

VO-フタロシアニン LB 膜と蒸着膜における 分子配向の制御要因

高村 巧, 森山 正樹*, 小松 智広*, 下山 雄平*

Controlling Factors of Molecular Orientation in a Langmuir-Blodgett Film and a Vacuum Sublimed Film of VO-Phthalocyanine

Takumi Takamura, Masaki Moriyama, Tomohiro Komatsu
and Yuhei Shimoyama

要 旨

本研究では バナジルフタロシアニン (Vanadyl (IV) tetra-t-butyl phthalocyanine : VOTBP) の蒸着膜と LB 膜を形成し, その分子配向を分光法と電子常磁性共鳴 (EPR) により調べた。EPR スペクトルの解析から VOTBP の LB 膜はガラス基板に垂直に, 蒸着膜は基板に平行に配向する事が知られた。また紫外可視分光からは他のフタロシアニン (Cu-, Co-TBP) と異なり, 分子内遷移のピークが分子間遷移より大きい。以上から VOTBP 薄膜の場合, 分子間力と基板との相互作用による配向の競合が配向状態を決める重要な因子であることが判明した。

1. はじめに

フタロシアニン¹⁾は機能性素子の開発のため, 様々な薄膜作製法が検討されている。特に KCl, MoS₂のような分極のある基板に対してエピタキシャル成長する事が知られているがその配向制御はかなり難しい。光デバイスへの応用にはガラス基板上に配向制御された薄膜の作製が是非必要である。薄膜作製法もより簡便で配向制御可能な方法が求められている。

本研究では 蒸着法と Langmuir-Blodgett 法 (LB 法)²⁻⁴⁾を用いてバナジルフタロシアニン (Vanadyl (IV) tetra-t-butyl phthalocyanine : VOTBP) の薄膜⁵⁻⁹⁾を作製し, その分子配向を調べた。一般に有機超薄膜の評価においては, X 線回折 (XRD) や電子線回折の配列評価が一般的である。^{1, 2, 10)} また重金属の d 電子や π 共役系の π 電子の評価には, 電子常磁性共鳴 (EPR) が優れている。¹¹⁾ 我々は分子素子の形成を目指し,

機能性薄膜を作製し主に XRD と EPR によりその評価を行ってきた。^{12, 13)} 他には赤外分光において透過と反射吸収特性による配向評価が行われている。^{14, 15)} また薄膜表面の形状評価では電子顕微鏡や特に基板の表面力まで含むときは最近多用される走査型プローブ顕微鏡が有効である。¹⁶⁻¹⁸⁾ 今回のような色素膜では紫外可視分光による評価も可能である。^{1, 19, 20)}

2. 実験方法

基板は高純度石英基板 (suprazil) を用いた。膜物質は和光純薬(株)製 Vanadyl (IV) tetra-t-butyl phthalocyanine を用いた。使用水は(株)オルガノ製 Puric-Z で作製した超純水 ($18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) で, 有機溶剤はすべてスペクトルグレード (キンダ化学(株)製, 99.5%以上) である。LB 膜は協和界面科学製 LB-5 を用い, 垂直浸漬法により基板上に移植した。VOTBP のベンゼン溶液を超

* 北海道教育大学函館校

純水上に展開して、20mN/mの表面圧で垂直浸漬法により基板上に移植した。蒸着膜は日立製作所製真空蒸着装置 HUS-5 GB を用い、10⁻⁵ Torr の雰囲気中で VOTBP 粉末をタングステンボート上で加熱し、室温の石英基板に対して行った。

蒸着膜および LB 膜の構造評価のため X 線回折を行った。X 線回折 (XRD) は日本電子製 JDX-8020 を用い、モノクロメータで単色化した波長 $\lambda = 0.154\text{nm}$ の Cu (Ka) を用い、 $\theta - 2\theta$ 法で測定した。電子常磁性共鳴 (EPR) 測定は、日本電子の JES-FE1 XG 電子スピン共鳴装置を用いた。マイクロ波磁場は 196mW である。単分子膜の法線方向と磁場の成す角を θ とし、 $0^\circ \sim 360^\circ$ の範囲で変化させた。紫外可視分光は Perkin Elmer 社製 Lambda 19 を用いて行った。

