

フタロシアニン誘導体超薄膜の作製と評価

高村 巧、小松 智広*、下山 雄平*

Preparation and Properties of Thin Solid Films of Phthalocyanine Derivatives

Takumi Takamura, Tomohiro Komatsu* and Yuhei Shimoyama*

要 旨

ガスセンサや光学センサに最適なセンサ用フタロシアニン超薄膜の作製技術の開発を行った。*Langmuir-Blodgett (LB)* 法により、フタロシアニン誘導体であるテトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅の超薄膜の作製を検討した。その結果、構造制御に優れた超薄膜の形成が可能となった。次に、X線回折よりその構造を、電子常磁性共鳴により物性を調べた。X線回折より傾斜配向の存在が分かった。さらに、電子常磁性共鳴の線幅の角度依存性から、低次元スピン鎖の存在が示唆された。本研究により、ガスセンサや光学センサに使用可能なフタロシアニン超薄膜の作製技術を確立した。

1. 序論

フタロシアニンは有機顔料として有名で、工業的に大量に使用されており、大変重要な材料の一つである。物性的には典型的な有機半導体であり、その電子構造や光学特性等が詳しく調べられている^{1, 2)}。その電子・光学的特性を利用したガスセンサや光学センサ等の機能性素子の開発研究が盛んに行われている^{3~5)}。そんな中、フタロシアニン類の薄膜化は主に蒸着法が用いられている。一方、研究例は数少ないながらも、Langmuir-Blodgett (LB) 法による脂質混合膜等の薄膜化が提案されている^{6, 7)}。また同様に様々な有機色素のLB膜の研究例も最近多くなってきている^{8~11)}。

本研究開発は、ガスセンサや光学センサに最適なセンサ用フタロシアニン超薄膜の作製技術の開発を目的として行った。膜物質は有機溶剤に可溶性なフタロシアニン誘導体、テトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅 (Cu-tB-PC) を用い、構造制御に優れたLB法により超薄膜を作製し

た^{12~15)}。このLB膜の構造をX線回折で調べた。また半導体特性に関わる電子構造を電子常磁性共鳴 (EPR) で調べ、構造と物性に関する知見を得たので報告する。

2. 実験方法

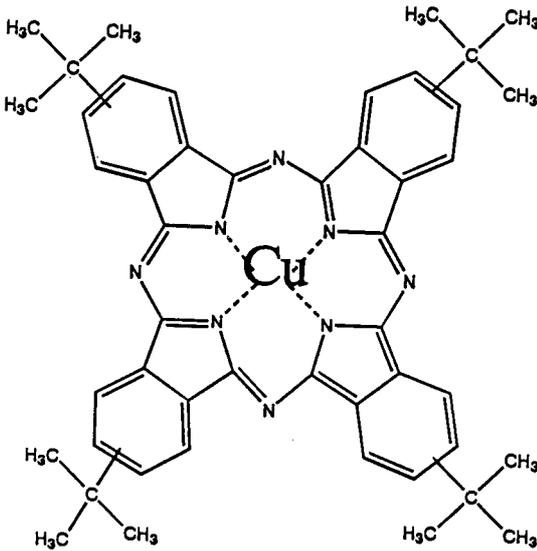
LB膜はコンピュータ制御の製造装置を用い、垂直浸漬法で作製した。膜物質をクロロホルムに溶かした溶液を、マイクロシリンジで超純水 (NASA Type1, 18M Ω) の下層水上に展開した。LB膜作製プロセスは不純物による汚染に敏感なので、試薬は全て特級を、溶剤はスペクトルグレードを使用した。LB膜は低温の方が崩壊圧が高く安定であるが、低温過ぎると膜が硬くなるので、温度は17.0 $^{\circ}$ Cにした。基板はEPRシグナルフリーの石英ガラスを、エチルアルコールで数度超音波洗浄したものを使用した。

構造評価は日本電子 (JEOL) 製 JDX-8020 X線回折装置を用いた。作製した超薄膜は波長0.154 nmのCu(K α)線を用い、管電圧40kv、管電流25

