E. M. Han, K. Abe, K. Yase, *Thin Solid Films*, **331**, 229 (1998).
- [17] A. M. Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M. M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H. D. Chanzy, H. Sirringhaus and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **15**, 495

(2003).

[18] M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2584 (1998).

[19] H. Maeda, M. Funahashi and J. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 369 (2001).

[20] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).

[21] K. Sakamoto, K. Usami, Y. Uehara, S. Ushioda, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 211910 (2005).

[22] N. Godbert, P. L. Burn, S. Gilmour, J. P. J. Markham, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5347 (2003).

[23] K. R. Makinson, and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond*, **A281**, 49 (1964).

[24] J. C. Wittmann, and P. Smith, *Nature*, **352**, 414 (1991).

[25] Y. Ueda, T. Kuriyama, T. Hari, M. Ashida, *J. Electron Microsc.*, **43**, 99 (1994).

[26] Y. Ueda, T. Kuriyama, T. Hari, M. Watanabe, N. Jingping, Y. Hattori, N. Uenishi, T. Uemiya. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3876-3883(1995).

[27] Y. Ueda, T. Hari, T. Thumori, M Yano, N. Jingping., *Appl. Surface Sci.*, **113/114**, 304 (1997).

[28] Y. Ueda , T. Murakami, S. Masaki, J. Chen, N. Jingping, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase , D.K.Wang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 245 (2001).

[29] T. Saito, Y. Ueda, K. Harada, K. Fukunishi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **407**, 157 (2003).

[30] N. Tanigaki, Y. Yoshida, A. Kaito, K. Yase, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 432 (2000).

[31] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, K. Ueno, *Polymer*, **36**, 2477 (1995).

[32] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 335 (1995).

[33] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).

[34] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4608 (2004).

第 2 章

摩擦転写法によるポリジオクチル フルオレン配向膜の作製・評価

2.1 緒言

ポリフルオレン (PF) は、熱・化学的に安定で、高い蛍光量子収率 (>50%) を示すため、高分子 EL の発光材料として最も注目されている材料である[1]。フルオレンの 9 位にオクチル基やヘキシル基等のアルキル長鎖を置換することで有機溶媒に可溶となり、製膜性に優れている。PF 等の π 共役系高分子の光・電子物性は、主鎖方向に非局在化した電子共役系に由来したものであることが知られており、膜中において主鎖の配向を制御することにより、高機能性や異方性の発現が期待できる。特に、PF はサーモトロピック液晶性を有するため、ラビング処理したポリイミド膜 (配向誘起層) 上にスピコート法で塗布した後、熱処理をすること (液晶配向法: 第 1 章 1.4.1 節) で、主鎖の配向を制御することができる。しかしながら、この液晶配向法では、配向誘起層の絶縁性や表面ラフネスが原因で、デバイス性能は著しく悪化している[2]。そこで、この配向誘起層をデバイスから完全に除去する方法や、はじめから配向誘起層を用いずに高分子主鎖を配向させる方法が求められている[3,4]。

こうした背景から、本研究では、配向誘起層を用いずに高分子主鎖の配向を制御する有効な手段として、摩擦転写法 (第 1 章 1.4.2 節) に着目した。これまで摩擦転写可能な材料として、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン (PE)、ポリシラン (PS)、ポリパレフェニレン (PPP)、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)、ポリチオフエン (PAT)、及びそれらの誘導体が見出されているが[5-10]、高分子 EL 材料である PF に関しては研究が為されていなかった。そこで本章 2.3.1 節では、PF の代表として、フルオレンの 9 位にオクチル基を付加したポリジオクチルフルオレン (PFO 又は F8) を試料とし、摩擦転写法が PF に適用できるか調べた。次に、本章 2.3.2 節では、摩擦転写膜の膜質改善を目的として、PF がサーモトロピック液晶性を有しているという観点から、後熱処理の効果について検討した。本章では、摩擦転写法と後熱処理を併用した新たな分子配向制御法を確立し、良好な膜質を有する高配向膜を作製する。また、吸着構造や光学特性を明らかにすることで、膜構造と光学特性の詳細な関連付けを行なう。

2.2 実験方法

2.2.1 試料

試料として用いる PFO (図 2.2.1-1) は、American Dye Source Inc から購入したものを使用した。原試料は黄色粉末であり、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC、島津 LC-10Vp HPLC システム) より分子量分布

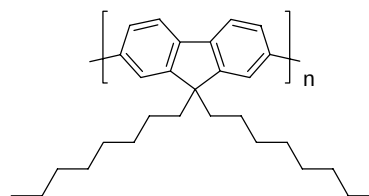


図 2.2.1-1 PFO の分子構造。

を測定した結果、平均分子量： $M_n = 25000$ 、 $M_w = 55000$ と多分散度： $M_w/M_n = 2.2$ を得ることができた。示差走査熱量測定 (DSC、Perkin-Elmer Instruments) 測定 (図 2.2.1-2) や光学顕微鏡観察により、ガラス転位温度： $T_g = 80 \sim 90^\circ\text{C}$ 、液晶相への転位温度： $T_m = 160 \sim 170^\circ\text{C}$ 、等方相への転位温度： $T_i = 270 \sim 280^\circ\text{C}$ を示すことが分かった。本研究では、試料は精製することなく、購入したものを直接使用している。

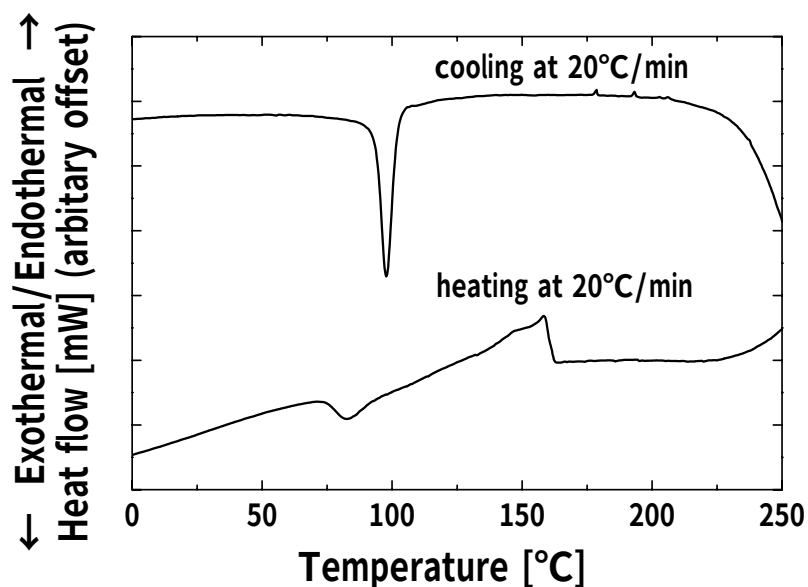


図 2.2.1-2 PFO 粉末の DSC 曲線。

2.2.2 配向膜作製

PFO 粉末 (100~200mg) は、錠剤成型器で真空に引きながら 1250kgf/cm^2 の圧力をかけることによってペレット状 (直径:10mm、高さ:1~2mm の円柱形) に加工した。PFO 摩擦転写膜は、このペレットを窒素ガス雰囲気下において、平滑な基板上に圧着掃引することで作製された。基板として、石英やスライドガラス等をアセトン、エタノールの順でそれぞれ 30 分ずつ超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥させたものを用いた。摩擦転写膜の作製条件 (基板の種類、基板温度、掃引速度、圧力など) に依存して、膜の配向度や均一性が著しく異なるため、これらの条件の最適化が必要である。最適化を行った結果については、本章 2.3.1 節で示す。

次に、摩擦転写膜の後熱処理を調べるために、PFO がネマティック液晶相を示す 200°C 付近で約 30 分間熱処理した後に、室温まで冷却した。冷却速度として、「急冷」および「徐冷」の 2 種類の異なる冷却速度で試料を作製した。急冷では、試料を 200°C のホットプレート上より、素早く室温のアルミホイル上に移動させた。一方、徐冷では、冷却速度が約 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ になるようにプログラム制御した。以後、急冷および徐冷によって得られた膜をそれぞれ「急冷膜」及び「徐冷膜」と記す。なお、これらの後熱処理は、試料の熱酸化を避けるためにすべて窒素雰囲気下で行なった。

2.2.3 測定方法

本研究では、以下に示す手法を用いて、様々な角度から評価を行った。

(a) 偏光紫外可視吸収スペクトル

光吸収は、分子振動や電子遷移の遷移モーメントと光の電気ベクトルとの相互作用によるものである。特に π 共役系高分子の光吸収では、最も強い吸収ピークは π - π^* 遷移に起因している。この π - π^* 遷移モーメントは高分子主鎖と平行な方向にあるので、偏光吸収スペクトルによって分子配向を評価できる。光吸収スペクトルは、紫外・可視光吸収スペクトロメーター (島津、MP2000) を使い、基板面に対して垂直な透過型の配置で測定している。偏光測定には、グ

ラン-トムソン型プリズム偏光子を用いた。摩擦転写方向と偏光子の方位関係を図 2.2.3 (a) に示す。

(b) 偏光蛍光 (PL) スペクトル

偏光吸収スペクトルと同様に、偏光 PL スペクトルでも、分子配向を評価できる[11]。PL スペクトルは、蛍光発光スペクトロメーター（日本分光、FP777）を用いて、励起光を斜め方向（ 45° ）で入射し、発光を基板面に垂直になるようにして測定している。偏光測定には、グラン-トムソン型プリズム偏光子を用い、

試料とディテクターの間には偏光子を配置して測定を行なった。摩擦転写方向と偏光子の方位関係を図 2.2.3 (b) に示す。

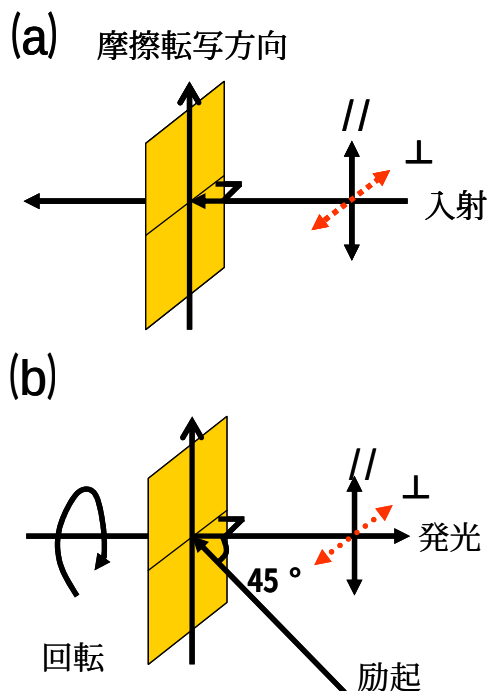


図 2.2.3 偏光吸収スペクトル (a)、偏光 PL スペクトル (b) の測定系。

(c) 偏光光学顕微鏡 (POM)

POM では、通常 2 枚の偏光板がそれぞれ直交する配置（クロスニコル）になっているため、光学的に等方的な物質を観察しようとする、光は透過できず、真っ暗に見える。しかし、光学的異方性のある物質では、光はその物質内で複屈折を起こし、リタデーションを生じるため、干渉色が見えるようになる。このことを利用して、試料をステージ上で回転させることにより、分子配向や微細構造の評価ができる。本研究では、POM（オリンパス、BX51-31P）を用いて観察を行なった。

(d) 透過型電子顕微鏡 (TEM)

TEM は試料に電子線を照射し、その内部構造を観察する装置である。試料の形状並びに表面構造に加え、凝集度合い、結晶パターン、格子欠陥の存在及び結晶の配向方位などが分かる。本研究では、試料調整のため、PFO 膜はカーボ

ンの真空蒸着膜で補強し、数分間 HF 蒸気にさらした後に、ガラス基板上より水面剥離した。そして、水面上に浮かぶ膜をシートメッシュに掬い取り TEM 用試料とした。本研究における電顕像と回折像は、TEM (HITACHI H-7100) を用い、加速電圧 100kV において観察を行なった。

(e) 原子間力顕微鏡 (AFM)

AFM は、カンチレバーと試料表面間に働く原子間力（斥力あるいは引力）を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査することで、表面凹凸を描き出すというものである。大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状のみならず、表面粗さなど画像解析が可能である。測定手法としては斥力領域で動作するコンタクトモードと引力領域で動作するノンコンタクトモードの 2 種類がある。本研究では、AFM (Seiko Instruments Inc., Nanopics NPX100M001) を用い、ノンコンタクトモードで測定を行なった。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 摩擦転写法で作製したポリジオクチルフルオレン配向膜

図 2.3.1-1(a)に典型的な PFO 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトルを示す。入射光の偏光方向により吸光度に大きな違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル ($A_{//}$) では、フルオレン骨格の π - π^* 遷移に起因した 397nm に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の吸収スペクトル ($A_{\perp}$) では、このピークは著しく減衰した。この結果は、PFO の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示唆している。光吸収の二色比 ($D_{abs} = A_{//}/A_{\perp}$) は、ピーク波長において約 7 を示した。一般に、配向度 (F) は光吸収の二色比 (D_{abs}) と次式で関係付けられる。

$$F = (D_{abs} - 1) / (D_{abs} + 2) \quad (2.3.1-1)$$

また、 F は吸収バンド (分子軸) と主軸 (摩擦転写方向) とのなす角を θ とすると、配向分布関数の二次モーメント $\langle \cos^2 \theta \rangle$ と以下の式で結び付けられる。

$$F = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (2.3.1-2)$$

すべての高分子鎖が摩擦転写方向に平行に並んでいる場合は $\theta=0$ で $F=1$ となり、無配向の時には $F=0$ となる。ただし、PFO の遷移モーメントは分子軸より傾いているため、完全配向でも $F=0.75$ 程度 (D_{abs} にして 10 前後) が限界であるといわれている[12]。摩擦転写法によって得られた配向膜は、(2.3.1-1)式より $F=0.67$ と求まり、膜中で PFO は高度に配向していることが明らかになった。

図 2.3.1-1(b)に同一試料における偏光 PL スペクトルを示す。PL 強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で大きな違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル ($I_{//}$) では、435 (0-0)、460 (0-1)、493nm (0-2)を極大とした振動構造を持つ PL ピークが現れているのに対して、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、バックグラウンド近くまで PL 強度が全体的に減少している。偏光吸収スペクトルの結果と同様に、PFO の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向し

ていることを示している。PL 強度の二色比 ($D_{PL} = I_{//}/I_{\perp}$) は、波長 435nm において約 10 を示した。

PFO 配向膜の作製については、Grell 等による先駆的な研究がある[2]。彼らは、PFO がサーモトロピック液晶性を有していることを初めて見出し、ポリイミドラビング膜上に PFO を塗布した後、熱処理を行なうこと（液晶配向法）で PFO 配向膜が作製できることを報告している。吸収及び PL の二色比は、それぞれ $D_{abs}=6.5$ 及び $D_{PL}=10$ を報告している。本研究では、擦り付ける（摩擦転写法）という極めて簡便な方法にもかかわらず、液晶配向法によって作製した配向膜と同程度の配向度を持つ PFO 配向膜の作製できた。

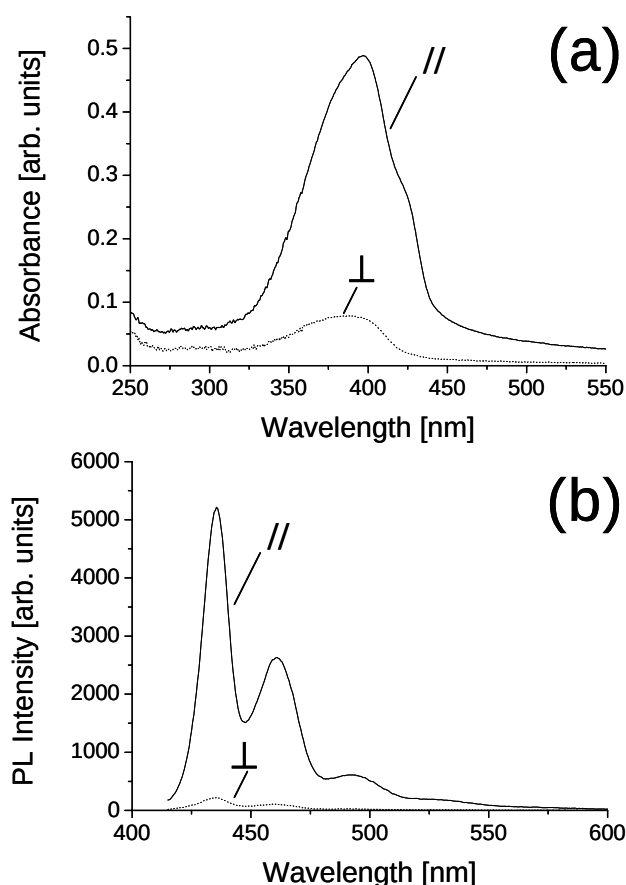


図 2.3.1-1 典型的な PFO 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトル(a)、および偏光 PL スペクトル(b)。実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

摩擦転写膜の配向度と膜質は作製条件（基板温度、掃引速度、圧力）に大きく依存した。特に作製時の基板温度に対する依存性は顕著であった。図 2.3.1-2 に、PFO 摩擦転写膜における吸収二色比と吸光度の作製温度依存性を示す。作製温度が 60℃以下では、PFO は基板上に転写されなかった。作製温度が 60～70℃では、PFO は基板上に転写されたが、粉末状で非常に薄い膜であり、そのため吸光度も極端に低い。作製温度が 80℃以上においては、基板面全体を被覆するような薄膜を形成した。二色比に関しては、80～90℃において最も高い値を示した。作製温度が 100℃以上では、吸光度は急激に上昇したが、二色比は減少する傾向を示した。最適な作製温度は、二色比が最も大きくなる条件から、約 90℃と決定した。この温度で作製した PFO 膜の厚さは、触針法により約 50nm と決定された。尚、この厚さ（約 50nm）は、有機 EL 素子等のデバイス応用の観点から考えても好適である。

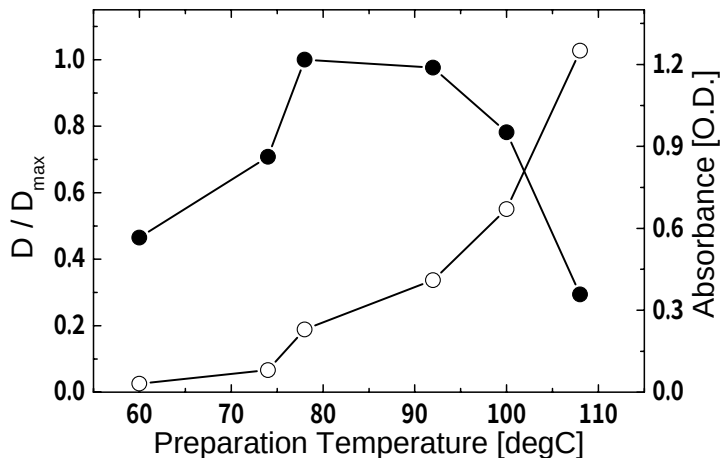


図 2.3.1-2 PFO 摩擦転写膜の吸収二色比（規格化した値）及び吸光度の作製温度依存性（掃引速度を 0.3m/min、圧力を 3kgf/cm² に固定）。

2.3.2 後熱処理の効果

PFO はサーモトロピック液晶性を有しているため、ラビング処理したポリイミド等の配向誘起層上に PFO 溶液をスピコート法で製膜した後、その膜を液晶相温度で熱処理することで、ラビング方向に一軸配向した膜を作製することができる。しかし、下地となる配向誘起層を含まない PFO 摩擦転写膜を液晶相温度で後熱処理した場合には、配向は乱れるのか、それとも維持できるのか、興味がある。そこで、本節では、PFO 摩擦転写膜の後熱処理の効果について、配向度やモルフォロジーの観点から調査する。

2.3.2.1 POM 及び偏光吸収・PL スペクトルによる配向度の評価

PFO 摩擦転写膜は、本章 2.2.2 節に記述した方法により、後熱処理を行なった。図 2.3.2.1-1 に熱処理前後における PFO 配向膜の POM 像を示す。これらはクロスニコル条件で撮影したものである。いずれの試料においても、試料を面内に回転させたとき 90° ごとに明暗が入れ替わり変化することから、膜の一部（あるいは全体）が配向していることを示している。熱処理前の膜においては、粉末が付着しているような形状をしており、膜の厚い部分と薄い部分、配向度の高い部分と低い部分が両方混在している様子が分かる。一方、熱処理後の膜においては、非常に均一な形状をしており、膜全体が一様に配向している様子が分かる。熱処理後の膜において、任意に選択したどの場所においても均一な形状かつ一様な配向であることから、ドメインの大きさは少なくとも数百 μm ～数 mm 四方に及ぶことが明らかになった。なお、POM 観察では、急冷膜と徐冷膜の違いは見られなかった。

定量的な配向度を見積もるために、偏光吸収・PL スペクトルの測定を行なった。図 2.3.2.1-2 に、急冷膜 (a) と徐冷膜 (b) の偏光吸収・PL スペクトルを示す。いずれの膜の場合においても、 $D_{abs}=10$ 及び $D_{PL}=25$ と見積もられた。(2.3.1-1)式を用いて配向度を計算すると $F=0.75$ と求まり、熱処理前 ($F=0.67$) に比べ大幅に向上していることが分かる。このことは、後熱処理によって配向は乱れるのではなく、より高度に一軸配向することを示している。尚、 D_{PL} が

D_{abs} より大きい理由としては、励起子が発光する前に最も低いエネルギー状態をもつ配向セグメントへ拡散することが考えられる[13]。急冷膜と徐冷膜を比べると、配向度に関しては同程度であるが、スペクトル形状は異なる形をしていることが分かる。吸収スペクトルでは、徐冷膜にのみ長波長側のショルダーが観察された。また、PL スペクトルにも、徐冷膜にのみ 530nm 付近のブロードなピークが観察された。これらの光学特性における差異は、膜構造の違いを反映しているものと考えられる。本章 2.3.2.3 節では、TEM を用いて膜構造の観点から急冷膜と徐冷膜の違いについて議論する。

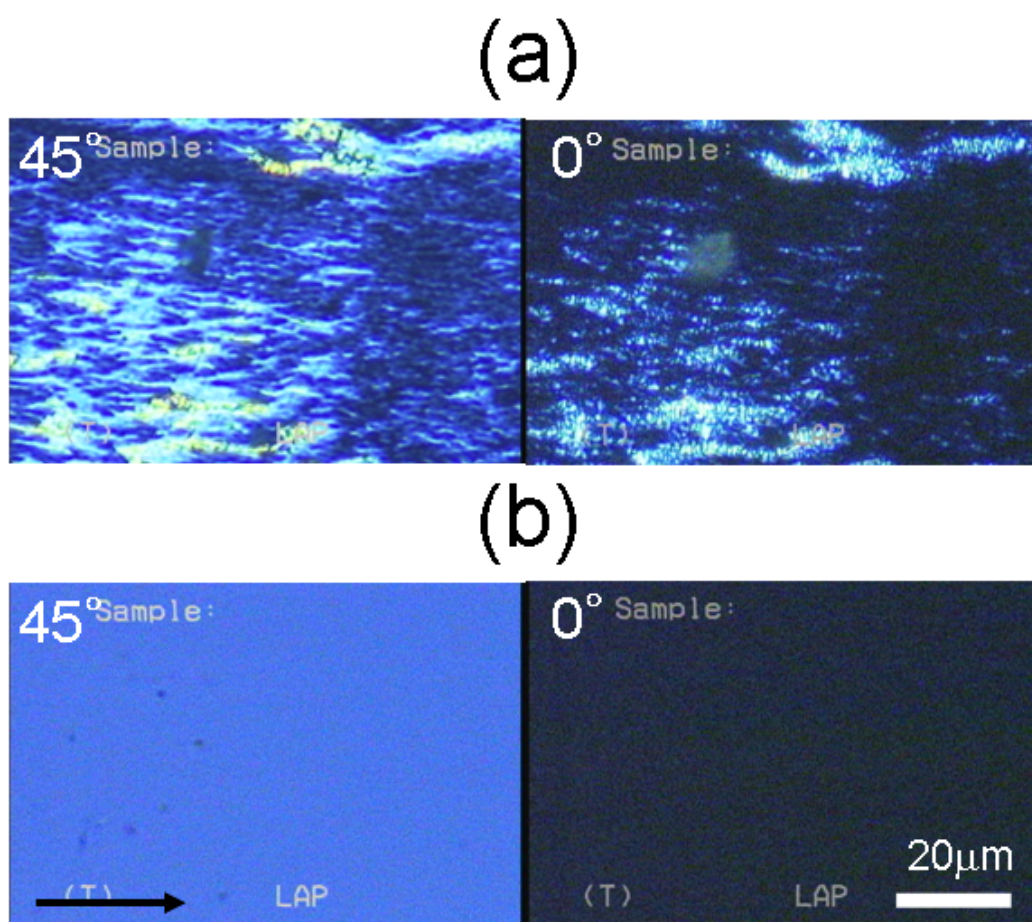


図 2.3.2.1-1 熱処理前 (a) および熱処理後 (b) における PFO 薄膜の POM 像 (矢印は摩擦転写方向を示す)。

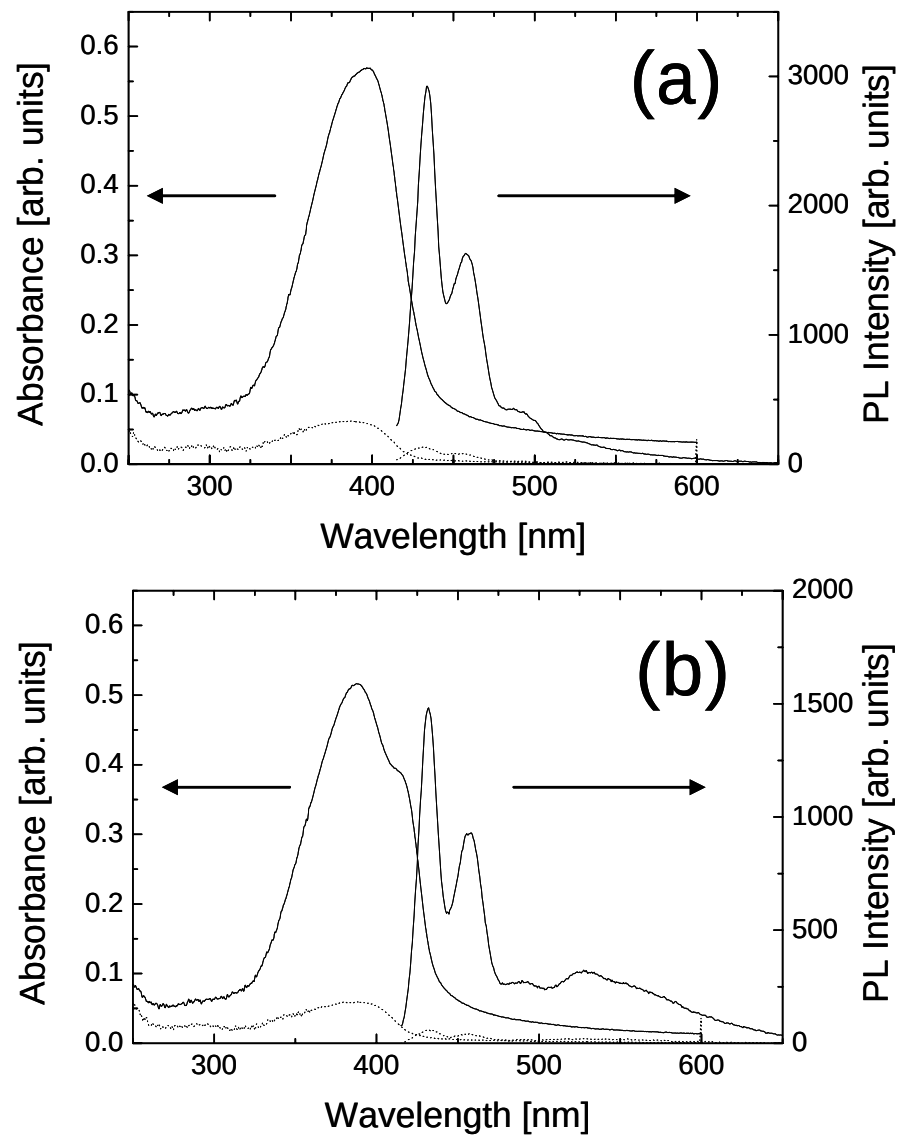


図 2.3.2.1-2 急冷膜(a)、及び徐冷膜(b)の偏光吸収・PL スペクトル。
実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

2.3.2.2 再配向機構の考察

配向誘起層を含まないにもかかわらず、後熱処理によって PFO 摩擦転写膜の配向度が更に向上したことは非常に興味深い。一般に、配向誘起層上の液晶配向の場合では、まずラビング処理により規則正しく並んだポリイミド鎖が、吸着した液晶分子の第一層を選択的に配向・配列化する。第一層の配向はバルク層に伝播し、膜全体として液晶配向することが知られている[14]。PFO 摩擦転写膜の後熱処理においても、これと同様な機構で再配列・配向化すると考えられる。まず、摩擦転写法による配向薄膜化の段階で、基板－高分子界面で高度に一軸配向した分子層が形成され、膜中で配向度が厚さ方向に分布した、もしくは配向が乱れた領域が存在すると仮定する。次に、この膜を液晶相温度で後熱処理することにより、固定化された界面層（ポリイミド配向誘起層に相当する層）以外の領域が液晶状態になり、界面層の高い配向性が膜全体に伝播すると思われる。最後に、冷却することで膜全体が再配列・配向化すると考えられる（尚、この冷却過程の詳細については、本章 2.3.2.3 節および第 3 章で議論する）。まとめると、一連の熱処理過程において、膜中の配向度の低い領域及び乱れた領域が、界面に存在している高配向層をテンプレートとして再配列し、その結果、配向度が著しく向上したと考えられる（図 2.3.2.2）。界面に存在している高分子鎖が融解温度においても、その配向を維持しながら吸着している理由は、基板－分子の相互作用が分子－分子の相互作用に比べ強いことが考えられるが、その詳細は明らかではない[15]。