3. 結果

3.1 VOTBP 薄膜の作製

LB 膜の作製は次の手順で行った。²⁻⁶⁾ VOTBP のベンゼン溶液の濃度希釈を行い、超純水の下層水上に展開して単分子膜化を計った。その表面圧-面積曲線から得られた極限面積は濃度の低下にしたがって下がり、0.005mM ではほぼ下げ止まった。このときの極限面積は分子の断面積 ($1.80 \times 0.35 \text{ nm}^2$) と同一であり、VOTBP 分子は水面上に垂直に立っていると想定される。この濃度で単分子膜となり、崩壊圧は 30mN/m 程度であり、20mN/m の表面圧で垂直浸漬法により石英基板上に移植した。累積比は 0.7~0.8 であり、多少不安定であった。²⁻⁴⁾ 1~10 層の多層膜を作製し XRD を行ったが、(001) に対応するかなり弱いピークしか与えない。これは、累積によるある程度の層状構造を形成しているが長周期構造が乱れていると考えられる。²⁻⁴⁾

次に真空蒸着法による VOTBP の薄膜は、10⁻⁵ Torr の雰囲気中で VOTBP 粉末をタングステンボート上で加熱し、室温の石英基板に対して蒸着を行った。膜厚は吸光度換算でだいたい 1 μm 程度と見積もられる。この蒸着膜の XRD は明確なピークが得られず長周期構造が低いと考えられる。

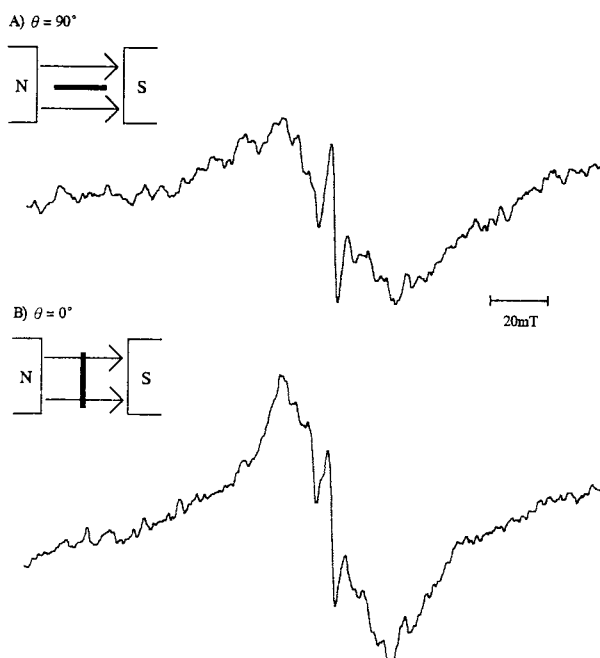


図1 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) LB膜の EPR スペクトル (外部磁場とのなす角 A) $\theta = 90^\circ$ and B) $\theta = 0^\circ$)

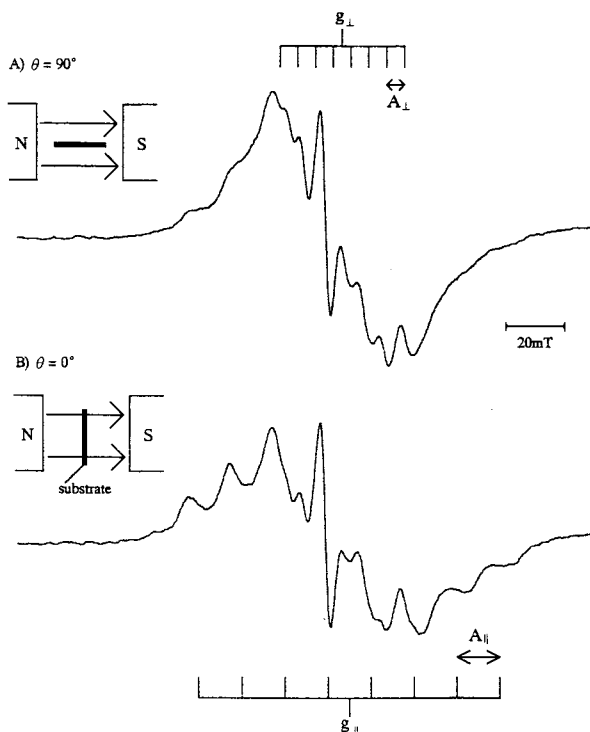


図2 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) 蒸着膜の EPR スペクトル (外部磁場とのなす角 A) $\theta = 90^\circ$ and B) $\theta = 0^\circ$)

