

フタロシアニンおよびTCNQを用いた Langmuir-Blodgett 膜
の作成とその評価に関する研究

二挺木克洋

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 本論文の目的	2
第 2 章 Langmuir–Blodgett 膜について	5
2.1 単分子膜	5
2.1.1 はじめに	5
2.1.2 単分子膜の性質	6
2.1.3 単分子膜の作り方	8
2.1.4 表面圧の測定方法	8
2.2 LB 膜の作成方法	10
2.2.1 基板の洗浄方法および表面処理	10
2.2.2 累積方法	11
2.3 累積膜の機能化	13
2.4 フタロシアニン LB 膜	14
2.4.1 フタロシアニンについて	14
2.4.2 フタロシアニン LB 膜について	14
2.4.3 鉛フタロシアニンについて	15
2.5 テトラシアノキノジメタンおよび電荷移動錯体 LB 膜	17
2.5.1 テトラシアノキノジメタン LB 膜について	17
2.5.2 電荷移動錯体 LB 膜について	17
2.5.3 交互積層型電荷移動錯体 LB 膜について	19
第 3 章 鉄フタロシアニン–軸配位子 LB 膜の構造制御	24
3.1 緒言	24
3.2 試料の合成	24
3.2.1 Bis(pyridine)(phthalocyaninato)iron(II) の合成	24
3.2.2 $[\{N\text{-docosyl-4,4'}\text{-bipyridinium}(1+)\text{-}N'\}(\text{pyridine})(\text{phthalocyaninato})\text{iron(II)}]\text{bromide}$ の合成	25
3.3 溶液の電子吸収スペクトル	26
3.4 面積–表面圧曲線	26
3.4.1 実験方法	26

3.4.2	実験結果および考察	27
3.5	LB膜の作成	27
3.5.1	実験方法	27
3.5.2	実験結果および考察	28
3.6	C ₂₂ Bip-FePc-Pyの気/水界面での安定性	28
3.6.1	実験方法	30
3.6.2	実験結果および考察	30
3.7	構造解析	31
3.7.1	実験方法	31
3.7.2	実験結果および考察	32
3.8	電気的特性	35
3.8.1	実験方法	35
3.8.2	実験結果および考察	35
3.9	結言	36
第4章	鉛フタロシアニン LB 膜	38
4.1	緒言	38
4.2	試料の合成	38
4.3	面積-表面圧曲線の測定および LB 膜の作成	39
4.3.1	実験方法	39
4.3.2	実験結果および考察	39
4.4	構造評価	39
4.4.1	実験方法	39
4.4.2	実験結果および考察	41
4.5	電気的特性	43
4.5.1	実験方法	43
4.5.2	実験結果および考察	43
4.6	結言	44
第5章	TCNQ LB 膜の構造評価と構造制御	46
5.1	緒言	46
5.2	TCNQ LB 膜の作成	46
5.3	TCNQ LB 膜の構造解析	48
5.3.1	X 線回折	48
5.3.2	原子間力顕微鏡による解析	49
5.4	TCNQ Langmuir 膜の気/水界面における膜形態と挙動	58
5.4.1	微分干渉顕微鏡の測定原理	62
5.4.2	実験方法	63
5.4.3	実験結果および考察	66

5.5	TCNQ LB 膜の分子配列	69
5.5.1	実験方法	69
5.5.2	実験結果および考察	69
5.6	TCNQ Langmuir 膜のドメイン形成制御	74
5.6.1	実験方法	74
5.6.2	実験結果および考察	74
5.7	結言	84
第 6 章	交互積層型電荷移動錯体 LB 膜の作成と構造解析	88
6.1	緒言	88
6.2	交互積層型 CT 錯体 LB 膜の作成方法	88
6.3	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl- <i>p</i> -phenylenediamine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜	89
6.4	Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜	90
6.4.1	Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の作成	90
6.4.2	Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の構造解析	97
6.4.3	電気的特性	99
6.4.4	電子ス吸収ペクトルの温度変化	100
6.5	Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜	101
6.5.1	Dimethylphenazine の合成	101
6.5.2	Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の作成	101
6.5.3	Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の構造解析	106
6.6	結言	109
第 7 章	まとめ	114
	謝辞	116
	研究業績	117
	[本論分に直接関係した論文]	117
	[本論文に直接関係した学会発表]	118
	[本論文に直接関係した特許]	119
	[その他の論文]	120
	[その他の学会発表]	123
	[その他の特許]	127

第1章 序論

1.1 はじめに

Langmuir-Blodgett 膜（以下、LB 膜と略記する）は疎水基と親水基とを備えた両親媒性の有機分子を気/水界面に浮かべ、一定の圧力を加えて形成される単分子膜を固体基板上に移し取ったものである。この成膜法、Langmuir-Blodgett 法（以下、LB 法と略記する）は今から 60 年ほど前に General Electric 社の Langmuir と Blodgett により考案されたものであるが [1, 2]、界面化学の分野以外で LB 膜のもつ新しい可能性に注目したのはドイツ・マックスプランク研究所の Kuhn 等であった。彼らは 1960 年代以降、LB 膜の分子配列秩序を利用した有機色素膜の分光学的研究をはじめとする成果を次々と発表し、LB 法による新しい人工的な分子組織体の開発と応用の可能性を示した [3]。

1980 年代に入るとシリコンを中心とした無機半導体デバイスの微細加工限界から、エレクトロニクスを中心とした分野での有機分子組織体の応用への期待が高まり、その可能性が検討され始めた。この流れは「分子素子」、「バイオ素子」の研究へと発展し [4]、現在では蒸着法、自己組織化法とともに有力な分子組織体構築法となっている。

このように LB 膜の研究分野は基礎界面化学からエレクトロニクスやフォトニクスなどの工学に至る実に幅広い領域で行われており、LB 膜に関するより深い理解を得るためには様々な側面からの研究が不可欠である。

著者は、代表的な有機半導体である金属フタロシアニン（以下、MPc と略記する）、テトラシアノキノジメタン（以下、TCNQ と略記する）、および TCNQ をアクセプターに用いた電荷移動錯体（以下、CT 錯体と略記する）を中心に、LB 法 [5-19]、真空蒸着法 [20-22] を用いて脳・神経系におけるシナプス可塑性に類似の機能を有する全く新しいタイプの電子素子、すなわちバイオ素子の開発 [23-25] を行ってきた。このような研究、特に LB 膜の研究を推進する上で最も重要であったことは、機能性有機分子の分子配列を如何にして制御するかということ、そしてそれによって得られる膜の構造を明かにして物性との関連を検討することであった。MPc については LB 膜作成用に様々な可溶性 MPc が合成されてきたが、凝集性が強く、島状構造を形成してしまうことが明らかになってきており、均一な LB 膜を得るために新しい MPc 化合物が望まれた。また、TCNQ についても長鎖アルキル誘導体が合成され、その LB 膜が作成されてきたが、その構造に関しては不明な部分が多かった。従来、分子占有面積や分光学的データのような平均的な情報から分子配向を決定することが行われてきたが、多結晶体とも言える LB 膜の物性に関する測定結果を正しく理解するためには、LB 膜の構造、分子配向をマクロから分子・原子レベルに至る領域で明かにする必要がある。にもかかわらず、これまで TCNQ やその CT 錯体の LB 膜に関してこのような研究例はほとんど存在しなかった。また、CT 錯体 LB 膜に関しては、電気伝導性 LB 膜としての分離積層型 CT 錯体 LB 膜に関する研究例だけであり、交互積層型 CT 錯体の LB 膜化に関する研究はまったくなかった [26]。

本論文は MPc、TCNQ、および TCNQ を用いた交互積層型 CT 錯体に関する薄膜の作成・評価に関する

る著者の研究、デバイス開発に関する研究のうち、LB法による機能性有機薄膜の新しい作成手法、構造解析を中心にまとめたものである。

1.2 本論文の目的

本論文では鉄フタロシアニン-軸配位子系、鉛フタロシアニン誘導体、TCNQ誘導体、TCNQ誘導体を用いた交互積層型CT錯体を研究材料として取り上げる。これらの材料は典型的な機能性有機半導体材料であり、分子組織体の構造制御による物性の制御を行うのに格好の系である。

本研究においてはこれら材料のLB膜の作成、構造解析、物性解析を取り扱うが、特に次のような基本的な問題を明かにすることを主な目的としている。

1. フタロシアニン LB 膜

- (a) フタロシアニン LB 膜の新しい材料、作成法（配向制御法）を開発する。
- (b) そのようにして得られたフタロシアニン LB 膜の構造解析、物性評価を行う。

2. TCNQ LB 膜

- (a) 長鎖アルキル TCNQ LB 膜の累積構造をマクロ～メソスコピックなレベルで明かにする。
- (b) さらに、上記構造を詳細に調べて分子レベルでの構造を明かにする。
- (c) 長鎖アルキル TCNQ Langmuir 膜の気/水界面での挙動を調べ、累積構造との関係を明かにする。
- (d) 長鎖アルキル TCNQ Langmuir 膜の膜質の制御性について検討する。

3. 交互積層型 CT 錯体 LB 膜

- (a) 長鎖アルキル TCNQ から成る交互積層型電荷移動錯体の LB 膜の作成法を開発する。
- (b) そのようにして得られた互積層型電荷移動錯体 LB 膜の構造を明かにする。
- (c) そのようにして得られた互積層型電荷移動錯体 LB 膜の物性を評価・解析する。

参考文献

- [1] I. Langmuir: *Trans. Faraday Soc.* **15** (1920) 62.
- [2] K. B. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 1007.
- [3] H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher: *Techniques in Chemistry*, ed. A. Weissberger and B. W. Rossiter, Wiley, 1, 3B (1973) 577.
- [4] F. L. Carter: *Molecular Electronic Devices* (Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1982).
- [5] 二榎木克洋, 町田育彦, 田尾本昭, 浅川史朗: 日本化学会誌, No. 11 (1987) 2131.
- [6] K. Nichogi, K. Waragai, A. Taomoto, Y. Saito and S. Asakawa: *Thin Solid Films* **179** (1989) 297.
- [7] K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu and M. Murakami: *Thin Solid Films* **254** (1995) 240.
- [8] K. Nichogi, A. Miyamoto, T. Nambu and M. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4956.
- [9] K. Nichogi and M. Murakami: *Thin Solid Films* **303** (1997) 277.
- [10] K. Nichogi and M. Murakami: *Thin Solid Films* **325** (1998) 204.
- [11] Y. Wang, K. Nichogi, S. Terashita, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 368.
- [12] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 374.
- [13] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17232.
- [14] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17238.
- [15] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294** (1997) 177.
- [16] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6367.
- [17] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 33 (1997) 6372.
- [18] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6379.
- [19] S. Morita, Katsuhiko Nichogi and Yukihiko Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
- [20] 田尾本昭, 町田育彦, 二榎木克洋, 浅川史朗: 日本化学会誌 No. 11 (1987) 2025.
- [21] A. Taomoto, K. Nichogi, K. Waragai and S. Asakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** No. 2 (1989) 297.

- [22] A. Miyamoto, K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu and M. Murakami: *Thin Solid Films* **256** (1995) 64.
- [23] K. Nichogi, A. Taomoto and K. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** Part 1 No. 10 (1992) 3464.
- [24] K. Nichogi, A. Miyamoto and M. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** Part 1 No. 7A (1997) 4509.
- [25] K. Nichogi, A. Miyamoto and M. Murakami: *FED Journal* **7** Suppl. 3 (1997).
- [26] M. Matsumoto, H. Tachibana and T. Nakamura: *Organic Conductors* Chap. 16 (Marcell Dekker, New York, 1994).

第2章 Langmuir–Blodgett 膜について

2.1 単分子膜

2.1.1 はじめに

オリーブ油を水面上に滴下すると非常に薄い油膜ができることはよく知られた事実である。図 2.1 に示すような有機分子（油滴）が水面上（気/水界面）に存在する場合、有機分子が気/水界面で広がるのは、水の表面張力 γ_w 、油滴の表面張力 γ_o 、水と油滴の界面張力 γ_{wo} との関係が、

$$\gamma_w \geq \gamma_o + \gamma_{wo} \quad (2.1)$$

を満たす場合である。ここで、

$$S \equiv \gamma_w - \gamma_o - \gamma_{wo} \quad (2.2)$$

として拡張係数 S を定義する。水と油の付着の仕事 W_a 、油自身の凝集の仕事 W_c とすれば、それぞれ、

$$W_a = \gamma_w + \gamma_o - \gamma_{wo} \quad (2.3)$$

$$W_c = 2\gamma_o \quad (2.4)$$

であるから、

$$S = W_a - W_c \quad (2.5)$$

と表される。したがって、有機分子の水に対する付着力がそれ自身の凝集力よりも大きく、気/水界面が十分に広い場合には $S > 0$ であり、有機分子は気/水界面を広がつて（すなわち有機分子が可能な限り広がって水分子に付着して）単分子層からなる Langmuir 膜（気/液界面、あるいは固/液界面などに存在する吸着分子層）を形成した方がエネルギー的に安定となる。逆に凝集力が付着力よりも大きい場合には $S < 0$ であり、有機分子は単分子膜として広がらずに、有機分子が液体であればレンズ状となって気/水界面にたまる。

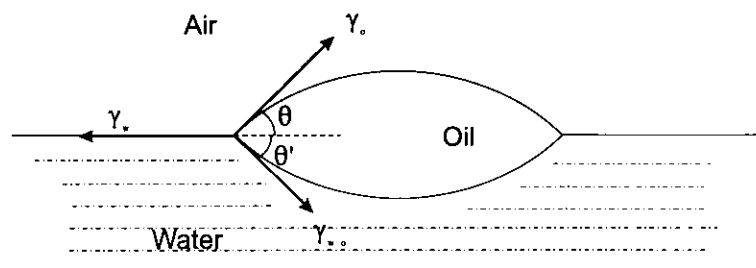


図 2.1 気/水界面での油滴の広がり

このように有機分子が気/水界面を広がるか否かは有機分子の分子構造によって決まるが、一般に有機化合物の分子構造は親水基あるいは疎水基のどちらかに分類される原子団から成っていると云える。親水基は水に対して親和力があるため、これが先に述べた有機分子の水に対する付着力の主要因となっており、アルキル基をはじめとする疎水基間にはファンデアワールス力が働き、これが凝集力の主要因となる。種々の原子団の親水性の強さを比較すると、スルホン基 > 硫酸基 > カルボキシル基 > 水酸基、アミノ基、アルデヒド基 > ケトン、エーテル、エステル > ニトロ基、ハロゲン > 不飽和炭化水素鎖 > 飽和炭化水素鎖の順序となっている。したがって、炭化水素、ハロゲン化物、ニトロ化合物などは親水性が弱いために膜が広がらない。エステル、エーテル、ケトンなどはやや親水性であり、炭化水素鎖の末端にこれらの基が存在すると単分子膜を形成するが、一般的にそれらは不安定である。アミノ酸、水酸基、カルボキシル基などは親水性が強く、長い炭化水素鎖の一端にこれらの基を有する化合物は最も安定な単分子膜を形成する。疎水基である炭化水素鎖間の凝集力は疎水基の長さが長いほど大きく、長さがあまり短いと親水基の効果がこれに打ち勝つために分子は水に溶解してしまい、安定な単分子膜を形成しない。したがって、疎水基と親水基とのバランスが重要であり、カルボキシル基の場合には炭素数が 17-19 くらいの場合に最も安定な単分子膜が形成される。

2.1.2 単分子膜の性質

清浄な水表面に単分子膜を広げると、表面張力は単分子膜で覆われたことにより γ_w から γ に低下する。この差、

$$\pi = \gamma_w - \gamma \quad (2.6)$$

を表面圧と呼ぶ。これは単分子膜が広がろうとする二次元的な圧力に相当する。三次元の場合には一定温度のもとでの圧力 P と体積 V との関係を表す状態図が存在するが、二次元の場合には表面圧-面積曲線 (π - A 曲線) がこれに相当する。

一定の温度において単分子膜の表面圧 π と面積 A との関係を求めると、図 2.2 の模式図に示すように π - A 曲線にはいくつかの屈曲点が見られる。ただし、この図 2.2 の座標軸上の数字は大きさの程度を示すために仮に記入したものであって、絶対値自身に意味はない。

分子の 1 分子あたりの占有面積 A が 10 nm^2 以上の部分、すなわち図 2.2(b) の曲線 a, b の部分は気体膜と呼ばれる領域である。三次元の場合と同様に、理想気体膜の状態式は、

$$\pi A = kT \quad (2.7)$$

と書くことができる。ただし、 k はボルツマン定数である。水面上単分子膜の場合、理想気体として取り扱える物質はほとんどないが、分子が実際に占める面積 A_0 で補正した次式はかなり多くの物質の挙動を近似し得る。

$$\pi(A - A_0) = kT \quad (2.8)$$

この気体膜を圧縮していくと図 2.2(b) に示すように π - A 曲線は点 b において折れ、bc 間では一定表面圧を示すようになる。一定表面圧を示すのは、気体膜と凝縮膜 (または膨張膜) が共存して平衡状態にあるためである。したがって、その時の表面圧 π_0 は二次元の蒸気圧、すなわち表面蒸気圧ということになる。

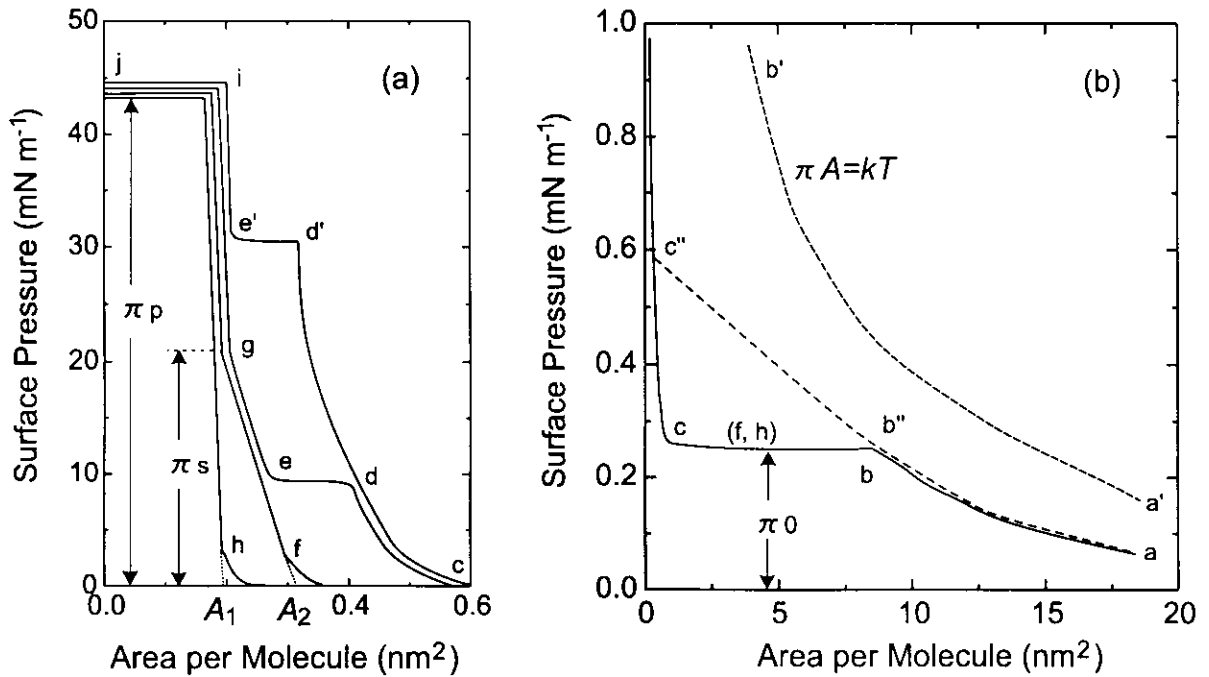


図 2.2 単分子膜の π - A 曲線

1 分子当りの占有面積 A を約 0.5 nm^2 以下にまで圧縮すると単分子膜は凝縮膜あるいは液体膨張膜となる。液体膨張膜では次式が成り立つ。

$$(\pi - \pi_c)(A - A_0) = kT \quad (2.9)$$

ここで π_c は炭化水素鎖間の凝集力に起因する表面圧の補正項（負値）である。図 2.2(a) において cd または cd' の部分は液体膨張膜、 fg は液体凝縮膜、 hi または gi は固体膜である。また、 de は液体膨張膜と液体凝縮膜の共存領域であり、 $d'e'$ は液体膨張膜と固体膜の共存領域である。液体膨張膜から凝縮膜への転移点 d （または d' ）における表面圧は、同一温度では炭化水素鎖が長いほど小さい。また、同一物質では温度が低いほど転移点における表面圧は小さく、例えばパルミチン酸では 21°C 以下では液体膨張膜の状態を通らずに、気体膜から直接に液体膨張膜へと転移する。