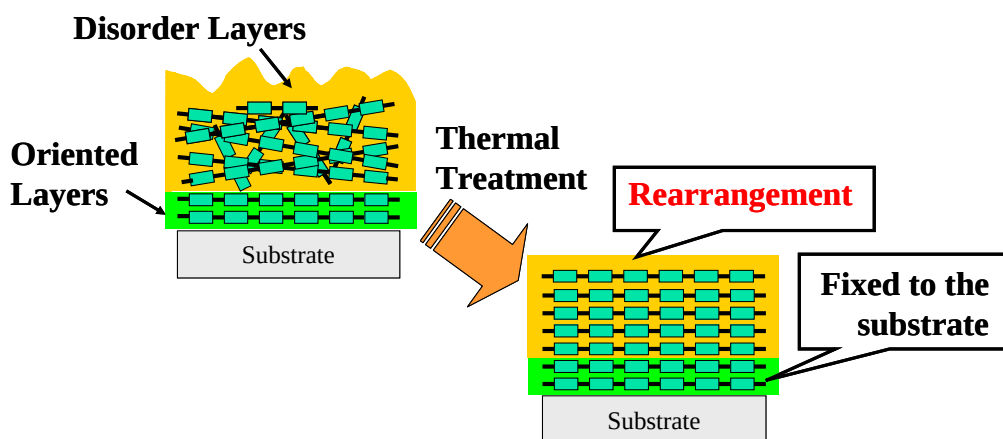


図 2.3.2.2 再配向機構

2.3.2.3 TEM による配向薄膜の構造評価

偏光吸収・PL スペクトルの結果（本章 2.3.2.1 節）より、急冷膜、徐冷膜ともに高分子鎖が高度に一軸配向していることが確認されたが、スペクトル形状は、熱処理後の冷却過程に依存して違いが見られた。そこで、これらの膜構造の違いを明らかにするために、TEM 観察を行なった。図 2.3.2.3-1 に各々の膜における TEM 像及び電子線回折像を示す。なお、摩擦転写方向は、矢印で示したように、常に垂直方向である。各 TEM 像及び電子線回折像を比較することで、膜構造が明らかに異なっていることが分かる。

図 2.3.2.3-1(a)、(b)に、摩擦転写膜の TEM 像及び電子線回折像を示す。TEM 像には、摩擦転写方向に平行に伸びた細長いグレインが観察される。また、電子線回折像からは、円弧状の回折から成る繊維パターンが観測され、PFO が面内で高度に一軸配向していることが分かる。特に、子午線上（繊維軸の方向）に面間隔が 0.42nm に相当する最も強い反射が観測された。この反射は、Kawana 等による放射光を用いた斜入射 X 線回折測定（GIXD）でも観測されており、分子骨格に沿ったベンゼン環の繰り返し周期（ 0.42nm ）に対応している（このベンゼン環の周期間隔は、フルオレン骨格の周期間隔の半分である）[16]。一方、赤道上（繊維軸に垂直な方向）には面間隔が 1.17nm に相当する回折スポットとその高次反射が円弧状に観測された。アルキル鎖長が約 1nm 程度であることから、赤道上の一連の繰り返し周期は、側鎖に起因したものであることが分かる。以上より、高分子主鎖は摩擦転写方向に平行に配列し、それぞれの分子鎖はアルキル側鎖に依存した間隔でパッキングしていると考えられる（図 2.3.2.3-2）。

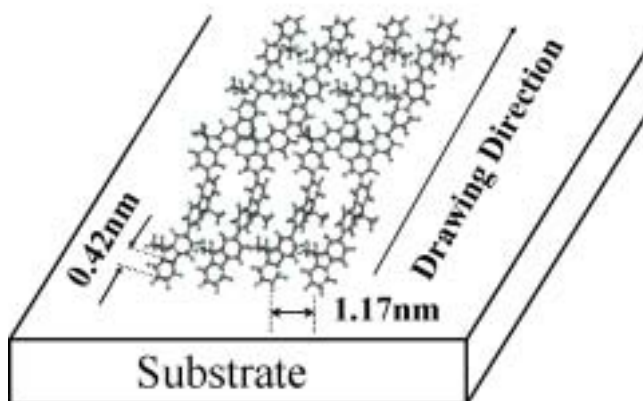


図 2.3.2.3-2 摩擦転写膜中の PFO の吸着の様子（アルキル側鎖は省略）。

図 2.3.2.3-1(c)、(d)に、急冷膜の TEM 像及び電子線回折像を示す。TEM 像からは、均

一な領域の中に、直径がサブミクロンの球晶から成る領域が混在している様子が確認された。電子線回折像からも、赤道及び子午線上のハローと明瞭な斑点状の反射の二種類のパターンが確認された。前者はネマティック液晶特有の反射であり、後者は結晶化した領域からの反射と考えられる。尚、後者の反射は図 2.3.2.3-1(b)と同じであるが、円弧状ではなく斑点状であることから、配向分布が狭いことが分かる。急冷膜では、大部分は液晶状態のまま凍結（液晶ガラス）しているが、一部結晶化している部分も混在していることが明らかになった。

図 2.3.2.3-1(e)、(f)に、徐冷膜の TEM 像及び電子線回折像を示す。TEM 像からは、非常に均質な膜であることが分かる。電子線回折像は、無機単結晶並みに、多数の回折斑点から形成されていることが分かる。導電性高分子の薄膜試料において、このような多数の回折斑点が得られることは極めて稀である。摩擦転写膜や急冷膜と同様に、子午線上に面間隔が 0.42nm に相当する最も強い反射と赤道上に面間隔が 1.17nm に相当する一連の反射が観測された。これらは、それぞれベンゼン環の繰返し周期間隔及び側鎖に依存したパッキング間隔であることは既に述べた。さらに、同一試料における制限視野電子線回折像（直径 $5\mu\text{m}$ の円形領域から撮影）を図 2.3.2.3-3 に示す。回折像からは、 1.17nm と 3.35nm の面間隔に相当する回折斑点から成るネットパターンが観測されたことから単結晶であることが分かる。この単結晶の大きさは少なくとも数十～数百 μm 四方に及ぶことが確認された。繊維軸方向の繰返し周期 3.35nm はフルオレン骨格 4 ユニット分に一致している。また、子午線上の回折斑点の消滅則から結晶中の PFO は 4_1 ラセン構造をとることも分かる（図 2.3.2.3-4）。PFO の二次元結晶パラメータは、 $a=1.17\text{ nm}$ 、 $c=3.35\text{nm}$ (fiber axis)と決定された。このような PFO の単結晶パターンはこれまで報告されておらず、本研究が初めての報告例となった。尚、同時期に Chen らによって、PFO の結晶構造解析の研究が為され、本研究を支持する結果が得られている[17]。以上より、徐冷膜の偏光吸収・PL スペクトル（図 2.3.2.1-2(b)）で観測された長波長側の吸収ショルダー及び 530nm 付近のブロードな PL ピークは、結晶化に伴って増強された分子内及び分子間の相互作用に起因していると結論付けられる。

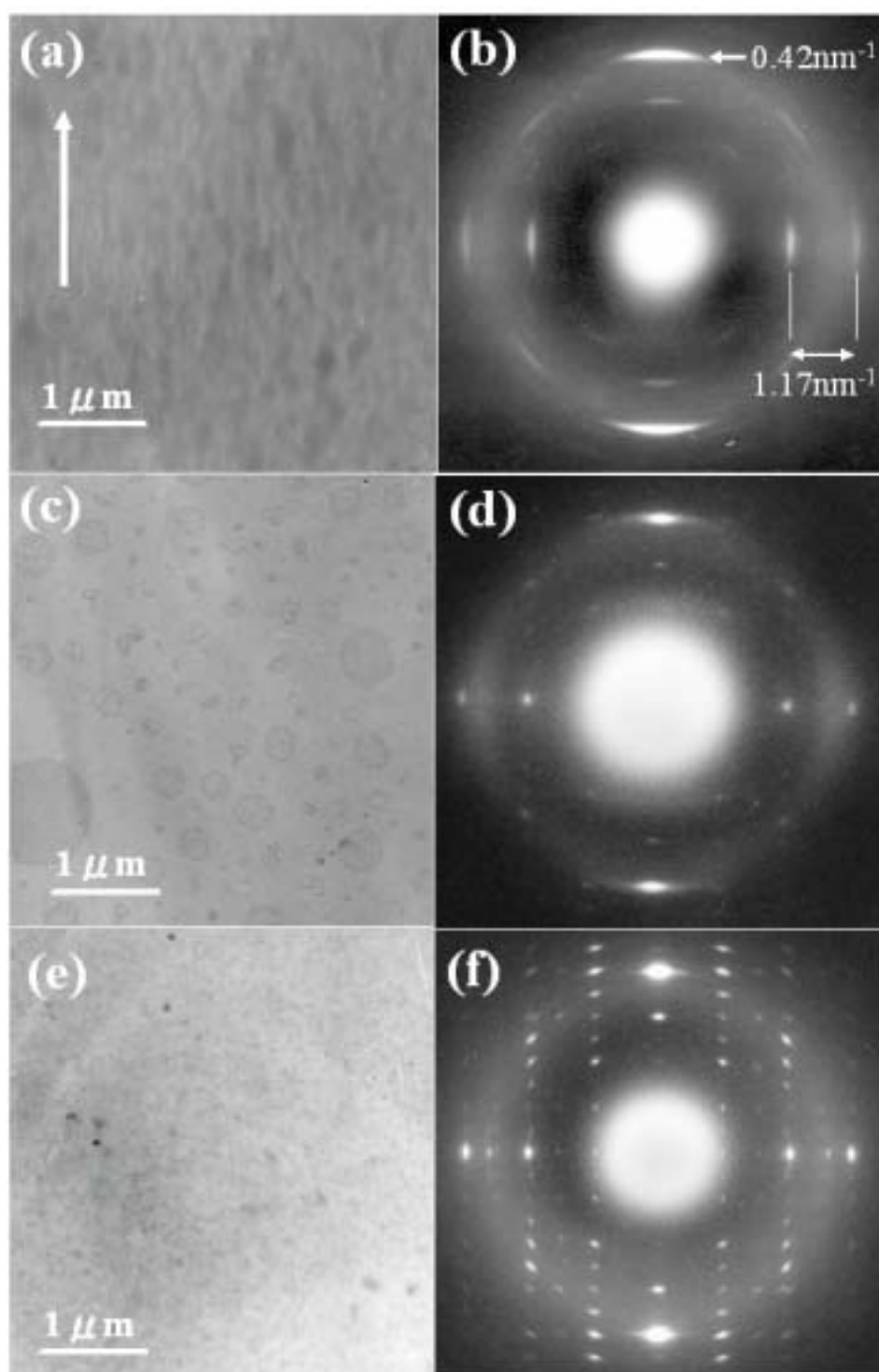


図 2.3.2.3-1 摩擦転写膜(a),(b)、急冷膜(c),(d)、徐冷膜(e),(f)における TEM 像及び高分解電子線回折像（矢印は摩擦転写方向を示す）。

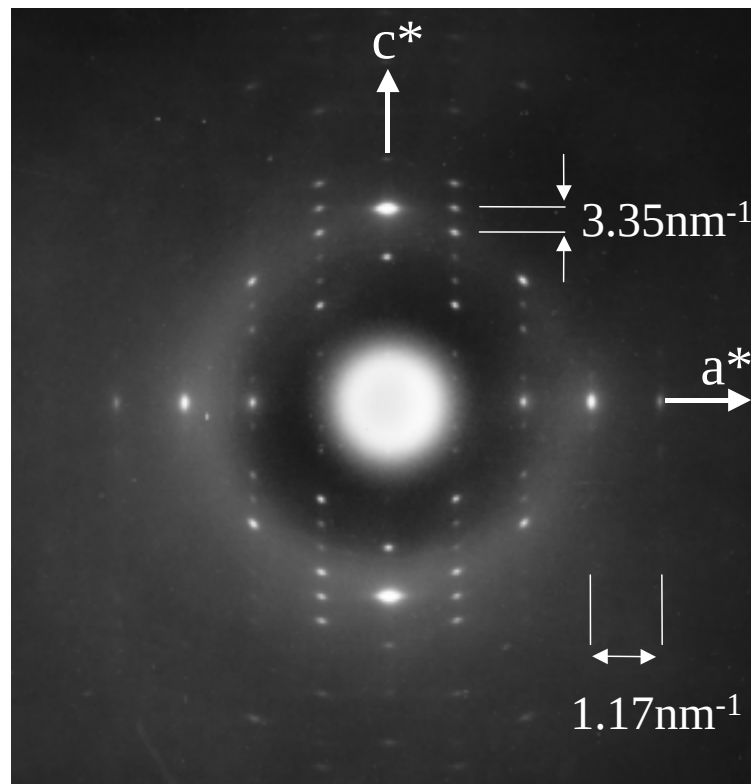


図 2.3.2.3-3 徐冷膜の制限視野電子線回折像。

Molecular Packing

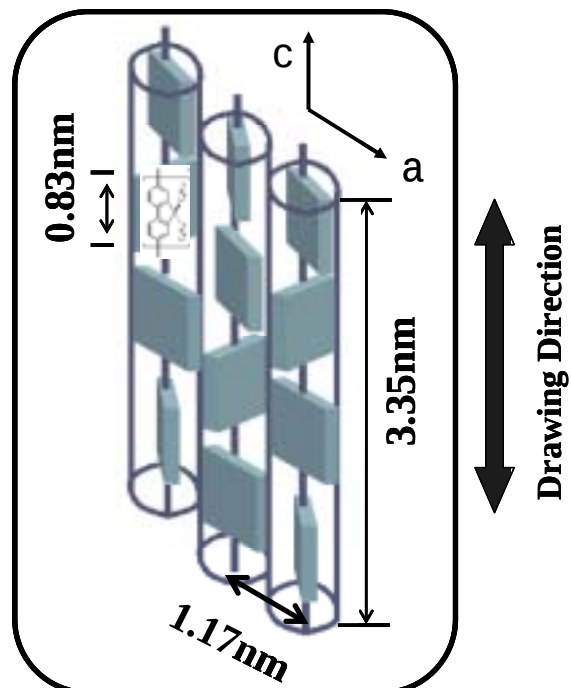


図 2.3.2.3-4 PFO のパッキング。

2.3.2.4 AFM による表面形状の評価

図 2.3.2.4-1(a)、(b)に摩擦転写膜及び急冷膜の表面形状 AFM 像をそれぞれ示す。摩擦転写膜は約 40nm の表面粗さであるのに対して、急冷膜は約 5nm の表面粗さであった（尚、徐冷膜の AFM 像は示していないが、急冷膜と同程度の平滑な表面形状が観測された）。これらの AFM 観察より、PFO 摩擦転写膜は、一旦液晶相になる温度まで加熱することにより、配向度の向上のみならず、表面モルフォロジーも大幅に改善されることが明らかになった。電子デバイスへの応用展開を考えた場合、膜の均一性や表面平滑性が非常に重要となる。特に、サンドイッチ構造のデバイス（例えば、有機 EL 素子、有機太陽電池など）では、後熱処理による表面平坦化は極めて重要である。

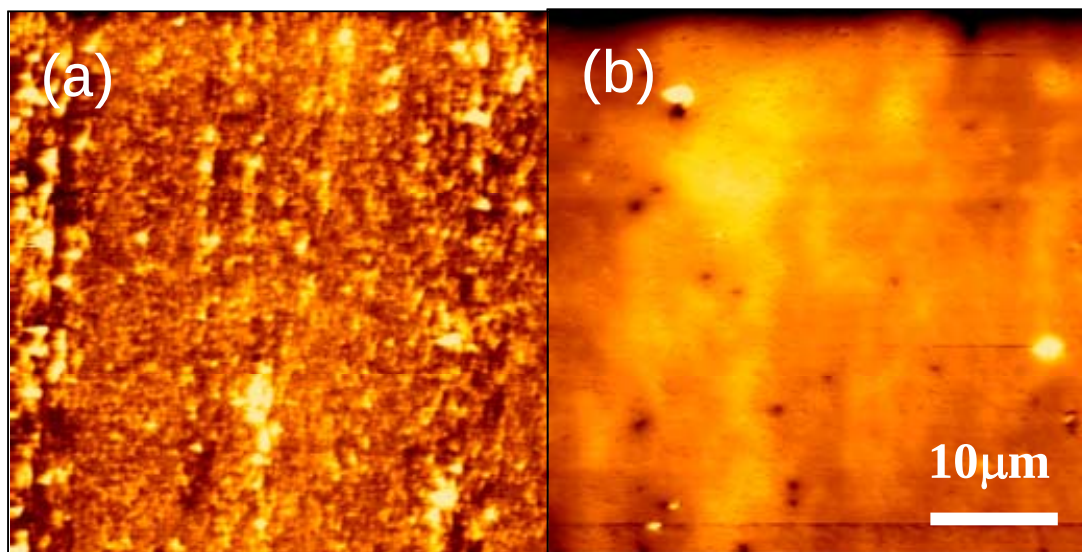


図 2.3.2.4-1 摩擦転写膜(a)、及び急冷膜(b)の AFM 像。

2.4 結論

本章では、高分子 EL 材料である PFO に着目し、摩擦転写法を用いることで、配向誘起層を含まない PFO 配向膜の作製を試みた。また、PFO がサーモトロピック液晶性を有しているという観点から、後熱処理の効果についても検討した。偏光吸収・PL スペクトル測定や POM 観察、TEM 観察、AFM 観察によって総合的に評価した結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 摩擦転写法による PFO 配向膜の作製が可能であった。
- 2) PFO 摩擦転写膜を後熱処理することで、更に高配向化できることを見出した。特に、今回作製した PFO 配向膜は、これまで報告された PFO 配向膜の中でも、最も高い配向度 ($F=0.75$) を有していることを明らかにした。
- 3) 熱処理後の冷却速度に応じて膜構造が異なることを明らかにし、膜構造と光学特性の関連付けを行なった。具体的には、急冷で液晶ガラス化（ただし、一部球晶化している）、徐冷で結晶化することを見出し、徐冷した際に観測された吸収ショルダーやエキシマ発光は、結晶化に伴って増強された分子内及び分子間の相互作用に起因していることを明らかにした。
- 4) 徐冷 ($0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) することで、導電性高分子では極めて稀な単結晶様薄膜の作製に成功するとともに、PFO の二次元パラメータ ($a=1.17\text{ nm}$ 、 $c=3.35\text{nm}(\text{fiber axis})$) を初めて明らかにした。
- 5) 後熱処理によって、表面平滑性が著しく向上することを明らかにした。

本章では、液晶性高分子を用いて、摩擦転写法と後熱処理を併用するという新たな分子配向制御法を確立した点に意義がある。これにより、これまで困難であったデバイス化（第 5 章）への道が切り開かれたことを付け加えておく。

参考文献

- [1] T. Shimoda, M. Kimura, S. Miyashita, R. H. Friend, J. H. Barroughes and C. R. Towns, *SID 99DIGEST*, 372 (1999).
- [2] M. Grell, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [3] A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, P. O. Jackson, S. M. Khan, L. May, M. O'Neill, J. E. Nicholls, S. M. Kelly and G. J. Richard, *Adv. Mater.*, **12**, 971 (2000).
- [4] N. Godbert, P. L. Burn, S. Gilmour, J. P. J. Markham, I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5347 (2003).
- [5] N. Tanigaki, H. Kyotani, M. Wada, A. Kaito, Y. Yoshida, E. M. Han, K. Abe, K. Yase, *Thin Solid Films*, **331**, 229 (1998).
- [6] N. Tanigaki, Y. Yoshida, A. Kaito, K. Yase, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 432 (2001).
- [7] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, K. Ueno, *Polymer*, **36**, 2477 (1995).
- [8] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 335 (1995).
- [9] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
- [10] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4608 (2004).
- [11] H. Yoshida, R. Kani, S. Hayase, K. Horie, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5370 (1993).
- [12] H. M. Liem, P. Etchegoin, K. S. Whitehead, D. D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 66 (2003).
- [13] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke, and P. Strohriegel, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2946 (2000).
- [14] X. Zhuang, L. Marrucci, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1513 (1994).
- [15] N. Tanigaki, Y. Yoshida, A. Kaito, K. Yase, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 432 (2001).
- [16] S. Kawana, M. Durrell, J. Lu, J. E. Macdonald, M. Grell, D. D. C. Bradley, P. C. Jukes, R. A. L. Jones, S. L. Bennett, *Polymer*, **43**, 1907 (2002).

[17] S. H. Chen, H. L. Chou, A. C. Su and S. A. Chen, *Macromolecules*, **37**, 6833 (2004).

第 3 章

後熱処理による再配向・結晶化の ダイナミックス

3.1 緒言

第 2 章では、PFO 摩擦転写膜に対して後熱処理が高配向化、結晶化及びモルフォロジーの制御に効果的であることを見出した。特に、熱処理後の冷却速度に応じて異なる膜構造を形成することを明らかにした。例えば、徐冷することで結晶膜、急冷することで液晶ガラス膜を得ることができた。これらの結果は、PFO 摩擦転写膜の結晶化において、冷却速度（時間）というパラメータが非常に重要な役割を果たしていることを示唆している。

これまで、高分子の結晶成長としては、ポリエチレンやポリスチレン等のバルク試料を対象とした研究が数多く報告されている[1]。一般に、これらの溶融体を融点以下に冷却すると球晶が成長していく様子が観測されているが、その構造は熱力学的な平衡からよりも、結晶化過程の速度論的な効果の結果として形成されることが知られている。つまり、ある温度で形成される構造は自由エネルギー最小の構造ではなく、最大成長速度をもつ構造となる。このように、結晶性高分子（バルク試料）の結晶化過程では、時間が決定的な変数となる。一方、液晶性高分子（薄膜試料）の結晶化においても、第 2 章の結果より、時間が決定的な変数であることは疑う余地がない。しかしながら、これまで液晶性高分子の薄膜試料を対象とした結晶成長（液晶融液成長）の研究がほとんど為されていないため、その結晶化のメカニズムの詳細は知られていない。

本章では、第 2 章で作製した PFO 摩擦転写膜に対して、様々な温度と時間で後熱処理した時の膜構造をその場で観察し、結晶成長に関する種々の情報を得ることを目的としている。本研究で対象としている系は、バルク試料でなく膜厚が 100nm 以下の薄膜試料であり、かつ液晶融液成長という特殊な環境相からの結晶化であることを注意しておく。本研究では、この特殊な系のその場観察にあたり、斜入射 X 線回折 (GIXD) 法に着目した。ここでは、基板加熱機構を備えた GIXD 装置を用い、薄膜の微細構造、特に面内構造とその異方性について調べている。まず、本章 3.3.1 節では、第 2 章で作製した PFO 配向膜について GIXD による構造評価（静的測定）を行う。次に、本章 3.3.2 節では、配向・結晶化のその場 GIXD 観察（動的測定）を試みる。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

PFO 配向膜の作製は、基板として自然酸化膜が付いたままのシリコンウエハーを用いた以外は、すべて第 2 章で述べた方法と同様である。得られた PFO 配向膜は、極めて高い光学異方性を示すことが既に明らかになっている（第 2 章 2.3.1 節および 2.3.2.1 節）。本章では、GIXD 用試料として摩擦転写膜に加え、後熱処理を施すことによって得られる液晶ガラス膜（急冷膜）と結晶膜（徐冷膜）の 3 種類を準備した。後熱処理の詳細は、既に第 2 章 2.2.2 節で記している。

3.2.2 測定方法

GIXD 法は X 線を薄膜試料に極低角で入射し照射面積を増大させるとともに、基板/薄膜間での X 線全反射現象を利用して高 SN 比で薄膜回折パターンを測定する手法である。基板に吸着した薄膜結晶の高精度格子定数測定、結晶系同定、配向分布評価などの解析が可能である。さらに、通常の X 線回折法では困難な面内回折の測定ができるため、薄膜凝集構造の解析が可能である（図 3.2.2-1）。

GIXD 測定は、リガク X 線研究所で開発された実験室系の装置（Rigaku SuperLab、CuK α (0.154nm)、40kV、30mA）を用いて行われた。多層膜ミラーによる集光系を採用しており高輝度かつ平行性の高い X 線が得られ、薄膜などの斜入射での測定が必要なものに適している（図 3.2.2-2）。尚、その詳細は他の文献を参照して頂きたい[2]。本研究では、温度変化の測定を行うために、耐熱性高分子材の特殊なハウジングを備えた温度制御セルを用いて X 線測定を行った（図 3.2.2-3）。はじめに、薄膜面内方向での回折測定（ $2\theta/\varphi$ スキャン）と、その方位分布を調べるための φ スキャン（ロッキング・スキャン）を行った（図 3.2.2-1 参照）。その際、入射角（ α_i ）を 0.22° にして測定を行なった。なお、一軸配向膜の面内回折の測定では、散乱ベクトル（Scattering vector）の方向と一軸配向膜の方位関係を定義しておく必要がある。本研究では、散乱ベクトルの方向と摩擦転写方向のなす角度を χ と定義している。

その場 GIXD 観察は、特定の回折ピークのみ注目して、温度および時間を変化させながら測定を行なった。この実験では、測定は繰り返し迅速に行なう必要があるため、 $2\theta/\varphi$ スキャンはスピード：1°/min、ステップ：0.1°に設定して測定を行なった。また、 φ スキャンはスピード：5°/min、ステップ：0.5°に設定して測定を行なった。温度変化の方法は、徐々に温度変化させる一般的な動的測定と、一気に温度を変化させ一定温度下での時間変化を動的測定する「温度ジャンプ」測定があるが、本研究では温度ジャンプ測定を主として試みた。温度ジャンプ測定の詳細は本章 3.3.2 節で述べる。なお、試料の熱酸化を避けるために窒素ガスをフローしながら測定を行なっている。