* 北海道教育大学函館校

mAの条件でモノクロメータを介して $\theta-2\theta$ 法で計測した。比較のためCu-tB-PC粉末のX線回折も行った。

EPR測定は、JEOL製JES-FE1XG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、ゴニオメーターにて $0\sim 360^\circ$ の範囲で変化させ測定した。



Copper Tetra-4-tert-butyl-phthalocyanine

図1 テトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅 (Cu-tB-PC) の分子構造。

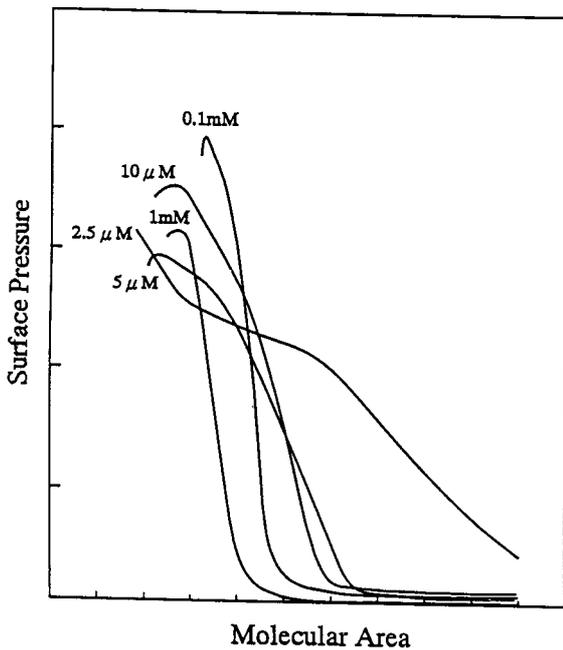


図2 様々な濃度の展開溶液におけるテトラ-4 tert-ブチルフタロシアニン-銅の表面圧-面積曲線 (π -A曲線)。

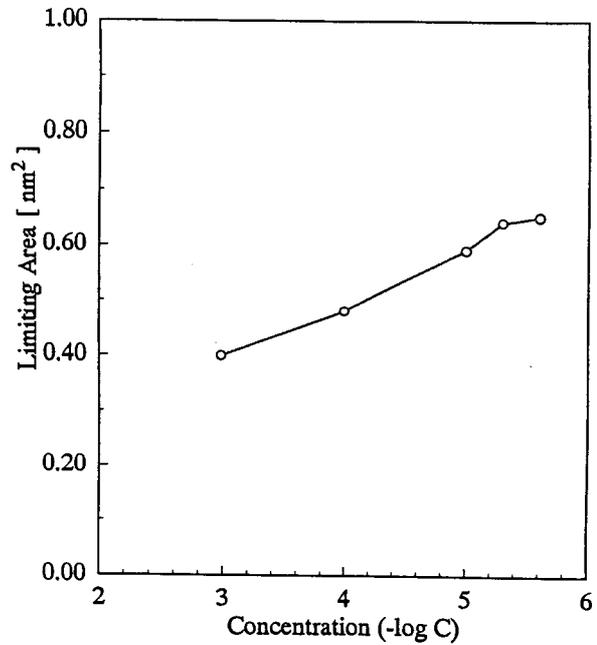


図3 テトラ-4 tert-ブチルフタロシアニン-銅の限界面積の濃度依存性。

3. 実験結果

3.1 表面圧-面積曲線

Cu-tB-PCの分子構造を図1に示す。1辺が1.8nm、厚さが0.38nmの盤状を呈している。青色の針状結晶で、クロロホルムによく溶ける。この溶液を純水上に展開したCu-tB-PCの表面圧-面積曲線 (π -A曲線)を図2に示す。限界面積はCu-tB-PCの分子面積の10%にも満たないので、水面上で垂直面よりわずかに傾いて立っている構造が予測できる^{6, 12~15})。図3より、希釈法を用い展開液の濃度を下げることにより、見掛け上の限界面積が上がるのがわかる。低濃度で変化しなくなる点から、水面上で単分子の膜が形成されると考えられる(図3)。Cu-tB-PCの単分子膜は2.5 μ Mのかんりの低濃度で単分子膜となる。このような条件下での単分子膜の崩壊圧は低いので、20mN/mの低圧で累積を行った。

