

(名大院理¹・名大物質国際研²・名大高等研究院³・名大VBL⁴・東北大通研⁵)関一彦¹⁻³, 金井要¹, 林直樹⁴, 鈴木智将¹, 今井邦博¹, 大内幸雄¹, 石井久夫⁵

【序】有機 EL 素子の代表的な電子輸送・発光材料である極性分子 Alq₃ (トリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム)錯体を暗所で真空蒸着すると、数十ボルトに及ぶ巨大な表面電位が発生し、蒸着を明所で行ったり光照射を行うことでこの発生が抑えられたり消滅するといった極めて特異な現象が我々のグループによって報告された。[1] 現在まで、この Alq₃ の巨大表面電位に関する実験データの蓄積がなされて来たが、その発生、消滅の具体的なメカニズムの解明には至っていない。本研究では、表面電位の発生消滅メカニズムを解明する一環として、種々の極性分子(キノリノール錯体 3 種を含む 7 種)における巨大表面電位の発生の有無とその振舞いを調べた。このうち 6 種は巨大表面電位を示し、光でその発生が抑えられた。これから、巨大表面電位の発生が Alq₃ に限った現象ではなく、他の有機分子においても起こる現象である事が分かった。講演では、これらの分子について行った分子軌道計算の結果も参照し、分子の電気双極子モーメントの大きさと発生した電位の関係などを示し、又、巨大表面電位の発生における基板依存性などにも触れて、この現象について考察する。

【実験】ケルビン法：金属基板上に堆積した有機膜に平板電極を対向させ、外部回路で導通させると、接触電位差に比例した電荷を蓄積したコンデンサーと考えることができる。平板電極をある周期で振動させて回路に生じる交流電流を打ち消すように電極をバイアスすれば、その電圧から接触電位差を知ることができ、電極金属の仕事関数は既知であるため、試料の仕事関数を知ることが出来る。(詳細は [2]。) 表面電位測定はケルビン法 (KP-6000: McAllister Technical Services) を用いて行った。蒸着膜の作成、及び測定は全て遮光下で、 1.0×10^{-8} Torr 以下の真空中で行った。また、光照射は白熱球による照射により行った。

【実験結果と考察】

種々の金属錯体蒸着膜における巨大表面電位の発生

上表に、取り上げた 3 つのキノリノール錯体(Gaq₃、Al(q-Cl)₃、Znq₂)について、その表面電位の膜厚に対する傾きを示した。全ての場合において遮光下での製膜により膜厚に比例した表面電位が発生し、光照射によって消失することが観測された事から Alq₃ の巨大表面電位発生と同じ現象が起こると結論付けられる。ただし、その表面電位の膜厚に対する傾きは物質によ

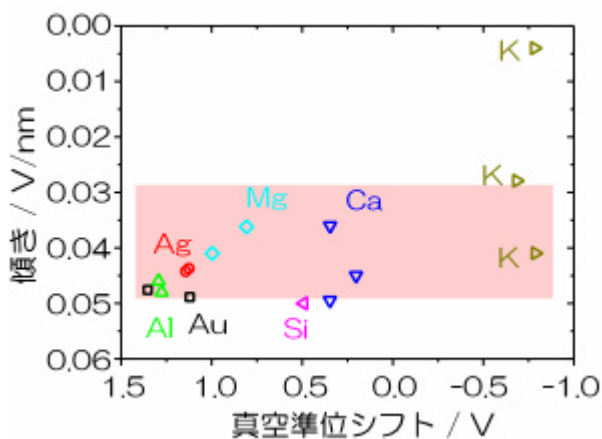
| | V / k |
|-----------------------|--------|
| Alq ₃ | -4.86 |
| Gaq ₃ | -4.72 |
| Al(q-Cl) ₃ | -9.43 |
| Znq ₂ | -0.577 |

表面電位の膜厚に対する傾き。

の傾きが最も小さく、最も小さな双極子を持つ $\text{Al}(\text{q-Cl})_3$ の傾きが最も大きい。これは、一見したところ分子の双極子モーメントの大きさと、表面電位の大きさには関連が無いように思われる。しかし、それぞれの結晶性など、膜構造には違いがあると考えられることから、慎重な議論が必要である。

次に、有機 EL 素子において三重項材料として知られる $\text{Eu}(\text{phen})(\text{DBM})_3$ について同様の実験を行った。その結果、上記の物質とは異なり、真空側が負に帯電する逆向きの巨大表面電位が発生することが分かった。膜厚に対する表面電位の傾きは約 $+0.25\text{V/k}$ である。この結果は、キノリノール錯体以外でも巨大表面電位が発生すること、また、物質によっては巨大表面電位の極性が異なることを示している。発生した巨大表面電位は上記の物質と同様、光照射によって消滅する。

Alq_3 の表面電位の基板依存性



(左図) 様々な基板直上における真空準位シフトに対する表面電位の膜厚に対する傾き。同じ基板に対する複数回の測定点をプロットしている。

巨大表面電位の発生と基板金属の種類との関連を調べるために様々な基板の上に Alq_3 を蒸着した時の真空準位のシフトの大きさに対する表面電位の傾きを上図にプロットした。ここでは、金属の違いは、基板と Alq_3 蒸着膜との間に形成される界面電気双極子の向き、及び大きさに現れると考えられる。K 基板の場合、基板直上に発生する界面電気双極子の形成による真空準位シフトは他の基板のものと逆向きに発生するにも関わらず、表面電位発生傾きには大きな変化は見られない。他の基板どうしても表面電位の傾きは同様の値を取ることから、有意な基板依存性は無く、巨大表面電位の発生に基板からの影響があるとは言えない。

講演では、分子軌道計算の結果も示して、 Alq_3 の巨大表面電位発生、消滅のメカニズムの理解についての現状を包括的に議論する予定である。

[1] E. Ito, et al., Synthetic Metals 137 911 (2003), [2] 林直樹 応用物理 71 1488 (2002).

【謝辞】本研究は、科研費学術創成研究費「有機デバイス関連界面の解明と制御」、及び、21世紀 COE プログラム「物質科学の拠点形成：分子機能の解明と創造」の支援を得て実施された。