

Alq₃類似分子における巨大表面電位と分子配向

(理化学研究所 揺律機能アジア連携)

○磯島 隆史、岡林 洋一、伊藤 裕美、伊藤 英輔、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、通常(<2V)の10倍以上にもなることがある(～50V/μm)。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いまだ明らかになっていない。一方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[2]。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すとともに、長期的には配向ランダム化が起きているもののその緩和時定数はほぼ年のオーダーと極めてゆっくりとしたプロセスであることを明らかにした[3]。

他方、自発的な非中心対称分子配向の起源を探るために、基板依存性や製膜法ならびに製膜条件や製膜後の処理条件の影響を検討してきた[4]。このなかで、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。また一次電場変調分光法で分子配向を評価することによって、(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。さらに、分子構造の影響を検討するために、中心金属やリガンドの異なる分子の評価も行っている。本発表表においてはこの一環として、リガンドの異なるAl(qCl)₃ (tris-(5-chloro-8-hydroxyquinolinato) aluminum、図1)を取り上げる。この分子はAlq₃の2倍近くの巨大表面電位を示すことが報告されている[5]が、これが何に起因するのかについてはいまだ明らかにされていない。ここでは一次電場変調分光法による測定と量子化学計算を行った結果を報告する。

【実験】 ITOコートガラス基板上にAl(qCl)₃を390nm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 1.3×10^5 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。

【結果および考察】 真空蒸着後の $\text{Al}(\text{qCl})_3$ 膜の表面電位は39.5Vであった。これ(101V/ μm)は Alq_3 の場合の約2.2倍である。 Gaussian03を用いた密度汎関数法(DFT)計算によって基底状態の分子双極子モーメントを求めたところ、 Alq_3 が5.2Dであったのに対して $\text{Al}(\text{qCl})_3$ は4.4Dとむしろ小さい値となった。従って、 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ の大きな巨大表面電位は自発的分子配向の配向度が高いことによるものと考えられる。

$\text{Al}(\text{qCl})_3$ と Alq_3 の電場変調スペクトルを図2に示す。スペクトル形状はほとんど同じであるが、電場誘起光吸収係数変化 $d\alpha$ のピーク値(446nm)は、 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ は Alq_3 の約2.1倍であった。一次電場変調応答の大きさは、分子配向度だけでなく分子の基底状態ダイポールモーメントと励起状態ダイポールモーメントの差にも依存するため、励起状態の理論計算を現在行っている。

【まとめ】 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ 真空蒸着薄膜の巨大表面電位と一次電場変調応答を測定し、 Alq_3 の2倍強の大きな値を示すことを明らかにした。これは、 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ の自発的非中心対称分子配向度が高いためと考えられる。

【参考文献】

- [1] Ito, E., et al, J. Appl. Phys., 92, 7306 (2002).
- [2] Sugi et al., Thin Solid Films, Vol.464-465, p.412 (2004)
- [3] Isoshima, T., et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
- [4] 磯島隆史ほか、第1回分子科学討論会 3P143 (2007)
- [5] 関一彦ほか、分子構造討論会2004 4B08 (2004)

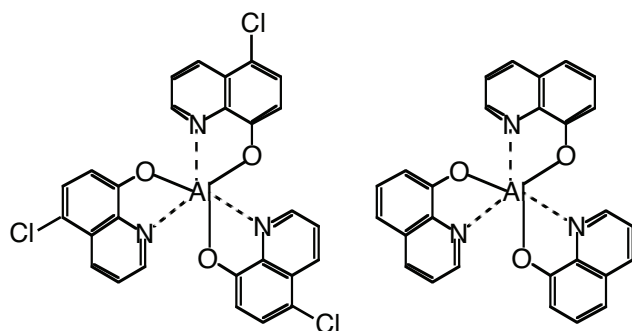


図1 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ (左)と Alq_3 (右)の分子構造

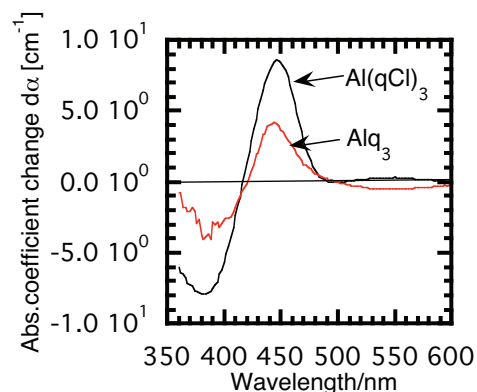


図2 $\text{Al}(\text{qCl})_3$ および Alq_3 真空蒸着薄膜の1次電場変調スペクトル。縦軸は光吸収係数変化。印加電場はいずれも $1.3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 。