3.2 X線回折

Cu-tB-PCのLB膜の構造評価を、X線回折を用いて行った。結果を図4に示す。Cu-tB-PCのLB膜では、どの積層数においても一本の幅広な回折ピークのみが観察された。この回折ピークは層数の増加につれて強度が上がっており、Cu-tB-PCのLB膜の層間の秩序性を示すと思われる^{12~16})。一本の幅広な回折ピークの原因は、LB膜が微結晶

の集合体であり、累積方向の秩序性が低いと思われる。図5にLB膜の面間隔の層数依存性を示す。比較のためにアラキジン酸マンガン塩(Mn-AA) LB膜の相関も示す。Mn-AAのX線回折による構造解析では、1~3層ではアラキジン酸はほぼ垂直に配向し、5~19層では約30°傾いて配向していることがわかっている¹⁶⁾。Cu-tB-PCLB膜の構造も同様に、多層膜において傾斜配向していることが示唆された。粉末状のCu-tB-PC結晶のX線回折の結果は、単斜晶系で二次元にスタックした構造と同じ結晶系を示すことが知られた。この構造がLB膜でも反映されることが想定される。

3.3 EPR測定

図6, 7は, Cu-tB-PCのEPR信号のg値と線幅の角度変化をフィッティングしたものである。Cu-tB-PCのLB膜のEPR測定では, $g=2.0$ 付近に広幅な信号が観られた³⁻⁵⁾。g値の角度変化は、二次元分子集合系の膜に特有の形を持つ。

図6のg値の角度変化から分かるように、観測されたEPRスペクトルは基板面に対する積層方向の異方性を示す¹⁷⁾。X線回折の線幅から推定された微結晶はその二次元面を基板にほぼ平行にしているが、分子面は基板の法線方向の回りにはほぼ一様に配向していると思われる。