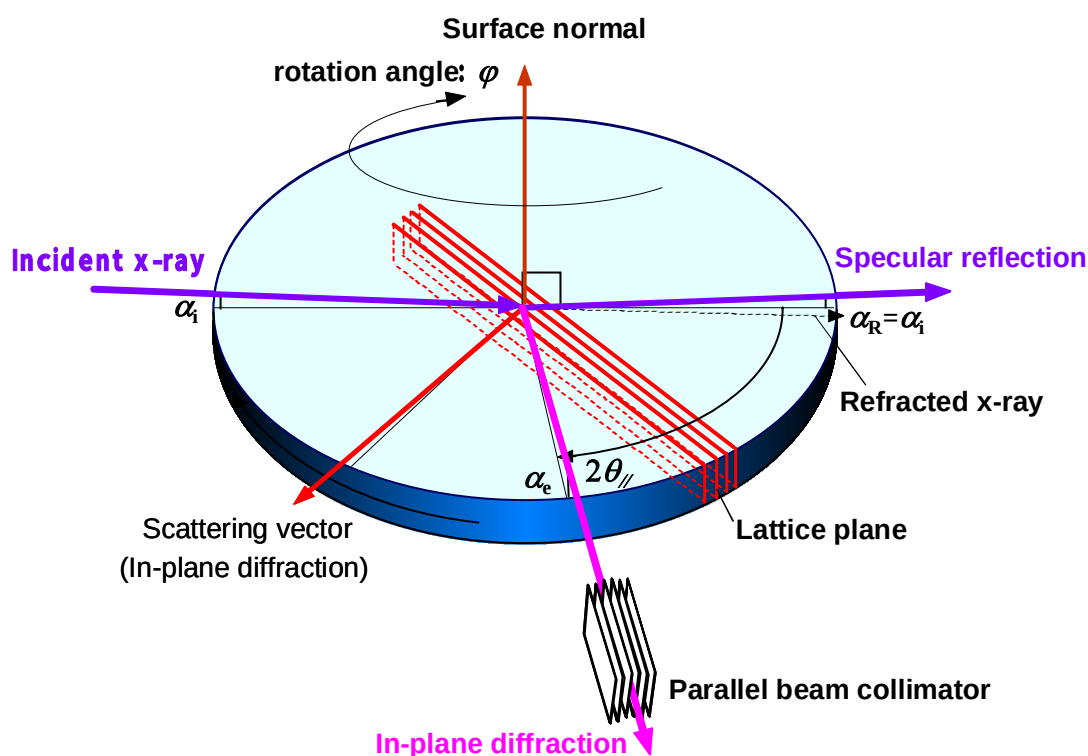


図 3.2.2-1 GIXD 法の概略図。

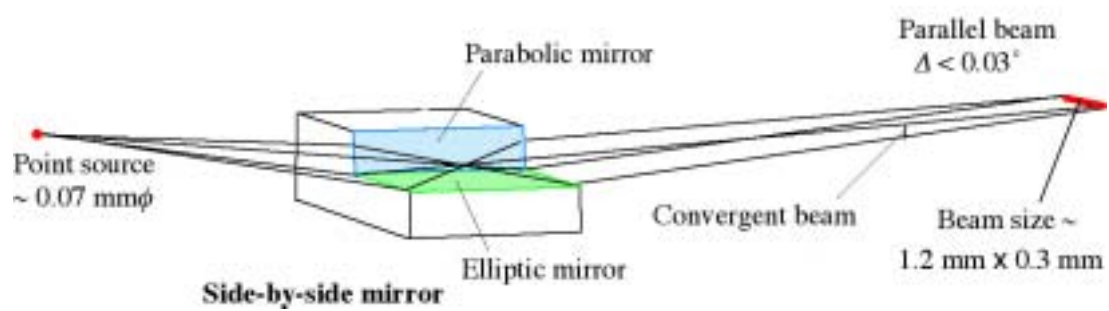


図 3.2.2-2 多層膜ミラーによる集光系。

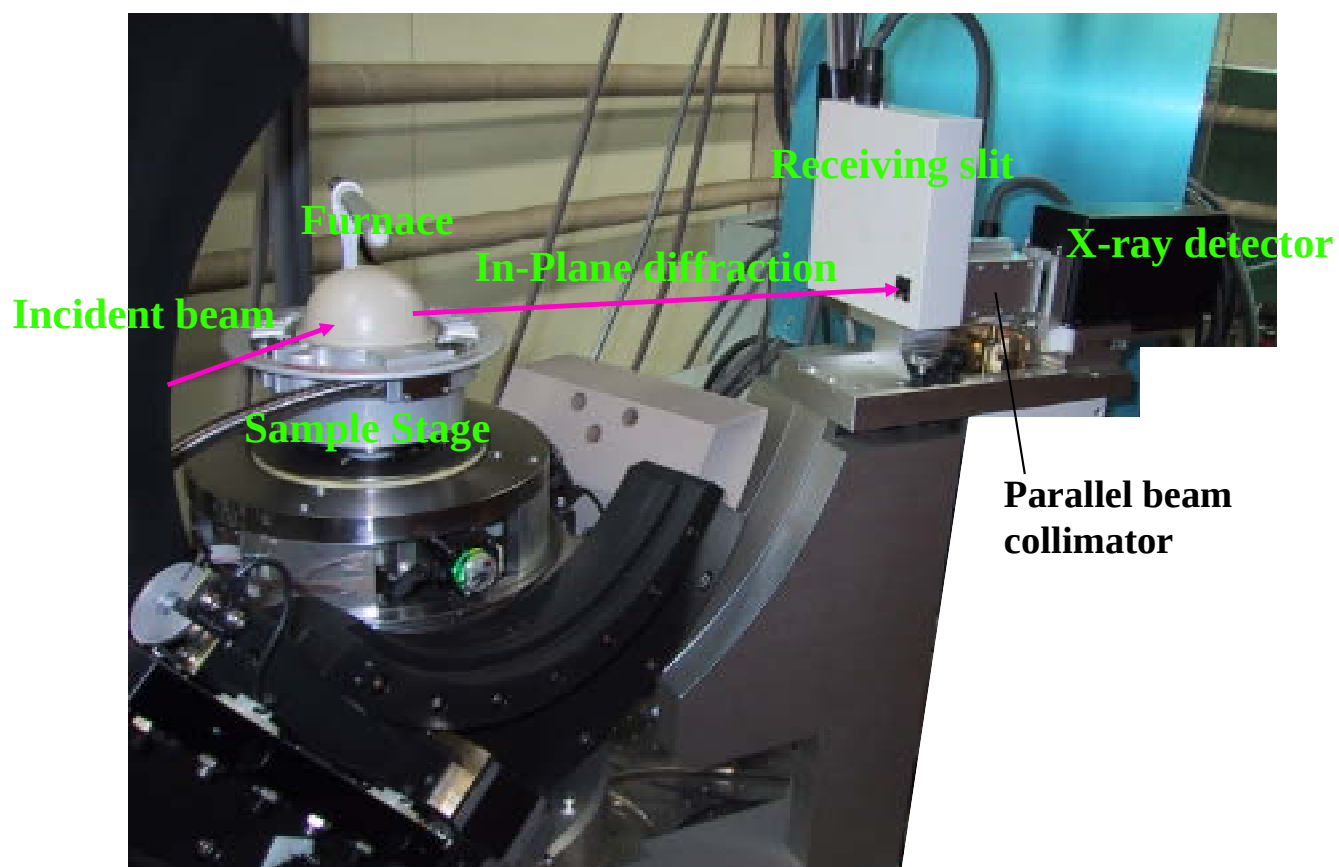


図 3.2.2-3 実際の装置の写真。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 GIXD 観察（静的測定）

第2章で作製した摩擦転写膜、液晶ガラス膜、結晶膜の3種類の試料について、それぞれ GIXD 観察（静的測定）を行なった。しかしながら、液晶ガラス膜の回折強度はバックグラウンドと同程度であり、検出が不可能であった。そこで、本節では、回折が得られた摩擦転写膜と結晶膜の構造について比較・検討を行う。なお、指数付けに関しては、最近 Chen らによって電子線回折と分子シミュレーションの結果から決定された結晶構造および格子定数を用いている[3]。表 3.3.1-1 に PFO の結晶構造と格子定数を示す。また、図 3.3.1-1 に PFO 結晶相の分子パッキングを示す。尚、Chen らの b 軸（a 軸）の定義は、第2章で定義した a 軸（b 軸）に相当することを注意しておく（さらに格子定数も倍である）。

図 3.3.1-2 に、摩擦転写膜（As-deposition film）および結晶膜（Crystalline film）の面内 X 線回折プロファイルを示す。散乱ベクトルが摩擦転写方向と平行（ $\chi=0^\circ$ ）になるように固定し、 $2\theta/\varphi$ スキャンを行なった結果を図 3.3.1-2(a) に示す。いずれの試料においても、回折角にして 15.9° および 21.3° に回折ピークが観測された。面間隔は 0.56nm および 0.42nm に相当し、電子線回折の子午線反射と完全に一致した。表 3.3.1-1 に示した格子定数を用いて、006 および 008 反射と指数付けされた。これらの反射は c 軸方向の高分子主鎖の周期を表しており、 $\chi=0^\circ$ の方向において観測されたことから、摩擦転写方向に沿って平行に高分子鎖が並んでいることが分かる。特に、結晶膜の各回折強度は摩擦転写膜のものと比べて一桁以上増加しており、半価幅も狭いことが分かる。このことは、結晶膜は摩擦転写膜よりも結晶化度が高く、結晶サイズも大きいことを示唆している。一般に、導電性高分子の薄膜試料（厚さは 100nm 以下）において、その主鎖方向の回折周期は高輝度の放射光を利用しない限りは観測できない[4]。ところが、本研究では実験室系の X 線装置を用いたにもかかわらず、導電性高分子の薄膜試料における主鎖方向の周期が観測できたことを強調して

おく。このことは、本研究で作製した試料の質の良さを表している。

一方、散乱ベクトルが摩擦転写方向と直交 ($\chi=90^\circ$) するように、 $2\theta/\varphi$ スキャンを行なった結果を図 3.3.1-2(b)に示す。図 3.3.1-2(a)で見られた c 軸方向の高分子主鎖の周期に相当する回折は全く観測されず、回折角にして 7.5° 、 15.1° および 22.8° に回折ピークが観測された。面間隔にして 1.17、0.59 および 0.39nm に相当しており、電子線回折の赤道反射と完全に一致した。表 3.3.1-1 に示した格子定数を用いて、020、040 および 060 反射と指数付けされた。これら一連の長周期回折は高分子鎖の間隔 (a 軸方向、アルキル鎖の間隔に相当) を表している。結晶膜では 020、040 および 060 反射が明確に観測されたのに対し、摩擦転写膜では 040 と 060 反射が僅かに観測された。一般に、延伸法等の配向制御法を用いて作製した配向膜の回折パターンはいわゆる「繊維図形」を示し、繊維軸に直交する方向では特定の配向を示さない[3]。ところが、摩擦転写法により作製した配向膜においては繊維軸に直交する方向でも配向 (二軸配向) していることを強調しておく。

次に、摩擦転写膜および結晶膜で検出された各回折に対して、その面内分布を調べた。まず、図 3.3.1-3(a)に摩擦転写膜の 008 回折線のロッキング・スキャンの結果を示す。008 回折線は半値幅にして 11.4° の分布を示すことから、ほぼ全ての高分子鎖が摩擦転写方向に高度に配向していることが明らかになった。参考として、液晶配向法による PFO 配向膜の場合は、半値幅にして約 70° の分布を示すことが知られている[5]。図 3.3.1-3(a)に、結晶膜の 008 回折線のロッキング・スキャンの結果も同時に示す。結晶膜の 008 回折線は半値幅にして 1.6° と極めて狭い分布を示した。導電性高分子の薄膜試料 (均一な配向膜) において、これほど鋭い配向分布はこれまで報告されていない。

図 3.3.1-3(b)に、結晶膜の 060 回折線のロッキング・スキャンの結果を示す。060 回折線は半値幅にして約 1.7° の分布を示し、直交関係にある 080 回折線の分布とほぼ同じ値であった。これらのロッキング・スキャンの鋭い配向分布は、電子線回折で得られたスポット状の回折に対応している。このように、第 2 章で示した電子線回折 (ミクロな微細構造の評価) の結果に加え、X 線回折 (マクロな平均構造の評価) の結果からも単結晶様薄膜であることが確認された。

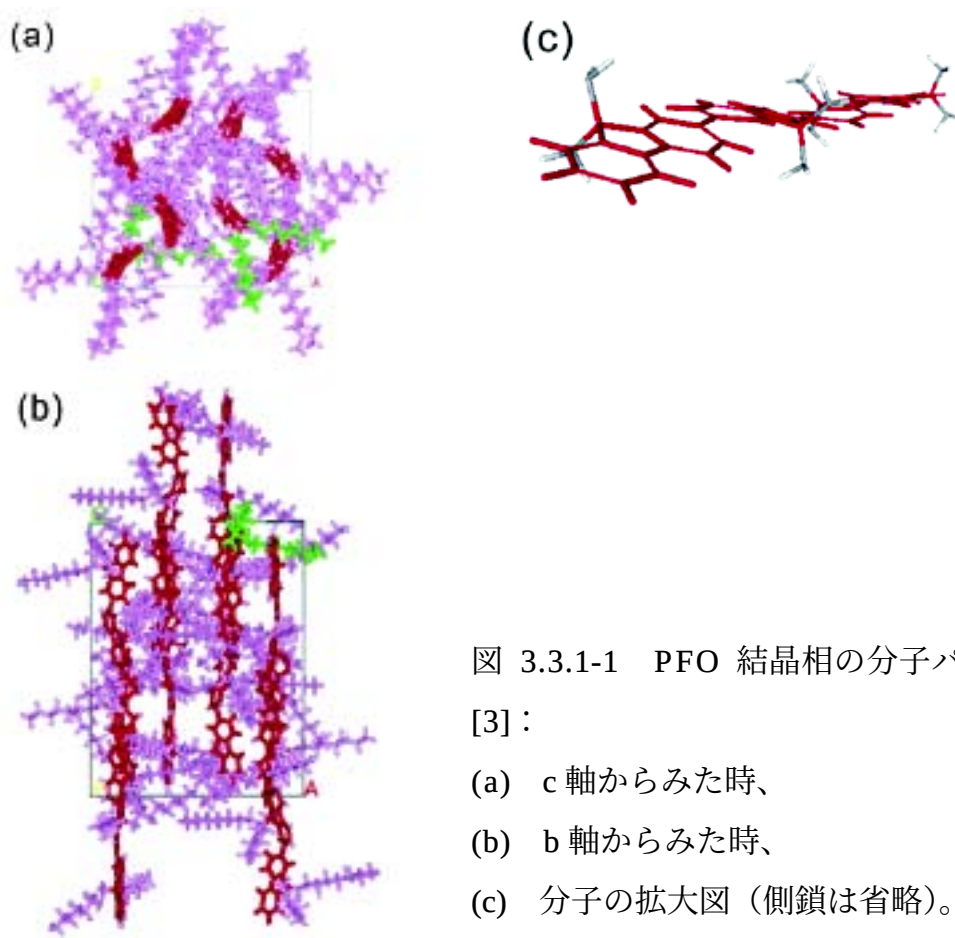


図 3.3.1-1 PFO 結晶相の分子パッキング
[3] :

表 3.3.1-1 PFO の結晶構造と格子定数[3]。

結晶構造	a [nm]	b [nm]	c [nm]	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$
orthorhombic	2.56	2.34	3.32	90	90	90

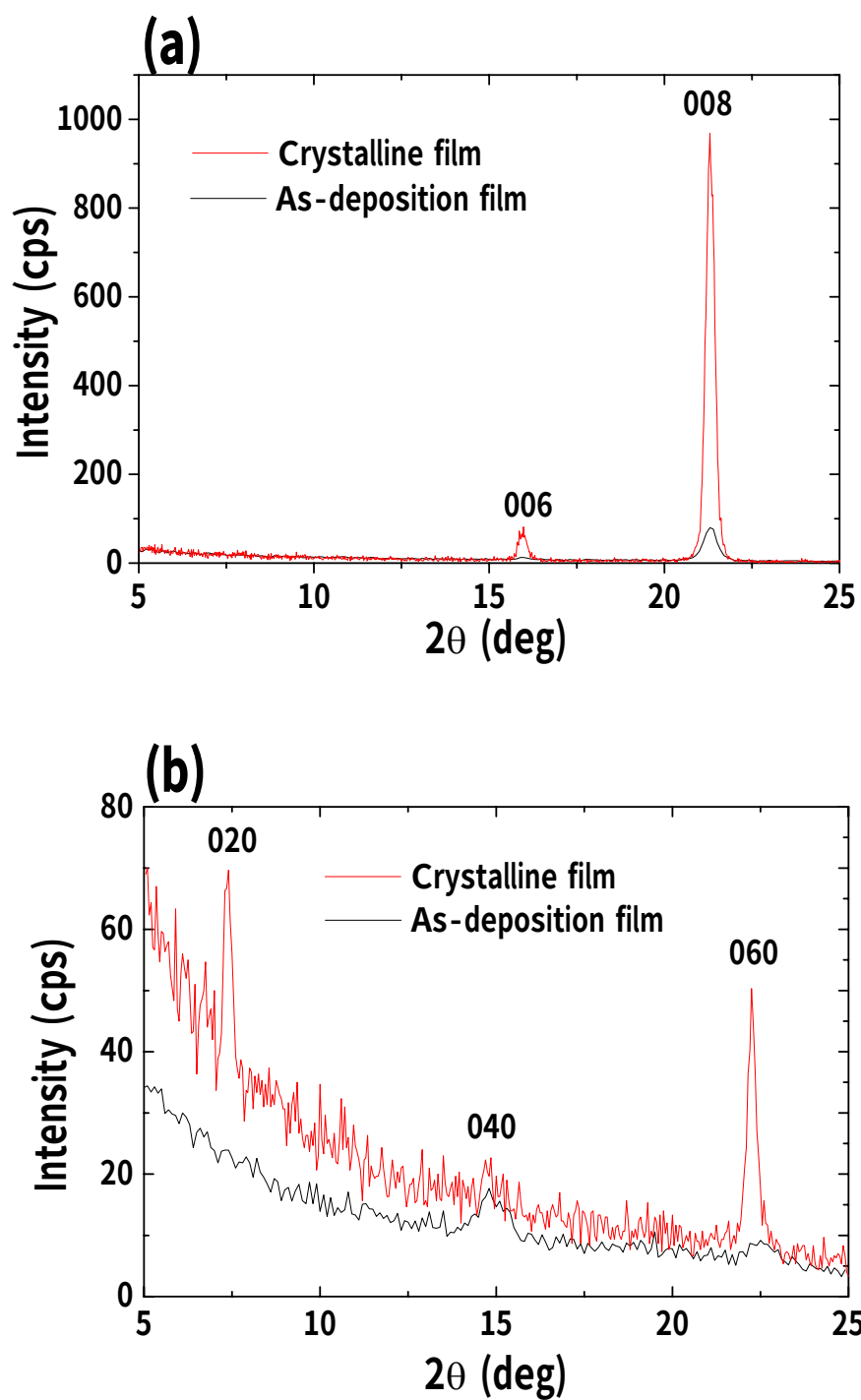


図 3.3.1-2 散乱ベクトルが摩擦掃引方向と平行 ($\chi = 0^\circ$) な場合 (a) と垂直 ($\chi = 90^\circ$) な場合 (b) の摩擦転写膜 (As-deposition film) および結晶膜 (Crystalline film) の面内 X 線回折プロファイル。

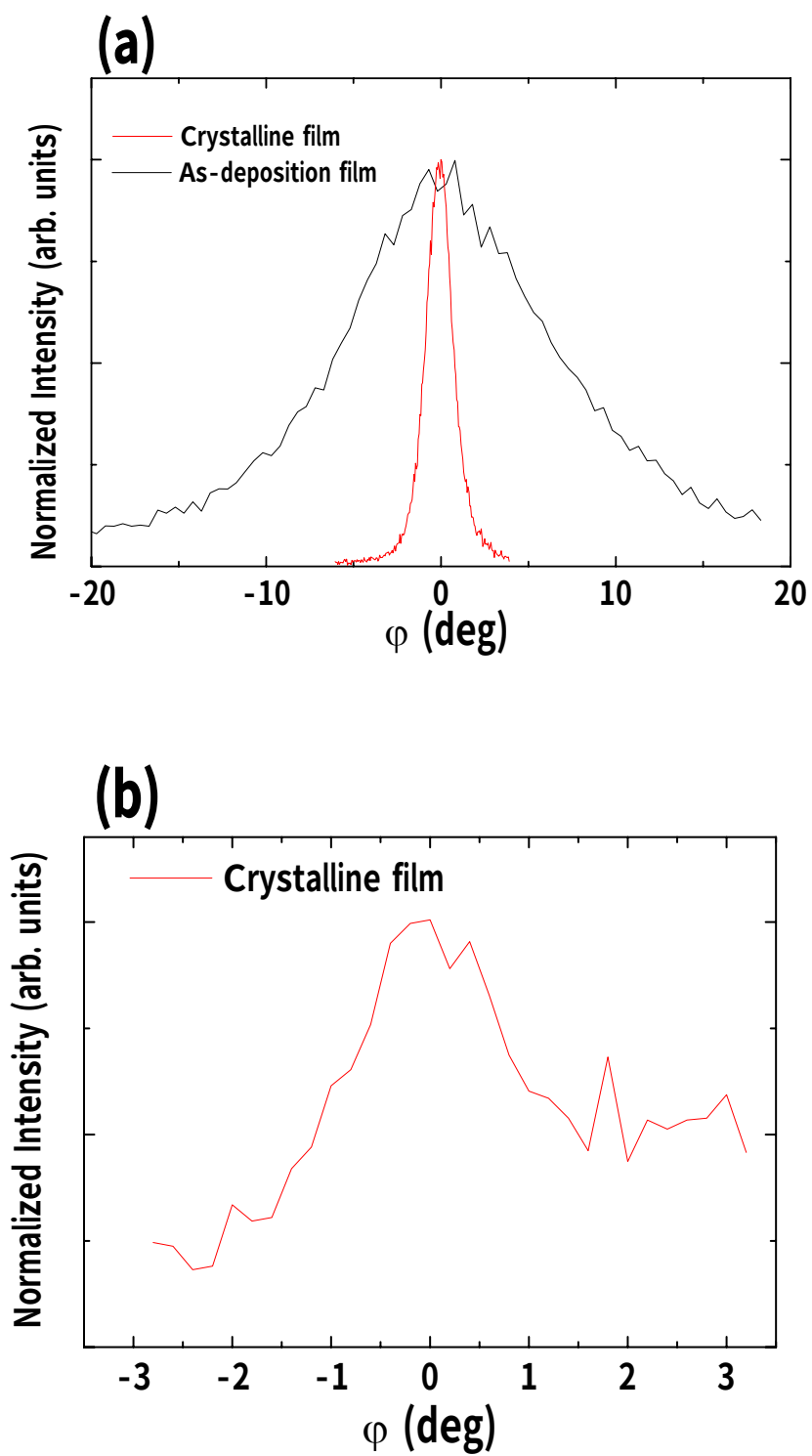


図 3.3.1-3 摩擦転写膜（As-deposition film）と結晶膜（Crystalline film）における 008 (a) および 060 回折線 (b) のロッキング・プロファイル（縦軸の強度は規格化して表示している）。

3.3.2 温度ジャンプによる GIXD のその場観察（動的測定）

前節で述べたように、PFO 摩擦転写膜は熱処理後徐冷することにより配向性及び結晶性が向上することから、冷却速度が極めて重要な変数であることは明らかである。そこで、PFO（粉末）の結晶化の冷却速度依存性を示差走査熱量測定（DSC）により調べた結果、図 3.3.2-1 に示すように結晶化温度が冷却速度に依存して大幅に異なることが明らかになった。例えば、液晶－結晶転移温度は、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時 142°C 、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時 129°C 、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の時 102°C であった。しかし、これは転移温度が変化したというよりも、寧ろ結晶化に至る時間のパラメータが深く関与していることが予測される。

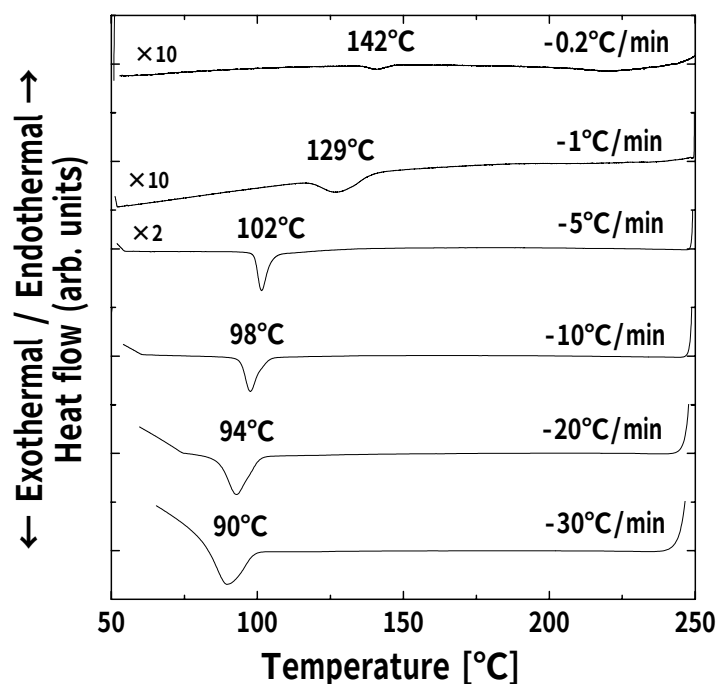


図 3.3.2-1 PFO 粉末の DSC 曲線における冷却速度依存性。尚、一連の DSC 測定は繰り返し行なった。また、昇温速度は毎回 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

一般に、ポリエチレンやポリスチレン等の結晶性高分子（バルク試料）における溶融体からの結晶成長では、最初に核形成の為の誘導期が存在し、次に結

晶が急激に成長して結晶化が加速され、結晶同士がぶつかり始めると結晶化は遅くなる。この一連の過程の時間スケールは、数分から数時間に及ぶことが知られている[1]。一方、液晶性高分子（薄膜試料）の結晶化の過程においても、時間が決定的な変数となることに疑う余地はない。しかしながら、特殊な系（薄膜系かつ液晶融液）であるが故に、その結晶化機構の詳細に関してはほとんど知られていない。そこで、本節では、その場観察用 GIXD 装置を用いて温度ジャンプ測定を試みた。この測定では、PFO 摩擦転写膜を一旦液晶相温度（180℃）まで加熱した後、特定の結晶化温度まで一気に冷却（20℃/min）させて、その結晶化温度を保持しながら膜構造の時間変化を観察する。今回、最も回折強度の強い 008 反射を選択して、回折プロファイルの時間変化をその場観察した。

既に示したように、熱処理前の膜（摩擦転写膜）では、明確な 008 反射が観測されたが、昇温させて観察すると徐々に回折強度が減少し、液晶相温度 180℃に達すると回折ピークは完全に消失することが確認された。図 3.3.2-2 には、この状態（180℃）から 139℃へ温度ジャンプした際の GIXD プロファイル、その 008 回折の変化を示す。温度ジャンプ直後から時間にして数分後から 008 回折ピークの成長が確認され、その後ピークの成長は飽和傾向を示した。この変化を分かりやすくするために、回折ピーク（積分値）を縦軸、経過時間を横軸にプロットした成長曲線を図 3.3.2-3 に示す（横軸のスケールが対数表示であることに注意しておく）。成長曲線は、いわゆる「S 字」型の曲線であることが分かる。温度ジャンプ直後では回折ピークがほとんど検出されず、核形成のための誘導時間が存在していると考えられる。次に、結晶化は加速されるが、数十分後には飽和の傾向を示している。また、飽和後も結晶化は長時間にわたって増加しているが、これは形成された構造が熱力学的な平衡に達していないことを示していると同時に、完全な結晶状態に到達するのが非常に困難であることを示唆している。結晶成長理論に基づいて、回折強度（ I ）と緩和時間（ τ ）は以下の式で結び付けられる[6]。

$$n_n(t) = n_n^{\infty} - (n_n^{\infty} - n_n^0) \exp(-t/\tau) \quad (3.3.2-1)$$

$$I(t) = C n_n(t) \quad (3.3.2-2)$$

ここで、 $n_n(t)$ は時間 t において配向している分子数、 n_n^{∞} はある結晶化温度で配向することができる全分子数、 n_n^0 は $t=0$ で既に配向している分子数、 C は定数

を表す。これらの式を用いて成長曲線のフィッティングを行なった結果、結晶化温度が 139°C の時には $\tau = 8.7\text{min}$ と見積もることができた。

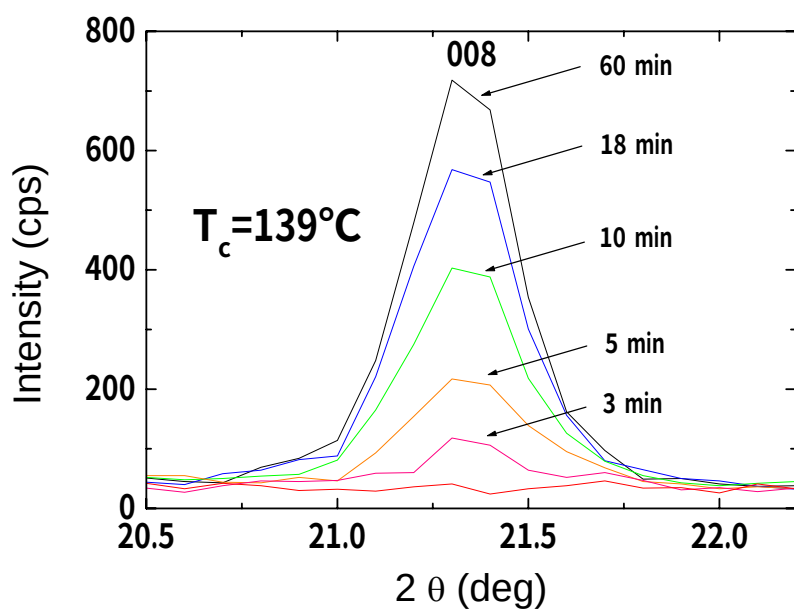


図 3.3.2-2 180°C から 139°C へ温度ジャンプした際の 008 回折の時間変化。

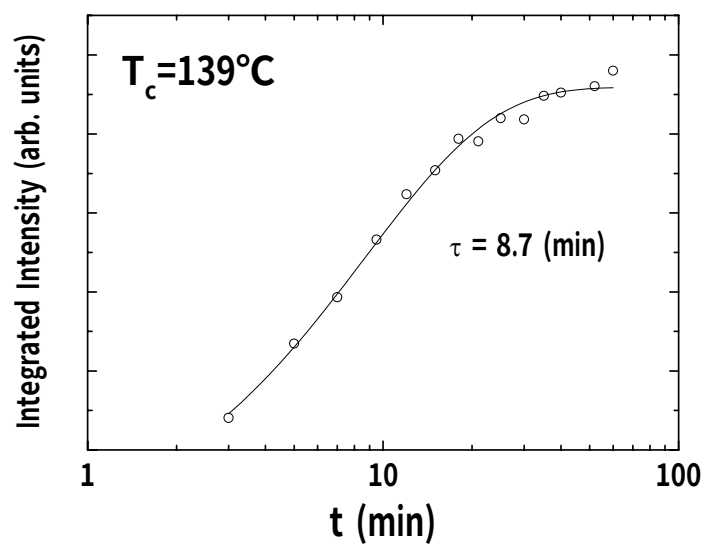


図 3.3.2-3 139°C で等温結晶化した時の 008 反射の成長曲線（回折ピーク（積分強度）の経過時間依存性）。横軸のスケールが対数表示であることに注意しておく。

図 3.3.2-4 に結晶化温度 (T_c) が 138°C、140°C および 144°C の時の成長曲線をそれぞれ示す。すべての曲線は時間のスケールだけが異なった相似的な S 字曲線を示していることが分かる。(3.3.2-1)、(3.3.2-2) 式を用いてフィッティングを行なった結果、 $T_c = 138^\circ\text{C}$ の時に $\tau = 4\text{min}$ 、 $T_c = 140^\circ\text{C}$ の時に $\tau = 9\text{min}$ 、 $T_c = 144^\circ\text{C}$ の時に $\tau = 27\text{min}$ と見積もることができた。このように、 T_c が 140°C 前後において、 T_c が高くなるにつれて数分から数十分の時間スケールで τ が長くなることが明らかになった。

