

Alq₃誘導体真空蒸着膜における負極性巨大表面電位の発現

(理化学研究所 RHCC 揺律機能*、ハンヤン大化**)

○磯島 隆史*、Whee Won CHIN**、Jin Wook HAN**、岡林 洋一*、伊藤 英輔*、原 正彦*

【序】近年、Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinolato)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]。この巨大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 (>10V、~50V/μm)。さらに、この巨大表面電位はAlq₃の吸収波長帯を含む可視光照射により消失する。一次電場変調分光法[2]や変位電流法[3]などによる評価から、膜内に非中心対称分子配向が存在し光照射による巨大表面電位消失後も保たれることが明らかとなっているが、非中心対称性の起源はいまだ明らかになっていない。

我々はこれまで、この自発的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、(1)巨大表面電位は基板にほとんど依存しない(すなわち界面相互作用は配向の起源ではないとみられる)(2)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(3)蒸着速度によって配向度は影響を受けない(4)斜め蒸着の場合でも配向度は変わらない(5)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、といった知見を得てきた。これらのことから、分子構造が重要なファクタと考えられる。Al(5-Clq)₃ (tris-(5-chloro-8-hydroxyquinolato)aluminum)はAlq₃の約2倍の巨大表面電位を示し[5]電場変調応答も約2倍の大きさであること[6]、Ir(ppy)₃ (tris-(2-phenylpyridine)iridium)では負の巨大表面電位が発現すること[7]が知られているが、巨大表面電位の極性や大きさが中心金属に依存するのかりガンドに依存するのかなどは明らかではなかった。

そこで我々は、リガンドと中心金属を体系的に変えたAlq₃類似化合物群を用いて、これらの要因を検討することにした。本発表においてはquinolatoの7位をプロピル置換したAl(7-Prq)₃ (tris-(7-n-propyl-8-hydroxyquinolato)aluminum)[8](図1)について、ケルビンプローブ法および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(7-Prq)₃を360nm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を半透明電極として真空蒸着することにより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1.4×10⁵ 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Al(7-Prq)₃膜の表面電位は-53.2Vと負の値が得られたのみならず、その単位膜厚当たりの大きさ (-147V/μm) は絶対値でAlq₃の場合の約3.4倍と大きな値であった。Gaussian03を用いた密度汎関数法(DFT)計算によって求めた基底状態の分子双極子モーメントは、ベクトルの向きはほぼ同じであるが、大きさはAlq₃が5.2Dに対してAl(7-Prq)₃は3.7Dとかなり小さい値となった。Al(7-Prq)₃とAlq₃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、Al(7-Prq)₃のスペクトルは電場変調応答のピークの極性が逆になっておりまたピーク値 (450nm) はAlq₃の約3.7倍であった。

これらの結果は、Al(7-Prq)₃の膜内分子配向の向きがAlq₃とは逆でありまた配向度が高いことを示している。プロピル基の立体効果によりAl(7-Prq)₃分子の表面への着座姿勢がAlq₃とは大きく異なることがこのような配向の違いをもたらしていると考えられる。

【まとめ】 Al(7-Prq)₃真空蒸着薄膜で負極性の巨大表面電位が発現すること、一次電場変調応答の極性がAlq₃とは逆になることを見いだした。これは、膜内の自発的非中心対称分子配向がリガンドによって決まることを示唆している。リガンドの構造設計により分子配向の制御が可能となれば、二次非線型光学特性や界面電子物性の制御を始めとする広範な応用が期待される。

【参考文献】

- [1] Ito, E., et al, J. Appl. Phys., 92, 7306 (2002).
- [2] Isoshima, T., et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 505, 59 (2009)
- [3] Noguchi, Y., et al., Appl. Phys. Lett., 92, 203306 (2008)
- [4] 礒島隆史ほか、第1回分子科学討論会 3P143 (2007)
- [5] Hayashi, N., et al., Proc. Int. Symp. Super-Func. Org. Dev. - IPAP Conf. Series 6, 69 (2005)
- [6] 礒島隆史ほか、第3回分子科学討論会 4P058 (2009)
- [7] 岡林洋一ほか、第3回分子科学討論会 1P072 (2009)
- [8] Hamada, Y., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 32, L514(1993)

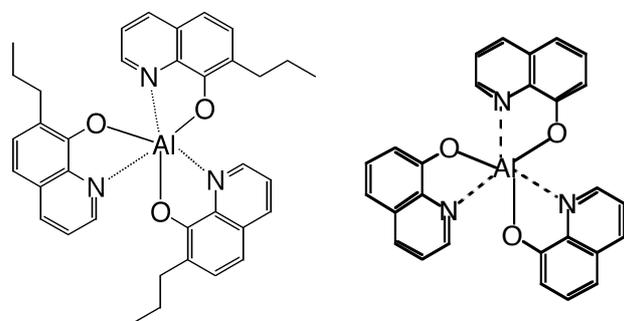


図1 Al(7-Prq)₃ (左) とAlq₃ (右) の分子構造

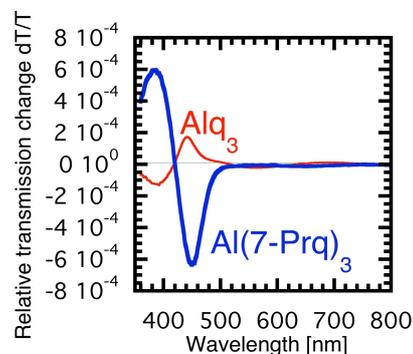


図2 Al(7-Prq)₃およびAlq₃真空蒸着薄膜の1次電場変調スペクトル。縦軸は光透過率変化。