3.2 VOTBP 薄膜の EPR

図1に VOTBP の LB 膜の EPR スペクトルを示す。磁場は $3200 \pm 1000 \text{ Gauss}$ で測定した。バナジウムの $I = 7/2$ に基づく 8 本の超微細構造が観察される。磁場の回転に伴い、スペクトルの線形が大きく変化した。¹⁾ 図から基板が磁場に

対して垂直 ($\theta = 0^\circ$) と水平 ($\theta = 90^\circ$) でかなり異なることが分かる。図2にVOTBPの蒸着膜のEPRスペクトルを示す。大きな違いは磁場に対して垂直と水平のスペクトルがLB膜と全く逆になっており、分子配向が 90° ずれていることを伺わせる。

VOTBPのこれらの膜の配向を決定するため、磁気パラメータに等方的なパラメータである A_0 と g_0 を導入する。 g 値はスペクトル中心に、超微細定数 A はスピン間隔に対応している。¹¹⁾ 参照としてVOTBP-ベンゼン溶液の磁気相互作用パラメータを表1に示す。蒸着膜とLB膜の磁気パラメータはV-O軸を主軸にして配向は異なるが A_0 と g_0 はほぼ同一の値を採る。ベンゼン溶液の A_0 が蒸着膜と一致するので、分子のV-O軸と基板の垂直軸($\theta = 0^\circ$)が一致する。

表1. Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP)の各種磁気パラメータ。
(ベンゼン溶液 (C₆H₆Sol.) とLB膜 (LBF) と蒸着膜 (VDF))

	$A_{ }$	A_{\perp}	A_0	$g_{ }$	g_{\perp}	g_0
	($\times 10^4$ mT)					
VOTBP C ₆ H ₆ Sol.	-	-	86.1	-	-	1.964
VOTBP-LBF	138.0	56.8	*84.1	1.952	1.973	**1.966
VOTBP-VSF	138.0	58.9	*85.5	1.953	1.969	**1.964

* $A_0 = (A_{||} + 2A_{\perp}) / 3$ ** $g_0 = (g_{||} + 2g_{\perp}) / 3$

また配向は、本来スピン交換相互作用の次元性を決めるスペクトル線幅の角度依存性からも求めることが可能である。スピン拡散モデルでは1~3次元は次式で表現される。^{21,22)} $\Delta H_{1/2}$ は半値幅、 θ は磁場となす角をそれぞれ示す。

$$1D : \Delta H_{1/2} \propto |3 \cos^2 \theta - 1|^{4/3} \quad (1)$$

$$2D : \Delta H_{1/2} \propto (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \quad (2)$$

$$3D : \Delta H_{1/2} \propto (1 + \cos^2 \theta) \quad (3)$$

LB膜のスペクトル線幅の角度依存性を図3に示す。点が実測値で実線は理論曲線である。基板軸が $\pm 90^\circ$ のときに最小で、分子のV-O軸が基板の垂直つまり分子軸が基板と平行であることが想定される。またスピン鎖はカーブフィットの結果2次元的な広がりを示している。次に蒸着膜のスペクトル線幅の角度依存性を図4に示す。基板軸が 0° , 180° のときに最小で、分子のV-O軸が基

板軸と一致していることが想定される。またスピン鎖はカーブフィットの結果3次元的な広がりを示している。

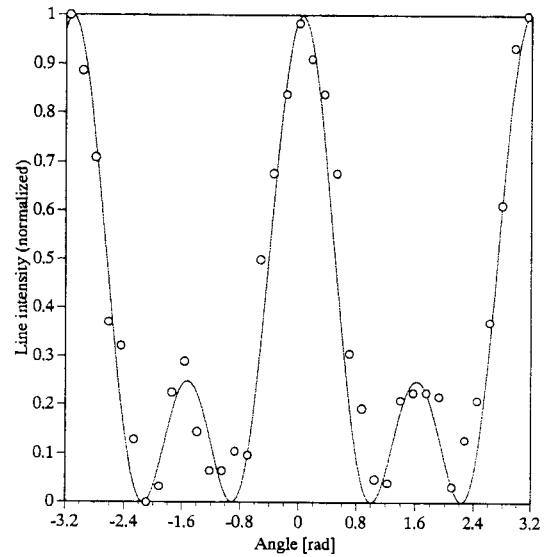


図3 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) LB膜のEPRスペクトル線幅の角度変化とカーブフィット結果