液体膨張膜を圧縮していくと、点 d （または d' ）において凝縮膜を生じ、 de 間では液体膨張膜と凝縮膜とが共存し、表面圧は一定に保たれるはずであるが、点 e 付近まで圧縮すると表面圧は増大する。これは液体膨張膜中に凝縮膜の island が分散しており、この island も表面圧に寄与するためであると言われている。

単分子膜をさらに圧縮していくと凝縮膜になる。図 2.2(a) に示したように、凝縮膜は低圧で液体凝縮膜 fg 、高圧で固体膜 gi となる場合と、低圧から固体膜 hi になる場合とがある。同一物質でも温度が低いときには低圧から固体膜になり、温度が高ければ液体凝縮膜を経て固体膜になる。固体膜状態、液体凝縮膜状態をそれぞれ $\pi \rightarrow 0$ に外挿した値 A_1 、 A_2 は極限占有面積と呼ばれ、それぞれの状態での 1 分子の占める分子占有面積を表す。

2.1.3 単分子膜の作り方

トラフ

展開する単分子膜の種類や目的に応じて、トラフ（水槽）の大きさや形状などを工夫しなければならないが、標準的には長方形（50-100 cm × 15-50 cm）で深さ 1 cm 程度のものが用いられている。材質は金属にテフロンコートしたものが一般的で、テフロンコートしたバーをモーターで駆動しながら展開した単分子膜を圧縮する（図 2.3 参照）。トラフは二重構造になっていて、循環水を還流させてバッファー（下層水）の温度を一定に保つようになっている。

バッファー

バッファーに含まれる不純物は単分子膜の形成に大きな影響を及ぼす。特に界面活性物質の影響は顕著である。このためには通常のイオン交換水では不十分であり、イオン交換水をさらに石英製の二段蒸溜装置や非沸騰型の蒸溜装置を用いて精製しなければならない。精製された水は、石英あるいはガラスでできた容器で保存して使用する。また、著者の経験では、トラフに溜った純水を 2 日以上放置すると大気中から不純物が溶け込んでしまうため、ステアリン酸の安定な単分子膜が形成されなかった。精製した水は直ちに使用するよう注意しなければならない。さらに、保存にポリタンクを使うと容器から可塑剤などが溶け出し、単分子膜の形成に影響を及ぼすので、これの使用は避けなければならない。最近では、従来の蒸溜装置以外に、ミリ Q システムと呼ばれる超純水製造装置が出まわっており、広く単分子膜、LB 膜の実験に用いられるようになってきている。これは特に極微量の有機物質をも除去できるため LB 膜の実験に最適である。

単分子膜の展開方法

水面上に固体の膜物質を展開するためには、ヘキサン、クロロホルム、ベンゼンなどの水に不溶の揮発性有機溶媒を用いて展開する。メスフラスコにある濃度（通常 0.1-1.0 mg ml⁻¹ 程度）の展開溶液を調製しておき、これをマイクロシリンジで所定量滴下すれば展開した膜物質の全分子数がわかるため、前述の π -A 曲線などの定量的な解析が可能となる。

2.1.4 表面圧の測定方法

表面圧 π についてはいくつかの測定方法があるが、最も一般的に用いられており本研究でも用いた Wilhelmy 法について説明する。

水によく濡れるプレート（スリガラス、ろ紙など）を図 2.3 のように水面に吊ると、板に働く力 F は、

$$F = mg + 2\gamma(w + t) \sin \theta - \rho_w g w t h \quad (2.10)$$

となる。ここで、 m は吊り板の荷重、 g は重力加速度、 γ は表面張力、 θ は板と水との接触角、 ρ_w は水の密度、 w 、 t 、 h はそれぞれ吊り板の幅、厚さおよび水中に浸かっている部分の長さである。ただし、通常は板が完全に濡れているとき $\theta = 0^\circ$ 、 $\cos \theta = 1$ となる。図 2.4 に示すように単分子膜の存在によって表面張力が変化すると、

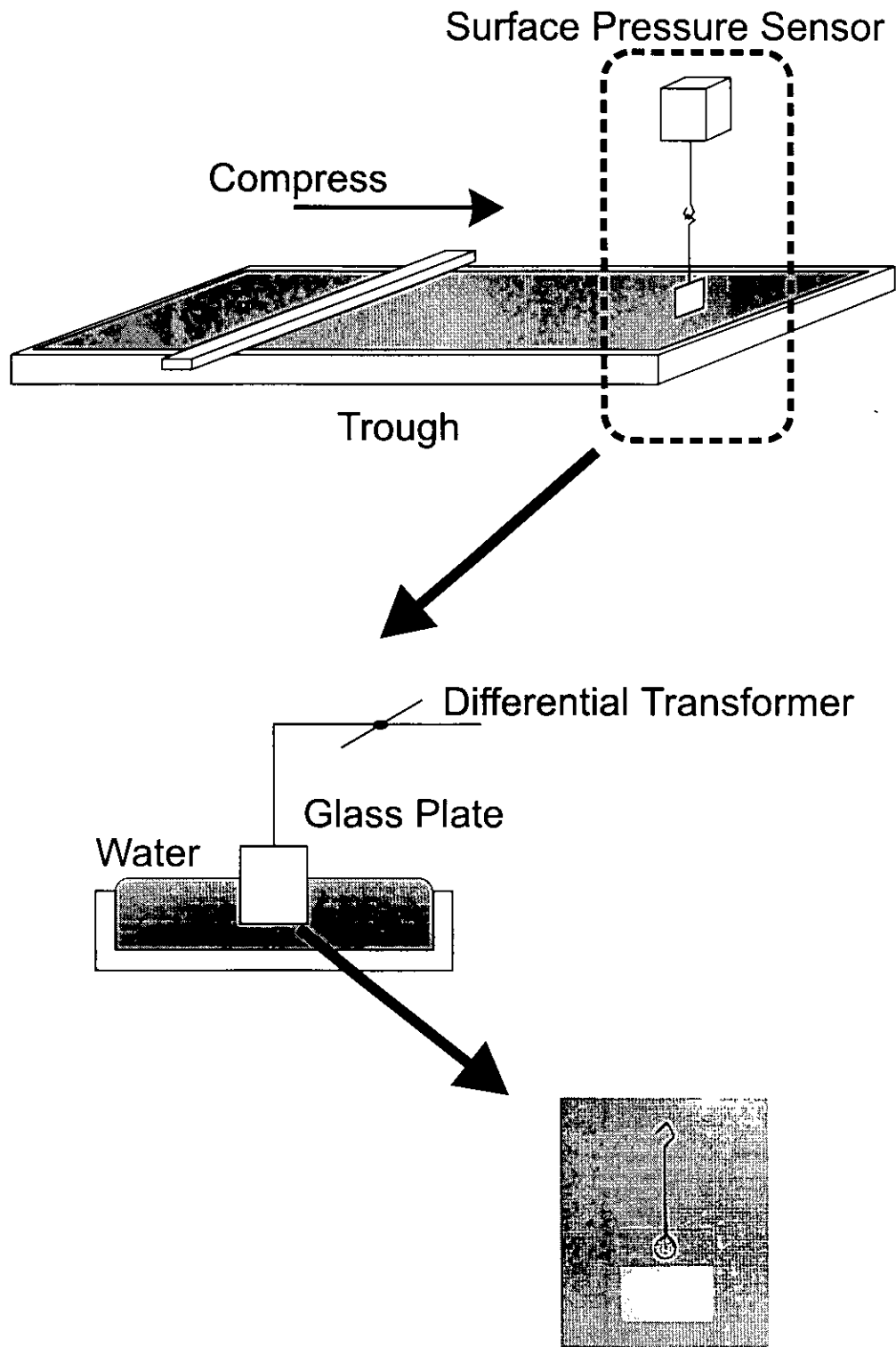


図 2.3 Wilhelmy 法による表面圧測定法.

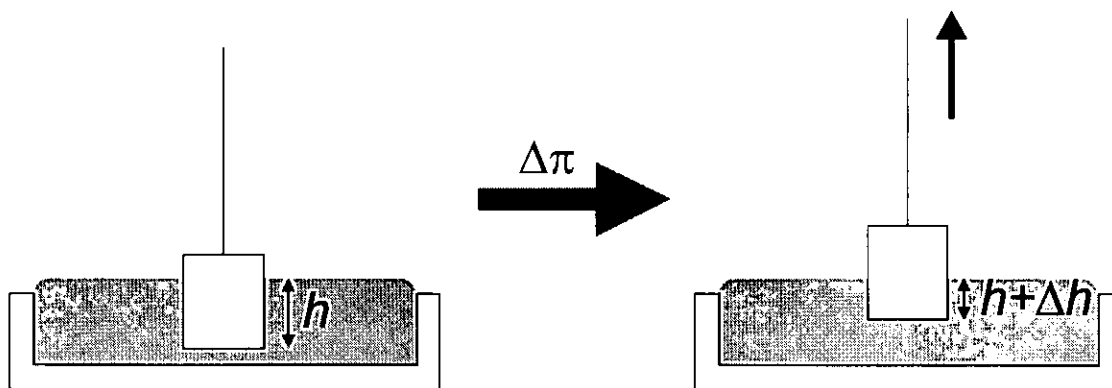


図 2.4 表面張力の変化によるプレートの変位.

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(w+t) - \rho_w g w t \Delta h \quad (2.11)$$

となる。板の位置を一定 ($\Delta h = 0$) に保って F の変化量を測定すれば、

$$\pi = -\Delta\gamma = -\frac{\Delta F}{2(w+t)} \quad (2.12)$$

から表面圧が求められる。実際には、吊り板を単分子膜展開前の純水に浸し $\Delta\gamma = 0$ の条件で吊り板に荷重 Δm を加えておき、少しずつ荷重を減少させながら、差動トランスを用いて読み取ったスケール上の変化量を読み取る。これにより荷重 Δm と表面張力 ΔF との間の関係を調べて検量線を作り、比例係数を求めておく。面積は 2.1.2 で述べたように、水面上に展開した分子数で水面の面積を割れば一分子あたりの占有面積が導かれ、 π - A 曲線が得られる。

2.2 LB 膜の作成方法

2.2.1 基板の洗浄方法および表面処理

単分子膜を累積して LB 膜を作成する際には、研究の目的に応じて様々な固体基板が用いられる。例えば、X 線回折用にはガラスのスライドグラスがよく用いられ、紫外・可視域の電子吸収スペクトルの測定には石英基板、赤外吸収スペクトルの測定には Ge や CaF_2 基板が用いられる。これらの基板の表面はできるだけ清浄かつ平滑でなければならない。基板表面の汚染を取り除くためには、例えばガラスや石英の場合には、アセトンなどで超音波洗浄したのちにクロム酸混液に数時間浸し、蒸留水あるいは超純水で超音波洗浄を繰り返して乾燥させる必要がある。あるいは、最近ではオゾン雰囲気下で紫外線を照射することにより基板表面の汚染物質を除去できる、いわゆる UV オゾンクリーナーが製造・販売されており、これを用いることにより基板表面の汚染物質をほぼ完全に除去してくれる。ここで注意しなければならないのは、洗浄した基板は直ちに実験に用いるということである。大気中に放置したままにしておくと大気中に浮遊している物質が表面を汚染してしまうからである。Si 基板などでは半導体グレード (EL グレード) の各種溶媒を用いて洗浄するのも有効である。

石英やガラスなどの基板表面は清浄にした場合には親水性であるが、後述するように疎水性にした方が累積が容易になる場合がある。疎水化の方法の一つとして、融解したステアリン酸鉄 (III) を基板によく塗

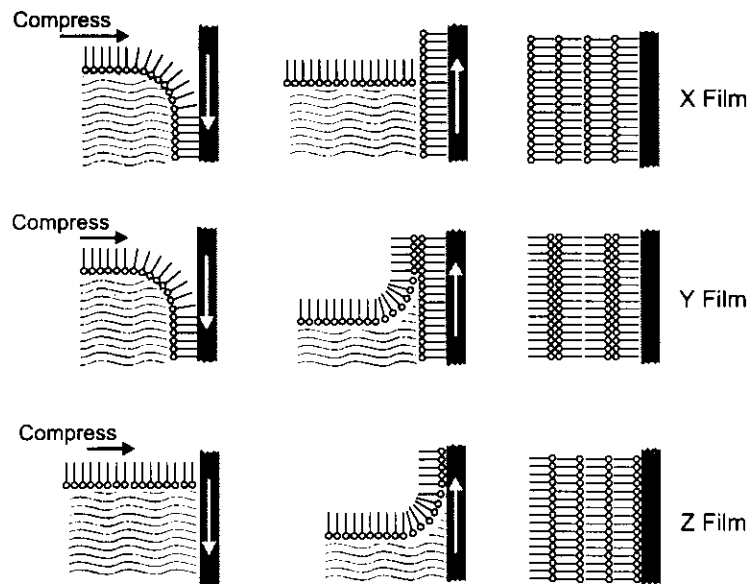


図 2.5 垂直浸漬法による累積膜 (LB 膜) の形成過程.

りつけてガーゼのような清浄な布で十分にこすってステアリン酸鉄 (III) の単分子層を形成させる方法がある。この単分子層は親水基が基板面と強固に結合しているため、溶媒抽出によっても剥離しない。また、アラキジン酸やステアリン酸のカドミウム塩、バリウム塩を 5 層ほど LB 法により累積してもよい。ガラスや石英などのように基板表面に水酸基がある場合にはアルキルトリクロロシランなどのベンゼン溶液や蒸気に浸すことによりアルキルトリクロロシランの化学吸着膜が形成されて基板表面を疎水性にすることができる。

2.2.2 累積方法

LB 膜の累積方法には、垂直浸漬法、水平付着法などがある。狭義には、LB 膜とは Langmuir と Blodgett により開発された垂直浸漬法により作成された累積膜のことを指すが [1]、広くはその他の方法（水平付着法、水面降下法など）によって累積された膜でも LB 膜と呼ぶ。ここでは、本研究でも用い、最も一般的に広く用いられている垂直浸漬法について説明する。

先に述べたように、水面上単分子膜を圧縮して凝縮膜、固体膜状態にした後に、それをよぎるように固体基板を垂直に上下させると水面上単分子膜が固体基板表面に移行し、これを繰り返すと累積膜 (LB 膜) ができ上がる。この場合の単分子膜の累積の仕方には、図 2.5 に示すように三つの型がある。基板の下降時のみに膜が累積する X 型、下降・上昇時ともに累積する Y 型、上昇時のみに累積する Z 型である。また、それぞれに対応して、出来上がった膜を X 膜、Y 膜、Z 膜と呼ぶ。このような累積の型は、累積比と呼ばれる量を測定することにより判別することができる。累積比は基板表面上の膜を累積する部分の面積で基板下降/上昇時に実際に基板上に移し取られた単分子膜の面積を割ったものである。基板上昇時、下降時ともに累積比が 1 であれば理想的な Y 膜であり、基板上昇時のみ累積比が 1 で下降時は 0 である場合には理想的 Z

表 2.1 脂肪酸塩の LB 膜作成条件と累積される LB 膜の型.

