

Alq₃の真空蒸着薄膜における分子配向とその経時変化

(理化学研究所揺律機能アジア連携) ○磯島 隆史、伊藤 英輔、岡林 洋一、原 正彦

【序】近年、Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinolinato)aluminum、図(a))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、巨大表面電位の発生が基板にほとんど依存しない(すなわち界面相互作用が配向の起源ではないとみられる)ことを見出した。さらに、Alq₃薄膜内の分子配向を一次電場変調分光法で評価することによって、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、(1)光照射下の真空蒸着による配向度は暗所蒸着下よりも若干高くなる(2)蒸着速度によって配向度は影響を受けない(3)斜め蒸着の場合でも配向度は変わらない(4)ウェットプロセスにより作製した薄膜では非中心対称分子配向は示さない、といった結果を得ている[2]。

一方この巨大表面電位の光照射による解消メカニズムについては、光励起により分子が回転して配向がランダム化するという"光誘起配向ランダム化"仮説と、光励起キャリアの移動による静電遮蔽によって巨大表面電位が消失するという"光キャリア移動"仮説が提唱されてきた[3]。我々はAlq₃薄膜内の分子配向を一次電場変調分光法で評価することにより、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、光キャリア移動が巨大表面電位消失の主たる要因であることを示した[4]。しかしながら、光誘起配向ランダム化の寄与の有無については不明であった。本発表においては、光照射下での配向の長期的変化を測定することにより、光誘起配向ランダム化の可能性を検討した結果を報告する。

【実験】Alq₃をITOコートガラス基板の上に400nmの厚さに真空蒸着し、ケルビンプローブ法により表面電位を測定(+18.5V)後、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。この試料に振幅5V(電場 1.25×10^5 V/cm)、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、360-800nmの波長範囲で一次電場変調分光測定を行なった。この測定を約1週間に1度ずつ行い、電場変調応答の経時変化を測定した。測定と測定の間には、試料は夜間以外は通常の室内照明に曝されていた。

【結果および考察】Alq₃真空蒸着膜の電場変調スペクトルの例を図(b)に示す。電場変調応答(相対的透過率変化)dT/Tは438nmにおいてピーク値を示す。この経時変化を図(c)に示す。測定値には若干の上下があるが、これは測定ごとに試料を着脱したことによる影響が含まれている。経時変化を指数関数フィッティングしたところ(図(c)の実線)、緩和時定

数は 5×10^3 日程度と極めて大きな値となった。

この結果から、通常の室内照明への暴露では数十日程度では顕著な配向変化は起きていないものとみられる。ポリマー薄膜の配向緩和においてみられるような速い初期緩和があるかどうかはこの結果からは分からないものの、Alq₃が低分子であり分子構造的に(ポリマー主鎖のような)大域的な配向を規制する要因がないことから、Alq₃の光誘起配向緩和の挙動が速さの大きく異なる成分を持つ可能性は低いと考えられる。

【まとめ】Alq₃真空蒸着薄膜の非中心対称分子配向の数十日オーダの経時変化を一次電場変調分光法によって測定し、有意な配向緩和はみられないことが分かった。これは、巨大表面電位の光照射による緩和が光誘起キャリア移動によるものであることを支持する結果である。

【参考文献】

- [1] E. Ito, et al, J. Appl. Phys., 92, 7306 (2002).
- [2] 磯島、伊藤、尾笹、原、第1回分子科学討論会 3P143 (2007)
- [3] Sugi et al., Thin Solid Films, Vol.464-465, p.412 (2004)
- [4] 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

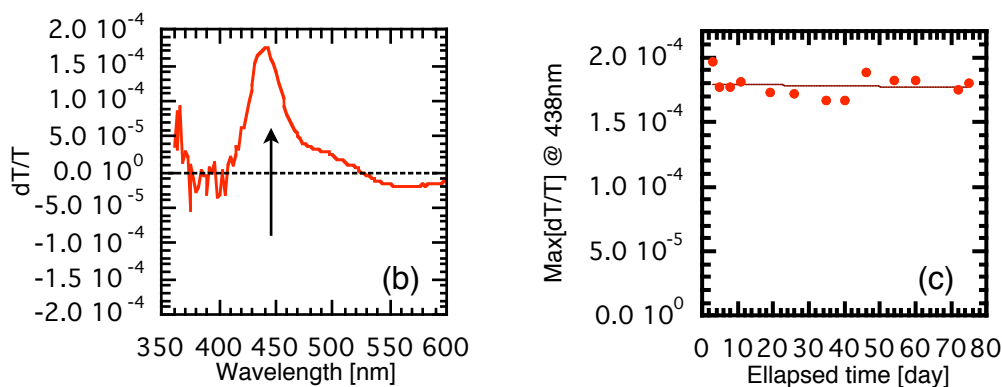
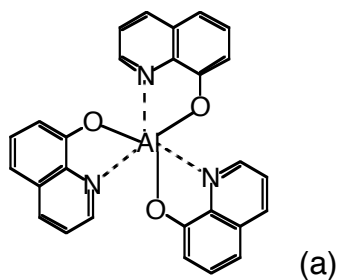


図 (a)Alq₃の分子構造
(b)Alq₃真空蒸着薄膜の電場変調スペクトル。dT/Tは相対透過率変化。
↑はピーク値の位置。
(c)電場変調応答ピーク値(438nm)の経時変化。実線は指数関数フィッティング結果。