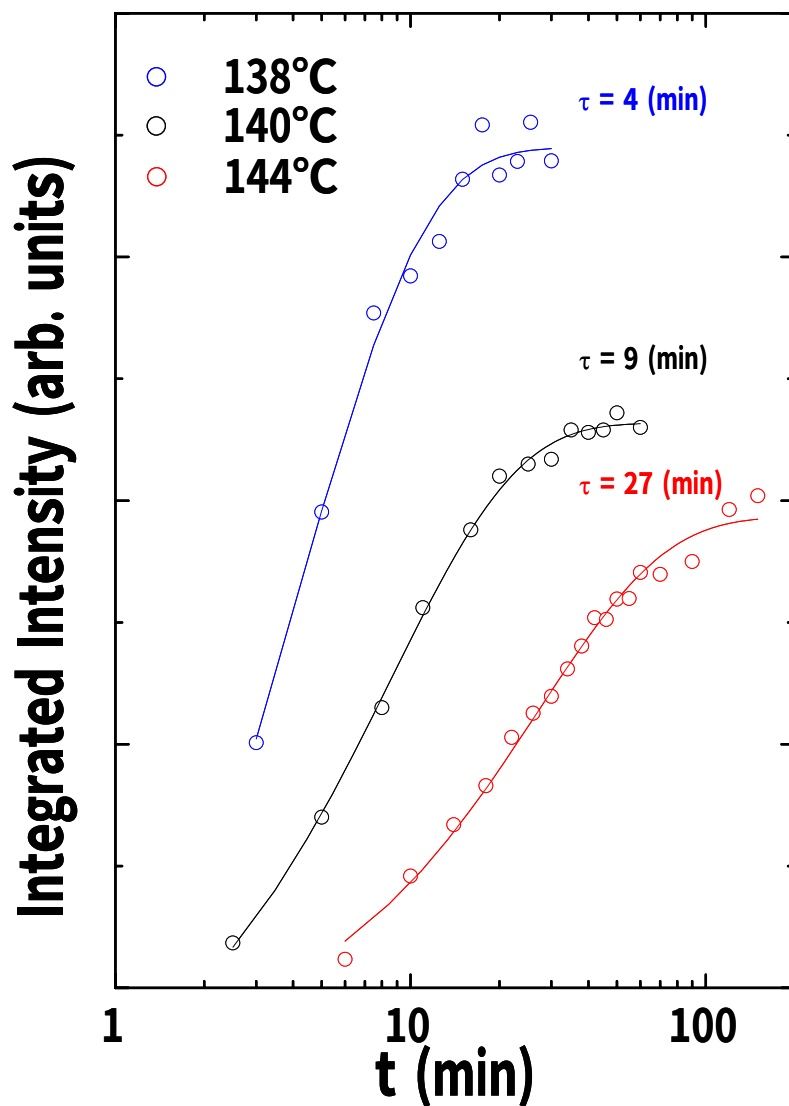


図 3.3.2-4 138°C、140°C および 144°C で等温結晶化した時の 008 反射の成長曲線。

図 3.3.2-5 に、140℃および 132℃で等温結晶化中にその場観測した 008 回折線のロッキング・スキャンの結果を示す。008 回折線の半値幅は 132℃の時 8.1 °、140℃の時 5.5 °を示した。つまり、 T_c が高いほど、008 反射の方位分布が鋭い、すなわち高配向化していることが明らかになった。尚、図 3.3.2-5 に示したロッキング・スキャンのタイミングは成長曲線が飽和した時点で行なっているが、成長の初期段階でも全く同じ半値幅を示すことが確認されている。このことは、配向分布は熱処理時間に関係なく T_c のみに依存していることを示している。以上のように、単結晶様薄膜の作製において、高温（ T_c ：大）での後熱処理が重要であること、その定量的な時間スケール（ τ ）について明らかにした。

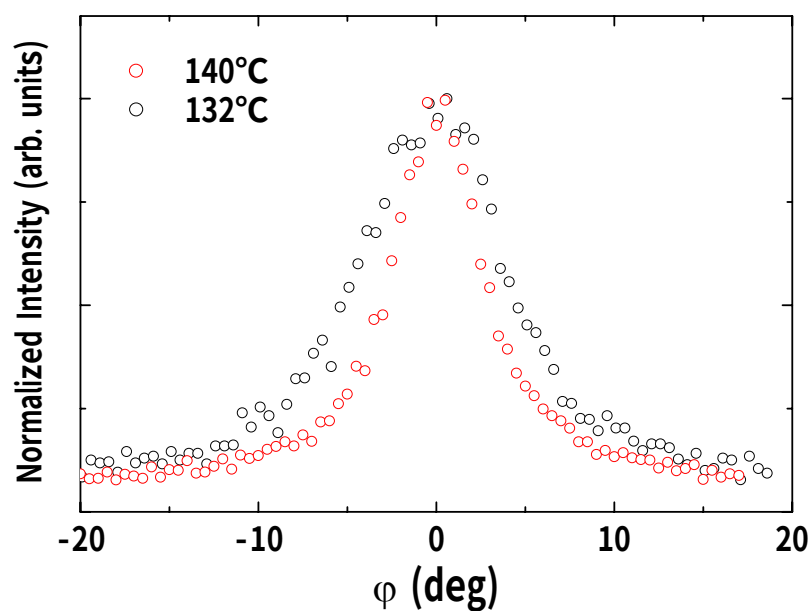


図 3.3.2-5 140℃および 132℃で等温結晶化中に測定した 008 回折線のロッキング・スキャン（縦軸の強度は規格化して表示している）。

3.4 結論

GIXD 法を用い、薄膜の微細構造、特に面内構造とその異方性について調べた。まず、本章 3.3.1 節において、GIXD による構造評価（静的測定）を行い、第 2 章で得られた TEM 観察の結果と比較・検討を行なった。次に、本章 3.3.2 節において、温度および時間変化によるその場 GIXD 観察（動的測定）を試みた。以下に本章で得られた結果をまとめる。

1) 本章 3.3.1 節の静的測定では、第 2 章の電子線回折の結果を裏付けるとともに、回折角、回折強度、半価幅や回折線の分布に対してより精度の高い評価を行うことができた。第 2 章の電子線によるミクロな微細構造の評価に加え、X 線によるマクロな平均構造の評価でも全く同じ結果が得られたことは極めて重要である。尚、X 線回折においては、試料はそのままの状態で行って非破壊測定しており、試料調製においても電子線回折と大きく異なっていることを付け加えておく。

2) 本章 3.3.2 節の動的測定では、再配向・結晶化の駆動力に関する情報として、各結晶化温度 (T_c) に対して緩和時間 (τ) を定量的に算出することに成功した。特に、単結晶様薄膜の作製において、高温 (T_c : 大) での後熱処理が重要であること、その定量的な時間スケール (τ) について明らかにした。本節により、単結晶様薄膜を得るための具体的な後熱処理の指針が得られた。

以上のように、液晶性高分子配向膜の再配向・結晶化機構に関して極めて有益な知見 (T_c と τ 、及び配向分布の定量的な関係) を得ることができた。現時点では、配向・結晶化のメカニズムに関して、核の実態やその成長様式など不明な点も多く、今後さらに研究を発展させていく必要がある。最後に、本研究のような高分子薄膜試料を対象とした結晶成長の研究において、その場 GIXD 観察は強力なツールとなることを主張する。

参考文献

- [1] 「高分子の物理」, G. R. ストロューブル著／深尾浩次 他 共訳, シュプリンガー・フェアラーク東京
- [2] 「X線分析の進歩」, 表和彦 他, **30**, 165 (1999).
- [3] S. H. Chen, H. L. Chou, A. C. Su and S. A. Chen, *Macromolecules*, **37**, 6833 (2004).
- [4] S. D. Brown, L. Bouchenoire, D. Bowyer, J. Kervin, D. Laundry, M. Longfield, D. Mannix, D. F. Paul, A. Stunault, P. Thompson, M. J. Cooper, C. A. Lucas and W. G. Stirling, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 1172 (2001).
- [5] S. Kawana, M. Durrell, J. Lu, J. E. Macdonald, M. Grell, D. D. C. Bradley, P. C. Jukes, R. A. L. Jones and S. L. Bennett, *Polymer*, **43**, 1907 (2002).
- [6] K. Fukao, H. Kawamoto, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Thin Solid Films*, **197**, 157 (1991).
- [7] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su and S. A. Chen, *Macromolecules*, **38**, 379 (2005).

第 4 章

側鎖構造を異にするポリフルオレン誘導体の配向膜の作製と評価

4.1 緒言

摩擦転写法は非常に簡便な方法であり、既存の方法では得られないほどの超配向薄膜を作製することができる[1-4]。しかしながら、この手法はあらゆる高分子に適用できるわけではなく、実際に良質な配向膜を与える高分子はあまり多くない。分子構造と摩擦転写の可否を系統的に明らかにしておくことは、摩擦転写現象のメカニズムを解明する上で非常に重要となる。また、得られた知見を材料の選択・設計にフィードバックすることで、摩擦転写の対象を広げることができる。そこで、本章では、PF 誘導体の側鎖構造が摩擦転写に及ぼす影響を検討することを目的として、以下に分類される 3 種類の PF 系材料において摩擦転写法による配向・薄膜化を試みた。また、後熱処理の効果についても調査した。

1) アルキル直鎖 PF (F6、F12)

第 2 章及び第 3 章では、摩擦転写法によりポリジオクチルフルオレン (F8、又は PFO) 配向膜の作製が可能であることを示すとともに、後熱処理による高配向化、結晶化およびモルフォロジーの制御が可能であることを明らかにした。そこで、本章 4.2 節では、F8 とはアルキル側鎖長の異なるポリジドデシルフルオレン (F12) 及びポリジヘキシルフルオレン (F6) についても、F8 と同様に摩擦転写法と後熱処理を併用した分子配向制御法の有効性を検討する。

2) アルキル分岐鎖 PF (F2/6)

本章 4.3 節では、分岐したアルキル側鎖を持つポリジエチルヘキシルフルオレン (PF2/6) について、同様の試みを行なう。ここでは、アルキル直鎖 PF (F6, F8, F12) と比較することで、分岐鎖が膜中の光学特性、分子配向および結晶構造に与える影響を総合的に検討する。

本章では、PF 誘導体の側鎖構造としてアルキル直鎖がアルキル分岐鎖より好適であることを示し、その理由について摩擦転写機構の観点から考察を行なう。

4.2 ポリジドデシルフルオレン (F12)

4.2.1 実験方法

試料として用いるポリジドデシルフルオレン (F12、図 4.2.1) は、株式会社クラレより提供して頂いたものを用いた。原試料は黄色粉末であり、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC、島津 LC-10Vp HPLC システム) より分子量分布を測定した結果、平均分子量： $M_n = 29000$ 、 $M_w = 63000$ と多分散度：

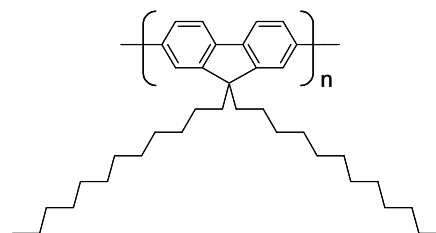


図 4.2.1 F12 の分子構造。

$M_w/M_n = 2.2$ を得ることができた。示差走査熱量測定 (DSC、Perkin-Elmer Instruments) 測定により、液晶相への転位温度： $T_m = 70^\circ\text{C}$ 、等方相への転位温度： $T_i = 122^\circ\text{C}$ を示すことが明らかになった。F12 はサーモトロピック液晶性を有しているが、F8 と比較して転移温度が 100°C 近く低下していることが分かった。なお、本章における配向膜作製および評価方法はすべて第 2 章と同様である。

4.2.2 実験結果および考察

4.2.2.1 摩擦転写法による F12 配向膜の作製

図 4.2.2.1-1(a)に典型的な F12 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトルを示す。入射光の偏光方向により光吸収強度に大きな違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル ($A_{//}$) では、フルオレン骨格の π - π^* 遷移に起因した 400nm に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の吸収スペクトル ($A_{\perp}$) では、このピークは著しく減衰した。この結果は、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示唆している。光吸収の二色比 ($D_{abs} = A_{//} / A_{\perp}$) は、ピーク波長におい

て約 4 を示した。尚、F12 摩擦転写膜の吸収ピーク波長（400nm）は、F12 スピンコート膜（無配向膜）の吸収ピーク波長（390-393nm）と比べて約 10nm 程度レッドシフトしていた。このことは、摩擦転写により共役長が伸びていることを示唆している。

図 4.2.2.1-1(b)に同一試料における偏光 PL スペクトルを示す。PL 発光強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で大きな違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル ($I_{//}$) では、436(0-0)、461 (0-1)、491nm (0-2)を極大とした振動構造を示した。一方、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、PL 強度が全体的に大きく減少している。偏光吸収スペクトルの結果と同様に、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示している。PL 強度の二色比 ($D_{PL} = I_{//}/I_{\perp}$) は、波長 436nm (0-0)において約 9 を示した。

得られた摩擦転写膜の配向度と膜質は作製条件に大きく依存した。特に作製時の基板温度に対する依存性は顕著であった。例えば、基板温度が室温（22℃）のとき、F12 は基板上に転写されたが、粉末状で非常に薄い膜であった。基板温度が 40℃以上では、基板面全体を被覆するような薄膜を形成した。

図 4.2.2.1-2 は、様々な温度で作製した F12 摩擦転写膜の吸光度および吸収二色比を示したグラフである。吸光度が基板温度に比例し

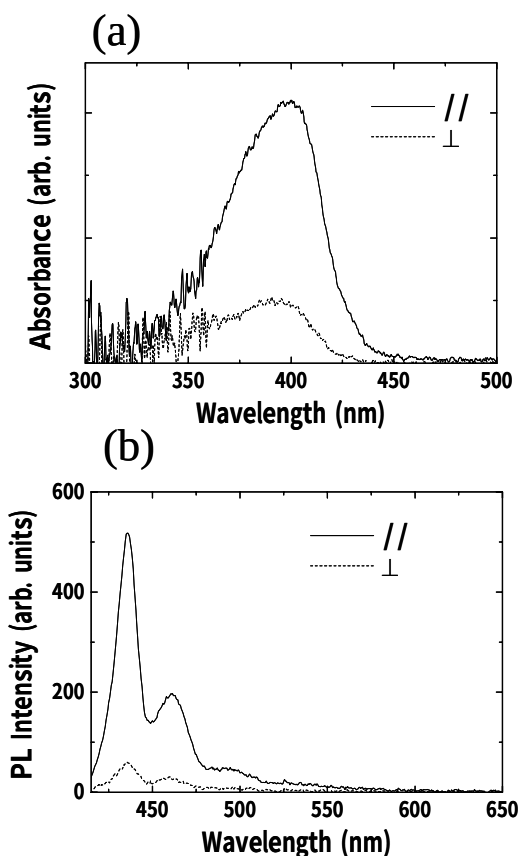


図 4.2.2.1-1 典型的な F12 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトル(a)、および偏光 PL スペクトル(b)。実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

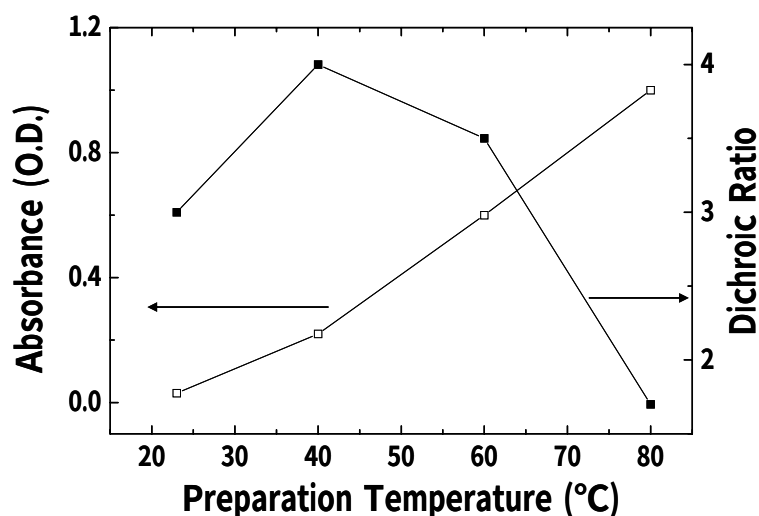


図 4.2.2.1-2 F12 摩擦転写膜の吸光度と吸収二色比の作製温度依存性。

て上昇することから、基板温度を高くすることで厚膜が得られることが分かる。一方、二色比に関しては、基板温度が 40°C において極大値を示し、60°C 以上では、急激に減少する傾向が分かる。よって、最適な基板温度は約 40°C であることが分かる。この温度で作製した F12 膜の厚さは平均 20～30nm であった。

4.2.2.2 後熱処理の効果

次に、F12 摩擦転写膜の後熱処理の効果について検討した。F12 摩擦転写膜を 140°C で 1 時間熱処理した後に室温まで徐冷 (0.2°C/min) することで、F12 結晶膜を作製した。図 4.2.2.2-1 に F12 結晶膜の偏光吸収・PL スペクトルを示す。吸収二色比および PL 二色比は、 $D_{abs}=10$ および $D_{PL}=17$ と見積もられ、熱処理前 ($D_{abs}=4$ 、 $D_{PL}=9$) に比べて大幅に向上することが明らかになった。よって、F12 においても F8 と同様に後熱処理によって高配向化できることが確認された。また、熱処理前後で吸収スペクトルを比較すると、熱処理後にのみ長波長側の吸収ショルダーが僅かに観測されていることが分かる。この吸収ショルダーは結晶化に起因したものであると考えられる。一方、熱処理前後で PL スペクトルを比較すると、スペクトル形状には変化がないことが分かる。第 2 章で

示した F8 結晶膜の場合には、530nm 付近のブロードなピーク（エキシマ発光）が現れたが、F12 結晶膜ではこのエキシマ発光は観測されていない。このことは、アルキル側鎖が長いほど、分子鎖間の会合の減少や励起状態の分子鎖間の移動が抑えられることを示唆している。

次に、TEM を用いて F12 結晶膜の膜構造を評価した。図 4.2.2.2-(a)、(b)に、F12 結晶膜の TEM 像及び電子線回折像を示す。TEM 像からは、膜中で凝集等が起こっておらず、非常に均質な膜であることが分かる。電子線回折像からは、多数の円弧状の反射が得られた。子午線上には、面間隔にして $4.12 \text{ \AA}$ に相当する最も強い反射が観測された。この反射は、

フルオレン骨格に沿ったベンゼン環の繰り返し周期に対応している。一方、赤道上には、面間隔にして 5.81 、 5.31 及び $3.9 \text{ \AA}$ に相当する反射が観測された。これらの反射は高分子鎖のパッキングに起因した回折を示していると考えられる。しかしながら、F12 の結晶構造は解明されていないので、指数付けは行っていない。これまで F12 の結晶構造に関する研究は全く為されておらず、このような電子線回折像の報告は本研究が初めてである。

図 4.2.2.2-3(a)、(b)に熱処理前後の AFM 像を示す。後熱処理によって表面モルフォロジーが大幅に改善されている様子が分かる。

以上、F12 においても、F8 と同様に摩擦転写法と後熱処理の併用による高配向化、結晶化及びモルフォロジーの制御が可能であることを明らかにした。

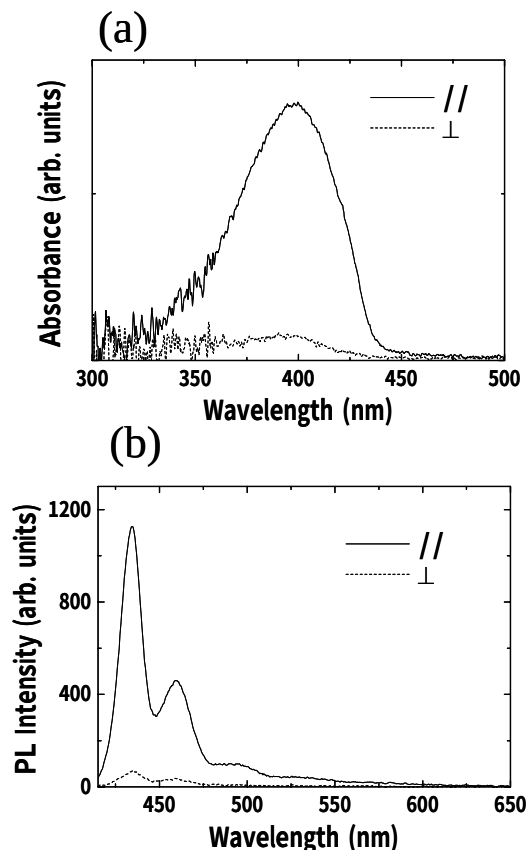


図 4.2.2.2-1 典型的な F12 結晶膜の偏光吸収スペクトル(a)、および偏光 PL スペクトル(b)。実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

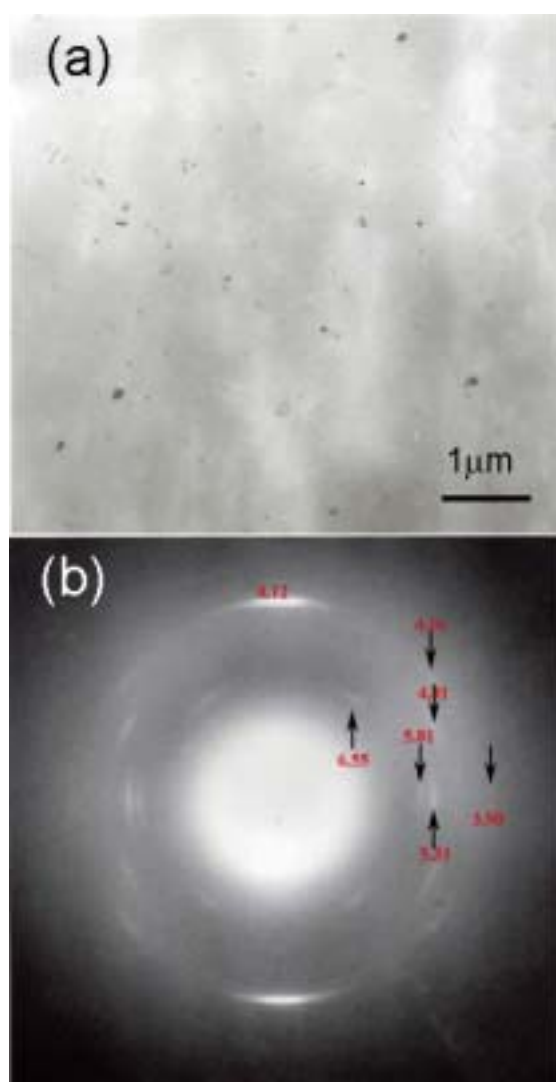


図 4.2.2.2-2 F12 結晶膜の TEM 像 (a) および電子線回折像 (b)。

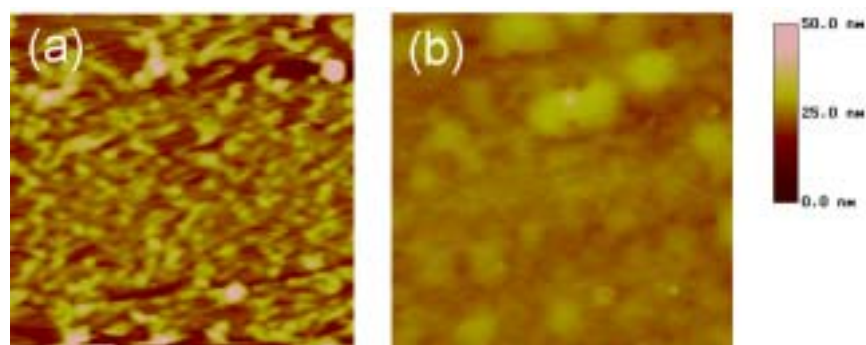


図 4.2.2.2-3 熱処理前 (a) 後 (b) の AFM 像 ($5 \times 5 \mu\text{m}$)。

4.3 ポリジヘキシルフルオレン (F6)

4.3.1 実験方法

試料として用いるポリジヘキシルフルオレン(F6、図4.3.1)は、American Dye Source Inc から購入したものを使用した。原試料は黄色粉末であり、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC、島津 LC-10Vp HPLC システム) より分子量分布を測定した結果、平均分子

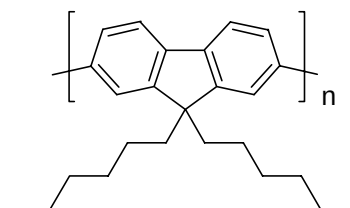


図 4.3.1 F6 の分子構造。

量： $M_n = 16000$ 、 $M_w = 46000$ と多分散度： $M_w/M_n = 2.87$ を得ることができた。示差走査熱量測定 (DSC、Perkin-Elmer Instruments) 測定により、液晶相への転位温度： $T_m = 250^\circ\text{C}$ 、ガラス転位温度： $T_g = 176^\circ\text{C}$ を示すことが明らかになった。F6 は、F8 と比較して転移温度が $80\sim 90^\circ\text{C}$ 近く上昇していることが分かった。なお、本章における配向膜作製および評価方法はすべて第 2 章と同様である。

4.3.2 実験結果および考察

4.3.2.1 摩擦転写法による F6 配向膜の作製

F6 に関しても、摩擦転写膜の配向度と膜質は作製条件に大きく依存していた。その傾向は、既に述べた F8 や F12 の場合と同様であり、基板温度に比例して吸光度が上昇する一方、二色比は特定の温度で極大値を示した。F6 の場合、最適な基板温度は約 130°C であった。尚、この基板温度で作製した F6 膜の厚さは平均 $20\sim 30\text{nm}$ であった。

図 4.3.2.1-1(a)に最適な条件で作製した F6 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトルを示す。入射光の偏光方向により吸光度に大きな違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル ($A_{//}$)

では、フルオレン骨格の π - π^* 遷移に起因した 396nm に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の吸収スペクトル ($A_{\perp}$) では、このピークは著しく減衰した。この結果は、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示唆している。吸収二色比 ($D_{abs} = A_{//} / A_{\perp}$) は、ピーク波長において約 5 を示した。尚、F6 摩擦転写膜の吸収ピーク波長 (396nm) は、F6 スピンコート膜 (無配向膜) の吸収ピーク波長 (374-377nm) に比べ大きく (約 20nm 程度) レッドシフトしていた。このことは、摩擦転写により共役長が伸びていることを示唆している。

図 4.3.2.1-1(b)に同一試料における偏光 PL スペクトルを示す。PL 強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で大きな違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル ($I_{//}$) では、426(0-0)、450 (0-1)を極大とした振動構造と 481nm (0-2)のショルダーを示した (尚、F6 のピーク波長は F12 摩擦転写膜と比較すると約 10nm ブルーシフトしていた)。一方、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、PL 強度が全体的に大きく減少した。このことは、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示している。PL 二色比 ($D_{PL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、波長 426nm (0-0)において約 6 を示した。

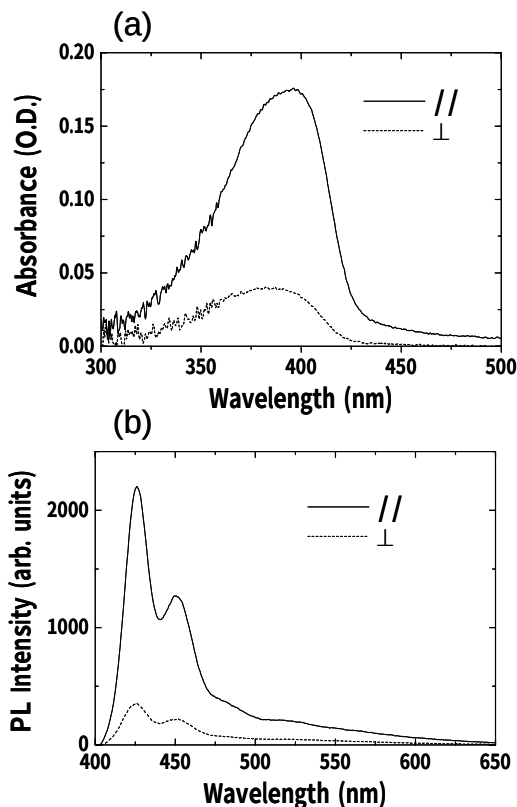


図 4.3.2.1-1 最適な条件で作製した F6 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトル(a)、および偏光 PL スペクトル(b)。実線(点線)は摩擦転写方向に対して平行(垂直)な偏光の場合を示す。

4.3.2.2 後熱処理の効果

次に、F6 摩擦転写膜の後熱処理の効果について検討した。F6 摩擦転写膜を液晶相温度（270℃）で 1 時間熱処理した後に室温まで徐冷（0.4℃/min）することで、F6 結晶膜を作製した。図 4.3.2.2-1 に F6 結晶膜の偏光吸収・PL スペクトルを示す。吸収二色比および PL 二色比は $D_{abs}=13$ 、 $D_{PL}=22$ と見積もられ、熱処理前（ $D_{abs}=5$ 、 $D_{PL}=6$ ）に比べて大幅に向上することが明らかになった。このように、F8、F12 に加えて、F6 においても後熱処理による高配向化が可能であることが分かる。しかしながら、熱処理前後において PL スペクトルを比較すると、520nm 付近のエキシマ発光が著しく増加していることが分かる。この傾向は F8 よりも顕著であり、側鎖が短いほど、分子鎖間の会合の増加や励起状態の分子鎖間の移動が促進されていることを示唆している。

次に、TEM を用いて F6 結晶膜の吸着構造を評価した。図 4.3.2.2-2 に、F6 結晶膜の TEM 像(a)、(b)及び電子線回折像 (c) を示す。TEM 像では、大部分は (a) に示すような非常に均質な形態が観察されたが、一部 (b) に示すような凝集も見られた。この凝集の起源は明らかではないが、今回の冷却速度（0.4℃/min）が少し早すぎたことに起因している可能性がある。電子線回折像からは、数組の回折斑点が得られた。子午線上には、面間隔にして 4.10 Å に相当する強い反射が観測された。この反射は、フルオレン骨格に沿ったベンゼン環の繰り返し周期に対応している。一方、赤道上には、

