

Alq₃の真空蒸着薄膜における製膜条件と分子配向

(理化学研究所局所時空間機能) ○磯島 隆史、伊藤 英輔、尾笹 一成、原 正彦

【序】近年、Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinolinato)aluminum)を暗条件下で真空蒸着すると非常に大きな正の表面電位が発生することが報告された[1]。この表面電位は膜厚にほぼ比例し(~50V/ μ m)、通常(<2V)の10倍以上にもなることがある。さらに、この表面電位はAlq₃の吸収波長帯を含む可視光照射により消失する。この巨大表面電位は永久双極子を持つAlq₃分子の薄膜中での配向分布が非中心対称的であることによって生じると考えられているが、非中心対称性の起源は不明である。我々のグループではすでに、Alq₃薄膜内の分子配向を一次電場変調分光法で評価しており、光照射による表面電位消失後も膜内の非中心対称分子配向が存在することを明らかにしている[2]。本発表においては、製膜法ならびに製膜条件や製膜後の処理条件によって、分子配向がどのような影響を受けるかについて検討した結果を報告する。

【実験】Alq₃をITOコートガラス基板上に様々な条件下で400nm程度の厚さに真空蒸着し、さらにその上にAlを真空蒸着して半透明電極としてサンドイッチ構造の試料を作製した。蒸着条件としては、暗所蒸着か可視光照射下蒸着か、蒸着速度(2Å/sないし0.06Å/s)、垂直蒸着か斜め蒸着か、といったことについて検討を行なった。またウェットプロセス(Alq₃のクロロホルム溶液を用いたスピコート法ないしドロップキャスト法)により製膜を行ない、同様のサンドイッチ構造試料を作製した。これらの試料に振幅数V、周波数137Hzの交流電圧を印加し、それに同期した透過光強度変化をロックイン検出することにより、360-600nmの波長範囲で一次電場変調分光測定を行なった。一次電場変調応答dT/T(相対的透過率変化)は同じ電場強度では膜厚に比例するが、電場強度は同じ印加電圧では膜厚に反比例する。従って、試料の膜厚が異なっても印加電圧が同じであれば(かつ膜の二次非線型光学特性が同じであれば)、dT/Tは同じ大きさとなる。このため、異なる条件で作製した試料の配向度(二次非線型光学係数)の比較を行なうには、同じ印加電圧で測定したdT/Tを比較すればよい。

【結果および考察】Alq₃を光照射下で真空蒸着した試料の電場変調スペクトルを図(a)に示す。光照射下蒸着膜の電場変調応答は、暗所蒸着膜の応答に比べてやや大きく、配向度がやや高いことを示唆する結果となった。これは、光照射下蒸着では巨大表面電位が形成されないため、高配向でも静電エネルギー的に不利にならないからと考えられる。

蒸着速度依存性については、これまでに表面電位が蒸着速度に依存して大きく異なり低速蒸着時には表面電位の極性が逆になるという報告[3]がある。しかし我々の実験においては、0.06Å/sで低速蒸着した試料の電場変調応答は、図(b)に示す通り通常速度2Å/sでの蒸着膜とほぼ同じ大きさであり、配向度の蒸着速度依存性はみられなかった。表面電位も低速蒸着時は若干低かったものの大きな差異は認められなかった。

斜め蒸着を行なった試料の電場変調応答は、図(c)に示すように垂直蒸着膜と変わらな

かった。従って、配向方位は蒸着源からの分子の飛来方向ではなく基板面に対して決まっていることになり、配向形成のメカニズムには何らかの分子と基板の間の相互作用が関与していることが示唆される結果となった。

一方、スピコート法やキャスト法といったウェットプロセスで作製した薄膜の場合、図(d)に示すように有意な電場変調応答はなく、分子配向は中心対称であることが明らかとなった。これらの結果より、非中心対称配向の形成には真空蒸着過程が重要な役割を果たしていると考えられる。