金属塩の種類	累積膜の型	水相の組成	pH	温度 (°C)	表面圧 mN m ⁻¹	文献
Ca 塩	Y	10 ⁻⁴ M CaCO ₃	6.4-6.6	22	16	[2,3]
Ca 塩	Y	5 × 10 ⁻⁴ M CaCO ₃	7.4	15	30	[2,3]
Ba 塩	Y	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \times 10^{-5} \text{M BaCl}_2 \\ 4 \times 10^{-4} \text{M KHCO}_3 \end{array} \right\}$	7.0-7.2	< 22	30	[2,3]
Ba 塩	X	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-4} \text{M BaCl}_2 \\ 3 \times 10^{-3} \text{M KHCO}_3 \\ 10^{-3} \text{M NH}_4\text{OH} \end{array} \right\}$	9.0	—	—	[4]
Pb 塩	Y	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{-4} \text{M PbCl}_2 \\ 10^{-4} \text{M FeCl}_2 \\ 2 \times 10^{-5} \text{M HCl} \\ 5 \times 10^{-5} \text{M KI} \end{array} \right\}$	5.02	—	—	[4]
Pb 塩	X	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \times 10^{-5} \text{M Pb(OAc)}_2 \\ 0.1 \text{M NaOAc} \\ 2 \times 10^{-5} \text{M HCl} \\ \text{NaOH} \end{array} \right\}$	7.6-7.8	—	20	[5]
Cd 塩	Y	10 ⁻⁴ M CdCl ₂	6.0-7.7			[4]

膜、基板下降時のみ累積比が 1 で上昇時は 0 である場合には理想的 X 膜である。実際には理想から外れる場合も多く、累積比が 0.5 程度になったり、累積が進むにつれて累積比が徐々に変化する場合などもある。

LB 膜の膜のつき方は、主に、1) 膜物質の化学構造、2) 水相の温度、pH、含有塩の種類、3) 累積時の表面圧、4) 基板の上昇・下降速度、5) 基板材質の種類、表面状態、などに依存する。16-22 の炭素数をもつ長鎖脂肪酸およびその塩は典型的な Y 膜を形成する。脂肪酸は水素結合により、またその塩は金属イオンとの結合により親水基どうしの結合が著しく強いために Y 膜になるものが多いが、金属イオン種、pH により X 膜になる場合もある。同じ炭素数であっても長鎖アルコールの場合は、はじめの 1 層だけが累積され、次の基板上昇・下降で一度累積された膜が剥離してしまう。また、長鎖脂肪酸の場合でも水相を調製して金属塩との混合膜にしたものは安定な LB 膜を形成するが、この時の水相の pH や温度によって LB 膜の組成や累積の仕方が変わる。表 2.1 には脂肪酸塩の LB 膜を作る条件と膜の型を示す。

累積時には表面圧を一定に制御することが必要であるが、多くの場合、これは電子回路により制御され、検知した表面圧に基づきバリアーの動きを制御することにより実現されている。気/水界面単分子膜を固体基板上に移し取ると膜物質が減った分だけ単分子膜の表面圧は一旦下がる。表面圧センサーがこれを検知してバリアーを圧縮して元の表面圧の値になるまでバリアーを動かして圧縮するようにフィードバック制御されている。

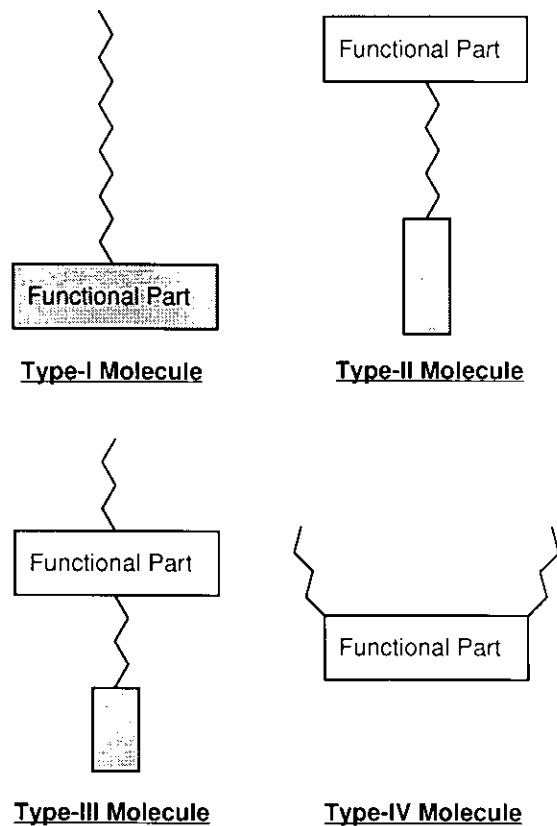


図 2.6 LB 膜用分子の分類. グレーの部分は親水基を表す.

2.3 累積膜の機能化

LB 膜の作成に用いられる分子はこれまでに述べたように通常両親媒性で親水性部と疎水性部とを併せもってなければならない. LB 膜に何か機能を組み込む場合には親水性部か疎水性部のどちらかに機能性原子団を配置することになるが, その位置により図 2.6 のように分類される. 機能を担う原子団が親水性部にあるものを I 型, 疎水性部にあるものを II 型, 親水性部-疎水性部間にあるものを III 型分子と分類する. アルキル基の短い軽置換型分子は IV 型分子にはフタロシアニンなどの比較的大きな環状分子のものが多く, 通常の LB 膜用分子では膜構造の支持のため長鎖のアルキル基が必要であるため, I-III 型分子がよく用いられるが, その中でも I 型分子が特に多い. 本研究でも用いている TCNQ やその CT 錯体の LB 膜はこの型に属する.

組み込む機能としては, 光に関する機能 (光メモリー, 光スイッチング, 光整流作用など) や電気伝導性に関するものが多く研究されてきた. 以下に本研究と関連するフタロシアニン LB 膜, ならびに TCNQ と CT 錯体 LB 膜について述べる.

2.4 フタロシアニン LB 膜

2.4.1 フタロシアニンについて

金属フタロシアニン（以下，MPc と略記する，M は金属を，Pc はフタロシアニン配位子を表す）は，テトラアザポルフィリン骨格を有する物理的，化学的に極めて安定な大環状配位子の金属錯体である．従来，顔料として用いられてきたが，最近では，その多様な機能を利用して記憶素子，エネルギー変換素子などへの応用が検討され，その一部は有機感光体や CD-R としてすでに商品化されている．中心金属 M としては，Fe，Co，Ni をはじめとしてほとんどの金属が配位し得ることがわかっている [6-8]．

電気伝導性に関しては，粉末で 10^{-10} S cm⁻¹ 程度で金属によらずほぼ一定であるが，ヨウ素などのドーピングにより数 S cm⁻¹ まで上昇し [9]，これらの単結晶にいたっては 10^2 - 10^3 S cm⁻¹ という高い電気伝導度を示し，温度の低下とともに電気伝導度が増大する金属伝導性を示す [10,11]．この場合，MPc は一次元的なカラムを形成し，M の違いによる差がほとんどないことから，電気伝導には Pc 環の π 軌道の重なりが寄与していると考えられ，バンド計算からもこのことが裏付けられている [12-14]．

ところで，MPc の中にはアミンなどの強い n 電子供与体がさらに中心金属に配位するものや酸素原子を介して中心金属が結合するものが存在し [8,15-20]，一次元電気伝導体の形成が期待できる．Marks 等は酸素原子で結合したポリフタロシアニン [O-MPc]_n (M=Si, Ge, Sn) を合成した [21]．このポリマーの電気伝導度は 10^{-8} S cm⁻¹ 程度であるが，ヨウ素のドーピングにより 10^{-2} - 10^{-1} S cm⁻¹ となる．この場合も中心金属による電気伝導度の差がほとんどないことから，Pc 環どうしの軌道の重なりが重要であることが示唆されている．

2.4.2 フタロシアニン LB 膜について

上述のように，MPc の電気伝導は Pc 環の軌道の重なりによって支配されているため，これを制御することによって伝導性をさらに増大させることが可能であると考えられる．また，ここで用いる配位子が，光，電場，磁場などの外部刺激によりその状態が変化するものであれば，この状態変化が Pc 環の電子状態に反映され，伝導度をはじめとする物性に大きな変化をもたらす可能性があり，分子デバイス材料として非常に興味深い．

ところで，Pc 環の軌道の重なりが電気伝導性に大きな影響を与えるならば，このような分子の配向を制御することが重要であり，LB 法はそのための有力な手段である．MPc LB 膜に関しては，MPc がほとんどの有機溶媒に不溶であるために種々の置換基を有する可溶性 MPc が合成され，これを用いた LB 膜作成が試みられてきた [22-26]．しかしながら，これらの可溶性 MPc は自己凝集性が強いために単分子膜中で島構造を形成し，均一な LB 膜とならないことが指摘されている [27-29]．これは置換基が *t*-buthyl 基など軽置換型であるために，これらの置換基が Pc 環が本来もっている強い分子間力を打ち消すことができないためであると考えられる．逆に，フタロシアニン類，ポルフィリン類で長鎖のアルキル基を側鎖としてもつものは，Pc 環面が基板や水面に対して水平に配向するものが多い [22,30] が，このような配向は電気伝導性の観点からは好ましくない．

したがって，これまで行われてきた軽置換型 MPc (図 2.6 の IV 型分子) を用いた LB 膜作成手法を見直し，新たな分子設計に基づく LB 膜作成手法の研究が必要である．

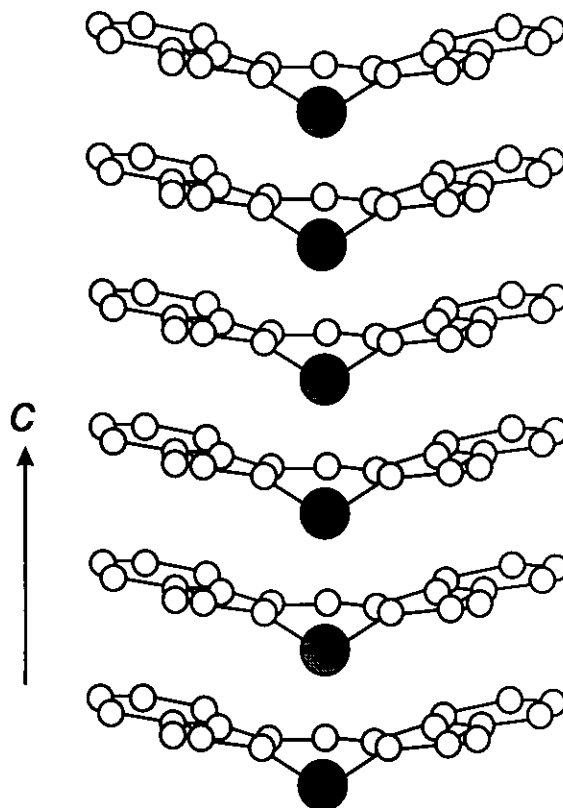


図 2.7 単斜晶 PbPc 結晶の構造.

2.4.3 鉛フタロシアニンについて

多くの MPc の分子構造は平面状の構造をとるが、鉛フタロシアニン（以下、PbPc と略記する）の場合は Pb^{2+} イオンのイオン半径が大きいために Pb^{2+} イオンが Pc 環平面からずれて、シャトルロック型の歪んだ構造をとる。このため通常の MPc の結晶構造 [31, 32] とは異なる結晶構造をとるが、図 2.7 に示すような単斜晶に属するもの [33] と図 2.8 に示すような三斜晶に属するもの [34] とが知られている。特に単斜晶に属する PbPc 結晶は、Pb 原子の軌道ならびに Pc 環の軌道の一次元的な軌道の重なりが予想されるために、その電子/光物性は非常に興味のあるところであるが、Hamann 等によってこの系で電気的スイッチング現象が発見され関心が一挙に高まった [35]。単斜晶の PbPc 結晶中では、図 2.9 に示すように格子欠陥を挟んで、シャトルロックが上を向いたドメインと下を向いたドメインとが存在する。この二つの状態は縮退しているために双安定であり、電場などによる励起により二つの状態間を遷移することが可能であると考えられている [36]。これに関連して Machida 等は単斜晶の PbPc 蒸着膜において Hamann 等の報告したものとはやや異なるスイッチング現象を見出している [37]。さらに、単斜晶の PbPc 単結晶は c 軸方向に Pb 原子の軌道の重なりがあるために $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という高い電気伝導性を示し、その温度変化より金属伝導性であると報告されており [38]、非常に興味深い。

このように PbPc はその特異な分子構造、結晶構造に起因すると考えられる興味深い物性を示す。したがって、LB 法を用いて PbPc 分子の配向を制御することは、電気伝導性の制御という観点から非常に興味深い。

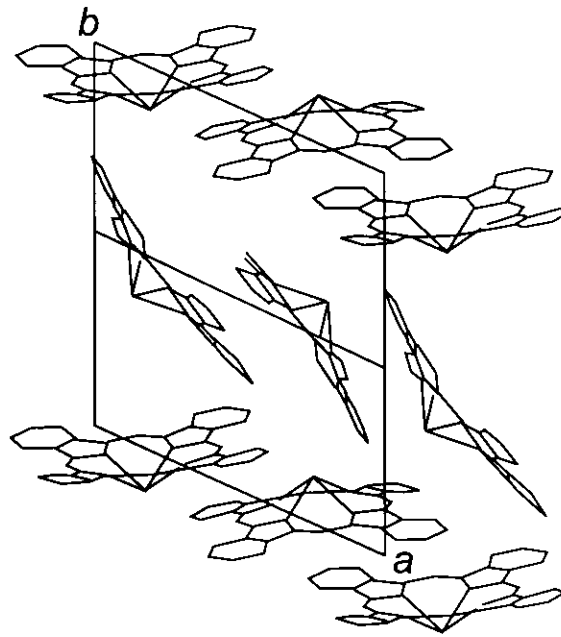


図 2.8 三斜晶 PbPc 結晶の構造.

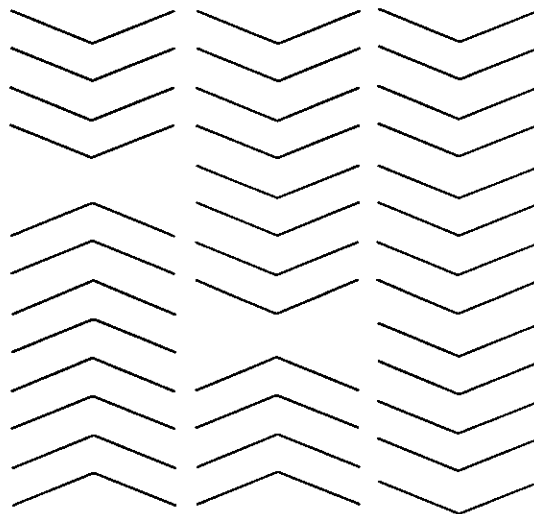


図 2.9 単斜晶 PbPc 結晶中の格子欠陥.

2.5 テトラシアノキノジメタンおよび電荷移動錯体 LB 膜

2.5.1 テトラシアノキノジメタン LB 膜について

テトラシアノキノジメタン (TCNQ) はフタロシアニンと並ぶ典型的な有機半導体であり、分子性結晶を形成する。TCNQ は電子受容性分子であるために様々な電子供与性分子と電荷移動 (CT) 錯体を形成し、現在までに様々な CT 錯体結晶が開発されてきた。特にテトラチオフルバレン (TTF)–TCNQ は金属電気伝導性を有する結晶として有名であるが、LB 膜の開発においても、分子エレクトロニクスという観点から電気伝導性 LB 膜の開発は非常に重要な課題となっている。これまでに LB 膜に電気伝導性を付与するために様々な試みがなされているが、TCNQ や TCNQ の長鎖アルキル誘導体を用いた CT 錯体はその中心となっている [1,39]。

しかしながら、CT 錯体 LB 膜の材料として広く使用されている長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の構造については、 π -A 曲線から求めた分子占有面積や X 線回折法により求めた d 値などからの評価、あるいは透過型電子顕微鏡 (TEM) [40] や分光学的手法 [41–43] による評価するにとどまっており、さらに分子・原子レベルに至る領域で構造を詳細に解析した研究例はこれまでにない。これはこの物質系の LB 膜に関する研究が電気伝導性などの機能発現に重点を置かれてきたためである。しかしながら、分子集合体としての LB 膜の物性を解析する際に、対象とする系がマクロから分子・原子レベルに至る領域でどのような構造をしているのかの知見なしに固体物理の解析手法を適用することは非常に危険であり、誤った解釈をする可能性がある。

例えば、中性の長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の興味ある物性として、LB 膜において二次元ポテンシャル井戸を作り、金属並みの電気伝導度が得られたとする実験結果が報告されている [44,45]。これは、LB 膜の分極構造を利用して二次元ポテンシャル井戸を実現しているとして電子構造をモデル化して解釈しているものであるが、その前提となる秩序立った層状構造は X 線回折による確認のみとなっており、意図した層状構造が実際にでき上がっているか否かの確認がなされていない。

したがって、長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の構造の全体を明かにすることは、物性理解やさらなる機能化のために非常に重要である。

また、著者等は長鎖アルキル TCNQ およびその CT 錯体の LB 膜について、熱的挙動 (構造相転移) の累積層数依存性やアルキル鎖長依存性を解析している [46–54]。LB 膜は固/気界面に存在する超薄膜であり、通常のパルク試料とは異なる挙動を示すために界面科学として非常に興味深い対象である。しかしながら、これまでにこのような観点から研究されてきたのは長鎖脂肪酸の金属塩 LB 膜であり [55]、機能性発色団を有する機能性 LB 膜において界面での挙動を系統的、詳細に解析された例はない。長鎖アルキル TCNQ LB 膜の構造の全体を明かにすることは、このような研究を進める上での基礎的知見となるため、非常に重要である。

2.5.2 電荷移動錯体 LB 膜について

TCNQ は電子受容性分子 (アクセプター) であるために、電子供与性分子 (ドナー) と様々な CT 錯体を形成する。CT 錯体結晶の構造は、TTF–TCNQ に代表される分離積層型 CT 錯体と呼ばれるものと、TTF–クロラニルに代表される交互積層型 CT 錯体と呼ばれるものに大別される。分離積層型 CT 錯体ではドナー

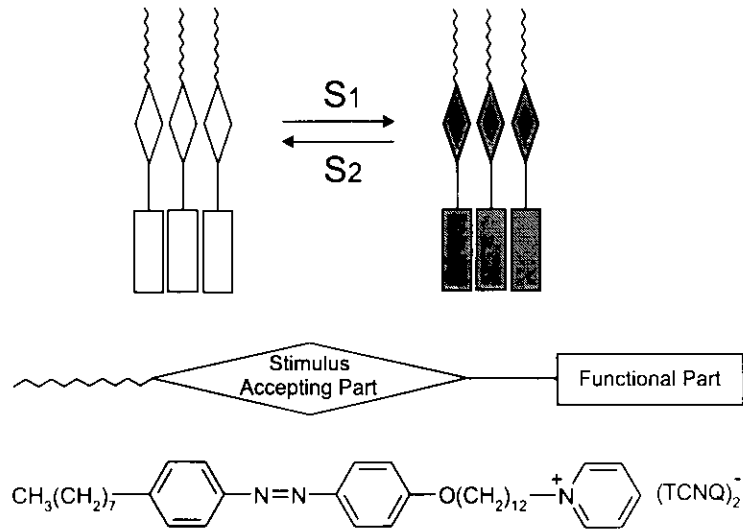


図 2.10 光スイッチングの概念とその分子構造。

分子 (D) とアクセプター分子 (A) とがそれぞれ独立に $\cdots\text{DDD}\cdots$, $\cdots\text{AAA}\cdots$ という積層カラムを形成しているのに対して, 交互積層型 CT 錯体では D と A とが交互に積層した $\cdots\text{DADADAD}\cdots$ というカラムを形成しているのが特徴である。

分離積層型の CT 錯体は一般に高い電気伝導性をもつ。分子エレクトロニクス観点から, 電気伝導性の分子配線実現のための基礎としてこれまでに数多くの分離積層型 CT 錯体の LB 膜が作成され, その電気伝導性が評価されてきている [1, 39]。

初めて CT 錯体の LB 膜に関する研究を発表したのはフランスの Barraud 等のグループであった。彼らは *N*-ドコシルピリジニウム-TCNQ ラジカル塩を合成し, その LB 膜化に成功した [56]。彼らの分子設計はその後の CT 錯体 LB 膜の設計指針となっている。すなわち, CT 錯体部分がやや弱いながらも親水性であるために, ドナー側, あるいはアクセプター側のどちらかの分子に長鎖のアルキル基を付けたものが全体として半両親媒性とも言うべき構造となる。この *N*-ドコシルピリジニウム-TCNQ の LB 膜は完全に電荷が移動した 1:1 のラジカル塩であるために電気伝導性に乏しいが, ヨウ素処理により TCNQ^- が TCNQ^{x-} ($0 < x < 1$) になり, アルキル基部分も含んだ体積伝導度に換算して $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導度となる。しかしながら, この LB 膜ではヨウ素を用いているために, 安定性, 再現性に欠けていた。これに対し, Kawabata 等のグループは 1:2 錯体である *N*-ドコシルピリジニウム-(TCNQ)₂ を合成し, これを LB 膜化することに成功した [57]。この材料では TCNQ の電荷が平均して -0.5 であるために $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という高い電気伝導度を示した。その後様々な LB 膜用の CT 錯体が合成され, $\text{M}(\text{dmit})_2$ とアンモニウムイオンから成る LB 膜で金属的な電気伝導性が観測されるに至った [58]。