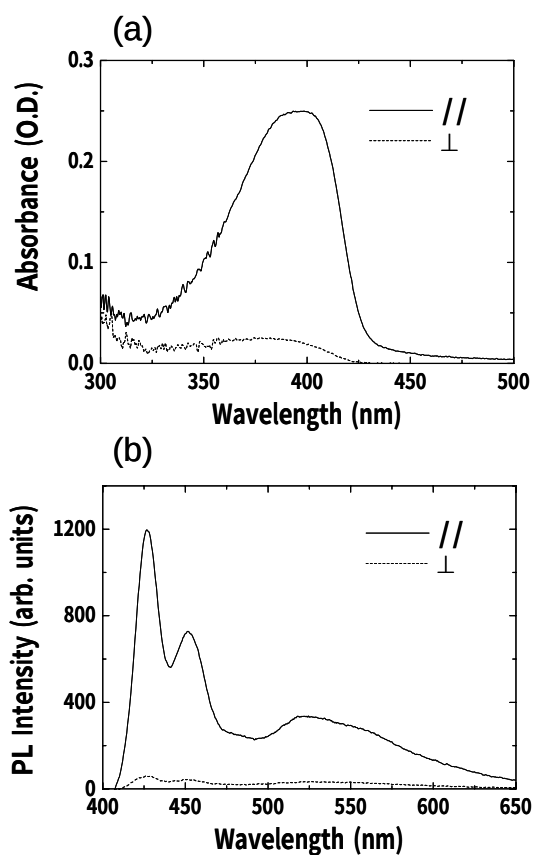


図 4.3.2.2-1 最適な条件で作製した F6 結晶膜の偏光吸収スペクトル(a)、および偏光 PL スペクトル(b)。実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

面間隔にして $6.16 \text{ \AA}$ に相当する強い反射が観測された。この反射は高分子鎖のパッキングに起因していると考えられる。近年、Kawana らは放射光を用いた X 線回折測定の結果より、F6 の結晶構造として六方晶系 ($a=b=12.4 \text{ \AA}$ 、 $c=\text{不明}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$) の可能性があることを指摘している[5]。彼らの報告した格子定数を用いて、赤道上的回折は 2-10 反射と指数付けできた。このように、本研究でも、F6 の結晶構造として六方晶系であることを支持する結果が得られた。

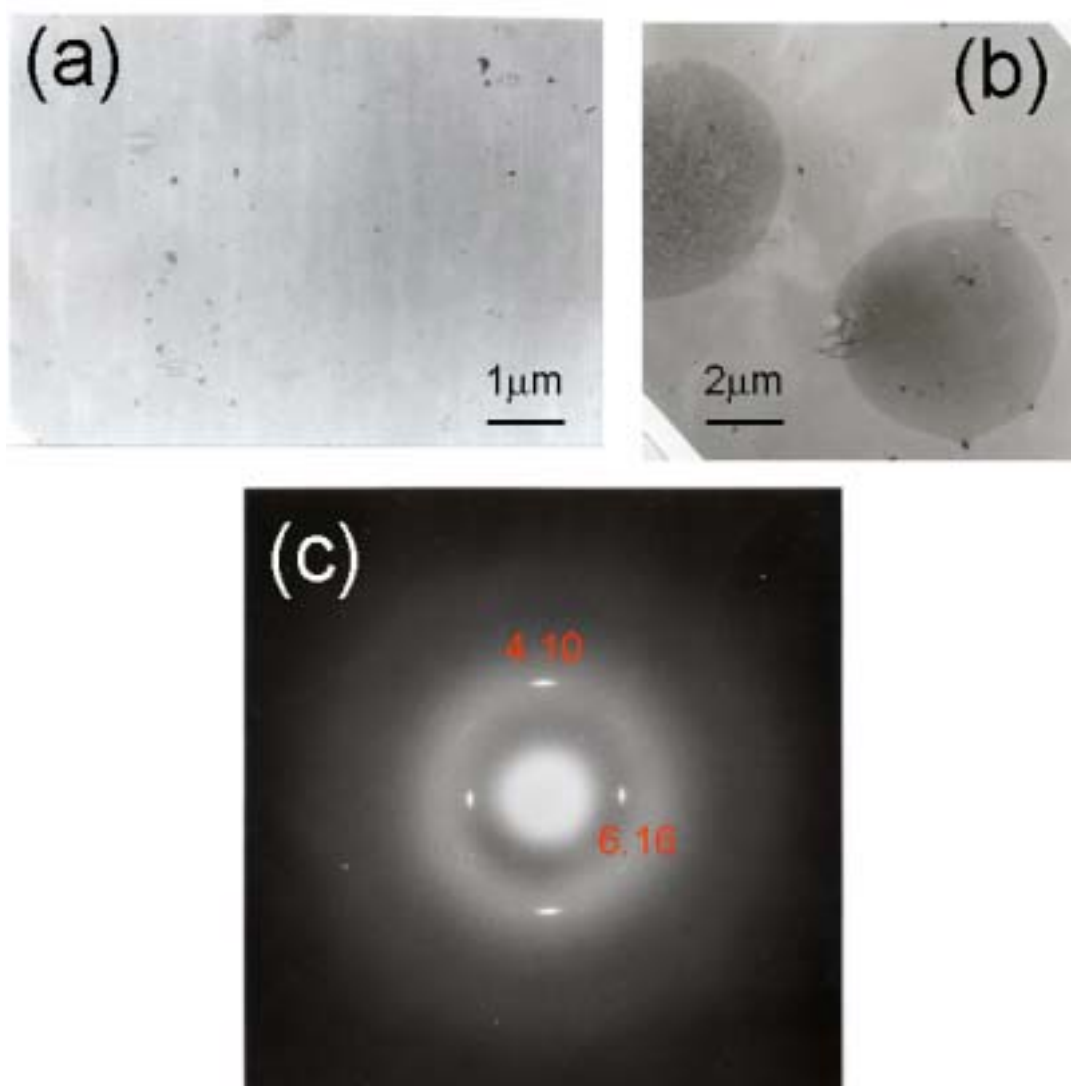


図 4.3.2.2-2 F6 結晶膜の TEM 像 (a)、(b) および電子線回折像 (c)。

図 4.3.2.2-3(a)、(b)に熱処理前後の AFM 像を示す。後熱処理によって表面モルフォロジーが大幅に改善されている様子が分かる。

以上、F8、F12 に加えて、F6 においても、摩擦転写法と後熱処理を併用することで、高配向化、結晶化およびモルフォロジー制御が可能であることを明らかにした。

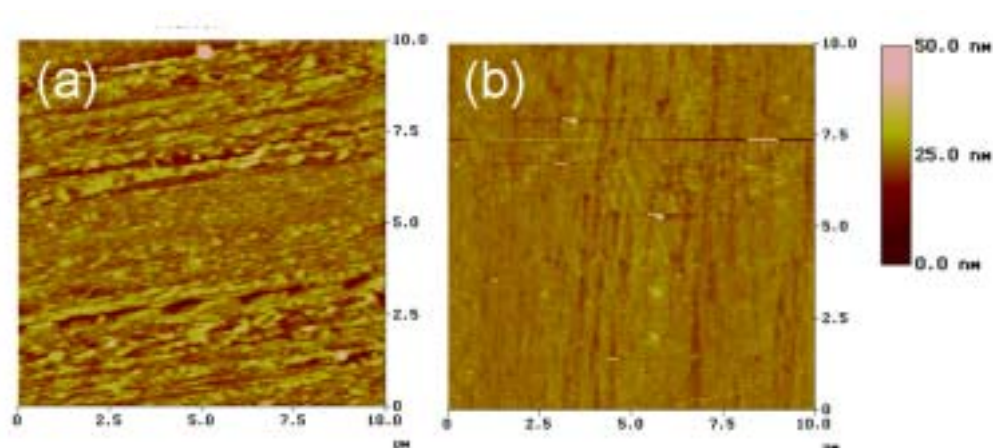


図 4.3.2.2-3 熱処理前 (a) 後 (b) の AFM 像 ($10 \times 10 \mu\text{m}$)。

4.4 ポリジエチルヘキシルフルオレン (F2/6)

4.4.1 実験方法

試料として用いるポリジエチルヘキシルフルオレン (F2/6、図 4.4.1) は、American Dye Source Inc から購入したものを使用した。原試料は黄色粉末であり、ゲルろ過クロマトグラフィ (GPC、島津 LC-10Vp HPLC システム) より分子量分布を測定した結果、

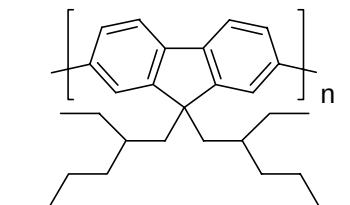


図 4.4.1 F2/6 の分子構造。

平均分子量： $M_n = 5516$ 、 $M_w = 11863$ と多分散度： $M_w/M_n = 2.2$ を得ることができた。示差走査熱量測定 (DSC、Perkin-Elmer Instruments) 測定により、液晶相への転位温度： $T_m = 167^\circ\text{C}$ 、ガラス転移温度： $T_g : 130^\circ\text{C}$ を示すことが明らかになった。試料は精製することなく、購入したものを直接使用している。

4.4.2 実験結果および考察

4.4.2.1 摩擦転写法による F2/6 配向膜の作製

分岐したアルキル側鎖を有する F2/6 に関しても、配向度や膜質は作製条件に大きく依存していた。特に、基板温度に対しての依存性は顕著であった。図 4.4.2.1-1 は、様々な基板温度で作製した F2/6 摩擦転写膜の吸光度および吸収二色比を示したグラフである。基板温度に比例して吸光度が上昇していることから、基板温度が高くなると膜厚が増加することが分かる。しかし、基板温度が 80°C 以上では均一な膜は得ることができなかった。一方、二色比においては、基板温度が 70°C において極大値を示した。よって、最適な基板温度を 70°C と決定した。尚、この温度で作製した F2/6 膜の厚さは平均 30nm であった。

図 4.4.2.1-2 (a) に最適な条件 (基板温度： 70°C 、掃引速度： 0.3m/min 、圧力： 3kgf/cm^2) で作製した F2/6 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトルを示す。入射

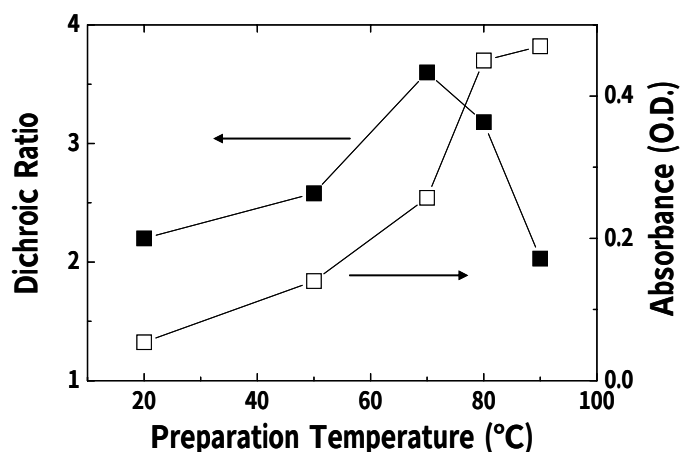


図 4.4.2.1-1 F2/6 摩擦転写膜の吸光度と吸収二色比の作製温度依存性。

光の偏光方向により吸光度に違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル ($A_{\parallel}$) では、フルオレン骨格の π - π^* 遷移に起因した 380nm に極大をもつピークが見られた。一方、垂直方向の吸収スペクトル ($A_{\perp}$) では、このピークは減衰した。したがって、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に一軸配向していることが分かる。光吸収の二色比 ($D_{abs} = A_{\parallel} / A_{\perp}$) は、ピーク波長において $D_{abs} = 3$ を示した。分岐鎖の D_{abs} は、直鎖 PF (F6、F8 および F12) 摩擦転写膜と比較して低いことが分かる。また、F2/6 摩擦転写膜の吸収ピーク波長は F2/6 スピンコート膜（無配向膜）の吸収ピーク波長と完全に一致し、アルキル直鎖 PF 摩擦転写膜に見られたような共役長の増加は観察されなかった。

図 4.4.2.2-1 (b) に同一試料における偏光 PL スペクトルを示す。PL 強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル ($I_{\parallel}$) では、明確な 421(0-0)と 445 (0-1)を極大としたピークおよび 478 (0-2)のショルダーが観察された。加えて、516nm 付近にエキシマ発光も観察された。一般に、分子鎖間の会合は低分子量成分が多く含まれるときに増強されることから、このエキシマ発光は分岐した側鎖の影響というよりも寧ろ今回使用した F2/6 が低分子量を多く含むことに起因していると考えられる[6]。一方、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、PL 強度が全体的に減少している。この結果は、

偏光吸収スペクトルの結果と同様に、高分子主鎖が摩擦転写方向に対して平行に一軸配向していることを示唆している。PL 二色比 ($D_{PL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、波長 421nm (0-0)において $D_{PL} = 5$ を示した。摩擦転写における F2/6 の配向度が、アルキル直鎖 PF と比較して低いことが、PL スペクトルからも確認された。

次に、TEM を用いて膜構造を評価した。図 4.4.2.1-3 に、F2/6 摩擦転写膜の TEM 像 (a) 及び電子線回折像 (b) を示す。TEM 像からは、摩擦転写方向に特徴のある縞状のモルフォロジーをしていることが分かる。電子線回折像からは、数組の円弧状の回折から成る繊維パターンを示していることから、F2/6 は面内で一軸配向していることが分かる。しかしながら、円弧の広がりから、

F2/6 分子鎖の配向分布が広いことが分かる。Lieser らは、電子線回折や X 線回折の結果より、F2/6 の結晶構造として 5_1 又は 5_2 ラセン構造をとる六方晶系 ($a=b=1.67\text{nm}$ 、 $c=4.04\text{nm}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$) を提案している[7]。この格子定数を用いて、子午線上の面間隔にして 0.80nm に相当する回折は 005 反射と指数付けできた。この反射はフルオレン骨格の繰り返し周期に対応している。一方、赤道面上の面間隔にして 0.42nm に相当する回折は 220 反射と指数付けできた。

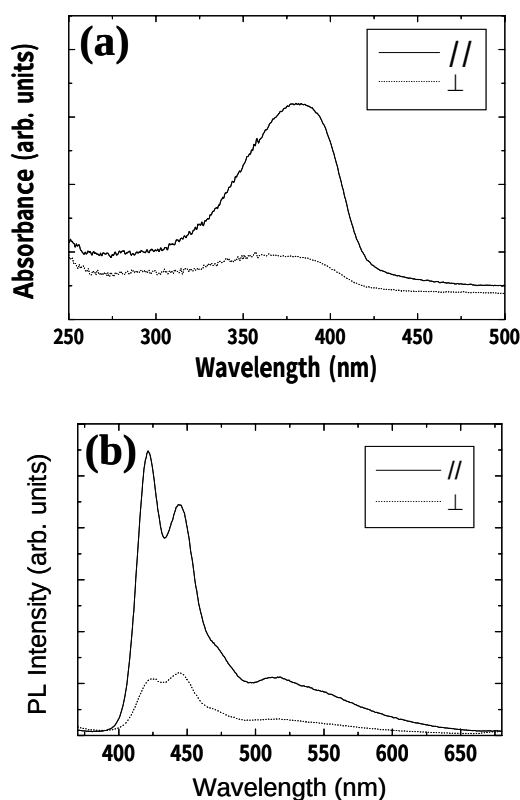


図 4.4.2.1-2 最適な条件で作製した F2/6 摩擦転写膜の偏光吸収スペクトル (a)、および偏光 PL スペクトル (b)。実線 (点線) は摩擦転写方向に対して平行 (垂直) な偏光の場合を示す。

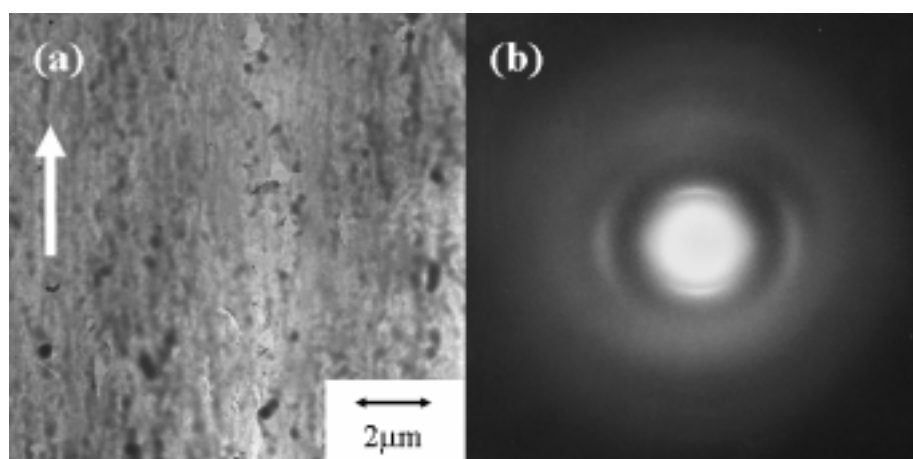


図 4.4.2.1-3 F2/6 摩擦転写膜の TEM 像 (a) および電子線回折像 (b)。矢印は摩擦転写方向を示す。

4.4.2.2 後熱処理の効果

F2/6 摩擦転写膜の後熱処理の効果について検討した。F2/6 摩擦転写膜は液晶相温度 (190℃) で 1 時間熱処理した後、室温まで冷却した。冷却過程において急冷及び徐冷 (0.2℃/min) することで、液晶膜と結晶膜の作製を試みた。まず、後熱処理の光学特性や配向度に及ぼす影響を調べる為に、偏光吸収・PL スペクトルの測定を行なった。図 4.4.2.2-1 に F2/6 液晶膜および結晶膜の偏光吸収・PL スペクトルを示す。液晶膜は $D_{abs}=2.3$ 及び $D_{PL}=3.6$ (0-0)を示した。一方、結晶膜は $D_{abs}=2.6$ 及び $D_{PL}=3.2$ (0-0)を示した。いずれの場合も熱処理前 ($D_{abs}=3.3$ 及び $D_{PL}=4.9$ (0-0)) に比べて光学異方性が低下することが明らかになった。このことは、後熱処理により F2/6 分子鎖の配向が乱れていることを示唆している。F2/6 摩擦転写膜の場合、アルキル直鎖 PF 摩擦転写膜とは異なり、後熱処理による高配向化は不可能であることが明らかになった。

次に、TEM を用いて F2/6 液晶膜および結晶膜の吸着構造を評価した。図 4.4.2.2-2 には、F2/6 液晶膜及び結晶膜の TEM 像と電子線回折像を示す。F2/6 液晶膜の TEM 像 (a) からは、特徴的な結晶形態は観察されず、均質な膜であることが分かる。電子線回折像 (b) からは、赤道及び子午線上にネマティック液晶特有のハローが観測された。このことから、F2/6 液晶膜は液晶ガラス状態

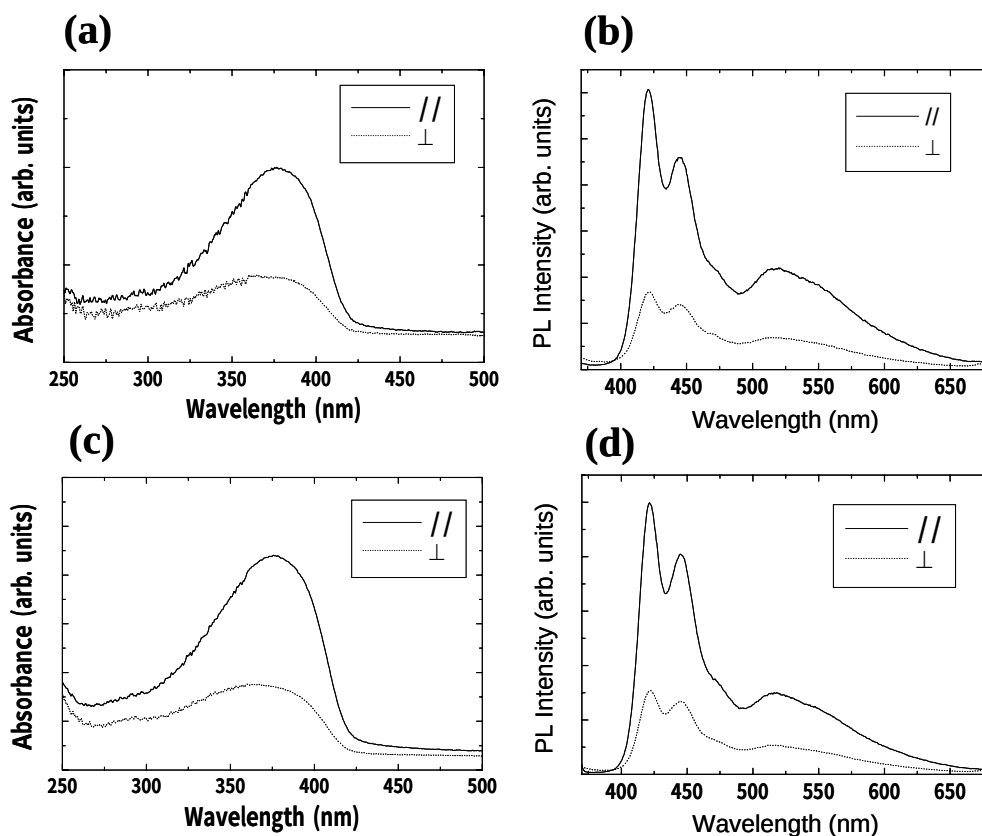


図 4.4.2.2-1 F2/6 液晶膜の偏光吸収・PL スペクトル(a)、(b)および F2/6 結晶膜の偏光吸収・PL スペクトル(c)、(d)。実線（点線）は摩擦転写方向に対して平行（垂直）な偏光の場合を示す。

であることが分かる。また、ハローの広がりが大きいため、F2/6 の配向度が極めて低いことが分かる。一方、結晶膜の TEM 像 (c) からは、多くの凝集物が観察された。現段階でこの凝集物の特定を行っていないが、少なくとも液晶膜では観察されないことから、長時間に渡る熱処理の過程で形成されたものであると考えられる。電子線回折像 (d) からは、F2/6 摩擦転写膜の結果と同様に、子午線上に 005 反射および赤道面上に 220 反射が観測された。ただし、結晶膜では、摩擦転写膜と比較して鋭い回折斑点である一方、より円弧状に広がっていることが分かる。このことは、摩擦転写膜と比較して、結晶化度は上昇しているが、配向度は低下していることを表している。以上より、もともと配向度の低い F2/6 摩擦転写膜を後熱処理することは、更に配向度の低下を招くということが明らかになった。

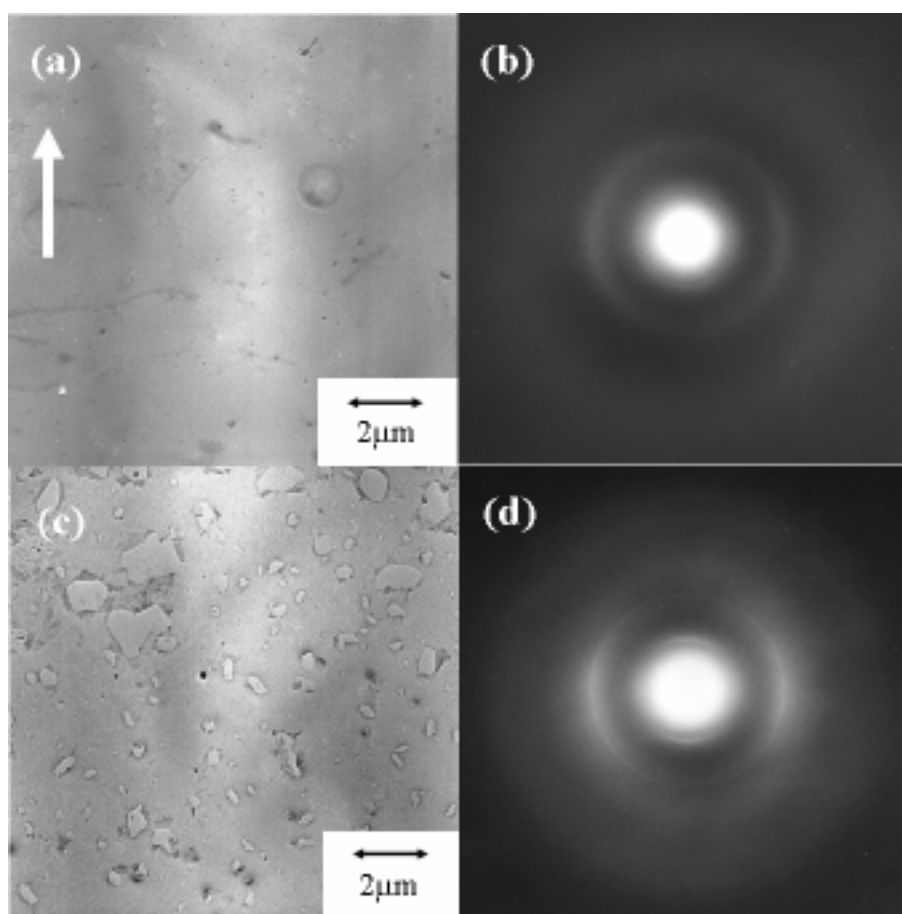


図 4.4.2.2-2 F2/6 液晶膜の TEM 像 (a) と高分解電子線回折像 (b) 及び F2/6 結晶膜の TEM 像 (c) と高分解電子線回折像 (d)。矢印は摩擦転写方向を示す。

4.5 摩擦転写における側鎖構造の影響に関する考察

偏光吸収・PL スペクトル測定や TEM 観察を通じて、アルキル分岐鎖 PF (F2/6) 摩擦転写膜の配向度はアルキル直鎖 PF (F6、F8 及び F12) 摩擦転写膜の配向度に比べて劣ることが明らかになった。つまり、摩擦転写において PF 誘導体の分岐鎖は不適な構造といえる。詳細を議論するためには、摩擦転写機構を考える必要がある。摩擦転写のメカニズムは十分に解明されていないが、単純なモデルとして、摩擦転写の際に高分子鎖が母材のペレットからほどけ、基板側に移り、強いせん断応力を受けながら薄膜状に結晶化するという機構が考えられている[8]。この機構から考えると、母材からほどける際に分岐鎖が立体的な障害となり、その結果として低い配向度を与えていると推測される。しかしながら、必ずしも分岐鎖が不適であるとは限らない。近年、永松らは、側鎖構造や対称性の異なる各種 PPV 誘導体において、摩擦転写に及ぼす側鎖構造の影響を検討している[9]。その中で、対称性の分岐鎖を有する PPV 誘導体が高度に配向することを報告している。この事実は、単に分子構造のみならず、集合状態での性質（結晶構造）も摩擦転写機構の重要な因子であるということを意味している。既に、谷垣らは、ポリシランにおいてオーダー相からディスオーダー相への相転移が摩擦転写において重要な役割を果たすことを明らかにしている[10-12]。本研究でも、PF 誘導体の転写温度として転移温度 (T_g) 近傍が好適であるという結果が得られており、相転移現象が摩擦転写の重要な因子であるという谷垣らの結果を支持している。

尚、摩擦転写のメカニズムに関する研究は、ほとんど為されておらず、基板との相互作用や基板上での凝集など不明な点が多い。メカニズム解明には、分子構造の異なる材料（主鎖構造、側鎖構造、規則性、対称性、分岐構造、分子量等の依存性）のデータベースの蓄積のみならず、ペレットの状態（結晶状態、平滑性）や基板の表面状態（濡れ性、平滑性）を変化させた実験も必要である。最終的には、高分子固体と基板との界面で何が起きているかということを経直接観察することが必要となる。今後、どのような実験方法が良いのかも含めて、更に検討していく必要がある。

4.6 結論

本章では、摩擦転写における PF 誘導体の側鎖構造の影響を検討することを目的として、直鎖 PF (F6、F12) 及び分岐鎖 PF (F2/6) について、第 2 章と同様の方法により配向・薄膜化を試みた。以下に本章で得られた結果をまとめる。

1) 4.2 節及び 4.3 節では、F12 及び F6 において摩擦転写法および後熱処理による高配向化、結晶化及びモルフォロジーの制御が可能であることを明らかにした。また、PF 特有のエキシマ発光は、アルキル側鎖を長くすることで抑制できることを確認した。

2) 4.4 節では、F2/6 摩擦転写膜の配向度は、直鎖アルキル PF (F6、F8 および F12) 摩擦転写膜と比較して劣ることを明らかにした。また、もともと配向度の低い F2/6 摩擦転写膜を後熱処理することは、更に配向度の低下を招くことを確認した。このように、アルキル分岐鎖を有する F2/6 においては、直鎖アルキル PF に比べて、摩擦転写と後熱処理の有効性が低いことを明らかにした。

これらの結果より、PF 誘導体の側鎖構造としてアルキル直鎖がアルキル分岐鎖よりも好適であると結論する。また、直鎖 PF (F6、F8 および F12) の中でも、F8 の液晶相範囲 (160~280°C) が最も広く、かつ扱いやすい温度領域であることから、今後の研究においては F8 をベースとした分子設計を進めることが好ましいと考えられる。尚、今回得られた知見は、摩擦転写に好適な材料の選択・設計において重要な指針となるばかりでなく、今後の摩擦転写のメカニズム解明においても重要な役割を果たすものである。

参考文献

- [1] N. Tanigaki, H. Kyotani, M. Wada, A. Kaito, Y. Yoshida, E. M. Han, K. Abe, K. Yase, *Thin Solid Films*, **331**, 229 (1998).
- [2] N. Tanigaki, Y. Yoshida, A. Kaito, K. Yase, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **39**, 432 (2000).
- [3] S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
- [4] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules*, **37**, 6926 (2004).
- [5] S. Kawana, M. Durrell, J. Lu, J. E. Macdonald, M. Grell, D. D. C. Bradley, P. C. Jukes, R. A. L. Jones, S. L. Bennett, *Polymer*, **43**, 1907 (2002).
- [6] 細井健太, 森竜雄, 水谷照吉, 山本隆一, 北村直行, 第 50 回応用物理学関係連合講演会予稿集, **27a-ZL-3**, 1162 (2003).
- [7] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H. G. Nothofer, U. Scherf: *Macromolecules*, **33**, 4490 (2000).
- [8] F. Katzenberg, H. Liebertz, J. Pertermann, *SENI GAKKAISHI*, **53**, 68 (1997).
- [9] 永松秀一, 三崎雅裕, 木村龍実, 吉田郵司, 谷垣宣孝, 八瀬清志, 第 51 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, **29a-YM-4**, 1363 (2005).
- [10] 谷垣宣孝, 物質工学工業技術研究所報告, **6**, 2 (1998).
- [11] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, K. Ueno, *Polymer*, **36**, 2477 (1995).
- [12] N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 335 (1995).