一方、図7の線幅の角度変化は低次元スピン鎖の存在を示唆している¹⁸⁾。

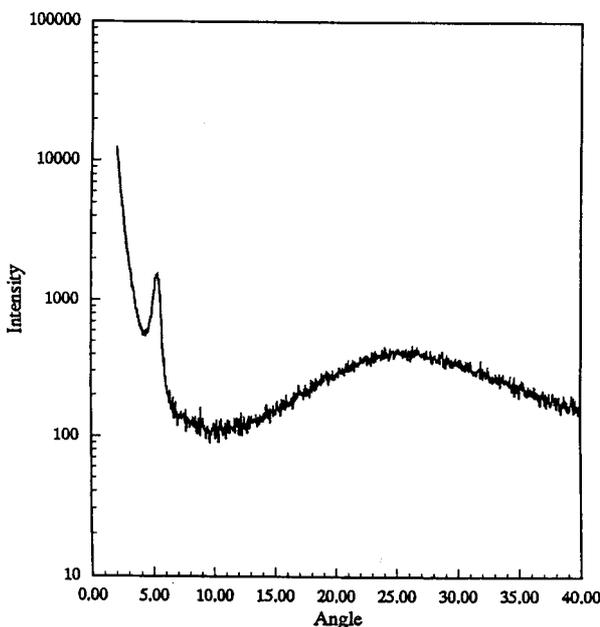


図4 テトラ-4-tert-ブチルфтаロシアン-銅 LB膜のX線回折結果。

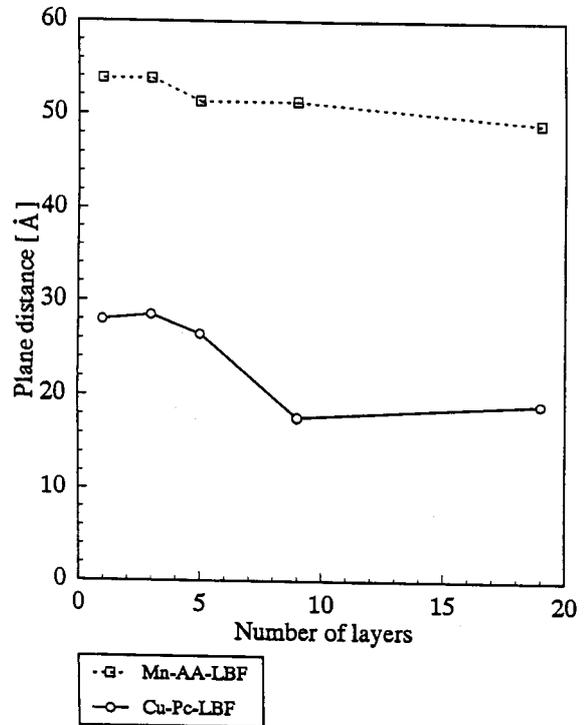


図5 テトラ-4-tert-ブチルфтаロシアン-銅 (Cu-tB-PC) およびアラキジン酸マンガン (Mn-AA) LB膜の面間隔の層数依存性。

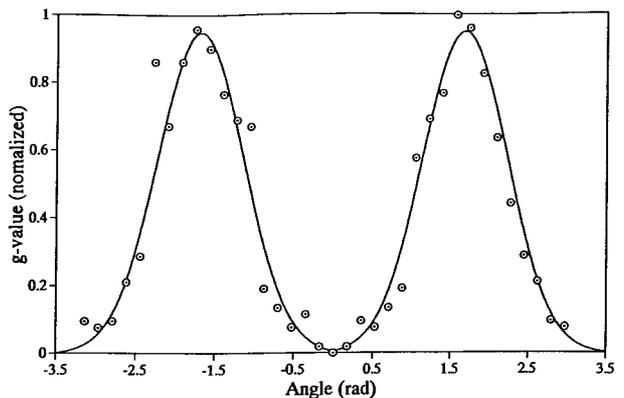


図6 テトラ-4-tert-ブチルфтаロシアン-銅 LB膜のEPRスペクトルのg値の角度依存性。

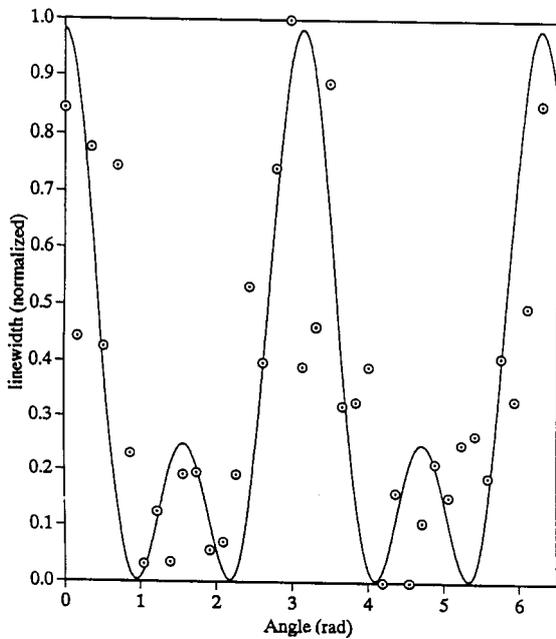


図7 テトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅 LB膜のEPRスペクトルの線幅の角度依存性。

4. 考察

Cu-tB-PCの π -A曲線からは、アルキル鎖がない平板状有機分子の単分子の形成が示唆された。しかし、その限界面積はこの盤状分子の側面程度であり、水面上にほぼ垂直に立っている構造が推定される。この単分子膜を垂直浸漬法にて基板に移し取ることにより、基板に垂直方向に構造制御のよい薄膜が作製可能になった。

Cu-tB-PC粉末の構造評価から、単斜晶系で二次元的にスタックした構造が知られた。

Cu-tB-PC LB膜の構造評価から、1~3層ではCu-tB-PCは基板にほぼ垂直に配向し、5層以上の多層膜では傾斜配向している。その多層膜構造は、粉末状の結晶に近い傾斜配向であると推定される。Cu-tB-PCがMn-AAと同様に1~3層で基板にほぼ垂直に配向する理由は、基板との相互作用”壁効果”であると考えられる。

Cu-tB-PCのLB膜のEPR測定から、電子構造に関わる電子スピンの分子間相互作用を知ることができる。g値の角度変化は典型的な2次元の薄膜の相互作用を示しており、理論曲線からのずれを求めることにより分子の配向がわかる^{10-12, 17, 18)}。X線回折の線幅から、微結晶が基板の法線方向の回りにほぼ一様に配向すると推定される。線幅の角度変化から、スピン交換相互作用の次元性がわ