また, CT 錯体 LB 膜の研究では単なる電気伝導性のみでなく, 光異性化反応を利用した光スイッチング機能の発現が試みられた [59-62]。図 2.10 に示すようなアゾベンゼンを組み込んだピリジニウムと TCNQ の 1:2 錯体を用いると, 先に述べたようにピリジニウム-TCNQ 錯体部分が電気伝導性を発現する。ここで, この錯体部分がアゾベンゼン部分やアルキル基部分よりもかさ高いために, アゾベンゼン部位にシス-トランス異性化のための自由空間を与えることができ, 光照射により可逆的に異性化が起きる。実際には光異

性化は 100%進行するわけではなく、紫外線照射によりトランス体の 25%がシス体に変わり、それと同時に電気伝導度が 20%増加するにとどまる。

このように、LB 膜では通常バルク結晶を得る手法では得られない二次元の分子組織体構造を構築することが可能であること、ならびに単分子層単位での分子組織体の構築が可能であることから、物性科学の観点からも非常に興味深い結果が得られている。

2.5.3 交互積層型電荷移動錯体 LB 膜について

一方、交互積層型の CT 錯体は電気伝導性が低く半導性を示すが、非線形電気伝導現象 [63,64] や中性-イオン性 (N-I) 転移 [65]、非線形光学効果 [66] 等の非常に興味ある特性を示す材料である。この非線形電気伝導現象は、電荷キャリア間の三次元的クーロン相互作用による協力現象によるものと説明されており、中性相よりもイオン性相に属する CT 錯体で非線形性が強く、条件によってはスイッチング効果を示すものもある [63,64,67-69]。このような特性は分子エレクトロニクス観点から非常に興味深いものであるが、交互積層型 CT 錯体の LB 膜については、これまでに報告された研究は全くない。また、LB 膜はアルキル鎖の二次元シートをもっているために交互積層シートが二次元化される。この効果による新たな物性の発現も期待でき、交互積層型 CT 錯体の LB 膜化は非常に興味深い。

参考文献

- [1] G. G. Roberts (ed.): *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).
- [2] K. B. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1935) 1007.
- [3] K. B. Blodgett and I. Langmuir: *Phys. Rev.* **51** (1937) 964.
- [4] H. H. Race and S. I. Reynolds: *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 1425.
- [5] B. L. Henke: *Adv. X-Ray Anal.* **7** (1964) 460.
- [6] F. H. Moser and A. L. Thomas: *The Phthalocyanines 1* (CRC Press, Florida, 1983).
- [7] F. H. Moser and A. L. Thomas: *The Phthalocyanines 2* (CRC Press, Florida, 1983).
- [8] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever (ed.): *Phthalocyanines* (VCH Publishers, New York, 1989).
- [9] J. I. Perterson, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 286.
- [10] C. J. Schram, R. P. Scaringe, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman and J. A. Ibers: *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6702.
- [11] T. Inabe, S. Nakamura, W-B. Liang and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7224.
- [12] M-H. Whangbo and K. R. Stewart: *Israel Journal of Chemistry* **23** (1983) 133.
- [13] E. Canadell and S. Alvarez: *Inorg. Chem.* **23** (1984) 573.
- [14] W. J. Pietro, T. J. Marks and M. A. Ratner: *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5387.
- [15] O. Schneider, J. Metz and M. Hanack: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **81** (1982) 273.
- [16] J. Metz and M. Hanack: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- [17] O. Schneider and M. Hanack: *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- [18] W. Kobel and M. Hanack: *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.
- [19] M. Hanack, S. Deger, U. Keppeler, A. Lange A. Leverenz and M. Rein: *Synthetic Metals* **19** (1987) 739.

- [20] M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, A. Datz, U. Keppeler and X. Münz: *Synthetic Metals* **19** (1987) 787.
- [21] R. N. Diel, T. Inabe, J. W. Lyding, K. F. Schoch Jr., C. R. Kannwurf and T. J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1551.
- [22] A. W. Snow and N. L. Jarvis: *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4706.
- [23] W. R. Barger, A. W. Snow, H. Wohltjen and N. L. Jarvis: *Thin Solid Films* **133** (1985) 197.
- [24] D. W. Kalina and S. W. Crane: *Thin Solid Films* **134** (1985) 109.
- [25] A. Yamada, K. Shigehara and M. Hara: *Synthetic Metals* **18** (1987) 821.
- [26] M. J. Cook, A. J. Dunn, M. F. Daniel, R. C. O. Hart, R. M. Richardson and S. J. Roser: *Thin Solid Films* **159** (1988) 395.
- [27] J. R. Fryer, R. A. Hahn and B. L. Eyres: *Nature* **313** (1985) 382.
- [28] 藤吉好則, 植田夏, 松本睦朗, 竹中亨: 日本化学会第 52 春季年会講演予稿集 (1986) 1G07.
- [29] W. R. Barger, J. Dote, M. Klusty, R. Mowery, R. Price and A. W. Snow: *Thin Solid Films* **159** (1988) 369.
- [30] C. Lecomte, C. Baudin, F. Berlteur, A. Ruauudel-Teixier and A. Barraud: *Thin Solid Films* **133** (1985) 103.
- [31] C. J. Broen: *J. Chem. Soc.* (1968) 2488.
- [32] M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2616.
- [33] K. Ukei: *Acta. Crystallogr. B* **29** (1973) 2290.
- [34] Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto and H. Kuroda: *Acta Cryst. B* **38** (1982) 766.
- [35] C. Hamann, H.-J. Höhne, F. Kersten, M. Müller, F. Przyborowski and M. Starke: *Phys. Stat. Sol. (a)* **50** (1978) K189.
- [36] Th. Frauenheim, C. Hamann and M. Müller: *Phys. Stat. Sol. (a)* **86** (1984) 735.
- [37] Y. Machida, Y. Saito, A. Taomoto, K. Nichogi, K. Waragai and S. Asakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 297.
- [38] K. Ukei: *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976) 140.
- [39] M. Matsumoto, H. Tachibana and T. Nakamura: *Organic Conductors* Chap. 16 (Marcell Dekker, New York, 1994).
- [40] K. Iriyama, T. Araki and T. Kato: *Membrane* **16** (1990) 43.

- [41] M. Kubota, Y. Ozaki, T. Araki, S. Ohki and K. Iriyama: *Langmuir* **7** (1991) 774.
- [42] S. Terashita, K. Nakatsu, Y. Ozaki, T. Mochida, T. Araki and K. Iriyama: *Langmuir* **8** (1992) 3051.
- [43] Y. Ozaki, Y. Fujimoto, S. Terashita, N. Katayama and K. Iriyama: *Spectroscopy* **8** (1993) 36.
- [44] T. Hino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** No. 6A (1991) L1048.
- [45] M. Kushida, S. Fujimaki, K. Harada, K. Saito and K. Sugita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** Part 1 No. 1 (1998) 290.
- [46] Y. Wang, K. Nichogi, S. Terashita, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 368.
- [47] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 374.
- [48] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17232.
- [49] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17238.
- [50] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294** (1997) 177.
- [51] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6367.
- [52] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 33 (1997) 6372.
- [53] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6379.
- [54] S. Morita, Katsuhiko Nichogi and Yukihiro Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
- [55] D. D. Saperstein: *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1408.
- [56] A. Ruaudel-Teixier, M. Vandevyver and A. Barraud: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120** (1985) 319.
- [57] T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda and Y. Kawabata: *Chem. Lett.* (1986) 709.
- [58] T. Nakamura, K. Kojima, M. Matsumoto, H. Tachibana, M. Tanaka, E. Manda and Y. Kawabata: *Chem. Lett.* (1989) 367.
- [59] H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe and Y. Kawabata: *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3080.
- [60] H. Tachibana, A. Goto, T. Nakamura, M. Matsumoto, E. Manda, H. Niino, A. Yabe and Y. Kawabata: *Thin Solid Films* **179** (1989) 207.
- [61] H. Tachibana, R. Azumi, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Kawabata: *Chem. Lett.* (1992) 173.
- [62] H. Tachibana, E. Manda, R. Azumi, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Kawabata: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1992) 2420.
- [63] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani and G. Saito: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2215.

- [64] Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10441.
- [65] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 257.
- [66] M. Kuwata-Gonokami, N. Peyghambarian, K. Meissner, B. Fluegel, Y. Sato, K. Ema, R. Shimano, S. Mazumdar, F. Guo, T. Tokihiro, H. Ezaki and E. Hnamura: *Nature* **367** (1994) 47.
- [67] T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura and T. Koda: *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 842.
- [68] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda and G. Saito: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8224.
- [69] Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda and G. Saito: *Phys. Rev. B* **63** (1989) 2405.

第3章 鉄フタロシアニン-軸配位子LB膜の構造制御

〔本章に直接関連する発表論文〕

- [1] 「*N*-(長鎖アルキル)ピピリジニウム塩-フタロシアニン錯体LB膜の形成とその構造」, 二椛木克洋, 町田育彦, 田尾本昭, 浅川史朗: 日本化学会誌 No. 11 (1987) 2131-2137.

3.1 緒言

本章では, 鉄フタロシアニン (FePc) とそれに配位し得る軸配位子からなる錯体の LB 膜の作成と評価について述べる.

すでに 2.4.2 で述べたように, これまでの軽置換型の可溶性 MPc では凝集構造を作るものが多い. 分子デバイスとしての信頼性を確保するためには, 均一, 高配向の LB 膜を作成することが必要不可欠である. LB 膜中における Pc 環の配向を制御することと成膜性を向上させることを目的として, 長鎖のアルキル基を有する軸配位子と MPc から成る配位錯体の LB 膜作成という新規な手法を考案し, 以下のことについて実験, 解析を行った結果について述べる.

1. 鉄フタロシアニン (FePc) と配位し得る長鎖アルキル基を有する軸配位子を合成し, これを用いた LB 膜作成用の FePc 配位錯体を合成する.
2. 上記 FePc 配位錯体を用いて LB 膜を作成し, その構造解析, 電気伝導性の評価を行う.

3.2 試料の合成

3.2.1 Bis(pyridine)(phthalocyaninato)iron(II) の合成

FePc (東京化成製) を 2 回昇華精製した後, 大過剰のピリジン (以下, Py と略記する) 中で 20 時間沸点環流したのち, 減圧下で過剰の Py を取り除き, さらに 100 °C で減圧乾燥して図 3.1 の (Py)₂-FePc 配位錯体を得た [1]. 配位錯体形成の確認は TGA, 赤外吸収スペクトル, 電子吸収スペクトルの測定により行った.

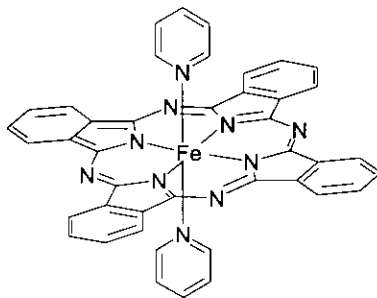


図 3.1 (Py)₂-FePc 配位錯体の分子構造.

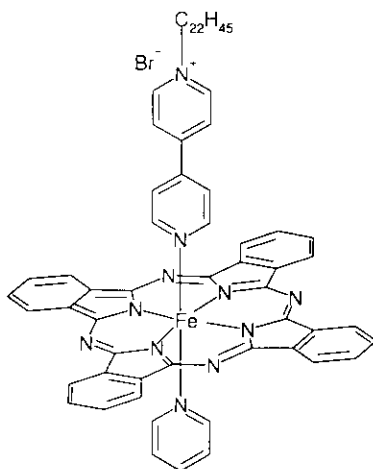


図 3.2 C₂₂Bip-FePc-Py 配位錯体の分子構造.

3.2.2 [*N*-docosyl-4,4'-bipyridinium(1+)-*N'*](pyridine)(phthalocyaninato) iron(II)]bromide の合成

N-ドコシル-4,4'-ビピリジニウム=ブロミド（以下、C₂₂Bip と略記する）は 1-ブロモドコサンと 4,4'-ビピリジルから合成し [2]，アルミナカラムによりベンゼンで展開して分取した．(Py)₂-FePc のクロロホルム溶液に 1.5 倍モルの C₂₂Bip を加えてリガンドの交換を行った [3]．溶液を濃縮してジエチルエーテルを加えて冷蔵庫中で一晩放置することによって生じた青色結晶を濾別し，さらにメタノール，ジエチルエーテルで洗浄して図 3.2 に示す C₂₂Bip-FePc-Py 配位錯体を得た．配位錯体形成の確認は，赤外吸収スペクトル，電子吸収スペクトル，TGA および元素分析の測定により行った．

元素分析：C₆₉H₇₄N₁₁BrFe として

計算値： C 69.46%， H 6.25%， N 12.91%

実測値： C 69.32%， H 6.24%， N 12.99%

を得た．

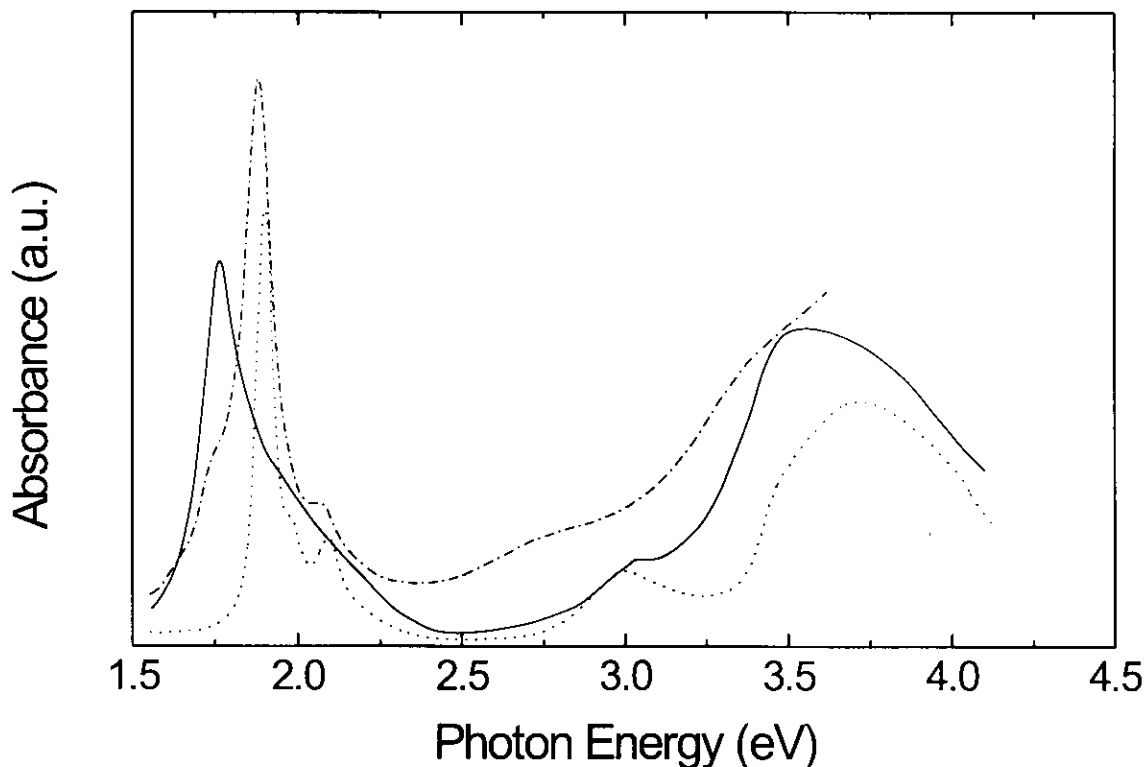


図 3.3 $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ のベンゼン溶液の電子吸収スペクトル (---) ; $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ のベンゼン溶液の電子吸収スペクトル (—) ; FePc の α -クロルナフタレン溶液の電子吸収スペクトル (.....) .

3.3 溶液の電子吸収スペクトル

電子吸収スペクトルの測定には、日立 330 自記分光光度計を用いて 800–300 nm の波長範囲で測定した。

図 3.3 に $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ および $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ のベンゼン溶液の電子吸収スペクトルを示す。3.0 eV 付近に FePc の α -クロルナフタレン溶液では見られなかった新しい吸収が見られる。これは軸配位子である Py や C_{22}Bip と FePc との間での電荷移動に基づく吸収であり [4]、配位錯体を形成していることがわかる。Q バンドの吸収ピークは FePc の 1.88 eV に対して $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ で 1.90 eV とほとんど変化しなかったのに対し、 $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ では 1.76 eV と低エネルギー（長波長）側へシフトしている。

3.4 面積—表面圧曲線

3.4.1 実験方法

π -A 曲線の測定には協和界面科学製の HBM-AP-LBF 型 LB 膜作製装置 (図 3.4) を用いた。水相には活性炭を通したのち脱イオン化した水を石英製の蒸留水製造装置で二段蒸留したものを用いた。水相の温度はクールニクス・サーキュレーターにより 20 °C に保った。pH は 6.0 であった。 $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ は 0.022 mg ml⁻¹ のベンゼン : ピリジン = 19:1 溶液、 $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ は 0.01–0.02 mg ml⁻¹ のベンゼン溶液として水面上に展開し、バリアー移動速度 5 mm min⁻¹ (それぞれ一分子あたりの圧縮速度 9×10^{-5} nm² s⁻¹,

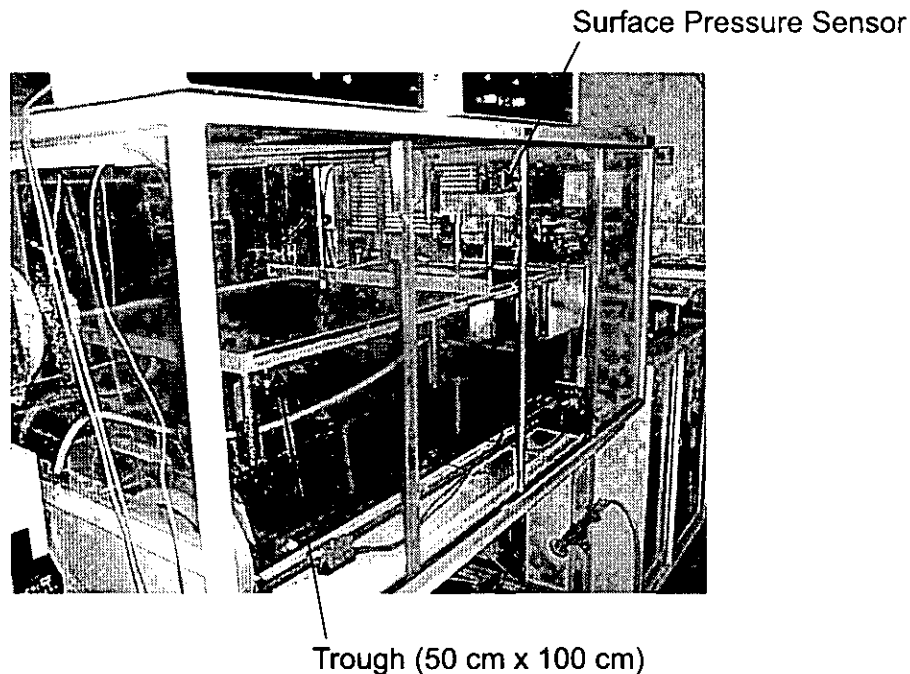


図 3.4 LB 膜作成装置.