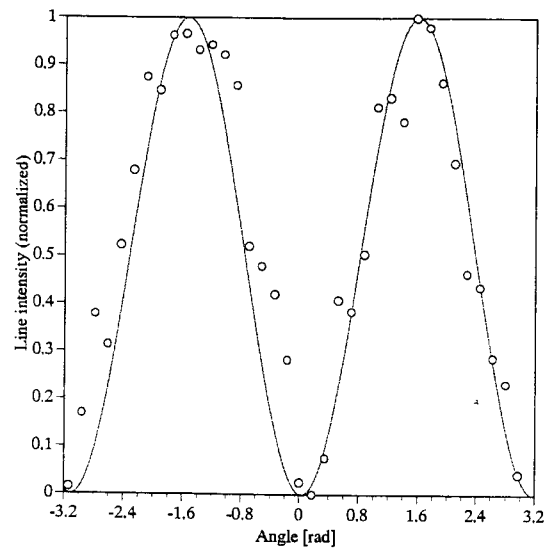


図4 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) 蒸着膜のEPRスペクトル線幅の角度変化とカーブフィット結果

3.3 VOTBP 薄膜の分光特性

VOTBPは基本的には無置換のフタロシアニンと同一の分光特性を有する。吸収の中で分子内遷移を Q_I バンド、分子間遷移を Q_{II} バンドと呼ばれている。^{1,5-9)} VOTBPの蒸着膜、LB膜、そしてベンゼン溶液の分光特性を図5に示す。ベンゼン溶液の分光特性において700nm付近の Q_{II} バンドが650nm付近の Q_I バンドに比べ、圧倒的に高い

吸光度を示す。すなわち分子が溶剤の中でバラバラで等方的な状態を示していると考えられる。一方蒸着膜とLB膜の分光特性において、 Q_{II} バンドが Q_I バンド近くまで上昇しており、凝集系における分子間遷移の確立が上昇しているのが分かる。2つの膜の違いは膜厚によるもので基本的には同一のスペクトルであると言える。凝集状態はともに準安定型の Phase II^{1,7,10)}であり、構造的な差異は認められない。

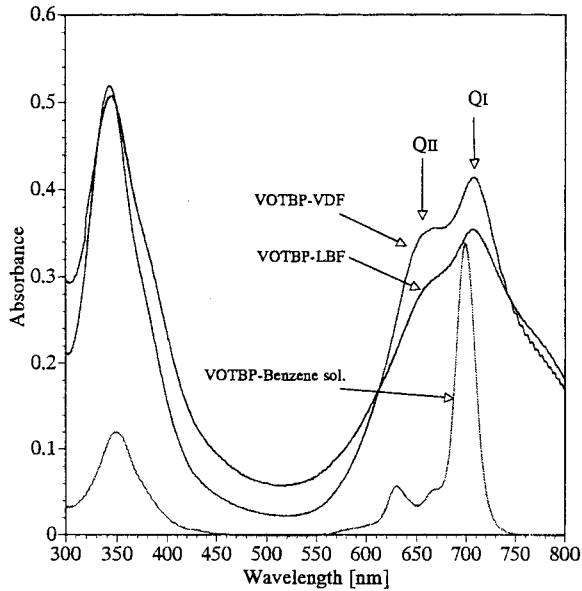


図5 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) の分光スペクトル (ベンゼン溶液(C₆H₆Sol.)とLB膜(LBF)と蒸着膜(VDF))

4. 考 察

4.1 VOTBPの配向構造

VOTBPのLB膜の作製条件では、分子に親水基がないので水面キャストと同様の手法となった。その極限面積は平板状のVOTBP分子の断面積に一致し、分子が水面上に垂直に立っている構造が予想された。石英基板の上下により、水面上の構造がそのまま移し採られ、基板に垂直に立っている構造を有しているものと思われる(図6)。XRDでは長周期構造が観察されず、EPRの結果は垂直配向を明確に示している。モルフォロジーは不明だが、吸光のデータから準安定型のPhase IIと思われる。^{1,7,10)}

