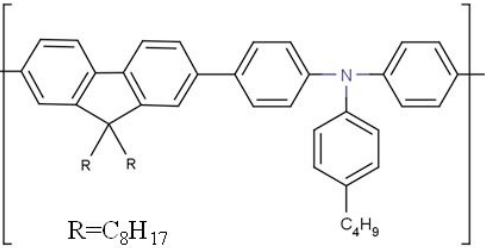


(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012A0139 実験課題名 Title of experiment 中性子反射率法による高分子薄膜と溶媒界面の構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 濱松 浩 所属 Affiliation 住友化学株式会社	装置責任者 Name of responsible person N. Yamada 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL16 実施日 Date of Experiment 2012/10/29~31

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.	
<p>poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-N-(4-butylphenyl)diphenylamine) (F8-TPA, Fig. 1)を3インチ 10 mm 厚の Si 基板上にスピコート法で製膜した後、N<sub>2</sub> 中で 180° C、60 分間加熱したものを試料とした(膜厚 20 nm)。ビームライン付属の溶液セルに、T8-TPA 薄膜塗布した Si 基板をセットしたのち、重トルエン-d<sub>8</sub>、重アセトン-d<sub>6</sub>、重ジメチルスルフォキシド-d<sub>6</sub>(DMSO)、重メタノール-d<sub>4</sub>にそれぞれ浸漬した状態で中性子反射率測定を行った。</p>	 <p style="text-align: center;">R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>                      C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></p> <p style="text-align: center;">Fig. 1 Chemical structure of F8-TPA.</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)	
Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.	
<p>&lt;序&gt;                  有機 EL ディスプレイ、有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池などのいわゆる有機エレクトロニクスデバイスは、次世代の IT 関連技術として期待されている。中でも高分子型有機 EL ディスプレイは、液晶ディスプレイに比べて軽量で視認性や電力効率に優れる他、インクジェットや印刷法などの「塗布プロセス」を用いて大型化が容易であり、次世代のフラットパネルディスプレイとして期待されている。</p> <p>高分子型有機 EL 素子は、陽極と陰極の間に、正孔注入や正孔輸送、発光など異なる機能を持つ高分子薄膜を積層したものである。近年、発光層と正孔注入層の間に正孔輸送層を挿入することで発光効率が向上している。正孔輸送層上に発光層を塗布して積層構造を作製する際に、それらはいずれ化学構造が類似した共役系高分子のため、溶媒によって下層が膨潤し、発光層/正孔輸送層の界面がミキシングすることが予想される。こうした界面のミキシングはデバイス特性に影響すると考えられ、界面の構造を制御する上で、膨潤過程のダイナミクスに関する知見を得ることは重要である。</p>	

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

そこで高分子薄膜の多層膜を形成する塗布過程において、溶媒との接触による高分子薄膜の膨潤構造の溶媒種による変化と、形成される積層膜の界面構造について中性子反射率法(NR)により解明し、高分子/高分子界面に対する溶媒の影響を明らかにする。

### <測定>

F8-TPA 薄膜(20 nm)を3インチ10 mm厚のSi基板上にスピコート法で製膜した後、N<sub>2</sub>中で180°C、60分間加熱したものを試料とした。J-PARCの試料水平型中性子反射率計SOFIA[1]を用い、220 kWの出力でNR測定を行った。試料への中性子の入射角度を0.3, 0.5, 0.8, 2.1°で測定し、 $q=0.007\sim 0.3\text{ \AA}^{-1}$ の範囲でNRプロファイルを得た。試料への中性子の照射面積は $35\times 35\text{ mm}^2$ とし、スリットは $q$ 分解能が2%となるように設定した。NRプロファイルの解析は、MOTOFIT[2]を用いて行った。固液界面の測定は、BL16の溶液セルを用い、Si基板上的T8-TPA薄膜を重水素化溶媒(重トルエン-d<sub>8</sub>、重アセトン-d<sub>6</sub>、重DMSO-d<sub>6</sub>、重メタノール-d<sub>4</sub>)に浸漬した状態で、中性子反射率測定を行った。

### <結果>

Fig. 2に重水素溶媒に浸漬する前のF8-TPA薄膜試料と、各種重水素溶媒に浸漬させた状態のNRプロファイルをFig. 2に示す。それぞれの溶媒用に作製した4試料のNRプロファイルは、S/Nの範囲で一致しており、膜厚や表面粗さが同じであることを確認した。良溶媒である重トルエンにF8-TPAは溶解し、NRプロファイルにはF8-TPA薄膜からのフリンジが検出されなかった。一方、重メタノールと重DMSO、重アセトンの場合は、溶媒種によってNRプロファイルのフリンジの周期が変化した。これらの試料を乾燥させた後に再度NR測定を行ったところ、浸漬前とプロファイルに変化はなく、これらの変化は可逆的であることが分かった。特に重アセトンの場合、他の2種に比べてフリンジが低 $q$ 側にシフトしていることから、F8-TPA薄膜の膜厚が重アセトンの膨潤により増加していることを示している。これらの結果は、溶媒の溶解度パラメータに応じてF8-TPA薄膜の膨潤構造が異なることを示唆しており、今後、NRプロファイルを詳細に解析し、溶媒による膨潤構造の違いを明らかにする予定。

### <参考文献>

[1] K. Mitamura, et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **272**, 012017 (2011).

[2] A. Nelson, *Journal of Applied Crystallography* **39**, 273-276 (2006).

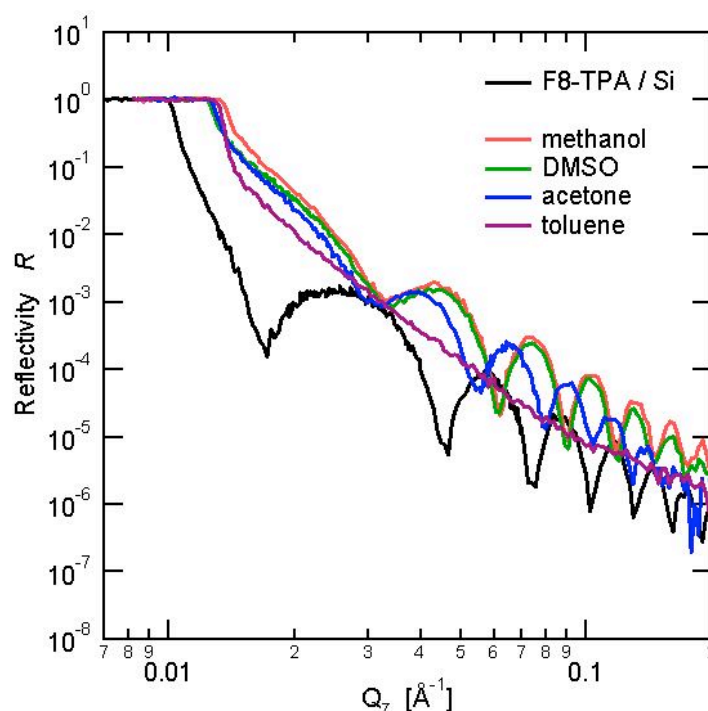


Fig. 2 Neutron reflectivity for F8-TPA thin films on Si in contact with air (black), methanol-d<sub>4</sub> (red), dimethyl sulfoxide-d<sub>6</sub> (green), acetone-d<sub>6</sub> (blue) and toluene-d<sub>8</sub> (purple).