$1.1\text{--}2.2 \times 10^{-5} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$) で π -A 曲線の測定を行った.

3.4.2 実験結果および考察

図 3.5 に $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ および $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ の π -A 曲線の測定結果を示す. 極限占有面積は $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ で 0.40 nm^2 , $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ で 0.44 nm^2 であった. Pc 環の面積が 0.856 nm^2 であることから, $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ および $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ は気/水界面単分子膜中である程度の傾きをもち, Pc 環が重なり合うような形で配向しているものと考えられる. ここで仮に, Pc 環の間で重なり合いがまったくないものとして計算すると, Pc 環は水面に対して 58° の傾きをもっていることになる.

単分子膜の崩壊圧は, $(\text{Py})_2\text{-FePc}$ の 27 mN m^{-1} に対して, $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ では 42 mN m^{-1} と高い値を示した. これは $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ において長鎖のアルキル基を導入したことにより膜面内方向でのアルキル基間のファンデアワールス相互作用により成膜性が向上し, より安定な単分子膜が形成できたものと考えられる.

3.5 LB 膜の作成

3.5.1 実験方法

LB 膜の作成には π -A 曲線の測定と同じ装置を用いた. 膜累積時の表面圧は, 前述の π -A 曲線の測定結果から, $\text{C}_{22}\text{Bip-FePc-Py}$ は表面圧 25 mN m^{-1} 以上で凝縮膜あるいは固体膜と考えられる状態を呈することが明かとなったので, この表面圧で LB 膜の作成を行った. 累積時の他の条件は π -A 曲線の測定時と

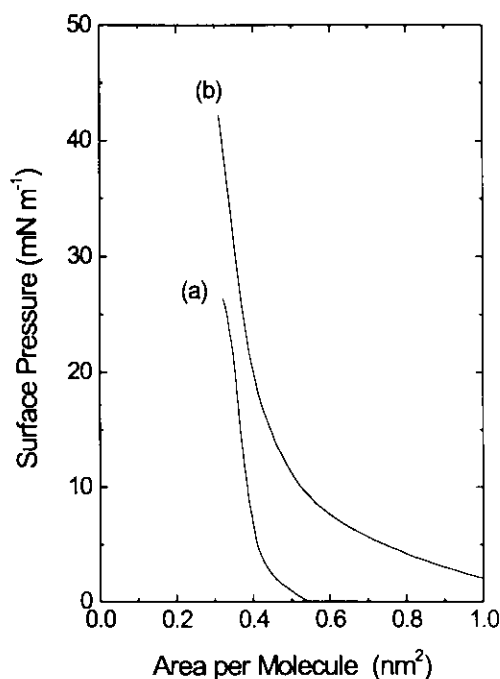


図 3.5 (a)(Py)₂-FePc の π -A 曲線; (b)C₂₂Bip-FePc-Py の π -A 曲線 ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=6.0$).

同じにした。基板としては、電子吸収スペクトル、X線回折測定用には石英基板を、赤外吸収スペクトル用には Ge 基板を、電気伝導度測定用には Au 櫛形電極を蒸着した石英基板と ITO ガラスをそれぞれ用い、基板の上昇・下降速度 5 mm min^{-1} で累積を行った。

3.5.2 実験結果および考察

石英基板上に C₂₂Bip-FePc-Py の単分子膜を基板の上昇から始めて上昇・下降を 10 回行った際の膜面積の減少から累積比を求めたところ、図 3.6 のようになった。基板上昇時は 0.986 であったのに対し、基板下降時はほぼ 0 であった。このことから C₂₂Bip-FePc-Py の単分子膜は Z 型の LB 膜として基板上へ累積されることが明かとなったが、このことは累積時のメニスカスの観察からも確認された。他の基板についても同様の結果を得た。図 3.7 に C₂₂Bip-FePc-Py の Q バンドの最大吸収波長 (682 nm) における吸光度と累積層数との関係を示すが、両者の間に良好な直線関係が見られ、一様な累積がこのことから確認された。

(Py)₂-FePc については、凝縮膜あるいは固体膜と考えられる 15 mN m^{-1} , 20 mN m^{-1} で累積を試みたが、メニスカスで膜が崩壊して均一な LB 膜を得ることはできなかった。この化合物では長鎖アルキル基が存在しないために単分子膜の安定性が悪く、三次元結晶へと崩壊してしまうためと考えられる。

3.6 C₂₂Bip-FePc-Py の気/水界面での安定性

C₂₂Bip-FePc-Py は展開溶媒として一般に用いられるクロロホルムを使用した場合、溶液中で配位錯体が分解した。このため気/水界面での配位錯体の分解が予想されるので、気/水界面での安定性の確認を行った。

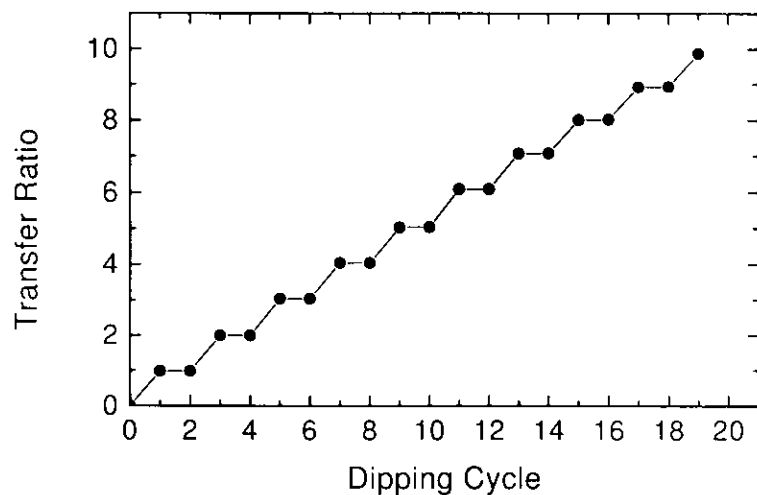


図 3.6 C₂₂Bip-FePc-Py の累積比の変化. 基板上昇から始め, 上昇, 下降それぞれを dipping1 回としてプロットしてある.

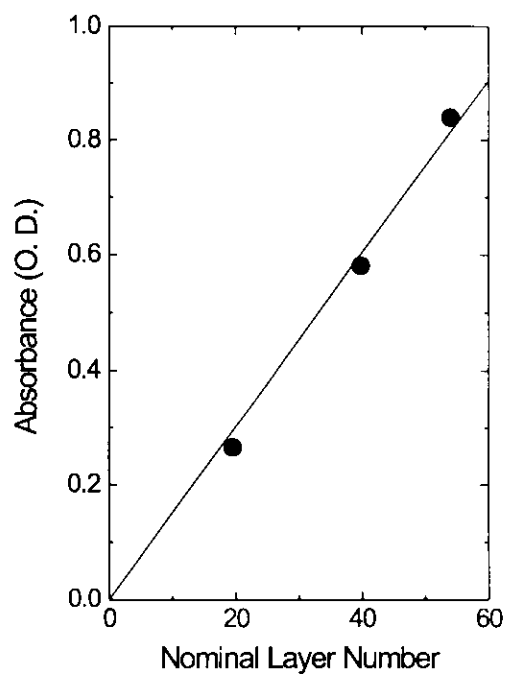


図 3.7 C₂₂Bip-FePc-Py の累積回数と Q バンドの吸光度との関係.

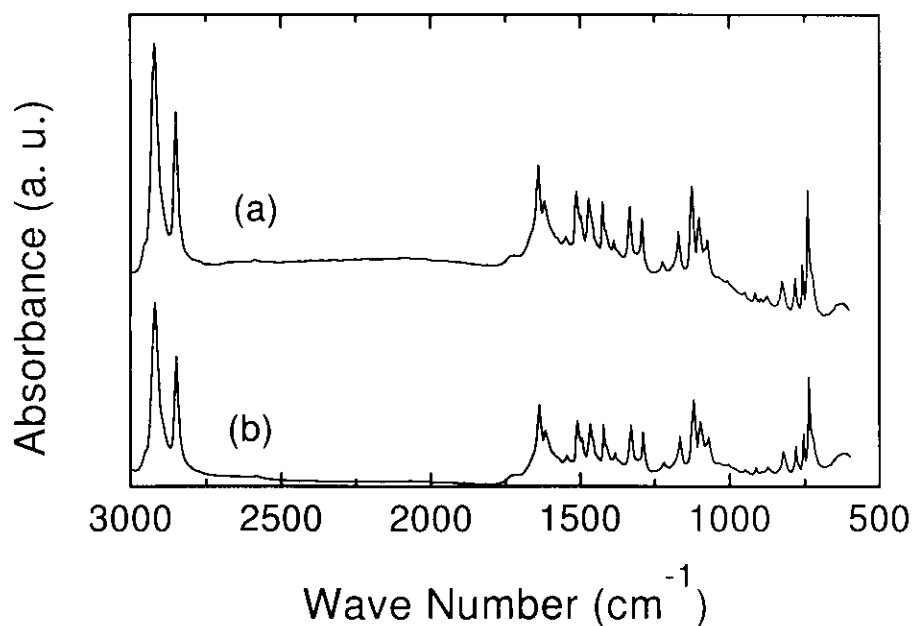


図 3.8 (a) 気/水界面に展開した後に回収した $C_{22}Bip-FePc-Py$ の赤外吸収スペクトル; (b) 気/水界面に展開していない $C_{22}Bip-FePc-Py$ の赤外吸収スペクトル。

3.6.1 実験方法

LB 膜の作成と同様に $C_{22}Bip-FePc-Py$ の単分子膜を気/水界面に展開した後に膜崩壊に至るまで圧縮し、気/水界面に析出した微粉末をアスピレーターにて回収した。さらにロータリーエボレーターにて水を取り除いた後に KBr 粉末とともに錠剤に成形し、未展開の $C_{22}Bip-FePc-Py$ と比較した。

3.6.2 実験結果および考察

図 3.8(a) は $C_{22}Bip-FePc-Py$ を気/水界面に展開してから回収したものを KBr とともに加圧成形したペレットについて、図 3.8(b) は気/水界面に展開していない $C_{22}Bip-FePc-Py$ 原料を KBr とともに加圧成形したペレットについて測定した赤外吸収スペクトルである。(b) に対応する吸収が (a) でも観測されており、このことは $C_{22}Bip-FePc-Py$ は気/水界面で安定であることを示している。また、 $C_{22}Bip$ を単独、あるいはステアリン酸との混合で $\pi-A$ 曲線を測定したところ、良好な単分子膜が形成されずに $C_{22}Bip$ は水没してしまった。したがって、仮に $C_{22}Bip-FePc-Py$ が気/水界面で分解するものとする、圧縮にもなって $C_{22}Bip$ が水中に没するため、 $C_{22}Bip$ の吸収、例えば CH_2 伸縮運動 ($\approx 2900\text{ cm}^{-1}$) が展開前と比較して相対強度を減じなければならないが、図 3.8 から明かなように、これらの吸収の減少は観測されなかった。

図 3.9 には $C_{22}Bip-FePc-Py$ の LB 膜の電子吸収スペクトルを示す。LB 膜においても 3.0 eV (410 nm) 付近に幅広ではあるが電荷移動バンドが観測され、累積に際して $C_{22}Bip-FePc-Py$ が安定であることを示している。

以上のことから、 $C_{22}Bip-FePc-Py$ の気/水界面単分子膜は累積に際して安定であることが示された。

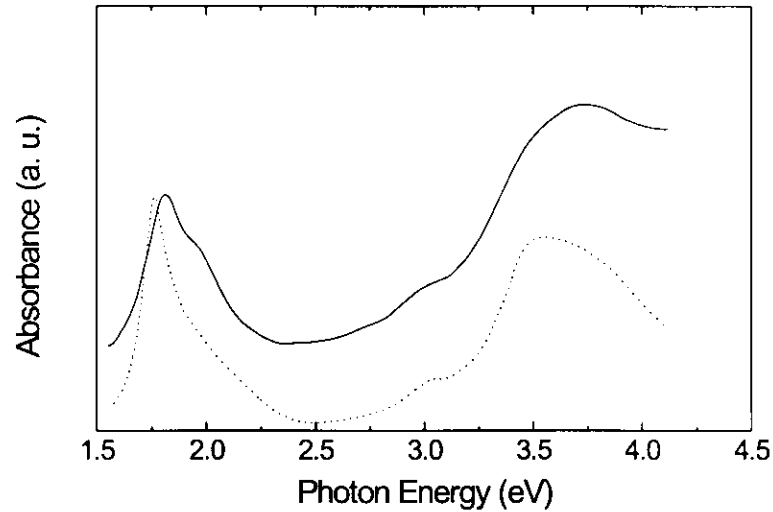


図 3.9 $C_{22}Bip-FePc-Py$ の LB 膜の電子吸収スペクトル (—), および $C_{22}Bip-FePc-Py$ のベンゼン溶液の電子吸収スペクトル (-----).

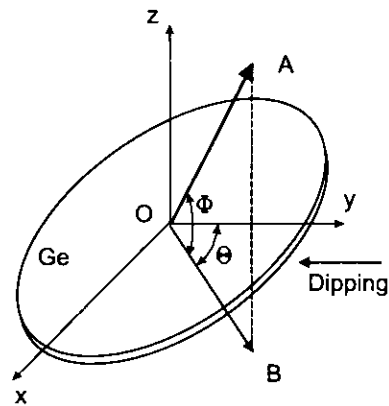


図 3.10 遷移モーメントの配向の模式図.

3.7 構造解析

3.7.1 実験方法

$C_{22}Bip-FePc-Py$ LB 膜の構造解析は X 線回折法, 偏光赤外分光法により行った.

X 線回折の測定には石英基板を用いて累積を行い, リガク製 RAD-rB システムの小角回折装置を使用した. X 線としては $Cu K\alpha$ を用い, 管電圧 50 kV, 管電流 100 mA で測定を行った.

偏光赤外スペクトルの測定には Ge 基板上に LB 膜を累積し, NICOLET 20 DXB FT-IR を用いて中原等の方法にしたがって測定した [5]. 基板上において分子の遷移モーメントが図 3.10 のような方向に向いているとする. ここへ z 方向から xy 平面に対して垂直かつ y 軸に対して角度 θ で交わる偏光面をもつ電場を入射すると, その吸収 A は,

$$A \propto |A|^2 \cos^2 \Phi \cos^2(\Theta - \theta) \quad (3.1)$$

となり, $\theta = \Theta$ で A は最大, $\theta = \Theta \pm \pi/2$ で最小となる. 次に $\theta = \Theta$ に固定して (y 軸を \overline{OB} と一致させ

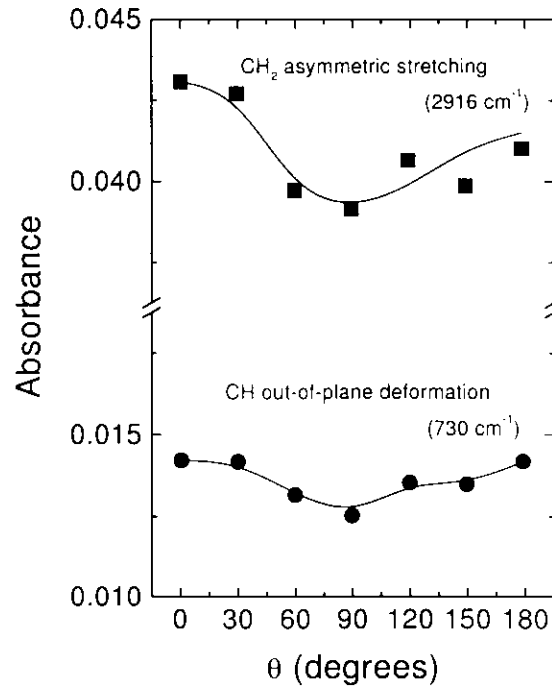


図 3.11 CH₂ 非対称伸縮振動による赤外吸収 (■) および CH 面外変角運動による赤外吸収 (●) の偏光赤外吸収の角度依存性 (θ は入射電場ベクトルの基板浸漬方向に対する回転角)。

る) xy 平面を x 軸の周りに ϕ だけ回転させると,

$$A \propto |A|^2 \cos^2(\phi - \Phi) \quad (3.2)$$

となり, $\phi = \Phi$ で最大, $\phi = \Phi \pm \pi/2$ で最小となる. したがって, LB 膜中において分子の配向性が高い場合には, このような吸収の異方性が顕著となり, 膜中分子の配向を解析する際の実用的な手段となる.

3.7.2 実験結果および考察

上記手続きにしたがって C₂₂Bip-FePc-Py LB 膜について偏光赤外吸収の角度依存性を測定した. 注目した吸収は, 比較的強度の大きい C₂₂Bip のアルキル鎖の CH₂ 非対称伸縮振動 (2916 cm⁻¹) および Pc 環の CH 面外変角振動 (730 cm⁻¹) であり, LB 膜累積時の基板浸漬方向を $-y$ 方向とした. 図 3.11 より, 膜面内方向で CH₂ 非対称伸縮振動の遷移モーメントは $\theta = 0^\circ$, CH 面外変角振動の遷移モーメントも $\theta = 0^\circ$ でその吸収が最大となることがわかる. 次に $\theta = 0^\circ$ に固定して, 膜面外方向での吸収の異方性 (ϕ -依存性) を測定した結果を図 3.12 に示す. CH₂ 非対称伸縮振動の遷移モーメントは $\phi = 45-55^\circ$ で最大, CH 面外変角振動の遷移モーメントは $\phi = 45-55^\circ$ で最小となることから, それぞれの遷移モーメントは図 3.13 に示すような配向となっていることが明らかとなった. したがって, LB 膜中において C₂₂Bip-FePc-Py はアルキル鎖と Pc 環が直交する分子構造をとっていること, Pc 環は基板に対して $35-45^\circ$ の傾きをもって配向していることがわかる. また, 膜引き上げ方向に対しての弱い配向は, メロシアン色素 LB 膜において観測される流動配向効果と同様の効果によるものと考えられる [6, 7].