これに対し蒸着膜はEPRの結果から、図6のように基板に水平に配向していることが知られた。このような構造は他の金属フタロシアニンがKClやMoS₂のような分極のある基板上にエピタキシャルに成長したときに見られる構造であ

る。¹⁾しかし分極のないガラス基板に対してこのような配向を取することは珍しい。エピタキシャル成長の場合と異なり、配向秩序は低く多結晶がかなりの分布を有している。

薄膜の分光特性より、モルフォロジーにより多少の差はあるが、VOTBPは他の金属イオンを持つMTBP(M=Cu, Co, Zn)に比べ凝集状態における分子間遷移 Q_{II} バンドが分子内遷移に比べ3分の1と低い。^{1,5,6)}この原因として酸素原子の存在による凝集力の低下があり、その結果として分子間遷移が小さくなるためと考えられる。面外に双極子を有することも、凝集体の外部電場をゼロとするように配置するため微結晶の凝集構造に影響する。置換基のないVOフタロシアニンは1次元スタックが交互につながり、トータルとして双極子を打ち消すような構造を取る。これを準安定型のPhase IIと呼んでいる。^{1,7,10)}さらに熱処理や溶剤蒸気処理により1次元スタックが交互に挿入した相を安定型のPhase IIIと呼んでいる。⁸⁾VOTBPのLB膜と蒸着膜は微視的にはPhase IIに近い構造を有し、分光的には違いが少ない。

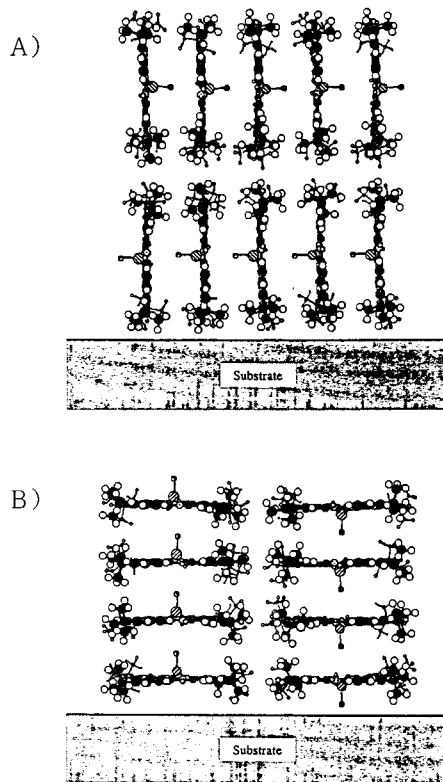


図6 Vanadyl tetra-t-butyl phthalocyanine (VOTBP) 薄膜の分子配向モデル (A) LB膜と (B) 蒸着膜)

4.2 VOTBP のスピン鎖

VOTBP の LB 膜の EPR の結果は垂直配向を明確に示している。EPR のスピン鎖が 2 次元を示すのは、層状構造が確立した上で面内に異方性のない分子間の相互作用の存在を示している。これに対し蒸着膜は EPR の結果から、図 5 のように基板に水平に配向していることが知られた。もちろん図では最も理想的な構造を記したが、微結晶が分布を持って配向している。この原因として VOTBP の分子凝集力が弱いため、非常に薄い凝集体のゆらいだ積層構造が示唆される。EPR のスピン鎖は 3 次元の拡がりを示しており、LB 膜と同様の 2 次元的な相互作用に加え、多結晶的な分布の効果や微結晶のゆらぎ的な効果が相乗している。