第 5 章

摩擦転写法により作製した高分子 配向膜のデバイス化

5.1 はじめに

摩擦転写法は、高分子固体を基板に「擦り付ける」という非常に簡便な方法で、高配向膜を形成させることができる。しかし、必ずしも均一な薄膜として得られるということではない。用いる材料に依存して、それぞれ特徴的なモルフォロジーを示す。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）摩擦転写膜は、高さ数～数十 nm の紐状のリッジから成るストライプ型の特徴的なモルフォロジーを示す[1]。一方、本研究で取り扱っている PF に関しては、後熱処理と併用することで非常に均一で、且つ平滑な高配向膜を得ることができる。

本章では、摩擦転写法で作製した配向膜を有機 EL 素子に応用展開することで、偏光発光する有機 EL 素子（偏光 EL 素子）を作製することを目的とし、以下に示す二種類のアプローチを試みている。

1) 第一のアプローチでは、発光層の分子配向制御によって偏光発光を実現している。ここでは、本研究で作製した PF 配向膜を発光層として実装する。既に述べたように、PF 摩擦転写膜の表面ラフネスは非常に大きいため、摩擦転写膜を直接デバイスに実装することは不可能である。このアプローチでは、後熱処理による表面平坦化技術がキーポイントとなる。

2) 第二のアプローチでは、発光層の分子配向制御を行なわないで偏光発光を実現する方法を新たに提案している。ここでは、PTFE 摩擦転写膜をテンプレートとして利用することで、微細な金属ストライプを自己組織的に形成させ、この金属ストライプを半透明電極として実装することで偏光 EL 素子を作製する。このアプローチでは、偏光発光は金属ストライプの偏光フィルター効果によって実現される。

本章では、はじめに有機 EL 素子の動作機構、評価法及び偏光 EL 素子について概説する（5.1 節）。次に、PF 摩擦転写膜を用いた偏光 EL 素子の作製について述べる（5.2 節）。最後に、PTFE 摩擦転写膜を用いた偏光 EL 素子の作製について述べる（5.3 節）。

5.1.1 有機 EL 素子の動作機構[2]

最も基本的な単層型有機 EL 素子の動作機構を図 5.1.1-1 に示す。通常、約 100nm 程度の膜厚を有する有機薄膜の両側に陽極と陰極を配置する。陽極からは有機層の正孔伝導準位に正孔を、陰極からは電子伝導準位に電子を注入する。この現象をキャリア注入現象と呼ぶ。典型的な正孔注入電極である ITO(Indium Tin Oxide) は約 5.0eV 程度の仕事関数を有し、有機層は 5.0~6.5eV 程度の正孔伝導準位を有する場合が多い。そのために陽極と有機層との間には~1eV に及ぶかなりの大きなエネルギー障壁が存在する。また、陰極からの電子注入に関しても同様なエネルギー障壁が存在するため、効率の良い正孔および電子注入過程を実現するために、界面でのエネルギー障壁を低減する必要がある。このような大きなエネルギー障壁を越えて電荷が注入される機構としては、熱電子放出(ショットキー放出)とトンネル注入が考えられているが、どの機構が主であるのかは分かっていない。

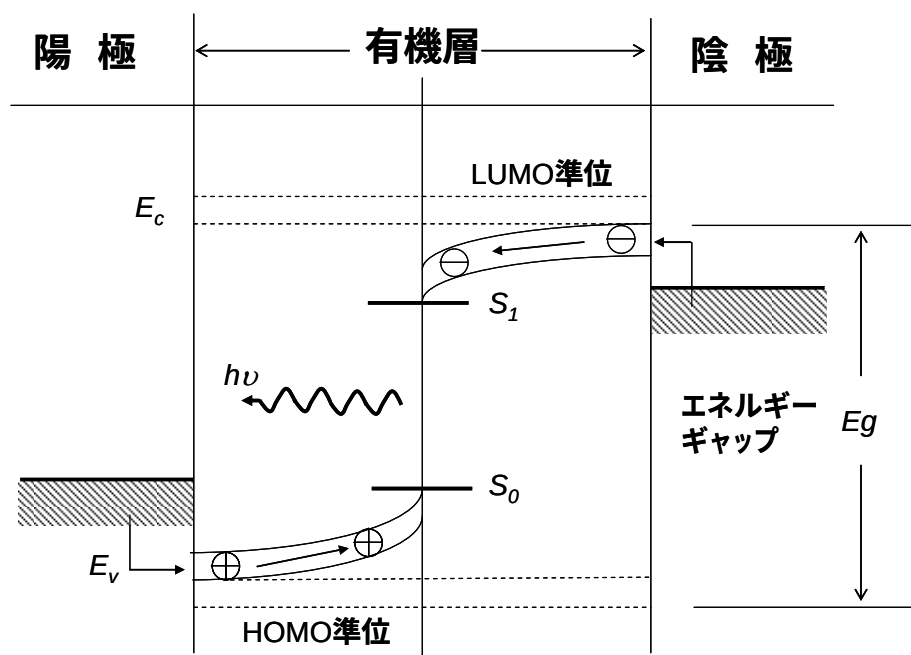


図 5.1.1-1 単層型有機 EL 素子の作動機構。有機分子の基底状態を Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)準位、励起状態を Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)準位という。また、 E_c および E_v は、電子伝導準位および正孔伝導準位を表す。

次に、注入された正孔と電子は電界勾配を駆動力に隣接分子との間で電子交換（酸化・還元）を行い、それぞれ対極方向に向かって移動していく。これを化学の言葉で記述すれば、正孔移動、電子移動は、それぞれ隣接分子との間で酸化還元反応を繰り返し行うプロセスであると捉えることができる。陽極界面では分子が酸化され、陰極では分子が還元され、ラジカルカチオン、ラジカルアニオンがそれぞれ生成する。そして、隣接分子との間で酸化・還元反応を繰り返し、有機層中をラジカルカチオン、ラジカルアニオンが移動していく過程が輸送過程であると理解することができる。

そして、ある分子において電子と正孔が再結合した場合、電子・正孔対を経て分子励起子が形成される。一方、再結合しなかったキャリアは、対極へ非結合性の電流として発光には寄与しない電流となる。ここで、電流で生成される励起子には一重項励起子と三重項励起子が存在している（図 5.1.1-2 参照）。通常の蛍光材料を用いた場合では、一重項励起子が発光に寄与することとなる（ただし、りん光材料を用いた場合は、三重項励起子が発光に寄与する）。本研究は、一重項励起子による発光を利用している。このように電流励起で生成された一重項励起子は、光励起で生成された一重項励起子と原理的には全く同じ励起である。一重項励起子は、放射失活、もしくは非放射失活プロセスを経て、発光もしくは非発光過程（熱放出）を経て基底状態に戻ることになる。発光は、有機薄膜、透明電極内を伝播し、ガラス基板表面から光が放出され、我々の目に EL 発光として観測される。これが有機 EL 素子の発光機構である。

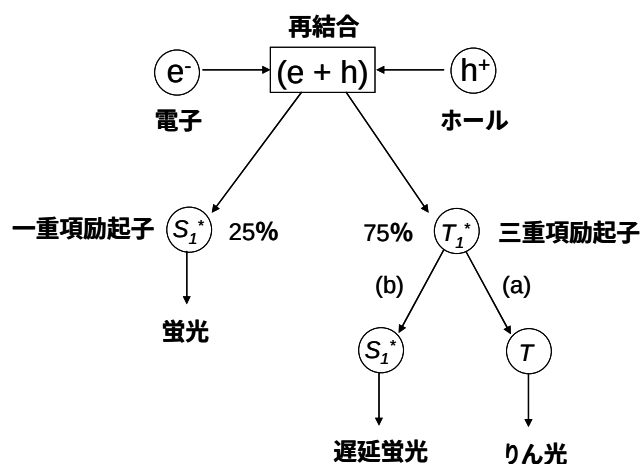


図 5.1.1-2

電子と正孔の再結合により生成される分子励起子の生成状況。三重項励起子は、そのまま失活してりん光を放出する過程（a）と三重項—三重項消滅を経由して一重項励起子を生成し失活する遅延蛍光過程（b）が存在する。

5.1.2 有機 EL 素子の特性評価

有機 EL 素子の性能評価としては下記のような基本特性が測定される。電圧印加による電流の注入と輸送の情報を得るための電流－電圧特性、発光の開始がどの程度の電圧で生じ、どの電圧まで素子が耐え得るかを知らるための輝度－電圧特性がある。有機 EL 素子からの発光が使用した発光材料に起因するものかどうかは発光材料自体の PL スペクトルと素子の EL スペクトルを比較することで考察できる。また、注入電流に対して発光効率がどのような変化を示すのかは、発光効率－電流密度特性から分かる。

測定は図 5.1.2-1 に示すような有機 EL 素子を固定するホルダ、電源、輝度計、制御用パソコンから構成された測定システムを用いて行われる。通常、電圧をステップ的に操作し、その時の素子からの発光強度を輝度計で測定しパソコンへ転送する。EL 発光からのスペクトルはマルチチャンネル分光装置で測定する。

有機 EL 素子の基本特性

- ・ 電流密度－電圧特性
- ・ 輝度－電圧特性
- ・ EL スペクトル
- ・ 発光効率－輝度特性

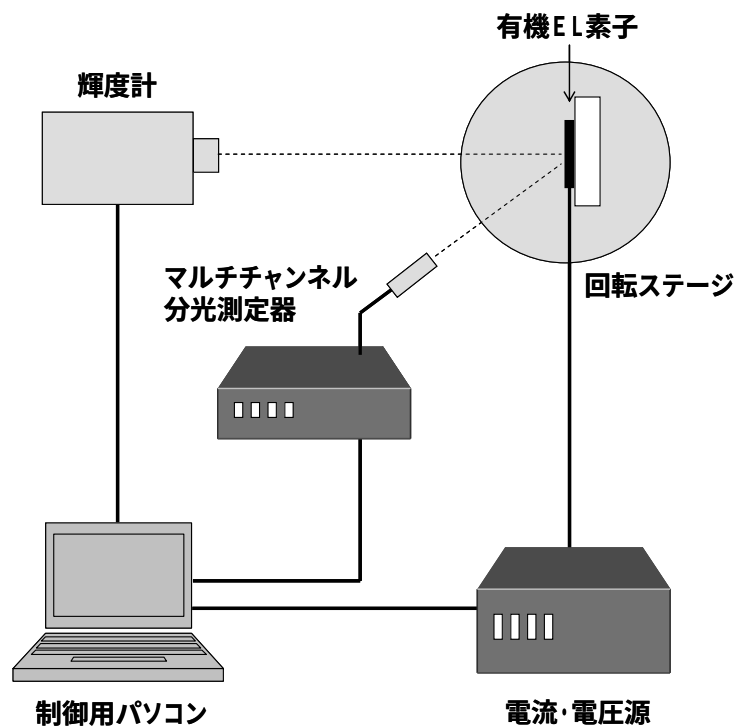


図 5.1.2-1 有機 EL 素子の基本特性を測る測定系。

有機 EL 素子の発光効率の定義は表 5.1.2-1 に示すようにいくつかの定義があるが、本研究では、単位電流あたりの輝度である電流効率を用いている。電流効率は、最も広く用いられる発光効率であり、素子への印加電圧には無関係であるため、発光材料自体の発光特性を表現するのに適している。同じ発光材料でも積層構造や電極構造の違いによって電圧が異なるが、その場合でも電圧の影響を除いて材料間の性能を比較することができる。

表 5.1.2-1 有機 EL 素子に用いられる代表的な発光効率。

発光効率		単位	定義
量子効率	外部量子効率	%	放出光子数／注入電子数
	内部量子効率	%	発生光子数／注入電子数
視感効率	電力効率	lm/W	全光束／電力
	電流効率	cd/A	正面輝度／電流密度

* 電流効率 $\eta_c[\text{cd/A}] = L[\text{cd/m}^2] / J[\text{A/m}^2]$

5.1.3 偏光 EL 素子

通常の有機 EL 素子（ノーマル素子）からは、偏光していない光（無偏光発光）が観測される。一方、発光層の分子配向を制御することにより、偏光している光（偏光発光）が観測されるようになる。このような偏光発光する有機 EL 素子（偏光 EL 素子）の開発目的は、以下の 2 点に集約される。

- (1) 偏光を利用した応用が可能である。
- (2) ノーマル素子に比べて高性能である。

(1) に関して、偏光 EL 素子は、液晶ディスプレイ(LCD)のバックライトへの応用が期待されている。従来の LCD の構造では、バックライトを偏光させる目的で偏光板が利用されている（図 5.1.3-1）。一般に、電力の 90%以上をバックライト照明に消費しており、その大半は LCD 中に挿入されている偏光板によって浪費していることが知られている。そこで、もとより発光が偏光している偏光 LED 等のバックライト照明に利用することで、大幅な低電力化が期待できる。

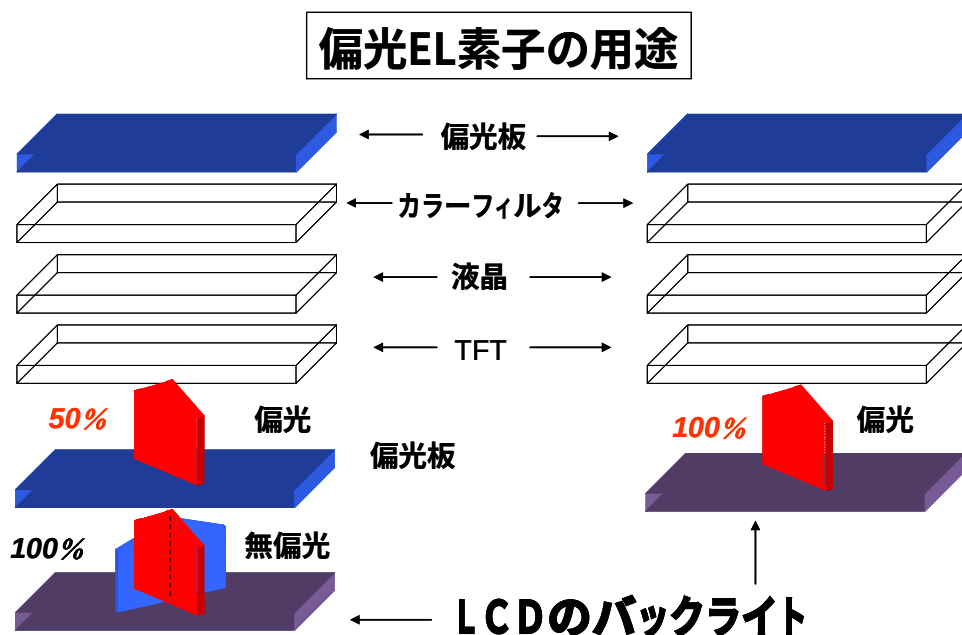


図 5.1.3-1 従来の LCD（左）と偏光 EL を用いた LCD の構造（右）の比較。従来の LCD の構造では、単一の偏光成分がカットされるため、光利用効率は最大でも 50 パーセントである。一方、偏光 EL を用いた場合では、このような損失はない。

(2) に関して、偏光 EL 素子は光取り出し効率の面でノーマル素子より優れている可能性がある。発光層で発生した光は、有機層、ITO、ガラス基板を通過して素子外部へ放出される。通常（双極子がランダムな時）、素子外部へ取り出せる光はわずかに 20%程度であることが知られている。しかし、配向膜を用いた場合（双極子モーメントが配向した時）には、その光取り出し効率は約 50%にも達することが理論計算より予想されている[3]。

更に(2)に関して、偏光 EL 素子は駆動電圧の面でノーマル素子より優れている可能性がある。一般のアモルファス系の有機薄膜では、ファン・デル・ワールス力を介した分子集合体であり、分子間の相互作用は通常数 meV 程度と非常に弱い[4]。そのため、分子の孤立性が維持され、いわゆるバンドの形成はほとんど生じておらず、ホッピング伝導が支配的になる。しかし、配向膜では、規則正しい π 電子系の重なりを通して電荷の輸送が促進されるため、素子の駆動電圧が大幅に低減される可能性がある。

しかしながら、これまでに安定に動作する偏光 EL 素子が作製されていないため、偏光 EL 素子とノーマル素子を実験的に比較した報告はない。偏光 EL 素子の開発は高々10 年程の歴史の浅い分野であるため、報告例もこれまでに数える程度しかないのが現状である[5]。表 5.1.3-1 には、偏光 EL 素子の代表的な研究について、分子配向制御の観点からまとめたものを示す。初期の頃には、セキシフェニル（6 P）等の低分子をラビング基板上でエピタキシャル成長させることによって偏光 EL 素子の作製が行われている。低分子系では、真空蒸着法によるエピタキシャル成長を利用した偏光 EL 素子の報告が多い。しかし、十分な偏光比は得られておらず、輝度および効率に関するデータも報告されていない。一方、高分子系では、ポリチオフェン等を発光層として、ラビング法、延伸法、LB 法などの様々な分子配向制御法を利用した偏光 EL 素子の作製が行なわれている。しかし、低分子系と同様に偏光比が低く、輝度および効率に関するデータも報告されていない。この原因は、膜の均一性や表面の平滑性に乏しいためである。低分子系、高分子系ともにブレイクスルーとなったのが、フルオレン系材料を試料とした液晶配向法による偏光 EL 素子の登場である。これにより、偏光比が格段に向上し、輝度および効率に関するデータも得られるようになった。近年では、この液晶配向法を利用した偏光 EL 素子の作製が主流になってい

る。しかし、この手法では、配向誘起層が必須であるため、素子特性が著しく悪化するという問題がある。この問題については、5.2.1 節で詳しく説明する。

表 5.1.3-1 偏光 EL 素子の報告例。
(高分子系と低分子系を区別するために、低分子系には背景色をつけてある。)

発光材料	配向制御法	偏光比	輝度 (cd/m ²)	効率 (cd/A)	参考文献
Sexiphenyl (6P)	エピ成長	5	-	-	M. Era et. al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 1995 , 67, 2436.
Polythiophene	ラビング	2.6	-	-	M. Hamaguchi et. al., <i>Polym. Adv. Technol.</i> , 1997 , 8, 399.
Polythiophene	延伸	3.1	-	-	M. Granstrom et. al., <i>Polym. Adv. Technol.</i> , 1997 , 8, 424.
Polythiophene	L B	1.3	-	-	A. Bolognesi et. al., <i>Adv. Mater.</i> , 1997 , 9, 121.
Oligophenyl	エピ成長	2.6	-	-	Y. Yoshida et. al., <i>Mol. Cryst. and Liq. Cryst.</i> , 2001 , 370, 69.
Polyfluorene	液晶配向	19	350 (19V)	0.12	K. S. Whitehead et. al., <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 2000 , 76, 2946
Oligofluorene	液晶配向	25	1000	1.07	C. W. Tang et al., <i>Adv. Mater.</i> , 2003 , 15, 1176

5.2 ポリフルオレン配向膜を用いた偏光 EL 素子の作製

5.2.1 緒言

有機 EL 素子は、1987 年にコダックの Tang らが発光特性の飛躍的に向上した素子を報告して以来[6]、次世代ディスプレイの最有力候補として国内外の産官学の研究者を巻き込んで盛んに研究が行われている。最近、その Tang らが偏光 EL 素子を作製し、再び注目を集めている[7]。偏光 EL 素子は LCD のバックライトへの応用が可能であることは既に述べた (5.1.3 節)。ただし、実際に LCD バックライトとして使用するためには、少なくとも偏光比 30 以上、輝度 300cd/m^2 以上のスペックが要求される。しかし、この条件を満たす偏光 EL 素子はこれまで報告されていない。

近年の偏光 EL 素子の作製法としては、液晶配向を利用する手法が主流となっている[8]。液晶配向に用いられる高分子としては、PF 系の材料が最も注目されている。その理由としては、高い蛍光量子収率を持つこと、サーモトロピック液晶性を有していることなどが挙げられる[9]。一方、配向誘起層としては、ラビング処理したポリイミド膜が多く用いられてきた。しかし、ポリイミド膜はデバイス化の際に電極と有機層の間に位置するため、ポリイミド膜の導電性を上げる必要があった。そこで、ポリイミドにスターバーストタイプのアミンをドーピングして導電性を挙げる研究が為されてきた経緯がある[10,11]。現在では、ポリイミドに代わり、導電性高分子であるポリパラフェニレンビニレン (PPV) [11,12]やポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) [13,14]等のラビング膜を配向誘起層として用いることで、電荷注入・輸送が大幅に改善されている。しかし、ラビング処理によって誘起される表面ラフネスが安定動作を妨げる要因となっている。また、これらの導電性高分子は可視域において吸収があることが多く、発光効率の低下や色変化の問題も残されている。そこで、配向誘起膜をデバイスから完全に除去する、或いは配向誘起膜を一切用いずに分子配向制御する方法が求められている[15]。

こうした背景から、本研究では摩擦転写法を利用した偏光 EL 素子の作製を試みた。この方法は、配向誘起層を一切必要としないため、上述した問題を解決し、良好な特性を示す偏光 EL 素子が期待できる。

本章 5.2.2 節では、PFO 配向膜（詳しくは第 2 章参照）を発光層に用いた青色偏光 EL 素子の作製を試みる。特に、青（B）色は、赤緑青（RGB）の中でも最もエネルギーが高く、蛍光材料と組み合わせることで赤（R）および緑（G）色に変換（フルカラー化）が可能になるため、青色 EL 素子の開発は重要である。ここでは、既に第 2 章で確立した摩擦転写法と後熱処理を併用するという新たな分子配向制御法を用いることで、LCD バックライト応用に必要なスペック（偏光比 30 以上、輝度 300cd/m^2 以上）を満す安定な青色偏光 EL 素子が作製できることを示す。

次に、本章 5.2.3 節では、発光層としてフルオレンとベンゾチアゾールから成る PF 共重合体の配向膜を用い、緑色偏光 EL 素子の作製を試みる。ここでは、青（B）のみならず緑（G）色偏光 EL 素子を作製することで、多色化（フルカラー化）が可能であることを示す。

5.2.2 青色偏光 EL 素子

5.2.2.1 試料および実験方法

青色発光材料として PFO を用いた。はじめに、摩擦転写法を用いて PFO 配向膜を ITO 基板上に作製した。最適な作製条件は、基板温度：100℃、圧力：30kgf/cm²、掃引速度：0.5m/min であった（ITO 上の最適条件は石英基板上とは少し異なり、圧力が高めであることを注意しておく）。膜厚は約 50nm であった。次に、この PFO 摩擦転写膜を 180℃（ネマティック液晶相）で約 30 分間、窒素雰囲気下で後熱処理した。その後、室温まで結晶化しないように急冷を行なった（徐冷膜は急冷膜に比べて蛍光量子収率が著しく劣るため、ここでは急冷を行なっている）。尚、後熱処理を行なわないで作製した膜（摩擦転写膜）に電極を形成しても、下部電極と上部電極がピンホールを介して短絡してしまうため、デバイス化は不可能であったことを付け加えておく。この後熱処理による表面平坦化（詳しくは第 2 章参照）がデバイス化のキーポイントである。

偏光 EL 素子の作製および素子構造は、次節の「実験結果と考察」で述べる。有機 EL 素子単体のサイズは 2mm 角で、15×35mm サイズの ITO 基板上に数个単位で作製した。電流密度－電圧特性、輝度－電圧特性、電流効率－輝度特性は、輝度計（トプコン、BM-9）および電流・電圧測定ユニット（KEITHLEY、2400）を用いて評価した。素子からの発光は、光ファイバーでスペクトル分光装置（Acton、SpectraPro2300i）に導入され、CCD（Princeton Instruments）で検出された。偏光解析では、集光レンズ（両凸 F=10cm）及びグラン-トムソン型プリズムの偏光子を用いて、基板に垂直な透過型（直線上に試料、集光レンズ、偏光子、集光レンズ、ガラスファイバーの順）の配置で測定した。偏光吸収・PL 光スペクトルの測定は、第 2 章と全く同じである。

5.2.2.2 実験結果と考察

図 5.2.2.2-1 に PFO 配向膜の偏光吸収および PL スペクトルを示す。入射光の偏光方向により光吸収強度に大きな違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル ($A_{//}$) では、フルオレン骨格の π - π^* 遷移に起因した 397nm に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の吸収スペクトル ($A_{\perp}$) では、このピークは著しく減衰した。この結果は、PFO の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示唆している。光吸収の二色比 ($D_{abs} = A_{//} / A_{\perp}$) は、ピーク波長において約 10 を示した。一方、PL 発光強度においても、

摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で大きな違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル ($I_{//}$) では、434 (0-0)、458 (0-1)、494nm (0-2) を極大とした振動構造を持つ PL ピークが現れているのに対して、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、バックグラウンド近くまで PL 強度が全体的に減少している。偏光吸収スペクトルの結果と同様に、PFO の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることを示している。PL 強度の二色比 ($D_{PL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、434nm(0-0)で $D_{PL} = 23$ 、458nm(0-1)で $D_{PL} = 21$ 、494nm(0-2)で $D_{PL} = 16$ を示した。なお、PFO 配向膜の微細構造は、既に第 2 章の TEM 観察によって明らかにしている。

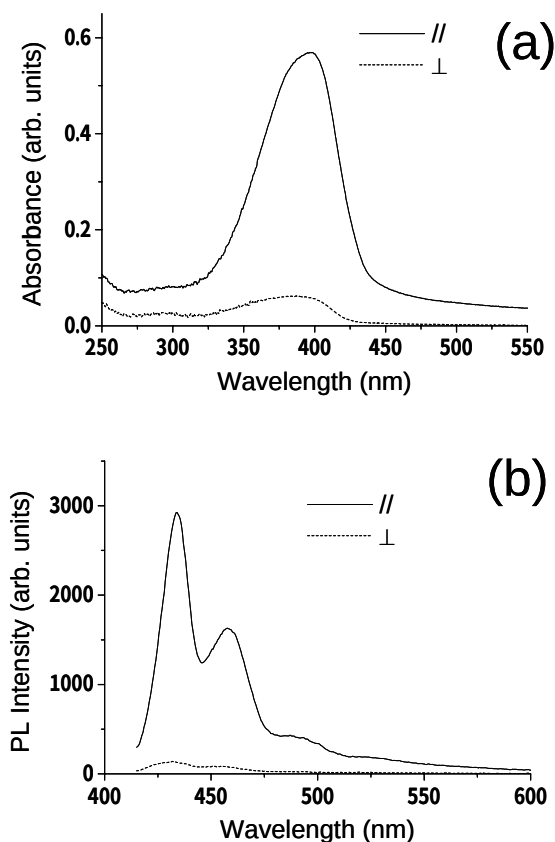


図 5.2.2.2-1 PFO 配向膜の偏光吸収スペクトル (a) および偏光 PL スペクトル (b)。

この PFO 配向膜を発光層として用いた青色偏光 EL 素子の作製を試みた。図 5.2.2.2-2 に素子構造を示す。まず、陽極である ITO 基板上に PFO 配向膜を作製した。次に、基板を真空チャンバーに移し、電子輸送層及正孔ブロック層であるバソクプロイン (BCP) を約 50nm、バッファ層である LiF を 1nm、陰極である Al を 60nm 逐次、真空蒸着法により積層した。作製した素子のエネルギータイアグラムを図 5.2.2.2-2 に示す。金属の仕事関数および HOMO の位置は光電子分光装置 (理研計器、AC2) で測定した。一方、LUMO の位置は光学吸収の吸収端エネルギーと HOMO の位置より見積もった。この素子の ITO 側にプラスの電圧を、Al 側にマイナスの電圧を印加すると、陽極からは正孔が、陰極からは電子がそれぞれ注入される。正孔は PFO 中を PFO/BCP 界面に向かって移動するが、PFO/BCP 界面のエネルギーギャップが大きいため、BCP 中には進入出来ない (正孔ブロック)。一方、電子は、BCP 中を移動し、やがて PFO 中にも進入する。したがって、正孔と電子の密度は PFO 層中で高くなり、そこでキャリアの再結合が生じ、光を放射することになる。