図 3.14 には小角 X 線回折パターンを示す. 1 次および 2 次の回折ピークが観測され, これより面間隔値

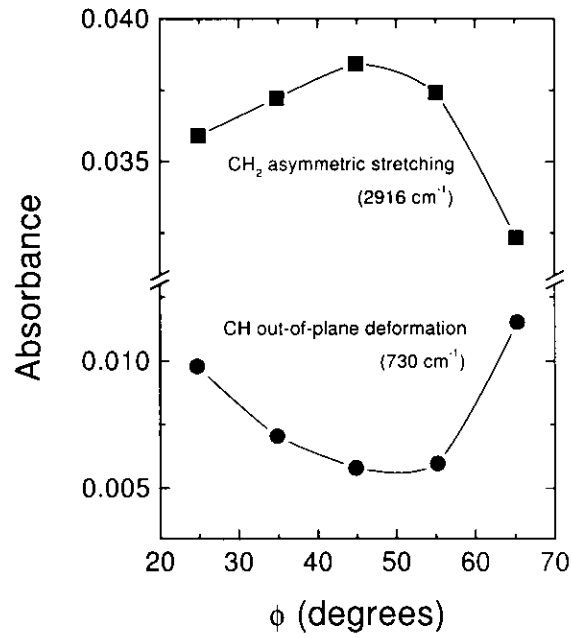


図 3.12 CH₂ 非対称伸縮振動による赤外吸収 (■) および CH 面外変角運動による赤外吸収 (●) の偏光赤外吸収の角度依存性 (ϕ は入射電場ベクトルの基板面に対する角度)。

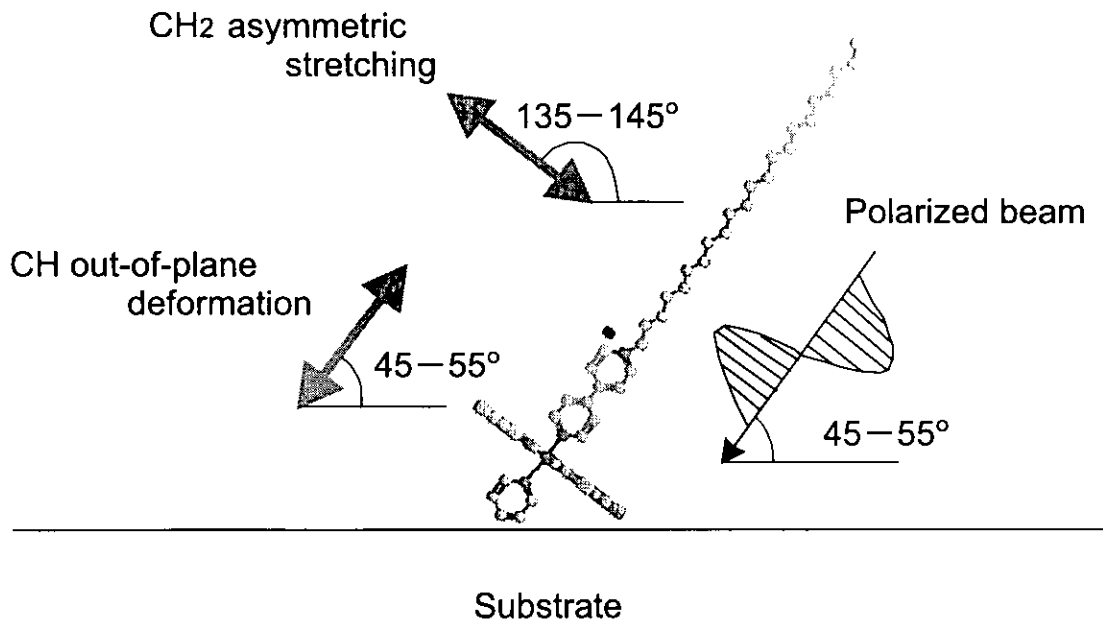


図 3.13 CH₂ 非対称伸縮振動, CH 面外変角運動の遷移モーメントの配向の模式図.

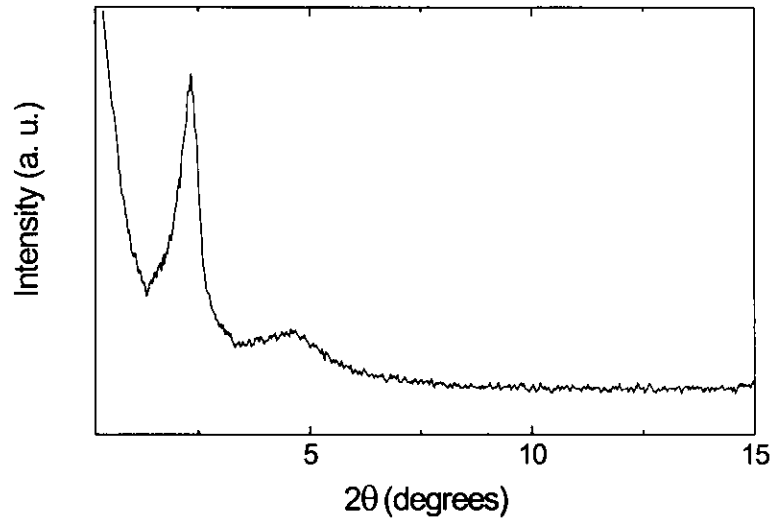


図 3.14 $C_{22}Bip-FePc-Py$ の LB 膜の小角 X 線回折パターン.

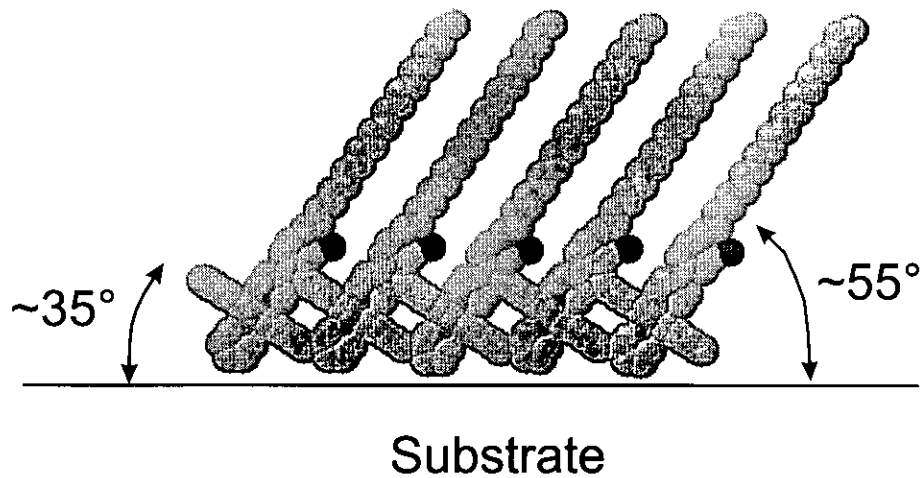


図 3.15 $C_{22}Bip-FePc-Py$ LB 膜の分子配向の模式図.

として $d = 3.7 \pm 0.2$ nm が得られる. ここで, LB 膜中の各単分子層の境界においてピリジン環の H 原子と長鎖アルキル基の H 原子が膜法線方向に 0.1 nm の間隔をもっているものと仮定すると $C_{22}Bip-FePc-Py$ のアルキル鎖を含む長軸の長さが 4.41 nm 程度であるから, $C_{22}Bip-FePc-Py$ 分子は LB 膜中において, 長鎖アルキル基は $\sin^{-1}((3.7 - 0.1)/4.41) = 55^\circ$ 基板に対して傾き, したがってアルキル基と直交する Pc 環は基板に対して 35° の傾きをもつて配向していることになるが, この値は先に述べた偏光赤外吸収スペクトルの解析結果と一致する. また, この傾き角度で Pc 環どうしの膜面内方向での重なりがまったくないものとする, 分子占有面積は $0.6-0.7$ nm² になる. $\pi-A$ 曲線から求めた分子占有面積は 0.44 nm² であるから, LB 膜中で $C_{22}Bip-FePc-Py$ 分子は Pc 環が重なり合うようにして配向していることがわかる.

以上, 分子占有面積, X 線回折, および偏光赤外分光法により $C_{22}Bip-FePc-Py$ は LB 膜中において基板に対してその長軸を約 55° 傾かせ, しかも Pc 環が互いに重なり合うようにして配向していることが明らかになった. この様子を図 3.15 に示す.

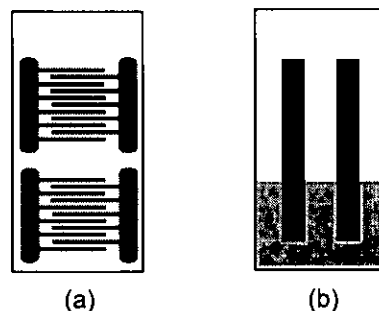


図 3.16 (a) 櫛形電極; (b) サンドイッチ型電極.

3.8 電気的特性

3.8.1 実験方法

電気伝導度の測定は、Keithley 617 Electrometer を使い、試料をシールドボックス中に密閉して暗状態で直流二端子法により測定した。膜面内方向の電気伝導度は、図 3.16(a) に示すような Au の櫛形電極を蒸着した石英基板上に累積した試料を用いて測定した。ギャップ幅 0.2 mm, 電極幅 8 mm とした。また、膜厚方向の電気伝導度は、図 3.16(b) に示すような ITO ガラス上に LB 膜を累積したのちに Al 電極を対向電極として蒸着したサンドイッチ型のセルを用いて測定した。

3.8.2 実験結果および考察

5-11 層累積した試料について膜面内方向の電気伝導度 σ_{\parallel} を測定したところ、電場強度 10^3 V cm^{-1} 付近において $10^{-7 \pm 2} \text{ S cm}^{-1}$ という値を得た。

ところで、金属フタロシアニン MPc と、ピラジンや 4,4'-ビピリジンのような π 電子を有する橋架け配位子 L とから成る配位錯体 MPc(L)_2 では $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度であるが、一次元ポリマー $[\text{MPc(L)}]_n$ を形成することにより 10^{-5} - $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ にまで電気伝導度が増大することが報告されている [8,9]。この場合、橋架け配位子と Pc 環により π 軌道の一次元導伝カラムが形成されて電気伝導度が増大すると考えられているが、今回、LB 法を用いることにより、 MPc(L)_2 の系においても $[\text{MPc(L)}]_n$ 粉末に匹敵する電気伝導性を得たことになる。これは先に述べた構造解析結果から、膜面内方向において電気伝導性を増大させるような Pc 環同士、あるいは Pc 環と軸配位子との π 軌道の重なりが形成されたことによるものと考えられる。

図 3.17 に σ_{\parallel} の電場強度依存性を示す。低電場強度 ($\lesssim 10^4 \text{ V cm}^{-1}$) ではオーミックな電気伝導を示すが、高電場領域 ($\gtrsim 10^4 \text{ V cm}^{-1}$) では電場強度の増大に伴って σ_{\parallel} も増大していることがわかる。これは Ohm の法則 $J = \sigma E$ から見かけの σ を求めたものであるが、 J - E プロットから低電場で $J \propto E$, 高電場では $J \propto E^{2.2}$ となる。このことから高電場領域では空間電荷制限電流 [10] が支配的であると考えられる。

また、22 層累積した試料について膜厚方向の電気伝導度 σ_{\perp} を電圧-電流特性の測定から求めたところ、 $\sigma_{\perp} < 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ という値を得た。この方向では長鎖のアルキル基が存在するために、これが絶縁層となってこのような非常に低い値になったと考えられる。電気伝導度の異方性は $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 10^5$ という非常に

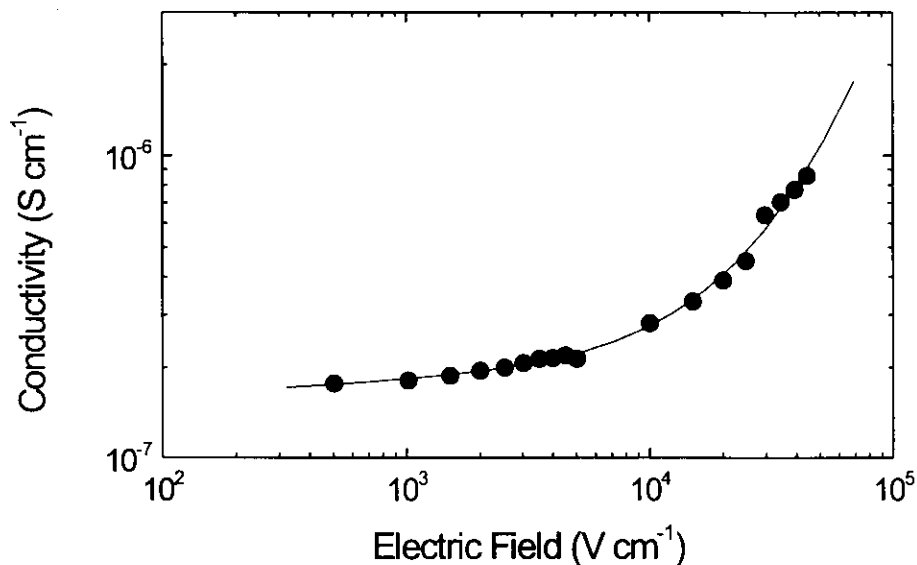


図 3.17 C₂₂Bip-FePc-Py LB 膜の膜面内方向の電気伝導度の電場強度依存性

大きな値となった。

以上、LB 法を用いて膜面内方向の配向性を高めたことにより、従来の MPc(L)₂ よりも電気伝導性を向上させることができた。また、膜面内、膜厚方向の電気伝導度の異方性は非常に大きいものであることが明らかとなった。

3.9 結言

従来の LB 膜用 Pc 分子では、Pc 環に直接置換基を導入した可溶性 Pc が用いられてきた。本章ではこれとは異なる分子設計（軸配位子に長鎖アルキル基を導入し可溶化）に基づき、Pc LB 膜の作成を試みた。その結果、従来にない構造の MPc LB 膜が得られ、以下のことが明らかとなった。

1. (Py)₂-FePc では均一に累積された LB 膜が得られないが、軸配位子に長鎖のアルキル基を有する C₂₂Bip-FePc-Py では良好な Z 型の LB 膜が累積できた。
2. π -A 曲線、X 線回折、偏光赤外吸収スペクトルによる構造解析より、C₂₂Bip-FePc-Py の LB 膜においては、Pc 環は基板に対して 35° の傾きをもって配向しており、Pc 環どうしの重なりをもって配向することが明らかとなった。
3. このような高配向性の結果、C₂₂Bip-FePc-Py の LB 膜の電気伝導度は膜面内方向で $\sigma_{\parallel} = 10^{-7 \pm 2}$ S cm⁻¹、膜厚方向で $\sigma_{\perp} < 10^{-12}$ S cm⁻¹ であり、その異方性は $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 10^5$ という非常に大きな値となった。

参考文献

- [1] T. Kobayashi, N. Uyeda and E. Suito: *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 2446.
- [2] P. Tundo, D. J. Kippenberger, M. J. Politi, P. Klahn and J. H. Fendler: *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5352.
- [3] J. J. Watkins and A. L. Balch: *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2720.
- [4] B. W. Dale: *Trans. Faraday Soc.* **65** (1969) 331.
- [5] H. Nakahara and K. Fukuda: *J. Colloid Interface Sci.* **69** (1979) 24.
- [6] N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi: *Solid State Commun.* **65** (1988) 1259.
- [7] N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** No. 1 (1989) 222.
- [8] O. Schneider and M. Hanack: *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- [9] W. Kobel and M. Hanack: *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.
- [10] J. Simon and J.-J. André: *Molecular Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).

第4章 鉛フタロシアニンLB膜

〔本章に直接関連する発表論文〕

- [1] "LEAD PHTHALOCYANINE LANGMUIR-BLODGETT FILMS", K. Nichogi, K. Waragai, A. Tanimoto, Y. Saito and S. Asakawa: *Thin Solid Films* **179** (1989) 297-301.

4.1 緒言

本章では3種類の可溶性PbPcを合成し、それらのLB膜を作成して構造解析、電気伝導度の測定を行った結果について述べる。

すでに2.4.3で述べたように、PbPcはその特異な分子構造、結晶構造に起因する興味深い物性を示すため、LB法によりPbPc分子の配向を制御して電気物性を検討することは非常に興味をもたれる。そこで以下の実験、解析を行った。

1. Pc環に数種類の置換基を導入した軽置換型の可溶性PbPc分子を新規に合成し、そのLB膜を作成する。
2. 上記LB膜において置換基の種類による配向の違いを評価し、電気伝導性と分子配向との関係を明らかにする。

4.2 試料の合成

可溶性PbPcはニトリル法 [1] により合成した。t-butyl phthalonitrile (東京化成製) と一酸化鉛をモル比で4:1にて α -クロルナフタレンに分散させ、窒素雰囲気、沸点下で加熱攪拌することにより tetra-t-butyl phthalocyanine lead (以下、TBPPbPcと略記する) を合成した。室温まで冷却した後、沈殿している粗生成物を吸引濾過により濾別し、シリカゲルカラムで精製・分取した。カラムで分取する際に溶媒に水分が混入しているとTBPPbPcからPb²⁺イオンが脱離してPbOと無金属フタロシアニンH₂Pc [2] 誘導体に変化することが明らかとなった。そのため、カラム展開溶媒には金属ナトリウムで十分乾燥させたトルエンを用い、さらに窒素ガス雰囲気下で加圧しながら分取した。分取した溶液をロータリーエバポレーターを用いて溶媒を蒸発させてTBPPbPcの粉末を得た。純度は、電子吸収スペクトル、FT-IR、CHN元素分析、およびHPLCにより確認した。

Tetracumylphenoxy phthalocyanine lead (以下、TCPPbPcと略記する)、tetrapentoxy phthalocyanine lead (以下、TPOPbPcと略記する) もTBPPbPcと同様に合成、精製した (図4.1)。

図4.2にはTTBPbPc、TCPPbPc、TPOPbPcの α -クロルナフタレン溶液の電子吸収スペクトルを示す。Qバンドのピーク位置やスペクトル形状はほぼ同じであり、置換基の違いによる π 共役系の変化は見られず、電子構造にほとんど差がないと考えられる。したがって、LB膜化した際に各PbPc誘導体LB膜の物

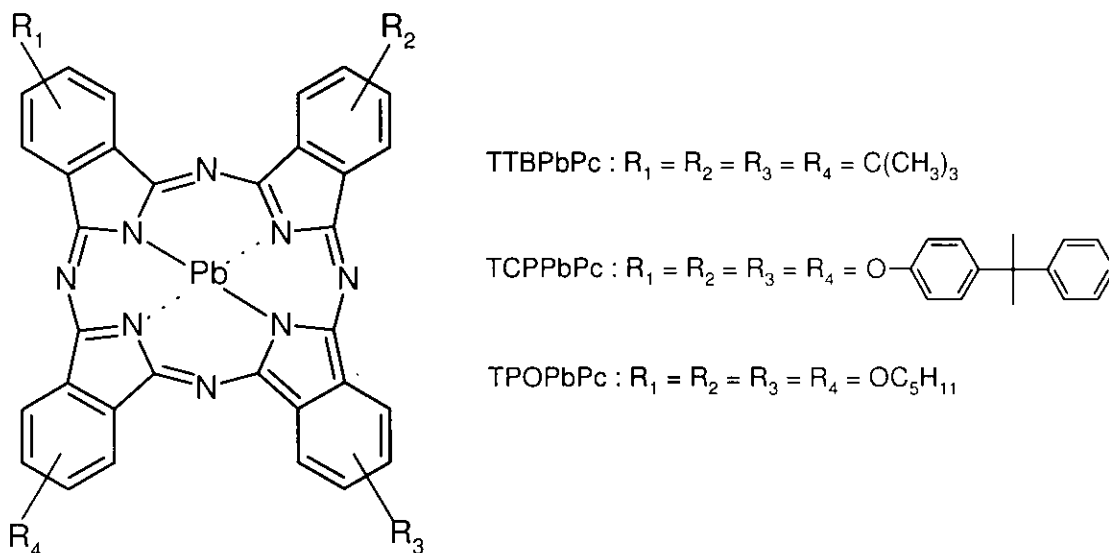


図 4.1 PbPc 誘導体の分子構造.