4.3 分子間力と基板の引力との競合

VOTBP の LB 膜と蒸着膜は、XRD による構造の知見が良好に得られなかった。これは分子間凝集力が弱かったため長距離秩序が維持できなかったと考えられる。LB 法は水面上で溶剤の蒸発により単分子膜を形成する最もマイルドな方法であり、疎水性基の反発と弱い分子間力が相まって、水面上に垂直に立った構造を示す。^{2,4)} 基板の分極に関わらず、垂直浸漬によりその構造のまま基板に移し採られる。一方蒸着膜は膜分子の蒸気がクラスター状の分子集団として基板に飛来し、基板が室温の場合急冷され主にアモルファスに、基板が高温の場合分子が再配列し結晶性が向上すると一般に言われている。分極基板は双極子相互作用が強く、非分極基板は主に van der Waals 力で相互作用が弱い。⁴⁾ 他の金属イオンを含む MTBP の蒸着膜はガラス基板に対して垂直に配向する。VOTBP の蒸着膜においてガラス基板は相互作用が弱い VOTBP 分子の凝集力はさらに弱く、1 次元に成長したクラスターの厚さが薄くなり^{1,4)} 垂直配向よりも水平配向の方が安定である。スピン鎖の 3 次元性と分光特性がそれを支持している。

以上のことからこのユニークな特性を有する薄膜を形成する VOTBP は、LB 膜ではガラス基板に垂直に、蒸着膜では水平に配向する事が知られた。ただし分子凝集力が弱いため、長距離秩序に劣る面がある。さらに蒸着法の制御や熱処理等の

後処理技術の向上により、高配向制御の薄膜が作製可能であると期待される。

5. 結 論

VOTBP の LB 膜と蒸着膜を作製したが、どちらも長周期構造は低い。EPR スペクトルの角度依存性から、VOTBP の LB 膜はガラス基板に垂直に配列する。逆に蒸着膜はガラス基板に平行に配列する。分光特性から VOTBP は溶液中では分子内遷移が主で、薄膜中では分子間遷移が強くなる。しかし、他の金属イオンを含む MTBP では、分子間遷移が主である。VOTBP の LB 膜と蒸着膜の違いから、機能性有機薄膜は分子間力と基板との相互作用による力の競合が分子構造を決める重要な因子であることが判明した。

参 考 文 献

- 1) C. C. Leznoff and A. B. P. Lever : Phthalocyanines : Properties and Applications (VCH Publishers Inc., New York, 1989) § 4, 5.
- 2) A. Ulman : An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly (Academic Press, San Diego, 1991) § 1, 2, 5.
- 3) R. H. Tredgold : Order in Thin Organic Films (Cambridge University Press, London, 1994) § 1.
- 4) J. N. Israelachvili : Intermolecular and Surface Forces (Academic Press, New York, 1992) § 3, 6, 10, 11, 15.
- 5) A. W. Snow, N. L. Jarvis, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4706
- 6) S. Baker, G. G. Roberts and M. C. Petty, Thin Solid Films, 99 (1983) 53.
- 7) C. H. Griffiths, M. S. Walker and P. Goldstein, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 33 (1976) 149.
- 8) R. F. Ziolo, C. H. Griffiths and J. M. Troup, J. Chem. Soc. Dalton, 7 (1979) 2300.
- 9) N. Minami and M. Asai, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 1754.
- 10) S. Palacin, A. Ruau-del-Texier and A.

- Barraud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 156 (1988) 331.
- 11) J. H. Pilbrow : *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- 12) T. Takamura, K. Matsushita and Y. Shimoyama : *J. Surf. Scien. Soc. Jpn.*, 16 (1995) 486.
- 13) T. Takamura, K. Matsushita and Y. Shimoyama : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 (1996) 5831.
- 14) F. Kimura, J. Umemura and T. Takenaka : *Langmuir* 2 (1986) 96.
- 15) J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter and J. D. Swalen : *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 946.
- 16) R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski and L. H. Dubois : *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 733.
- 17) P. Fenter, A. Eberhardt and P. Eisenberger : *Science* 266 (1994) 1216.
- 18) M. Hara, K. Tamada, C. Hahn, K. Kajikawa, N. Nishida, W. Knoll and H. Sasabe : *Oyo Buturi* 64 (1995) 1234.
- 19) G. G. Roberts, M. C. Petty, S. Baker, M. T. Fowler and N.J. Thomas : *Thin Solid Films*, 132 (1985) 113.
- 20) M. Orrit, D. Mobius, U. Lehmann and H. Meyer : *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 5966.
- 21) P. M. Richards : *Local Properties of Phase Transitions*, (North Holland, Amsterdam, 1976).
- 22) H. Benner and J. P. Boucher : *Physics and Chemistry of Materials with Low Dimensional Structure*, Vol. IX, *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds*, (Kluwer Academic Pub., Dordrechtoston-London, 1990).