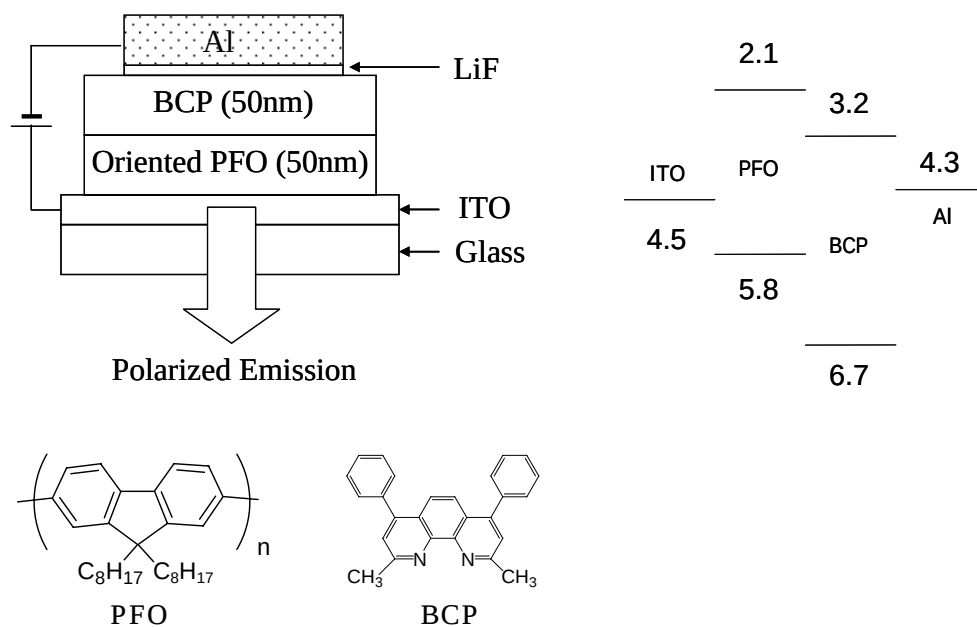


図 5.2.2.2-2 素子構造 (左) およびエネルギーダイヤグラム (右)。

作製した素子に電圧を 15V 以上印加すると、青色の発光が目視で確認できた。その時の様子（発光写真）を図 5.2.2.2-3（上）に示す。同一素子の写真を 2 枚上下に並べて示してある。上の写真は摩擦転写方向に対して平行に偏光板を配置して撮った写真であり、下の写真は摩擦転写方向に対して垂直に偏光板を配置して撮った写真である。平行方向では明確な青色発光を観察することができるが、垂直方向では発光が完全に消光している様子が分かる。

図 5.2.2.2-3（下）に、偏光 EL スペクトルを示す。EL 発光においても、吸収や PL 発光と同様に、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で大きな違いがあることが分かる。摩擦転写方向に対して平行方向なときの EL スペクトル ($EL_{//}$) では、434 (0-0)、458 (0-1)、494nm (0-2) を極大とした振動構造を持つピークが現れている。尚、これらのピーク位置は PL 発光のピーク位置と完全に一致したことから、発光が PFO 由来であることが分かる。しかし、PL 発光とは異なり、533nm 付近にブロードなピークが現れている。この発光は、電界印加によって分子鎖同士が会合し、それに基づくエキシマ発光として説明される[16]。一方、垂直方向の EL スペクトル ($EL_{\perp}$) では、バックグラウンド近くまで EL 強度が全体的に減少している。この発光の異方性は、PFO の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に高度に一軸配向していることに起因している。EL 強度の偏光比 ($D_{EL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、434nm(0-0)で $D_{EL} = 33$ 、458nm(0-1)で $D_{EL} = 28$ 、494nm(0-2)で $D_{EL} = 29$ を示した。また、積分した偏光比 (D_{EL}^{int}) は 31 と見積もられた。今回、世界で初めて偏光比が 30 以上（積分値）を示す青色偏光 LED の作製に成功した。この偏光 EL 素子をバックライト照明として利用することで、LCD の偏光板が一枚不要となり、大幅な省エネ化が期待できる。

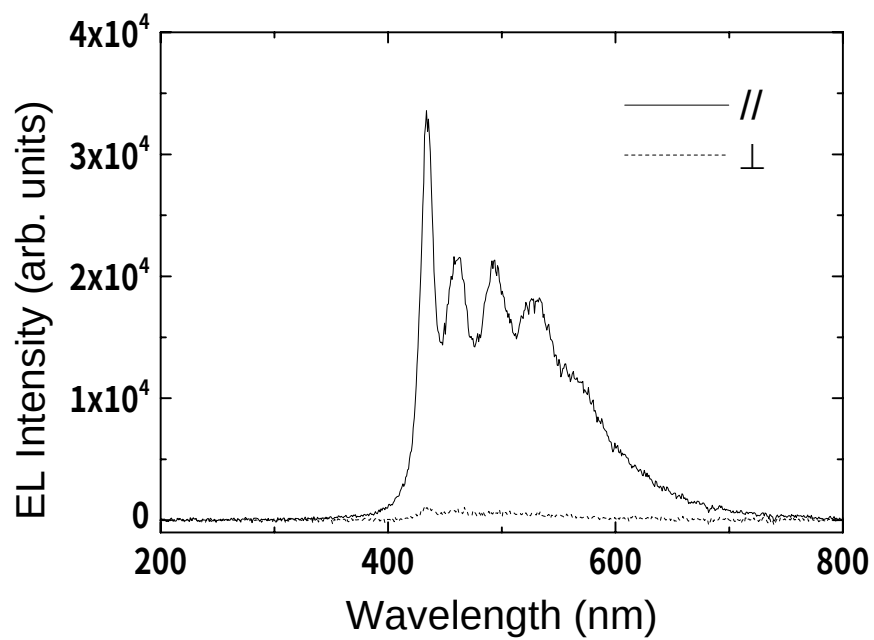
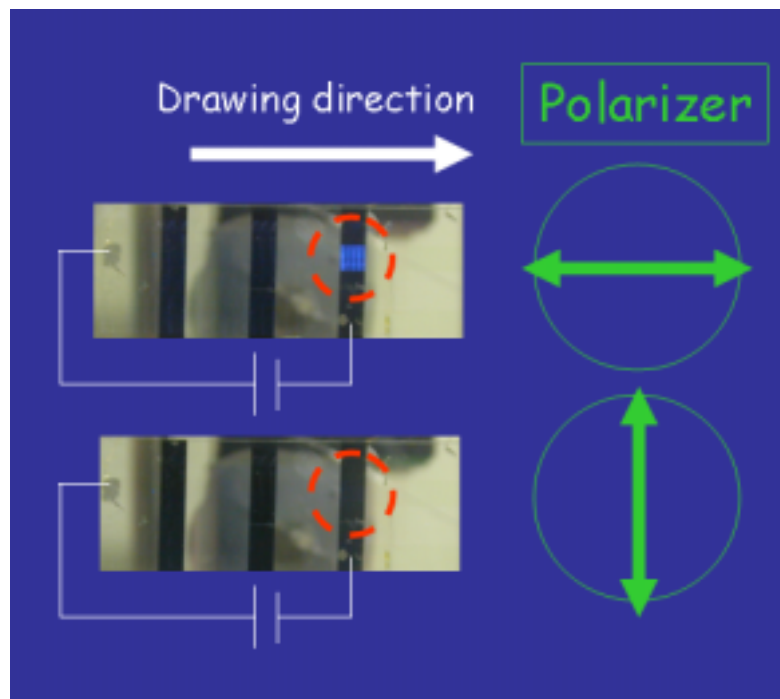


図 5.2.2.2-3 発光の様子（上）と偏光 EL スペクトル（下）。

図 5.2.2.2-4 (a) に、電流－電圧－輝度 (J - V - L) 特性を示す。印加電圧 (V) が 15V を経過した付近から電流値の傾きに変化が生じ、それに伴い EL 発光が始まることが分かる。ターンオン電圧 (V_{on}) は 16.5V (輝度が 1cd/m^2 の時の電圧) であった。最高輝度 (L_{max}) は 300cd/m^2 ($V=25\text{V}$ の時) に達した。

図 5.2.2.2-4 (b) に、電流効率－輝度 (η_c - L) 特性を示す。 $L=100\text{cd/m}^2$ で電流効率 (η_c) は 0.3cd/A に達し、その後は $L=300\text{cd/m}^2$ まで η_c を維持していることが分かる。

PFO を用いた偏光 EL 素子の作製については、Whitehead らによる先駆的な研究がある[12]。彼ら

は PPV ラビング膜上で PFO を液晶配向させることで、偏光 EL 素子を作製し、それまでの偏光 EL 素子の中でも最も良好な素子特性を報告した。その素子の偏光比、輝度、および電流効率は、それぞれ $D_{EL}^{int}=19$ 、 $L=350\text{cd/m}^2$ 、および $\eta_c=0.12\text{cd/A}$ であった。本研究で作製した偏光 EL 素子の電流効率 η_c は、彼らの素子と比較して 2.5 倍も高い値を示した。このように、本研究で作製した素子は、偏光比のみならず効率の面でも、これまでに報告されている偏光 EL 素子と比べて優れていることが分かる。なお、今回作製した素子は、封止なし、且つ室温・大気中での測定にもかかわらず、少なくとも数時間は安定に駆動した。

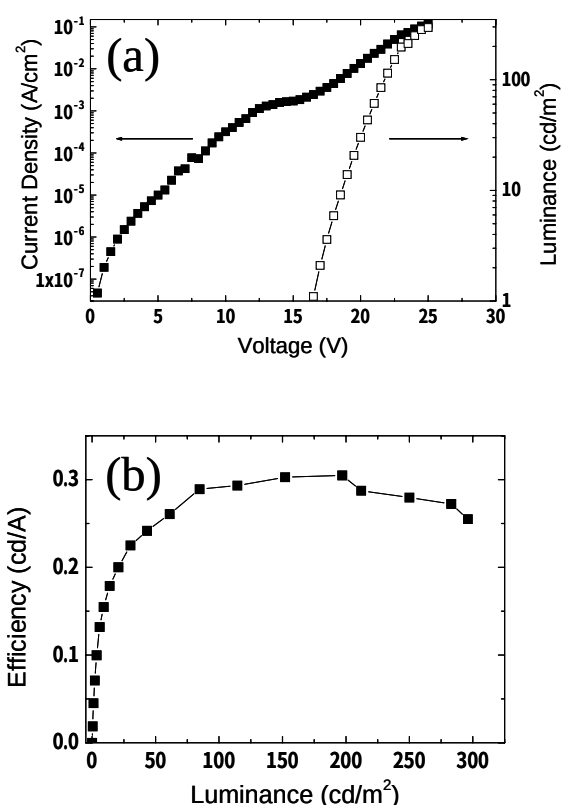


図 5.2.2.2-4 偏光 EL 素子の電流－電圧－輝度特性 (a) および電流効率－輝度特性 (b)。

参考のために、一般的なトルエン溶液からスピコート法により形成した PFO 薄膜（無配向膜）を発光層に用いたノーマル素子も作製した（尚、上述した偏光 EL 素子と同時に作製しているため、発光層の熱処理方法や素子構造はすべて同じである）。図 5.2.2.2-5 にノーマル素子の電流－電圧－輝度（ J - V - L ）特性（a）および電流効率－輝度（ η_c - L ）特性（b）を示す。ターンオン電圧（ V_{on} ）は 20V、最高輝度（ L_{max} ）は 120cd/m²、電流効率（ η_c ）は 0.25cd/A を示した。偏光 EL 素子はノーマル素子に比べて、 V_{on} 、 L_{max} 、 η_c のすべてにおいて優れていることが確認された。これらの差異は、発光層の分子配向の効果であると考えられる。

より定量的に偏光 EL 素子とノーマル素子の比較を行なうためには、今後、放射光分布の測定や電荷移動度等の評価をする必要がある。

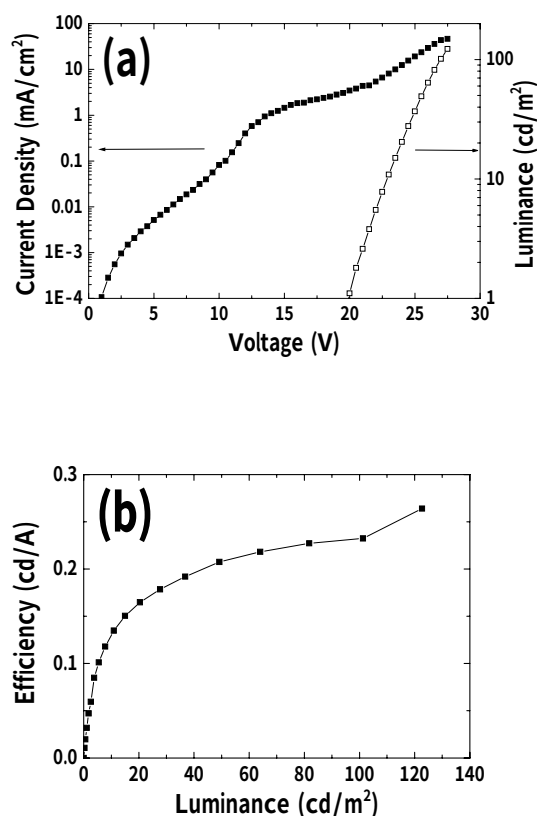


図 5.2.2.2-5 ノーマル素子の電流－電圧－輝度特性（a）および電流効率－輝度特性（b）。尚、発光層となる PFO 層はスピコート法で作製した。

5.2.3 緑色偏光 EL 素子

5.2.3.1 試料および実験方法

緑色発光材料として、主鎖の繰り返しユニットがフルオレン（95%）とベンゾチアジアゾール（5%）成る PF 共重合体（F8BT、図 5.2.3.2-2）を用いた。F8BT は、American Dye Source Inc から購入したものを使用した。原試料は黄色粉末であり、ゲルろ過クロマトグラフィ（GPC、島津 LC-10Vp HPLC システム）より分子量分布を測定した結果、平均分子量： $M_n = 11918$ 、 $M_w = 151988$ と多分散度： $M_w/M_n = 12.8$ を得ることができた。示差走査熱量測定（DSC、Perkin-Elmer Instruments）測定により、液晶相への転位温度： $T_m = 140 \sim 160^\circ\text{C}$ 、等方相への転位温度： $T_i = 260 \sim 270^\circ\text{C}$ を示すことが分かった。本研究では、試料は精製することなく、購入したものを直接使用している。

F8BT 摩擦転写膜は、ITO 基板上に摩擦転写法により作製された。最適な摩擦転写条件は、基板温度： 100°C 、圧力： 3kgf/cm^2 、掃引速度： 0.5m/min であった。このときの膜厚は平均 $20 \sim 30\text{nm}$ であった。次に、F8BT 摩擦転写膜は 250°C （ネマティック液晶相）で約 30 分間熱処理し、室温まで急冷を行なった。偏光 EL 素子の作製および素子構造は、次節の「実験結果と考察」で述べる。また、有機 EL 素子の基本特性の評価は 5.2.2.1 節で既に説明した通りである。

5.2.3.2 実験結果と考察

図 5.2.3.2-1 に F8BT 配向膜の偏光吸収および PL スペクトルを示す。吸光度は、入射光の偏光方向により吸光度に違いがあることが分かる。入射光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの吸収スペクトル（ $A_{\parallel}$ ）では、骨格の π - π^* 遷移に起因した 391nm に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の吸収スペクトル（ $A_{\perp}$ ）では、このピークは減衰した。吸収二色比（ $D_{abs} = A_{\parallel}/A_{\perp}$ ）は、ピーク波長において約 2.7 を示した。一方、PL 強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で違いがあることが分かる。PL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの PL スペクトル（ $I_{\parallel}$ ）では、 535nm

に極大をもつピークが見られたが、垂直方向の PL スペクトル ($I_{\perp}$) では、このピークは減衰した。PL 強度の二色比 ($D_{PL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、ピーク波長において約 3.1 を示した。これらの光学異方性は、P8BT の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に一軸配向していることを示唆している。しかし、F8BT では PFO で見られたような大きな異方性は見られなかった。この理由として、F8BT の分子量分散 (多分散度: $M_w/M_n = 12.8$) が大きいため、作製条件の最適化が困難であったことが挙げられる

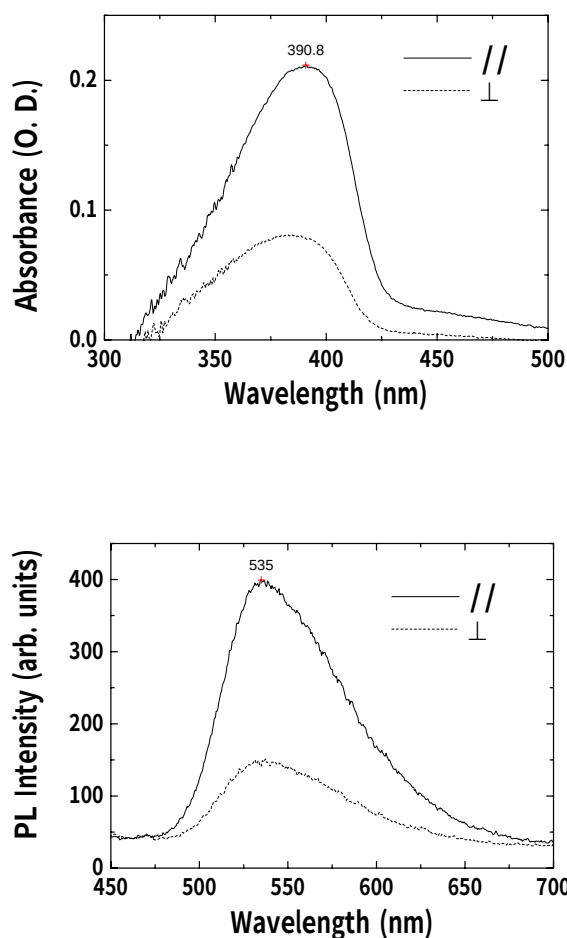


図 5.2.3.2-1 F8BT 配向膜の偏光吸収スペクトル(上)および偏光 PL スペクトル(下)。

次に、F8BT 配向膜を発光層として用いた緑色偏光 EL 素子の作製を試みた。素子構造を図

5.2.3.2-2 に示す。まず、ITO 基板上に正孔輸送層であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) を 30nm の膜厚でスピンコート法により製膜した。次に、この PEDOT 上に発光層である F8BT を摩擦転写法により製膜し、後熱処理を行なった (5.2.3.1 節参照)。その後、基板を真空チャンバーに移し、電子輸送層及正孔ブロッキング層であるバソクプロイン (BCP) を約 80nm、バッファー層である LiF を 1nm、陰極である Al を 100nm 逐次、真空蒸着法により積層した。作製した素子のエネルギータイヤグラムを図 5.2.3.2-2 に示す。

今回作製した素子に電圧を 5V 以上印加すると、緑色の発光が目視で確認できた。その時の偏光 EL スペクトルを図 5.2.3.2-3 に示す。EL 強度においても、摩擦転写方向に平行な成分と垂直な成分で違いがあることが分かる。EL 発光の偏光方向が摩擦転写方向に対して平行方向なときの EL スペクトル ($EL_{//}$) では、

535nm を極大としたピークが現れている。この EL スペクトルのピーク位置や形状は PL スペクトルと完全に一致したことから、発光が F8BT 由来であることが分かる。一方、垂直方向の EL スペクトル ($EL_{\perp}$) では、EL 強度が全体的に減少している。この発光の異方性は、F8BT の主鎖が摩擦転写方向に対して平行に一軸配向していることに起因している。EL 強度の偏光比 ($D_{EL} = I_{//} / I_{\perp}$) は、ピーク波長において 2~3 を示した。

図 5.2.3.2-4 に電流－電圧－輝度 (J - V - L) 特性および電流効率－輝度 (η_c - L) 特性を示す。ターンオン電圧 (V_{on}) は 5V、最高輝度 (L_{max}) は 322cd/m² ($V=12V$ の時)、電流効率 (η_c) は約 0.12cd/A を示した。今回作製した緑色偏光 EL 素子は、封止なしで室温・大気中での測定にもかかわらず、少なくとも数時間は安定に駆動した。

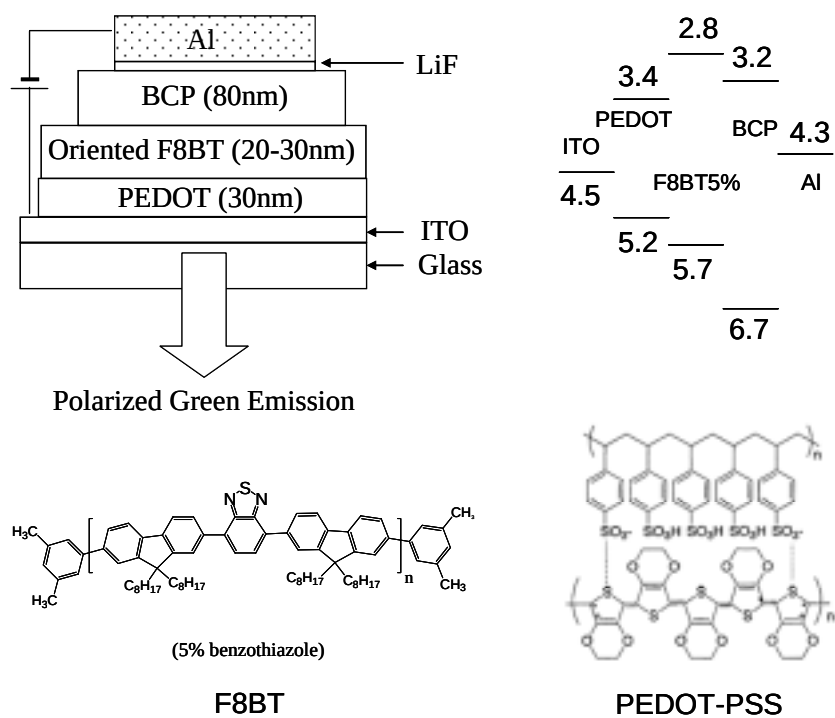


図 5.2.3.2-2 素子構造およびエネルギーダイアグラム。

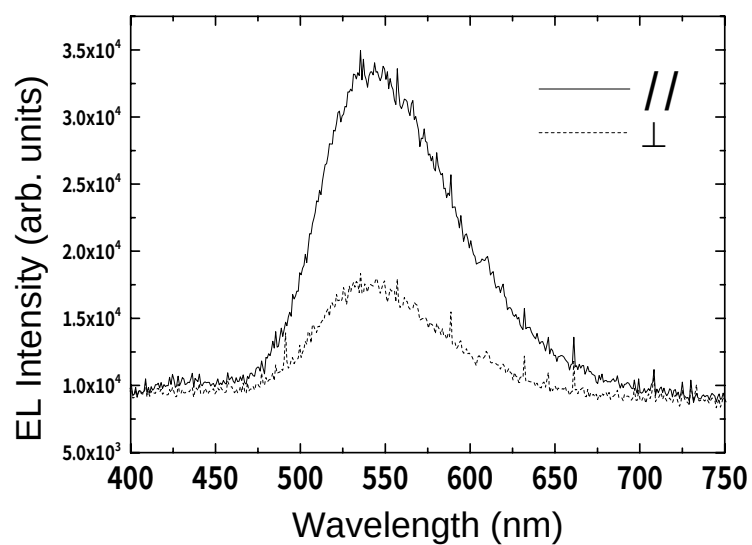


図 5.2.3.2-3 偏光 EL スペクトル。

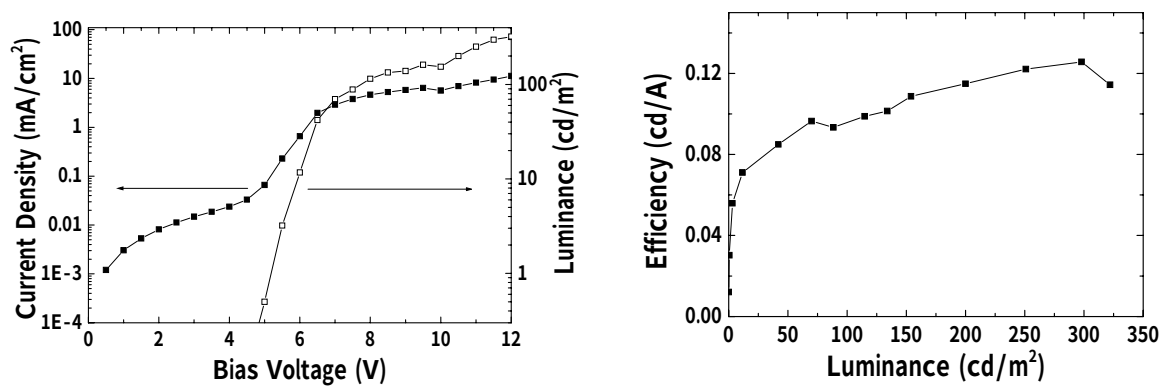


図 5.2.3.2-4 電流－電圧－輝度特性（左）および電流効率－輝度特性（右）。

5.2.4 結論

PF 配向膜を発光層として実装することで偏光 EL 素子の作製を試みた。以下に、本節で得られた結果をまとめる。

1) 本章 5.2.2 節では、PFO 配向膜を発光層に用いた青色偏光 EL 素子を作製した。本研究で作製した偏光 EL 素子は、配向誘起層を一切含まないため、これまでに報告されている偏光 EL 素子に比べて大幅に素子特性が向上した。特に、その偏光比は世界最高値（30 以上）を達成した。更に、偏光 EL 素子は無偏光 EL 素子（通常の素子）に比べて高性能であることを初めて実証した。

2) 本章 5.2.3 節では、F8BT 配向膜を発光層に用いた緑色偏光 EL 素子を作製することに成功した。PF 共重合体を用いることで、容易に多色化（フルカラー化）が可能であることを示した。

本研究で開発した偏光 EL 素子をバックライト照明として利用することで、LCD の偏光板が一枚不要となり、大幅な省エネ化が期待できる。

5.3 ポリテトラフルオロエチレン配向膜を用いた偏光 EL 素子の作製

5.3.1 緒言

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の固体を基板に擦り付けたときに PTFE の薄い膜が基板に付着する現象は、古くから摩擦・磨耗の研究者に知られていた[17]。この PTFE 膜は、高さ数～数十 nm のリッジがサブ μm 間隔で並んだストライプ構造から形成されている[1]。この PTFE 上に有機分子を真空蒸着することで分子配向制御する研究は数多く為されているが、金属を蒸着した研究例は極めて少ない。近年、Smith らは PTFE 摩擦転写膜上に金属を数 nm の膜厚で真空蒸着することで、金属微粒子を異方的に配向させ、偏光フィルターとして機能することを報告した[18]。しかし、彼らの報告では金属の膜厚は数 nm であったことから、連続的な薄膜ではなかった。そこで、本研究では、金属を連続膜になるように蒸着（数十 nm）することで、図 5.3.1 に示すような金属ストライプを作製し、更に有機 EL 素子の半透明電極として利用することで、金属ストライプの偏光フィルター効果を利用した、従来にない（発光層の分子配向制御を行なわない）新たな偏光 EL 素子が作製できるのではないかと考えた。

本研究では、以下のようなプロセスで偏光 EL 素子を作製する。まず、摩擦転写法により、サブ μm 間隔の PTFE ストライプを形成させる（図 5.3.1①）。次に、この PTFE ストライプをテンプレートにして、真空蒸着法により金（Au）を PTFE ストライプ

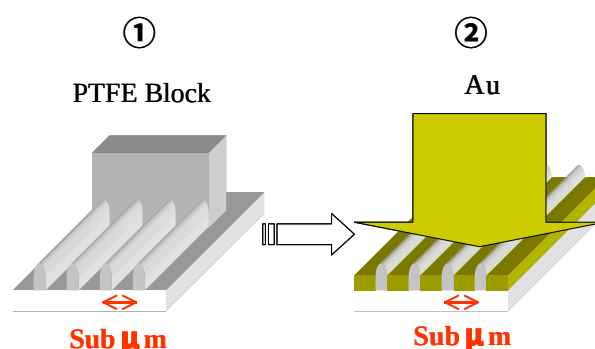


図 5.3.1 ①摩擦転写法による PTFE ストライプ形成。②真空蒸着法による Au ストライプ形成。

間の溝に自己組織的に埋め込み、Au ストライプを形成させる（図 5.3.1②）。最後に、この Au ストライプを有機 EL 素子の半透明電極（陽極）として実装する。

本節では、まず、作製した Au/PTFE 膜の微細構造を原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)により確認をする。次に、Au/PTFE 膜の導電率測定と偏光透過スペクトル測定を行い、電極としての特性と偏光フィルターとしての特性を評価する。最後に、半透明電極として実装することで、偏光 EL 素子を試作する。ここでは、偏光発光を実現する手段として、前節の発光層の分子配向制御とは異なる、全く新しいアプローチを提案している。

5.3.2 実験結果と考察

はじめに、PTFE 摩擦転写膜を作製する。使用する基板には、スライドガラス ($13 \times 50 \text{ mm}^2$) をアセトン、エタノールの順でそれぞれ 30 分ずつ超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥させたものを用いた。PTFE の摩擦転写条件は、基板温度が 300°C 、圧力が 30 kgf/cm^2 、掃引速度が 0.5 mm/min とした。図 5.3.2-1 (a) に、この条件で作製した PTFE 摩擦転写膜の AFM 像 ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) を示す。摩擦転写方向に PTFE によるストライプが形成されていることが分かる。このストライプは幅が平均 70 nm 、高さが平均 40 nm 、ストライプ間隔は平均 800 nm であった。ただし、これらの PTFE の微細構造は摩擦転写条件 (特に基板温度) に大きく依存することを注意しておく。

次に、この PTFE 摩擦転写膜上に Au を 20 nm の膜厚で真空蒸着したときの SEM 像を図 5.3.2-1 (b) に示す。この SEM 像では、黒いエリアが PTFE のストライプを、白いエリア