性に差が現れる場合には、それは LB 膜における分子配向、構造の違いに起因するものとして解釈できる。

4.3 面積—表面圧曲線の測定および LB 膜の作成

4.3.1 実験方法

π -A 曲線の測定には協和界面科学製の HBM-AP-LBF 型 LB トラフを用い、水相にはイオン交換水を 2 回連続蒸溜した純水 (pH=5.8) を用い、水相温度 19 °C で測定した。

LB 膜の累積も上記と同じ条件で行った。基板としては石英基板を用い、電気伝導度測定用には第 3 章で用いたのと同じ電極構成の石英基板を用いた。

4.3.2 実験結果および考察

図 4.3 に TTBPbPc, TCPbPc, TPOPbPc の π -A 曲線の測定結果を示す。表面圧の急激な立ち上がりが観測され、凝縮膜あるいは固体膜を形成することがわかる。それぞれの単分子膜の極限占有面積は TTBPbPc で 0.662 nm², TCPbPc で 0.386 nm², TPOPbPc で 0.765 nm² である。TCPbPc の場合だけ極端に占有面積が小さく、気/水界面で三次元的な凝集構造をとっていることが示唆される。

4.4 構造評価

4.4.1 実験方法

各 LB 膜の構造を評価するために X 線回折測定, SEM 観察を行った。X 線回折にはリガクの RAD-rB システムを用い管電圧 40 kV, 管電流 100 mA, θ - 2θ スキャンで測定した。SEM 観察には日本電子製 JSM-T300

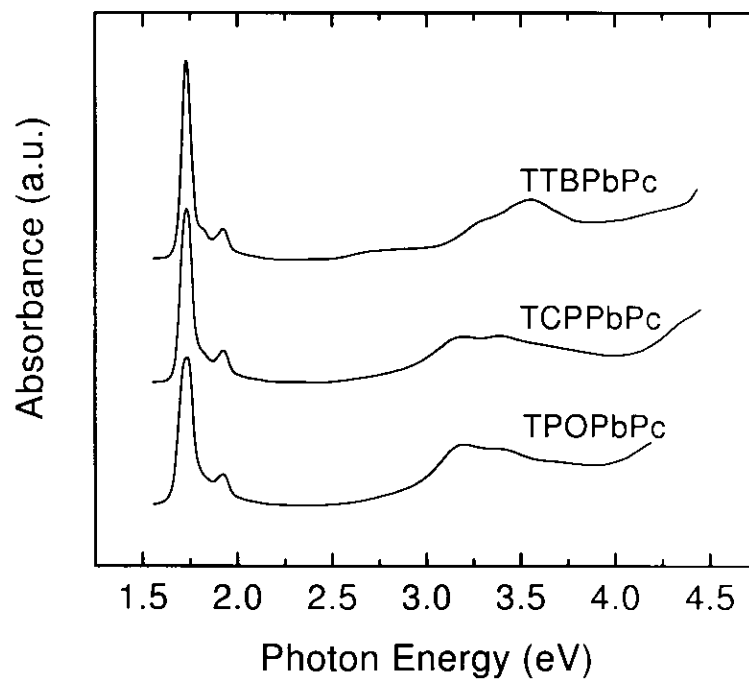


図 4.2 PbPc 誘導体の α -クロルナフタレン溶液の電子吸収スペクトル.

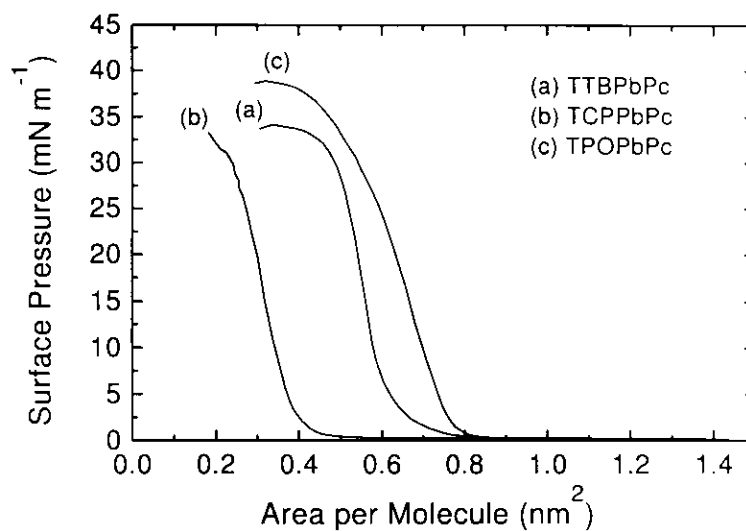


図 4.3 PbPc 誘導体の面積-表面圧曲線.

表 4.1 PbPc 誘導体 LB 膜の構造.

Compound	Area per molecule (nm ²)	Film type	Thickness of monolayer [†] (nm)	Surface morphology
TTBPbPc	0.662	Z	1.5	Uniform and smooth
TCPPbPc	0.386	Z	—	Microcrystals
TPOPbPc	0.765	Z	2.0	Uniform and smooth

[†] from X-ray diffraction analyses.

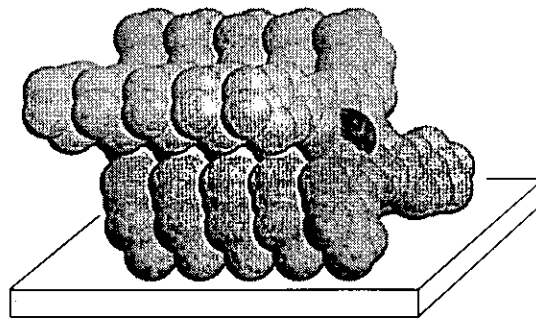


図 4.4 TTBPbPc LB 膜の分子配向の模式図.

を用い、導電性被膜として Au を 10 nm スパッタ法により堆積させ、加速電圧 20 kV で観察した。

4.4.2 実験結果および考察

X 線回折の測定結果, SEM 観察の結果, および先に述べた極限占有面積の結果を表 4.1 に示す. TTBPbPc の場合, X 線回折から得られた累積膜 1 層当りの厚さは 1.5 nm であり TTBPbPc 分子は基板面に対して 60° の角度を成して傾いていることがわかる. さらにこの値と極限占有面積とから分子間距離を算出すると 0.4 nm となり, *t*-buthyl 基の厚み (約 0.4 nm) と一致する. したがって, TTBPbPc の LB 膜は図 4.4 に示すような配向となっていると考えられる.

TPOPbPc では累積膜 1 層あたりの厚さは 2.0 nm であるから, TPOPbPc 分子はほぼ基板面に垂直に立っていると考えられる. Pentoxy 基はエーテル結合部での回転自由性を有していることとかさ高い *t*-buthyl 基に比べて分子のパッキングに側鎖が寄与する割合が小さいために Pc 環同士の相互作用が主に寄与しているためと考えられる. 側鎖は気/水界面で気体側へ配向し, その結果 LB 膜中では図 4.5 のように配向していると考えられる. またこの場合, 極限占有面積の値から分子間の距離は 0.35–0.40 nm と見積られるが, これは単斜晶の PbPc 結晶での値 0.37 nm [3] にほぼ等しい. したがって, 実際にこのような配向が実現しているのであれば高い電気伝導性が期待できるはずである [4].

これに対して, TCPPbPc では異なる膜質を示した. X 線回折では回折ピークは何ら観測されなかった. 図 4.6 には TCPPbPc LB 膜の光学顕微鏡像を示す. 2–3 μm の大きさの微結晶が多数見られ, 凝集性の強い膜であることがわかる. 図 4.7 には TPOPbPc LB 膜の SEM 像を示すが, TCPPbPc に比べて均一, 平滑な膜となっていることがわかる. これらのことは TCPPbPc LB 膜の極限占有面積が TTBPbPc, TPOPbPc

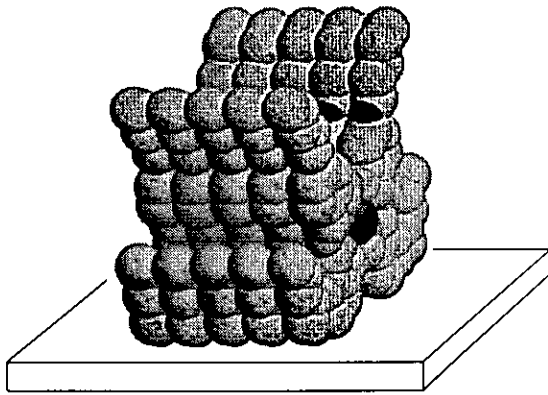


図 4.5 TPOPbPc LB 膜の分子配向の模式図.

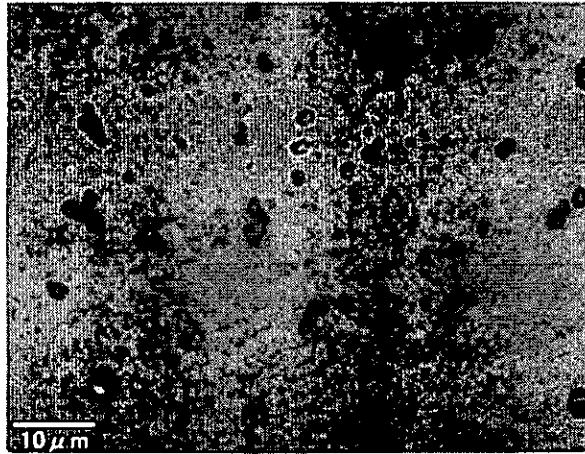


図 4.6 TCPPbPc LB 膜の光学顕微鏡像.



図 4.7 TPOPbPc LB 膜の SEM 像.

表 4.2 PbPc 誘導体 LB 膜の電気伝導度 (膜面内方向 σ_{\parallel} , 膜厚方向 σ_{\perp}).

Compound	Conductivities (S cm ⁻¹)	
	σ_{\parallel}	σ_{\perp}
TTBPbPc	$< 3 \times 10^{-10}$	$10^{-12 \pm 1}$
TCPbPc	$10^{-11 \pm 1}$	$10^{-12} - 10^{-13}$
TPOPbPc	$10^{-4} - 10^{-7}$	$10^{-11 \pm 1}$

に比べて小さくなっているという事実とも一致する. TCPbPc は側鎖にベンゼン環を二つ有しているため, 本来なら TTBPbPc, TPOPbPc よりも極限専有面積が大きくなると予想されるが, 実際にはこれら二つの半分程度であった. 気/水界面での膜展開時, あるいは圧縮時に三次元的な微結晶の生成が起ったためと考えられる. これは側鎖のみの違いに由来することから cumylphenoxy 基は他の二つよりも分子間に働く凝集力が強いことになる.

4.5 電気的特性

4.5.1 実験方法

電気伝導度の測定は, 第 3 章と同じ方法, 測定器で測定した. 膜厚方向は Al と ITO のサンドイッチ型セルで, 膜面内方向は Au 櫛形電極を用いて直流二端子法で測定した.

4.5.2 実験結果および考察

膜面内方向の電気伝導度 σ_{\parallel} ならびに膜厚方向の電気伝導度 σ_{\perp} の測定結果を表 4.2 に示す.

TTBPbPc の LB 膜では $\sigma_{\parallel} < 3 \times 10^{-10}$ S cm⁻¹, $\sigma_{\perp} = 10^{-12 \pm 1}$ S cm⁻¹ であり, 膜面内方向, 膜厚方向ともに非常に低い値となり, 電気伝導性を示さなかった. これは TTBPbPc の LB 膜は図 4.4 に示したように Pc 環が基板に対してやや傾いた配向であるために, 通常の MPc 結晶の α 型 [5] や β 型 [6] と同様に Pc 環の間での軌道の重なりが少ないためであると考えられる.

TCPbPc でも $\sigma_{\parallel} = 10^{-11 \pm 1}$ S cm⁻¹, $\sigma_{\perp} = 10^{-12} - 10^{-13}$ S cm⁻¹ とやはり非常に低い電気伝導度を示した. TTBPbPc の場合は比較的均質な膜であったのに対し, TCPbPc の場合は微結晶の存在が認められており, 微結晶間の電氣的な接触が良好でないために低い電気伝導性を示したと考えられる. 実際, 電圧-電流特性の測定結果には容量成分が現れ, $I = \pm C dV/dt \pm V/R$ という式でよくフィットされた. これは高抵抗とキャパシターが並列に配置された等価回路を表しており, LB 膜と金属電極界面に容量成分があるのではなく LB 膜中に容量成分が存在していることを示している [7].

これら二つの LB 膜とは対照的に, TPOPbPc LB 膜では高い電気伝導性とその異方性が観測された. 膜面内方向の電気伝導度は, $\sigma_{\parallel} = 10^{-4} - 10^{-7}$ S cm⁻¹ と非常に高い電気伝導性を示したのに対し, 膜厚方向では $\sigma_{\perp} = 10^{-11 \pm 1}$ S cm⁻¹ と絶縁性を示した. 異方性 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ は約 10^5 にも達した.

4.6 結言

PbPc を各種側鎖で修飾した化合物を新たに合成し、側鎖の違いにより分子配向の制御を試みた。その結果をまとめると以下のようなになる。

1. 側鎖の種類により PbPc 誘導体 LB 膜の膜構造、分子配向は大きく変化した。これにより PbPc の一次元積層構造、分子配向を制御し、その結果電気伝導度の制御が可能であった。
2. Pentoxy 基を側鎖として有する TPOPbPc の場合、LB 膜中で face-toface 積層構造が実現されたと考えられ、この方向（膜面内方向）での電気伝導度は非常に高い値 (10^{-4} – 10^{-7} S cm $^{-1}$) を示した。膜厚方向では軌道の重なりがほとんどないために電気伝導度は低く、電気伝導度の異方性は約 5 桁に及んだ。
3. 同じエーテル結合を有していても、cumylphenoxy 基の場合、側鎖の凝集力が強いと考えられ、LB 膜中に数 μ m の微結晶が析出した。
4. *t*-Buthyl 基を有する TTBPbPc の場合には分子は基板面に対して傾いた配向となり、Pc 環どうしの軌道の重なりが小さいために電気伝導度は膜面内方向、膜厚方向ともに低い値となった。

参考文献

- [1] W. J. Kroenke and M. E. Kenney: *Inorg. Chem.* **3** (1964) 251.
- [2] M. Whalley: *J. Chem.Soc.* (1961) 866.
- [3] K. Ukei: *Acta Crystallogr. B* **29** (1973) 2290.
- [4] K. Ukei: *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976) 140.
- [5] C. J. Broen: *J. Chem. Soc.* (1968) 2488.
- [6] M. Ashida, N. Uyeda and E. Suito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2616.
- [7] N. J. Geddes, W. G. Parker, J. R. Sambles, D. J. Jarvis and N. R. Couch: *Thin Solid Films* **168** (1989) 151.

第5章 TCNQ LB膜の構造評価と構造制御

[本章に直接関連する発表論文]

- [1] "Structural Analysis of Langmuir-Blodgett Films of Alkylated Tetracyanoquinodimethanes", Katsuhiko Nichogi, Akihito Miyamoto, Taro Nambu and Mitsuaki Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4956-4962.
- [2] "Molecular arrangements in Langmuir-Blodgett films of 2-dodecyl-, 2-pentadecyl- and 2-octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanes", Katsuhiko Nichogi and Mitsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **325** (1998) 204-209.

5.1 緒言

本章では長鎖アルキル TCNQ の LB 膜を取り上げ、その構造を膜全体から分子レベルに至る領域で明らかにすることを目的として行った実験とその解析結果について述べる。

すでに 2.5.2 で述べたように、長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の構造は X 線回折法、赤外分光法により明らかにされてきたが、これらは構造に関して膜全体の平均的な情報しか与えない。そこで、以下のことについて実験、解析を行った。

1. 長鎖アルキル TCNQ LB 膜の累積構造をマクロ～メゾスコピックなレベルで明らかにする。
2. さらに、上記構造を詳細に調べて分子レベルでの構造を明らかにする。
3. 長鎖アルキル TCNQ Langmuir 膜の気/水界面での挙動を調べ、累積構造との関係を明らかにする。
4. 長鎖アルキル TCNQ Langmuir 膜の膜質の制御性について検討する。

5.2 TCNQ LB膜の作成

長鎖アルキル TCNQ 誘導体（以下、 C_n TCNQ と略記する）として、日本感光色素研究所製の 2-dodecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane（以下、 C_{12} TCNQ と略記する）、2-pentadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane（以下、 C_{15} TCNQ と略記する）、および 2-octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane（以下、 C_{18} TCNQ と略記する）をそのまま用いた。分子構造を図 5.1 に示す。

π -A 曲線の測定および LB 膜の作成には協和界面科学製の HBM-AP-LBF 型トラフを用いた。水相には MILLI-Q システムにより精製した超純水 ($R > 18.3 \text{ M}\Omega$, $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.4$) を使用し、この上に C_{12} TCNQ、 C_{15} TCNQ および C_{18} TCNQ のクロロホルム溶液を濃度 $1.2\text{--}1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ で展開した。 π -A 曲線の測定結果を図 5.2 に示す。

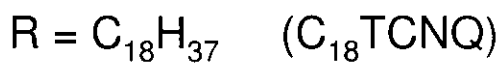
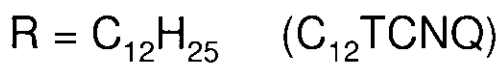
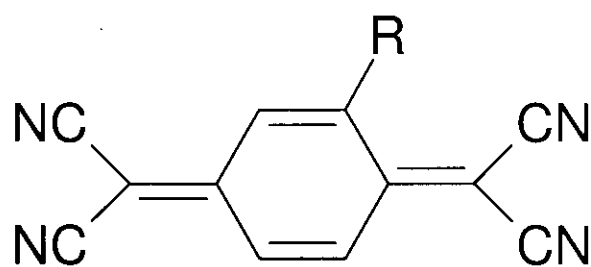


図 5.1 長鎖アルキル TCNQ の分子構造.