【まとめ】以上のことから、Alq₃の巨大表面電位の起源である非中心対称分子配向は、真空蒸着過程における何らかの表面-分子相互作用によって引き起こされていると考えられる。今後、基板表面モルフォロジ依存性などの検討を行なっていくことにより、非中心対称分子配向形成メカニズムの解明を進めていく予定である。

本研究の一部は財団法人住友財団の基礎科学研究助成ならびに科学研究費補助金(16360022)の助成を受けて実施されたものである。

【参考文献】

- [1] E. Ito, et al, J. Appl. Phys., 92, 7306 (2002).
- [2] 磯島、伊藤、原、2005年秋季第66回応用物理学会学術連合講演会 10p-V-3
- [3] 本村、太田、2005年春季第52回応用物理学関係連合講演会 30a-YB-9

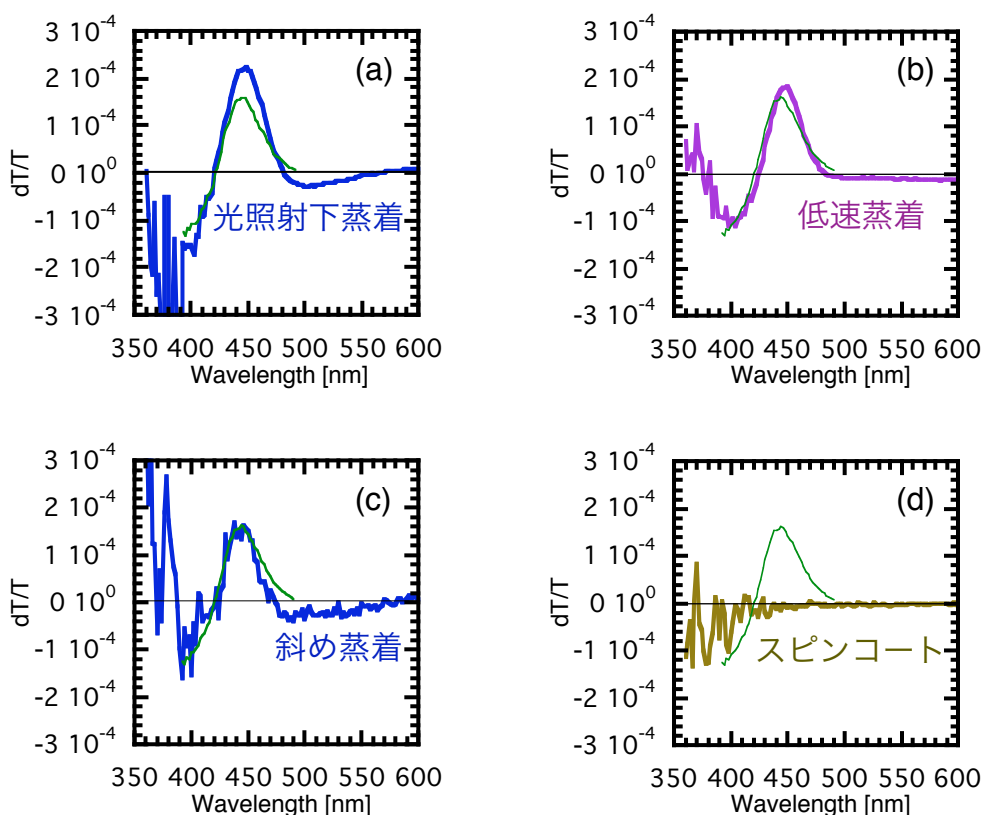


図 太線は、(a)光照射下蒸着膜 (b)低速真空蒸着膜 (c)45°斜め蒸着膜 (d)スピコート膜の一次電場変調スペクトル(dI/I: 相対透過率変化)。細線は、比較のための暗条件下高速真空蒸着膜の一次電場変調スペクトル。