## Alq3誘導体真空蒸着膜における巨大表面電位のリガンド修飾位置依存性

## Dependence of Giant Surface Potential to Position of Ligand Modification of Alq<sub>3</sub> Derivatives in Vacuum-Evaporated Films

理研伊藤ナノ医工学研究室<sup>1</sup>, ハンヤン大化学<sup>2</sup> ○礒島 隆史<sup>1</sup>, 伊藤 嘉浩<sup>1</sup>, Jin Wook Han<sup>2</sup>

Nano Medical Engineering Lab, RIKEN<sup>1</sup>, Department of Chemistry, Hanyang Univ.<sup>2</sup> <sup>o</sup>Takashi ISOSHIMA<sup>1</sup>, Yoshihiro ITO<sup>1</sup>, Jin Wook HAN<sup>2</sup> E-mail: isoshima@riken.ip

【序】Alq<sub>3</sub>(tris-(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III))の暗条件下真空蒸着膜で発現する正の 巨大表面電位(膜厚比例、~+50V/ $\mu$ m)[1]は、膜内の非中心対称(極性)分子配向に起因するも のである[2,3]が、このような分子配向の起源はいまだ明らかになっていない。我々はこの自発的 非中心対称分子配向の起源を探るために、これまで基板や製膜条件の影響を検討してきたが、巨 大表面電位は基板にほとんど依存せず、界面相互作用が配向の主たる起源ではなく分子形状が重 要なファクタと考えられることが明らかになった [4]。さらに、Al(7-Prq)<sub>3</sub>(tris-(7-propyl-8hydroxyquinolinato)aluminum(III))において、Alq<sub>3</sub>誘導体としては初めて負の巨大表面電位を 見いだし、また分子を非対称多面体サイコロと見なして基板上に転がしたときの分布から求めた 平均分子双極子の向きで表面電位の極性が説明できることを明らかにした[5]。

今回我々は、リガンド修飾位置への依存性を検討し非対称サイコロ モデルの有効性を検証するために、Al(5-Meq)<sub>3</sub> (tris-(5-methyl-8hydroxyquinolinato) aluminium(III), 図1)、Al(6-Meq)<sub>3</sub> (図2)、お よびAl(7-Fq)<sub>3</sub> (tris-(7-fluoro-8-hydroxyquinolinato) aluminum(III)) (図3) を合成し、表面電位の測定を行なうとともに、非対称サイコロ モデルによるシミュレーションを行って、結果を比較検討した。

【実験および計算】ITOコートガラス基板上に各誘導体を真空蒸着 し、ケルビンプローブ法により表面電位を測定後、Al半透明電極を 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、 360-800nmの波長範囲で一次電場変調分光 (electroabsorption spectroscopy, EA) 測定を行なった。また石英基板上の真空蒸着膜を 用いて紫外可視光吸収スペクトルの測定および分光エリプソメトリに よる膜厚測定を行った。またGaussian09を用いて密度汎関数法で最 適化分子構造を求め、非対称サイコロモデルに基づくモンテカルロ シミュレーションを行って、平均分子双極子を計算した。

【結果および考察】表に各化合物の規格化表面電位(単位膜厚あた りの表面電位)の値および非対称サイコロモデルシミュレーションに よる平均分子双極子の計算結果を示す。メチル置換およびフッ素置換 のいずれも、修飾位置が5の位置から6ないし7に変わるにつれて表面 電位が負の方向に変化していくことが明らかとなった。またこの傾向 は、メチル置換体について非対称サイコロモデルシミュレーションで も定性的に再現されていることがわかる。

【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] Okabayashi, Y., et al., Appl. Phys. Expr, 5, 055601 (2012)
- [5] Isoshima, T., et al., Organic Electron., 14, 1988 (2013)







図3 Al(7-Fq)3

表 実験による規格化表面電位および理論シミュレーションによる平均分子双極子。 太字が今回新たに合成および測定とシミュレーションを行ったもの。

化合物名	Alq <sub>3</sub>	Al(5-Meq) <sub>3</sub>	Al(6-Meq) <sub>3</sub>	Al(7-Prq) <sub>3</sub>	$Al(5-Fq)_3$	Al(7-Fq)3
(実験)規格化表面電位	$+43 V/\mu m$	+51.3 V/μm	-9.0 V/µm	-120 V/µm	+96 V/µm	-6.5 V/µm
(理論)平均分子双極子	+0.076 D	+0.020 D	-0.030 D	-0.120 D	(n.a.)	+0.013 D