かる。Cu-tB-PCのLB膜の線幅の角度変化は二次元スピン鎖の存在を示唆している。つまり薄膜の面内に異方性のない相互作用が知られた¹⁸⁾。以上の知見から、微結晶は図8に示すように傾斜配向しており、同時に低次元スピン相互作用の存在も認められることがわかった。

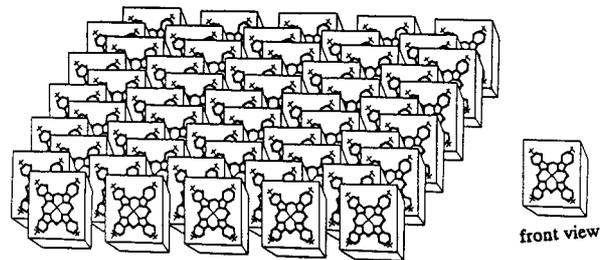


図8 テトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅 LB膜の面内分子配列。

5. 結論

ガスセンサや光学センサに最適なセンサ用フタロシアニン超薄膜の作製技術の開発を行った。具体的にはLangmuir-Blodgett (LB) 法を用い、フタロシアニン誘導体であるテトラ-4-tert-ブチルフタロシアニン-銅の超薄膜の作製を検討した。本研究の結果、LB法により構造制御に優れた超薄膜の形成が可能となった。次に、本研究で作製した超薄膜の構造をX線回折より、物性を電子常磁性共鳴により調べた。Cu-tB-PC微結晶の傾斜配向の存在と、低次元スピン鎖の存在が示唆された。

本研究により、ガスセンサや光学センサに使用可能なフタロシアニン超薄膜の作製技術が確立された。

参考文献

- 1) C. M. Guzy, J. B. Raynor and M. C. R. Symons: J. Chem. Phys. (A)(1969)2299.

- 2) K. Morimoto and T. Inabe : J. Mater. Chem. 5(1995) 1749.
- 3) 加藤浩司, 舛井正義, 金子富士男, 竹内学 : 電気学会論文誌 A 115 (平成 7年) 817.
- 4) C. Maleyson, D. Bouche-Pillon and A. Pauly : Thin Solid Films, 229 (1993) 260.
- 5) A. Manivannan, L. A. nagahara, H. Yanagi, T. Kouzeki, M. Ashida, Y. Maruyama, K. Hashimoto and A. Fujishima : Thin Solid Films, 226(1993) 6.
- 6) A. W. Snow and N. L. Jarvis : J. Am. Chem. Soc., 106(1984) 4706.
- 7) L. Pasimeni, M. Meneghetti, R. Rella, L. Valli, C. Guanito and L. Troisi : Thin Solid Films, 265(1995) 58.
- 8) Y. Liu, J. Liu, X. Feng, J. Mu and K. Yang : Thin Solid Films, 210(1992) 545.
- 9) S. Kuroda, K. Ikegami, K. Saito, M. Saito and M. Sugi : Thin Solid Films, 159 (1988) 285.
- 10) S. Kuroda, K. Ikegami, Y. Tabe, K. Saito, M. Saito and M. Sugi : Phys. Rev. B43 (1991) 2531.
- 11) R. Azumi, M. Matsumoto, Y. Kawabata, S. Kuroda, M. Kuroda, L. G. King and J. Crossley : J. Phys. Chem., 97 (1993) 12862.
- 12) S. Baker, M. C. Petty, G. G. Roberts and M. V. Twigg : Thin Solid Films, 99(1983) 53.
- 13) A. K. Ray, S. A. Jones, S. C. Thorpe and M. J. Cook : Thin Solid Films, 226 (1993) 3.
- 14) L. Kalvoda and E. Brynda : Thin Solid Films, 232(1993) 120.
- 15) G. J. Kovacs, P. S. Vincett and J. H. Sharp : Can. J. Phys. 63(1985) 346.
- 16) 高村巧, 松下賢, 下山雄平, 武笠幸一 : 表面科学 15(1994) 615.
- 17) 松下賢, 高村巧, 下山雄平 : Membrane, 20 (1995) 72.
- 18) P. Turek : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 233 (1993) 191.