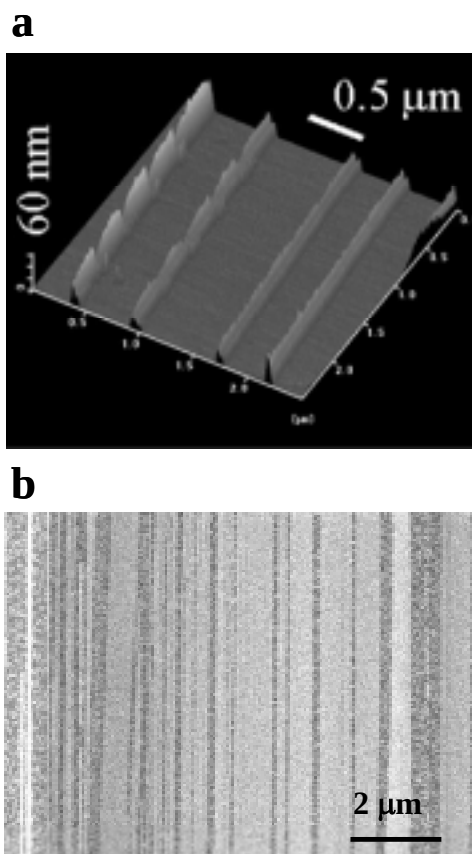


図 5.3.2-1 PTFE 摩擦転写膜の AFM 像 (a)、及び Au(20 nm)/PTFE 摩擦転写膜の SEM 像。

アが蒸着した Au を示している。蒸着した Au は PTFE ストライプ間の溝(凹部)の部分で選択的に成長し、金属ストライプを形成していることが分かる。この Au ストライプの線幅は PTFE ストライプのリッジ間隔に等しく、平均すると約 800nm であった。このように、摩擦転写法により自己組織的に形成させた PTFE のストライプ構造をテンプレートとして用い、その上に Au を真空蒸着法で堆積させるだけで、サブ μm 間隔の Au ストライプが容易に作製できた。

次に、作製した Au/PTFE 膜が電極として機能するか調べるために、導電率を測定した(測定の面積は $2 \times 4\text{cm}^2$ である)。Au/PTFE 膜の導電率は、高い異方性を示し、Au の蒸着膜厚によって大きく変化した。図 5.3.2-2 に Au/PTFE 膜の摩擦転写方向に平行な方向の導電率 ($\sigma_{//}$) と垂直な方向の導電率 ($\sigma_{\perp}$) における Au 膜厚依存性を示す。 $\sigma_{//}$ は Au 膜厚が 20nm 以上ではバルクの導電率 ($4.2 \times 10^5\text{S/cm}$) とほぼ等しいが、14nm では一桁導電率が低くなり、8nm では二桁導電率が低くなることがわかった。尚、8nm 以下では Au は不連続膜になるため、測定は行なっていない[19]。一方、 $\sigma_{\perp}$ は 40nm 以下では極めて低い導電率 (10^{-5}S/cm のオーダー) を示し、絶縁性であることが確認された。と

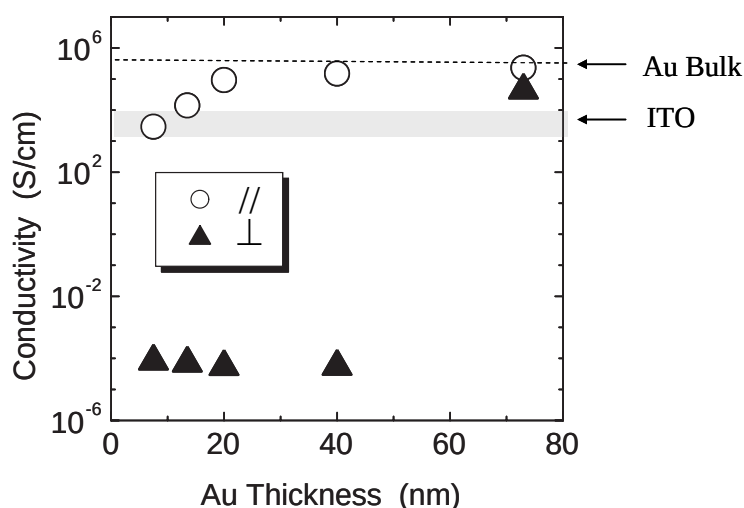


図 5.3.2-2 Au/PTFE 膜の導電率の Au 膜厚依存性 (8, 14, 20, 40, 73nm)。摩擦転写方向の導電率 ($\sigma_{//}$) を○で、それに垂直な方向の導電率 ($\sigma_{\perp}$) を▲で示している。比較のために、図中にはバルクの Au および ITO の導電率をラインで表示している。

ところが、40nm 以上になると急激に導電率が増加し、70nm でバルクの導電率にほぼ等しくなった。このことは、AFM により確認された PTFE のリッジの高さ（平均 40nm）に対応している。つまり、Au 膜厚が 40nm 以上になると、PTFE のリッジは徐々に Au 薄膜によって覆われ、その結果、垂直方向にも電流が流れるようになると考えられる。導電率の比 ($\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$) は、Au 膜厚が 8nm~40nm の範囲において、 $10^7 \sim 10^9$ と非常に高い異方性を示すことが明らかになった。これにより、有機 EL 素子の電極として実装する場合の Au の膜厚として、20nm が最適であると判断した。

次に、作製した Au/PTFE 膜が偏光フィルターとして機能するか調べるために、偏光透過スペクトルを測定した。図 5.3.2-3 に Au(20nm)/PTFE 膜の偏光透過スペクトルを示す。入射光の偏光方向が PTFE ストライプに平行なときの透過率 ($T_{//}$) は、垂直なとき ($T_{\perp}$) に比べより高い透過率を示していることが分かる。消光比 ($T_{//}/T_{\perp}$) は、波

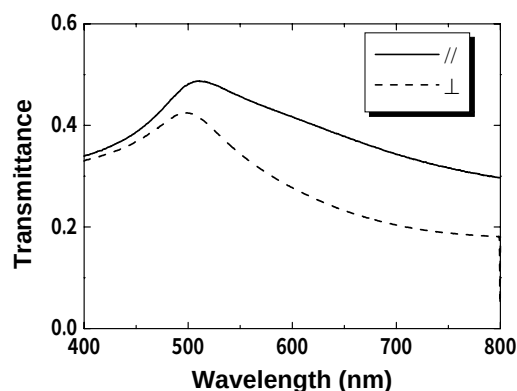


図 5.3.2-3 Au(20nm)/PTFE 膜の偏光透過スペクトル。

長 650nm で約 2、波長 530nm で 1.3 と見積もられた。尚、この光学的異方性は、金属ストライプに入射光が垂直なときのみ金属膜中で表面プラズマ振動 (SPO) が共鳴励起されることに起因している[20,21]。また、透過率は約 60% であり、半透明電極として十分な透明性を有していることが分かる。

最後に、この Au(20nm)/PTFE 膜を半透明電極として実装した偏光 EL 素子について述べる。ここでは、上述した Au/PTFE 膜上に、正孔注入層である銅フタロシアニン (CuPc) を 20nm、正孔輸送層である芳香族ジアミン化合物 (α -NPD) を 90nm、発光層および電子輸送層であるキノリノールアルミ錯体 (Alq₃) を 60nm、陰極である銀マグネシウム合金 (MgAg, 10:1) を 150nm になるように、逐次、真空蒸着法により積層することで素子を作製した (図 5.3.2-4)。

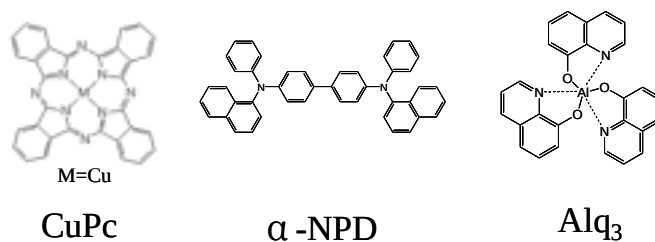
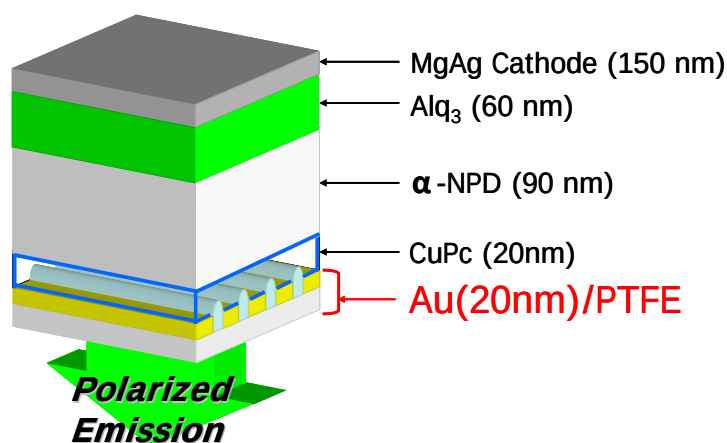


図 5.3.2-4 素子構造および用いた材料。

作製した素子に電圧を印加すると、図 5.3.2-5 に示すように、Alq₃ からの緑色の発光が観測された。興味深い事に、Au の蒸着幅は 6mm であるが、後付で銀ペーストした 2mm の線幅でしか発光していない様子が分かる。これは、Au/PTFE 膜の導電率の異方性によるものであり（図 5.3.2-2）、本素子では、後付する電極の幅で任意に発光幅を調整できるという特徴があることが分かる。

図 5.3.2-6 に作製した素子の偏光 EL スペクトルを示す。摩擦転写方向に対して平行方向の発光成分 ($EL_{\parallel}$) は、垂直方向成分 ($EL_{\perp}$) に比べ大き

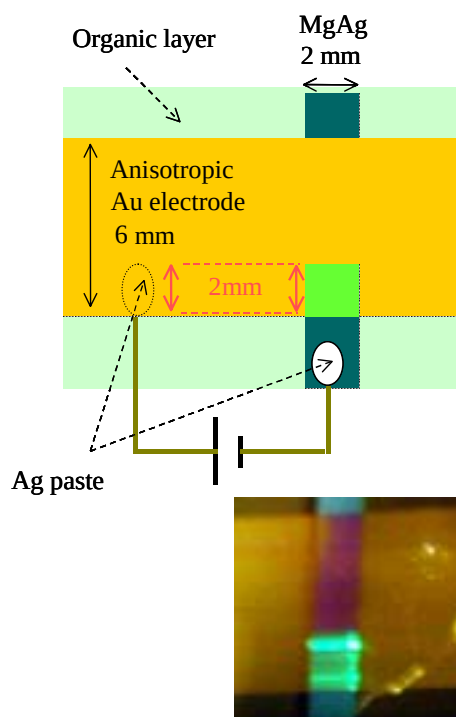


図 5.3.2-5 発光の様子。

いことが分かる。この光学的異方性 ($EL_{//}/EL_{\perp}$) は、波長 530nm において 1.3 と見積もることができた。この値は、Au/PTFE 膜のみの消光比 (図 5.3.2-3 参照) と完全に一致することから、本素子の偏光発光は電極の偏光フィルター効果に起因したものであることが分かる (発光層の分子配向制御によるものではない)。近年、Schider らの金属ストライプの研究により、適切な金属やジオメトリーを選択することで、最大で 26 の消光比が実現可能であることが明らかになった[20]。よって、本研究でも、PTFE の摩擦転写条件、金属の膜厚等を最適化することにより、著しく偏光比が向上することが期待される。

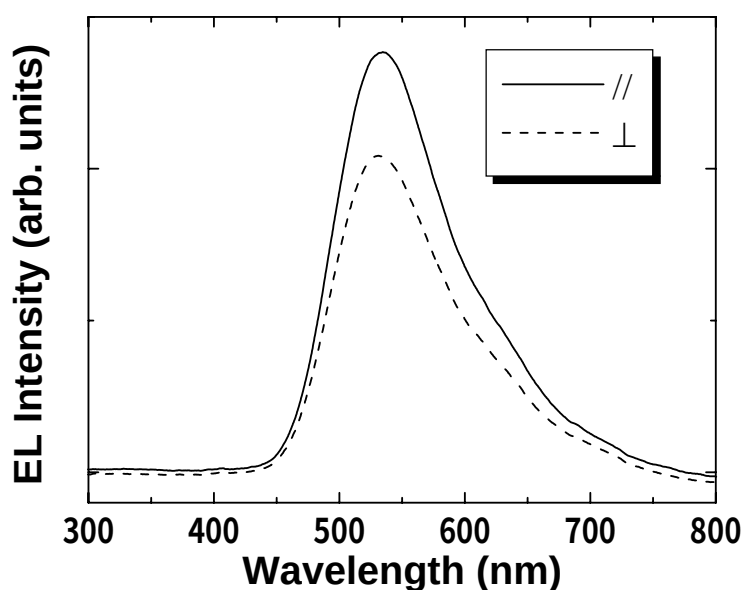


図 5.3.2-6 偏光 EL スペクトル。

5.3.3 結論

摩擦転写法と真空蒸着法を用いて、Au／PTFE 膜を作製し、その微細構造を AFM 観察と SEM 観察により調べた。また、Au／PTFE 膜の導電率測定や偏光透過スペクトル測定を行った。さらに、半透明電極として実装することで、偏光 EL 素子の作製を試みた。以下に本節で得られた結果をまとめる。

- 1) PTFE 摩擦転写膜をテンプレートとして Au を真空蒸着するのみで、PTFE ストライプ間の溝に自己組織的に Au が埋め込まれ、サブ μm 間隔の Au ストライプを容易に作製することに成功した。
- 2) 作製した Au／PTFE 膜は、電極および偏光フィルターとしての機能を持つことを明らかにした。
- 3) 半透明電極として実装することで、電極の偏光フィルター効果を利用した偏光 EL 素子を作製することに成功した。

本研究は、偏光発光を実現する手段として、前節の発光層の分子配向制御とは異なる、従来にない、全く新しいアプローチを提案した点に意義がある。

文献

- [1] P. Dietz, P. K. Hansma, K. J. Ihn, F. Motamedi, P. Smith, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1372 (1993).
- [2] 「有機 EL ディスプレイ」, 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸, オーム社 (2004).
- [3] 「有機 EL ハンドブック」, 筒井哲夫, REALIZE (2004).
- [4] J. D. Wright, *Molecular Crystal*, Cambridge University Press (1987).
- [5] See for a review, M. Grell, and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [6] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [7] S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, and C. W. Tang, *Adv. Mater.*, **15**, 1176 (2003).
- [8] See for a review, D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1365 (2001).
- [9] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Adv. Mater.*, **9**, 798 (1997).
- [10] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, and A. Yasuda, *Adv. Mater.*, **11**, 671 (1999).
- [11] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Synth. Met.*, **111-112**, 181 (2000).
- [12] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Jandke, and P. Strohriegel, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2946 (2000).
- [13] S. W. Chang, A.-K. Li, C.-W. Liao, and C.-H. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 1374 (2002).
- [14] A. C. A. Chen, S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. P. Klubek, K. M. Vaeth, and C. W. Tang, *Adv. Mater.*, **16**, 783 (2004).
- [15] N. Godbert, P. L. Burn, S. Gilmour, J. P. J. Markham, and I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5347 (2003).
- [16] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Kärner, R. D. Miller, and D. C. Miller, *Macromolecules*, **32**, 361 (1999).
- [17] K. R. Makinson, and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond*, **A281**, 49 (1964).
- [18] A. G. León, Y. Dirix, Y. Staedler, K. Feldman, G. Hähner, W. R. Caseri, P. Smith,

Appl. Opt., **39**, 4847 (2000).

[19] N. Nishiura, S. Yoshida, A. Kinbara, *Thin Solid Films*, **15**, 133 (1973).

[20] G. Schider, J. R. Krenn, W. Gotschy, B. Lamprecht, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3825 (2001).

[21] H. Tamada, T. Doumuki, T. Yamaguchi, S. Matsumoto, *Opt. Lett.*, **22**, 419 (1997).

第 6 章

総括

共役系高分子の光・電子機能は分子相互の空間的配置により著しく変化するため、その機能を効率よく引き出すためには薄膜中の分子を規則正しく配列することが重要である。本研究の目的は、分子配向制御ならびに薄膜化とその光・電子デバイスへの応用展開である。以下、第 2 章から第 5 章までに記した研究結果を総括する。

第 2 章では、液晶性高分子 PFO に対して、摩擦転写法による配向・薄膜化を行なった。また、PFO 摩擦転写膜の後熱処理の効果について、分子配向と光学特性の両面から検討を行なった。その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 摩擦転写法により PFO 配向膜の作製が可能であった。
- 2) PFO 摩擦転写膜を後熱処理することで、高配向化できることを見出した。
- 3) 後熱処理によって、膜質も大幅に改善（表面平坦化）できた。
- 4) 熱処理後の冷却速度によって、結晶化度の制御が可能であった。特に、徐冷することで、単結晶様薄膜の作製に成功した。

このように、第 2 章では、液晶性高分子に対して摩擦転写法と後熱処理を併用するという新たな分子配向制御法を確立した。なお、この手法により、これまで困難であったデバイス化（第 5 章）が可能になったことを強調しておく。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった後熱処理による再配向・結晶化のダイナミックスを調べるために、基板加熱機構を備えた GIXD 装置を用いて、熱処理中の膜構造のその場観察を試みた。その結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 静的な測定では、電子線回折（第 2 章）を支持する結果が得られ、回折角、回折強度、半価幅や回折線の分布に対して、より精度の高い評価を行うことができた。
- 2) 動的測定では、結晶化温度 (T_c) とその緩和時間 (τ) を定量的に算出することに成功した。また、 T_c と配向分布の関係を明らかにした。これにより、単結晶様薄膜を得るための、具体的な後熱処理の指針が明らかになった。また、本研究のような特殊な環境相（薄膜系かつ液晶融液）からの結晶成長の観察においては、その場 GIXD 法が非常に強力なツールとなることを実証した。

第 4 章では、PFO と側鎖構造を異にする PF 誘導体についても、第 2 章と同様な方法で分子配向制御ならびに薄膜化を試みた。ここでは、アルキル側鎖長

の異なる F12 と F6 および分岐したアルキル側鎖を持つ F2/6 を対象として、光学特性や吸着構造の評価を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) アルキル直鎖を有する PF 誘導体 (F12、F6) では、PFO と同様に、摩擦転写法によって高度に一軸配向した薄膜が作製できた。また、後熱処理による高配向・結晶化およびモルフォロジーの制御も可能であることが分かった。

2) アルキル分岐鎖を有する PF 誘導体 (F2/6) では、摩擦転写法による高配向膜の作製は困難であった。また、後熱処理による高配向化も不可能であった。よって、摩擦転写における PF 誘導体の側鎖構造としてアルキル直鎖がアルキル分岐鎖よりも好適であると結論し、その理由を摩擦転写機構から論じた。

第 5 章では、摩擦転写法により作製した配向膜をデバイスに実装することで、偏光 EL 素子の作製を試みた。ここでは、偏光 EL 素子の作製方法として、2 種類のアプローチを展開し、以下に示す結果を得た。

1) 第 2 章で作製した PFO 配向膜を発光層に用いた青色偏光 EL 素子の作製に成功した。本素子は配向誘起層を一切含まないため、これまでに報告されている偏光 EL 素子に比べて、大幅に安定性や素子特性が向上した。特に、偏光比において世界最高値 (30 以上) を達成した。また、偏光 EL 素子がノーマル素子に比べて高性能であることを実験的に初めて明らかにした。更に、発光層として PF 共重合体の摩擦転写膜を用いることで、多色化が可能であることも示した。

2) 摩擦転写法により作製した PTFE 配向膜上に金属を蒸着することで、微細な周期構造を有する金属ストライプを作製し、有機 EL 素子の半透明電極として実装した。本素子からは、電極のフィルター効果に起因した偏光発光を観察することができた。ここでは、従来にない (発光層の分子配向制御を行なわない)、全く新しい構造の偏光 EL 素子を提案し、実際に作製することに成功した。

以上述べたように、本論文では、新たな分子配向制御法を確立するとともに、新しい付加価値 (異方性) を有する光・電子デバイスの作製に成功した。また、薄膜の構造－物性の相関を明らかにし、薄膜形成や配向・結晶化のメカニズムに関しても考察を行なった。

今後、分子配向制御が大きな役割を担い、有機デバイスの研究が大いに進展することを期待する。

研究業績

学術雑誌

- [1] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase
“Highly Polarized Polymer Light-Emitting Diodes Utilizing Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films”
Applied Physics Letters, **87**, 243503 (2005).
- [2] M. Misaki, M. Chikamatsu, N. Tanigaki, M. Yamashita, Y. Ueda, K. Yase
“Polymer-Supported Anisotropic Submicrometer-Patterned Electrodes for Displays”
ADVANCED MATERIALS, **17**(3), 297 (2005).
- [3] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase
“Formation of Single-Crystal-Like Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Film by Friction-Transfer Technique with Subsequent Thermal Treatments”
Macromolecules, **37**, 6926 (2004).
- [4] 三崎雅裕、近松真之、谷垣宣孝、八瀬清志
「異方的微細電極の作製とその電界発光素子への応用」
真空, **46**(12) 835 (2003).
- [5] S. Hoshino, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, M. Misaki, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase
“LiF/Al bilayer source and drain electrodes for n-channel organic field-effect transistors”
Synthetic Metals, **137**(1-3), 953 (2003).
- [6] S. Hoshino, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, M. Misaki, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase
“Device performance of an n-channel organic thin-film transistor with LiF/Al bilayer source and drain electrodes”
Japanese Journal of Applied Physics, **41**(7A), L808 (2002).

学術報告

- [1] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、表和彦、八瀬清志、上田裕清
「液晶性高分子ポリフルオレン高配向膜のその場 GIXD 観察」
KEK Proceedings 「ナノサイエンス・テクノロジーと放射光/中性子反射法」
(2004).
- [2] 三崎雅裕、上田裕清、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志
「摩擦転写法と後熱処理によるポリフルオレン単結晶様薄膜の作製」
電子情報通信学会技術研究報告, **104** (289) , 57 (2004).
- [3] 三崎雅裕、近松真之、谷垣宣孝、山下正文、上田裕清、八瀬清志
「摩擦転写法を用いたラインパターン電極の作製とその電界発光素子への応用」
電子情報通信学会技術研究報告, **103** (393) , 23 (2003).
- [4] 永松秀一、三崎雅裕、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志
「摩擦転写法による高分子配向膜とその分子配列」
電子情報通信学会技術研究報告, **105** (20), 31 (2005).

国際会議発表

- [1] M. Misaki, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Omote, K. Yase, Y. Ueda
“In-Situ Grazing Incidence X-ray Diffraction Study of Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films”
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, U. S. A, December 2005
- [2] M. Misaki, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki, Y. Ueda, K. Yase
“Highly Anisotropic Blue Organic Electroluminescent Devices Prepared by Friction-Transfer Technique of Poly(9,9-dioctylfluorene)”
IDW/AD'05, Takamatsu, Japan, December 2005

[3] M. Misaki, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Omote, K. Yase, Y. Ueda

“Formation of Highly Oriented Conjugated Polymer Thin Film by the Friction-Transfer Technique and Polarized Polymer Light-Emitting Diode Fabrication”

2^h East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Taipei, Taiwan, September 2005

[4] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Omote, K. Yase

“Highly Anisotropic Properties of Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films”

The 8th European Conference on Molecular Electronics (ECME 8), Bologna, Italy, June-July 2005

[5] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Omote, K. Yase

“The Dynamics of Molecular Rearrangement in Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films ; In-situ Grazing Incidence X-Ray Diffraction Study”

The 8th European Conference on Molecular Electronics (ECME 8), Bologna, Italy, June-July 2005

[6] M. Misaki, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, Y. Ueda, K. Yase

“Highly Polarized Electroluminescence from Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films”

International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 (ICOPE2005) & The 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'8), Matsushima, Miyagi, Japan, March 2005

[7] M. Misaki, M. Chikamatsu, N. Tanigaki, M. Yamashita, Y. Ueda, K. Yase
“Polymer-Supported Anisotropic Sub-Micropatterned Electrodes for Organic electroluminescent Devices”

The 5th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Phoenix, Arizona, U.S.A, January 2005

- [8] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase
“Anisotropic Properties of Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films”
FIMS/ITS-NS/CTC/PLASMA 2004, Tsukuba, Ibaraki, Japan, November 2004
- [9] M. Misaki, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Omote, K. Yase, Y. Ueda
“Surface Morphology, Molecular Orientation and Optical Properties of Friction-Transferred Polyfluorene Thin Films by Thermal Treatments”
Korea-Japan Joint Forum (KJF 2004) Organic Materials Electronics and Photonics, Naha, Okinawa, Japan, November 2004
- [10] M. Misaki, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, Y. Ueda
“Highly anisotropic optical properties of friction-transferred poly(9,9-dioctylfluorene)”
The 6th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM 2003), Tsukuba, Ibaraki, Japan, October 2003
- [11] M. Misaki, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, Y. Ueda
“Characterization of high oriented poly(9,9-dioctylfluorene) thin film prepared by friction-transferred technique”
The 7th European Conference on Molecular Electronics (ECME 7), Avignon, France, September 2003
- [12] M. Misaki, M. Chikamatsu, N. Tanigaki, M. Yamashita, K. Yase
“Effect of the buffer layer in the organic electroluminescent devices using the anisotropic fine metal electrodes”
Korea-Japan Joint Forum (KJF 2002) Organic Materials Electronics and Photonics, Sendai, Miyagi, Japan, October 2002
- [13] M. Misaki, M. Chikamatsu, N. Tanigaki, M. Yamashita, K. Yase
“Application of the anisotropic metal electrodes to electroluminescent devices”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal

(ICSM 2002), Shanghai, China, July 2002

[14] M. Misaki, M. Chikamatsu, N. Tanigaki, M. Yamashita, K. Yase
“Structure and Preparation of Anisotropic Fine Metal Electrodes”
Korea-Japan Joint Forum (KJF 2001) Organic Materials Electronics and
Photonics, Seoul, Korea, November 2001

国内学会発表

[1] 三崎雅裕、永松秀一、近松真之、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、上田裕清
「ポリフルオレン摩擦転写膜を用いた青色偏光 LED の作製」
第 66 回応用物理学関係連合講演会、徳島、2005 年 9 月

[2] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、表和彦、八瀬清志、上田裕清
「ポリフルオレン摩擦転写膜の GIXD 評価」
第 51 回応用物理学関係連合講演会、埼玉、2005 年 3 月

[3] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、表和彦、八瀬清志、上田裕清
“Anisotropic Properties of Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene)
Thin Films”
第 15 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、2004 年 12 月

[4] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、上田裕清
「摩擦転写法によるポリフルオレン単結晶様薄膜の作製」
有機エレクトロニクス研究会、大阪、2004 年 9 月

[5] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、表和彦、八瀬清志、上田裕清
「液晶性高分子ポリフルオレン高配向膜のその場 GIXD 観察」
平成 16 年度 PF 研究会、つくば、2004 年 7 月

[6] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、上田裕清
「ポリフルオレン摩擦転写膜の構造」
第 53 回高分子学会年次大会、神戸、2004 年 5 月

[7] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、上田裕清

「ポリフルオレン誘導体摩擦転写膜の熱処理効果」

第 51 回応用物理学関係連合講演会、東京、2004 年 3 月

[8] 三崎雅裕、近松真之、谷垣宣孝、山下正文、上田裕清、八瀬清志

「摩擦転写法を用いたラインパターン電極の作製とその電界発光素子への応用」

有機エレクトロニクス研究会、東京、2003 年 10 月

[9] 三崎雅裕、永松秀一、吉田郵司、谷垣宣孝、八瀬清志、上田裕清

「摩擦転写法によるポリフルオレン高配向膜の作製」

第 64 回応用物理学会学術講演会、福岡、2003 年 8 月

[10] 三崎雅裕、近松真之、谷垣宣孝、八瀬清志、山下正文

「異方的微細電極の構造と作製」

第 49 回応用物理学関係連合講演会、神奈川、2002 年 3 月

[11] 三崎雅裕、近松真之、谷垣宣孝、八瀬清志、山下正文

「金属電極上のフタロシアニン薄膜の一軸配向制御と電気物性」

第 62 回応用物理学関係連合講演会、愛知、2001 年 9 月

表彰

[1] 「第 15 回日本MR S 学術シンポジウム奨励賞」 受賞、2004 年 12 月

[2] 「第 19 回（2005 年秋季）応用物理学会講演奨励賞」 受賞、2005 年 9 月

謝辞

本論文は、神戸大学大学院自然科学研究科分子集合科学専攻 上田裕清教授の懇切丁寧なる御指導のもとに作成したものであり、種々の御意見、御討論を頂きましたことに心より感謝致します。また、本論文をまとめるにあたり、惜しみない御助力を頂いた、自然科学研究科分子集合科学専攻 福田秀樹教授、自然科学研究科生命科学専攻 西野孝教授、自然科学研究科資源エネルギー科学専攻 大村直人教授に心より感謝致します。

本研究の大部分は、産業技術総合研究所光技術研究部門において行なったものであり、著者を実習生として快く受け入れて頂きました、八瀬清志博士に心より感謝致します。本研究を遂行するにあたり、全面的な御指導、ならびに多大なる御協力を下さった、同研究所の谷垣宣孝博士、吉田郵司博士、近松真之博士、永松秀一博士（現 九州工業大学）に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、快く共同実験をお引き受け下さった、理学電気株式会社 X 線研究所 表和彦博士に心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、多くの御助言を頂いた、産業技術総合研究所光技術研究部門 阿澄玲子博士、木村龍実博士、太田浩二博士に深く感謝致します。

本研究に対する多方面からの御助言を下さった、京都大学 石田謙司講師、桑島修一郎助手、名古屋大学 齋藤晃講師、静岡大学 久保野敦史助教授にお礼を申し上げます。また、貴重な試料を提供して頂きました、株式会社クラレの藤澤克也様、岡本真人様にお礼申し上げます。

研究を進めるにあたり、日頃より御協力頂きました、産業技術総合研究所光技術研究部門分子薄膜グループの皆様、そして在籍中にお世話になりました、神戸大学工学部応用化学科応用物理化学研究室の皆様心より感謝致します。