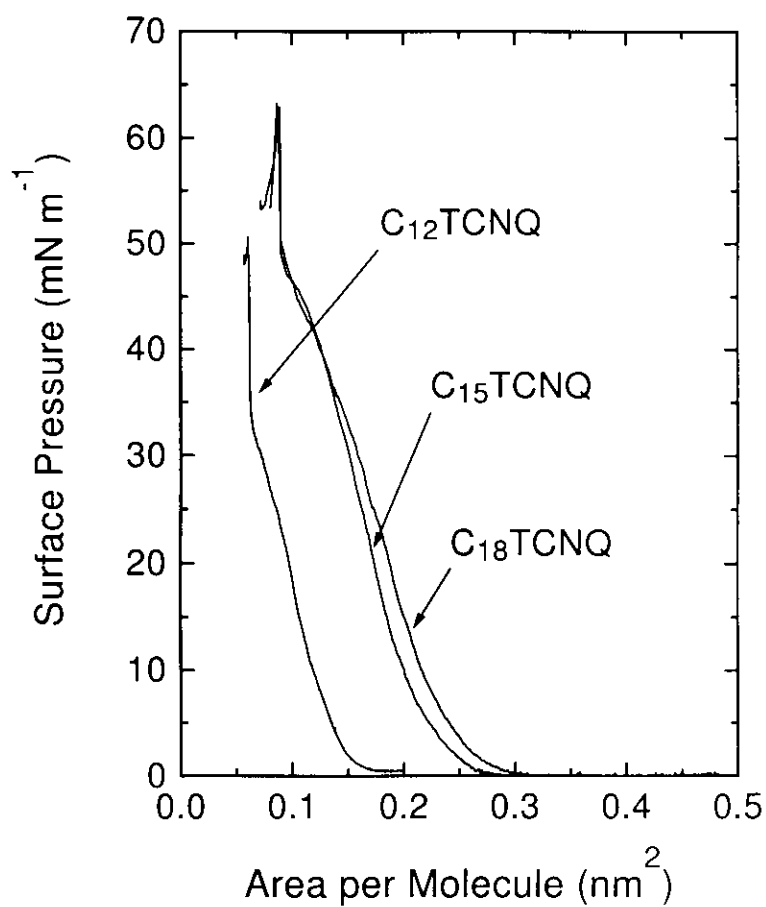


図 5.2 長鎖アルキル TCNQ の π -A 曲線.

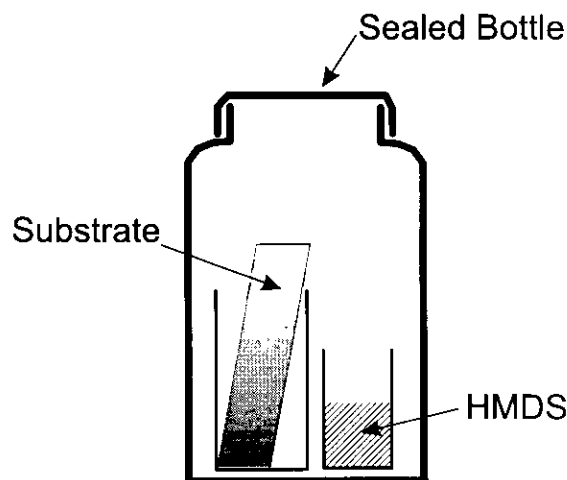


図 5.3 石英基板の疎水化処理方法.

X線回折用には基板表面を疎水化処理した石英基板を使用した。 C_n TCNQの気/水界面 Langmuir 膜はステアリン酸などに比べると凝集性、疎水性がやや強い。そのために通常の石英基板を用いて基板上昇から累積を始めると、膜圧縮時にメニスカスで膜の崩壊、結晶の析出が起りやすい。そこで疎水化処理することにより累積を基板下降から始めれば、このような問題を回避できる。疎水化は、図 5.3 に示すように、十分に洗浄した石英基板を hexamethyl-disilazane (以下、HMDS と略記する) が入った密閉容器に入れて 1 日以上放置することにより行った。膜の累積は表面圧 10 mN m^{-1} で通常の垂直浸漬法で行い、基板の上昇・下降速度 5 mm min^{-1} 、バリア圧縮速度 5 mm min^{-1} とした。最初の基板の下降、上昇ではともに累積比が 0.9-1.0 と Y 型の累積であったが、累積が進むにつれて基板下降時の累積比が減少していき、3-5 回下降・上昇を繰り返した後には基板下降時の累積比はほぼ 0、基板上昇時の累積比は 0.7-0.9 と Z 型の累積となった。また、 C_n TCNQ の気/水界面 Langmuir 膜は、一定圧保持下で膜面積の減少が観測された。表面圧 10 mN m^{-1} での C_n TCNQ の気/水界面 Langmuir 膜の安定性は、膜面積の減少で $0.2\% \text{ min}^{-1}$ であった。

SEM および AFM の測定用にはムービング・ウォールタイプの日本レーザ電子製 NL-LB-1000-MW 型トラフを用い、通常の石英基板に 1 層だけ基板上昇時に累積した。累積比は 0.7-0.9 であった。また高分解 AFM 測定には Si 基板 (n-Si(100) 面) を用い、協和界面科学製の HBM-AP-LBF 型トラフで通常の垂直浸漬法により基板上昇により 1 層だけ累積したものをを用いた。

5.3 TCNQ LB 膜の構造解析

5.3.1 X線回折

実験方法

X線回折の測定にはリガク製の RAD-rB システムを用いた。X線としては $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 50 mA として θ - 2θ スキャンで測定した。

実験結果および考察

X線回折の測定結果を図 5.4 に示す。C₁₂TCNQ では回折ピークが 3 本観測されたが、これは面間隔値 $d = 2.92 \text{ nm}$ の 1 次, 3 次および 4 次の回折ピークに帰属され、秩序高い層状構造を有していることがわかる。C₁₅TCNQ, C₁₈TCNQ においても同様に $d = 3.35 \text{ nm}$, $d = 3.66 \text{ nm}$ に相当する面間隔値の 1 次から 4-5 次までの回折ピークが観測され、これらの膜でも秩序高い層状構造を有していることが明かとなった。ここで、C₁₂TCNQ, C₁₅TCNQ および C₁₈TCNQ の分子のアルキル鎖方向の分子長はそれぞれ 2.3 nm, 2.6 nm, 3.0 nm 程度であり、これらの d 値よりも小さい。したがって層状構造が単分子膜を単位として成り立っているという事はあり得ないので、LB 膜は二分子層を基本単位として層状構造を形成していると考えられる。この場合には分子は基板垂線方向からやや傾いていなければならないが、これは Terashita 等の赤外スペクトルの解析結果と一致する [1-3]。

また、この LB 膜の累積が Z 型であったことから、この二分子層を繰り返し単位とする構造は、ステアリン酸などの場合 (Y 型の累積による二分子層単位の積層構造) とは異なり気/水界面で既に形成されている可能性が示唆される。

5.3.2 原子間力顕微鏡による解析

原子間力顕微鏡の原理

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は 1986 年に Binnig 等によって開発された新型の顕微鏡であり [4]、試料と探針との間に働く力を検知し、探針を試料表面に沿って走査することにより表面構造の像を構成する。走査型トンネル顕微鏡 (STM) の場合には試料にある程度の電気伝導性が必要であるが、AFM の場合には物質間に働く力を利用するために、原理的に試料に対する制約がない。特に、有機化合物には絶縁性のものが多いため、これらの試料表面の構造を観察する際の有力な手段となる。

一般に無極性の中性原子間の相互作用は、Lennard-Jones 型のポテンシャル

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (5.1)$$

で近似される [5]。これは図 5.5 に示すように、遠距離では引力が、近距離では斥力が働くことを意味している。AFM では、曲率半径の小さな探針を持つ板バネ状のカンチレバーの曲がり測定することによって、試料-探針間に働くこの局所的な力 ($\sim 10^{-10} \text{ N}$) を検出する。カンチレバーの変位 (曲がり) は非常に微小であり、変位測定系は 0.1 nm 以下の分解能が要求される。このような微小変位の測定法としてはトンネル検出方式 [4, 6, 7]、光波干渉方式 [8]、光てこ方式 [9] がある。この中でも光てこ方式は装置構成が容易なことから市販の AFM のほとんどがこの方式を採用している。本研究で用いた AFM 装置もこの方式を採用している。

図 5.6 に光てこ方式 AFM の構成を示す。試料表面と探針との間に働く力によりカンチレバーにたわみが生じる。カンチレバー背面にレーザーダイオードからのビームを反射させて上下方向に二分割されたフォトダイオードにより上下のフォトダイオードの受光量の差を検知することによりこのたわみを検知することができる。この差信号がゼロになるようにピエゾスキャナーに加える制御電圧にフィードバックをかけることにより、試料-探針間に働く力を常に一定 (すなわち試料-探針間の距離一定) にすることができる。したがって、この際のピエゾスキャナーの Z 方向の変位を印加電圧に対してあらかじめ校正しておくこ

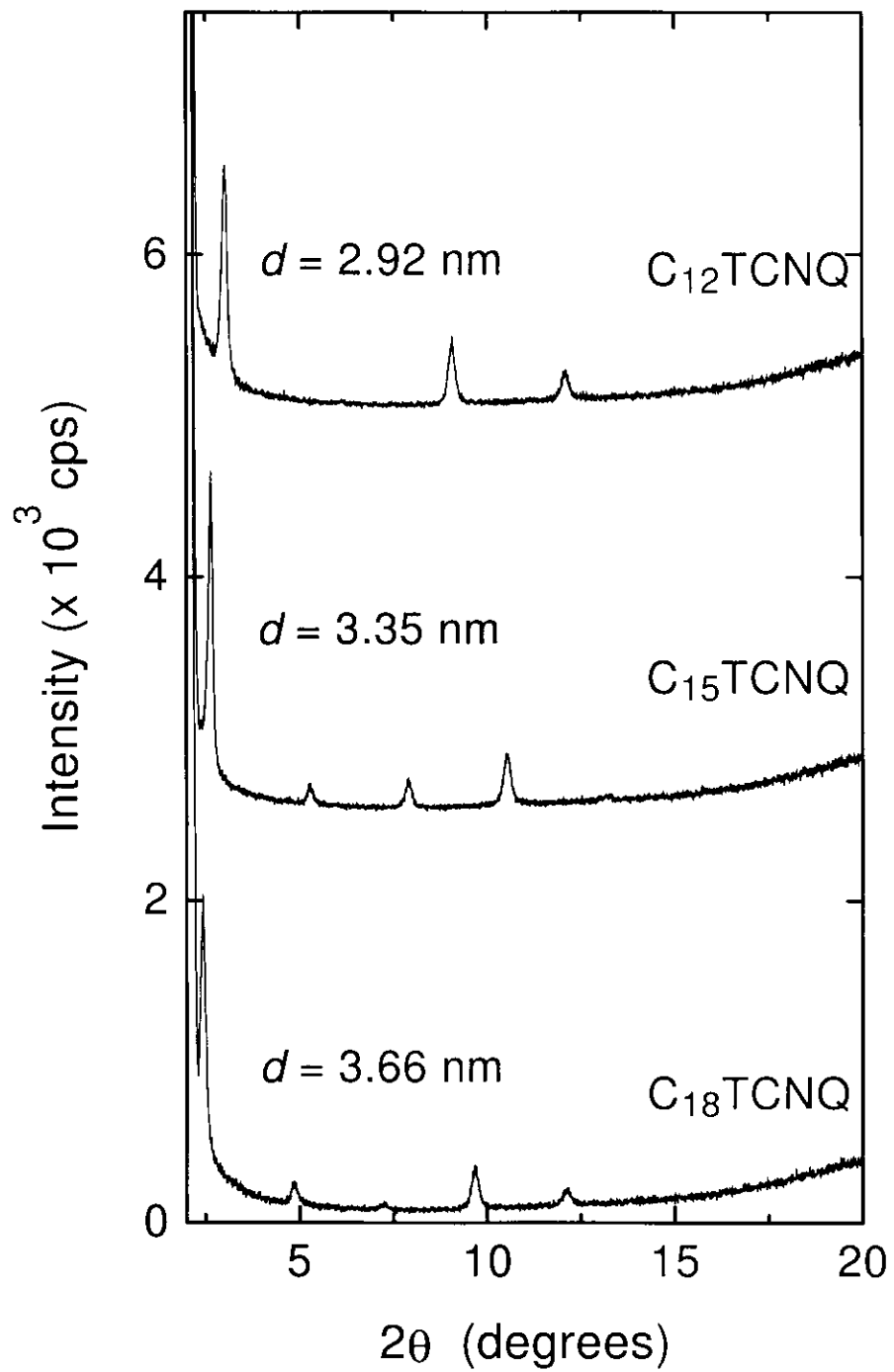


図 5.4 長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の X 線回折パターン.

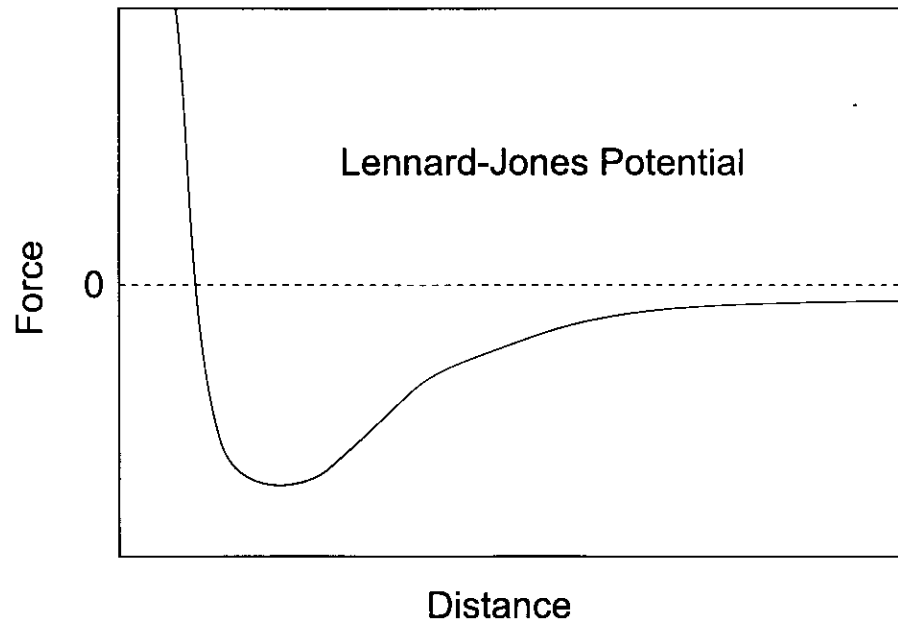


図 5.5 Lennard-Jones ポテンシャル.

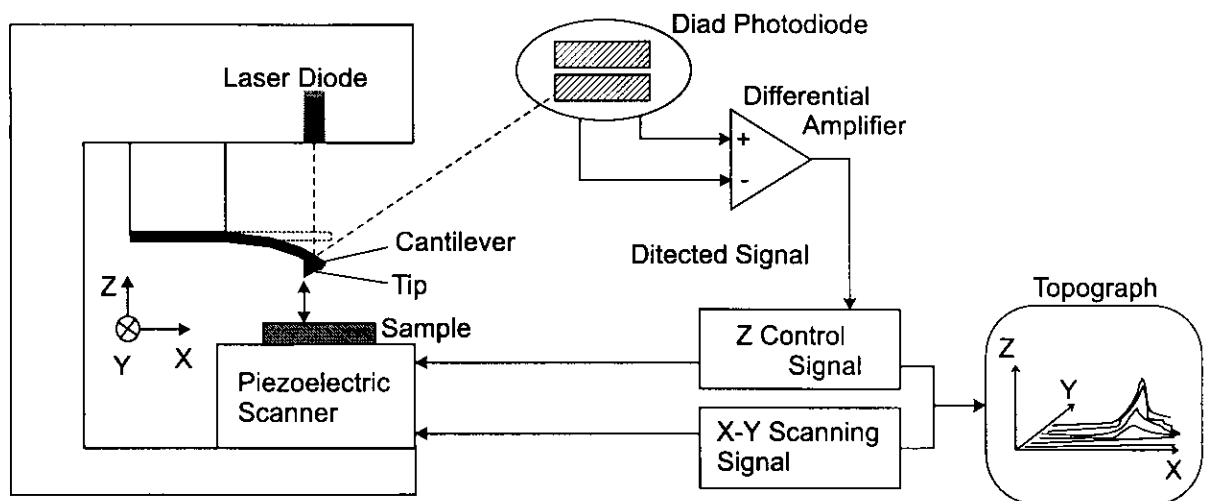


図 5.6 AFM の構成図.

とによりフィードバック電圧から試料表面の高さの変化を正確に測定できる。このように試料の Z 方向の位置を制御しながら試料表面を X-Y 方向に走査することにより表面構造をトポグラフとして定量的に再構成することができる。図 5.7 には本研究で使用した Digital Instruments の NanoScopeIII を示す。カンチレバーは板バネによってカンチレバーマウントに固定され、これを光学ヘッドに挿入、固定する。光学ヘッドはピエゾスキャナーの付いた AFM ユニットベースにバネを用いて固定され、さらに外部からの振動を除去するために除振台（除振パッドをコンクリート製のベースに載せ、さらにこのベースを除振ゴムで三脚に吊したもの）に載せて測定を行う。

ところで、これまで述べたことからわかるように、カンチレバーは AFM の分解能を決定するキーパーツである。本研究にて使用したカンチレバーと探針の SEM 像を図 5.8 に示す。このカンチレバーは半導体のリソグラフィ技術を利用して作製される。シリコンウエハーにエッチドピットを形成し、そこに Si_3N_4 を堆積させた後、下部の Si を取り除いてピラミッド状の探針が付いた Si_3N_4 のカンチレバーを得るという方法で作製される。

カンチレバー脚部の断面は長方形であるが、この脚部のバネ定数は脚部の各辺の幅、厚さ、長さをそれぞれ w , t , l とし、ヤング率を E とすれば

$$k = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (5.2)$$

で与えられる。ここで、レバーの最低次の共振周波数は

$$\omega = A \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{t}{l^2}} \quad (5.3)$$

と表される。ただし、 $A = 0.162$, ρ は脚部の密度である。先に述べたように、カンチレバーの変位検出分解能は 0.1 nm 以上必要であるから、仮に検出感度を 0.01 nm とすると、AFM に必要な 10^{-10} N の力の検出が可能のためにはバネ定数は $k = \Delta F / \Delta x = 10^{-10} / (0.01 \times 10^{-9}) = 10 \text{ N m}^{-1}$ 以下の柔らかいバネでなければならない。しかしながら、同時に、走査系の掃引周波数と防振の点からカンチレバーの共振周波数を低くすることはできない。この一見相反する条件を満足させるには、上式からわかるようにカンチレバーを極力小さく作る必要がある。実際には、カンチレバーのセッティングの都合から、実体顕微鏡で十分見える大きさとして脚部の長さが 100-200 μm の大きさのカンチレバーが使われている。

実験方法

AFM 測定にはセイコー電子製の SPI3700 または Digital Instruments の NanoScopeIII を用いた。探針には Si_3N_4 を使い、 x , y 方向のキャリブレーションには雲母基板の劈開面上の原子配列を用い、 z 方向のキャリブレーションには 180 nm のステップを有する標準ゲージを用いた。また、併せて SEM による膜形態の観察も行った。SEM 観察には日本電子製の JSM840A を使い、LB 膜には導電性コートとして 10 nm の Au 膜をスパッタ法で被覆させ、加速電圧 20 kV で観察した。

実験結果および考察

石英基板上 Langmuir 膜の構造 図 5.9 には C_{12}TCNQ の石英基板上 Langmuir 膜（気/水界面 Langmuir 膜を基板上に 1 層だけ累積した試料）の SEM 像を示す。この膜では一様なバックグラウンドに板状の微結晶

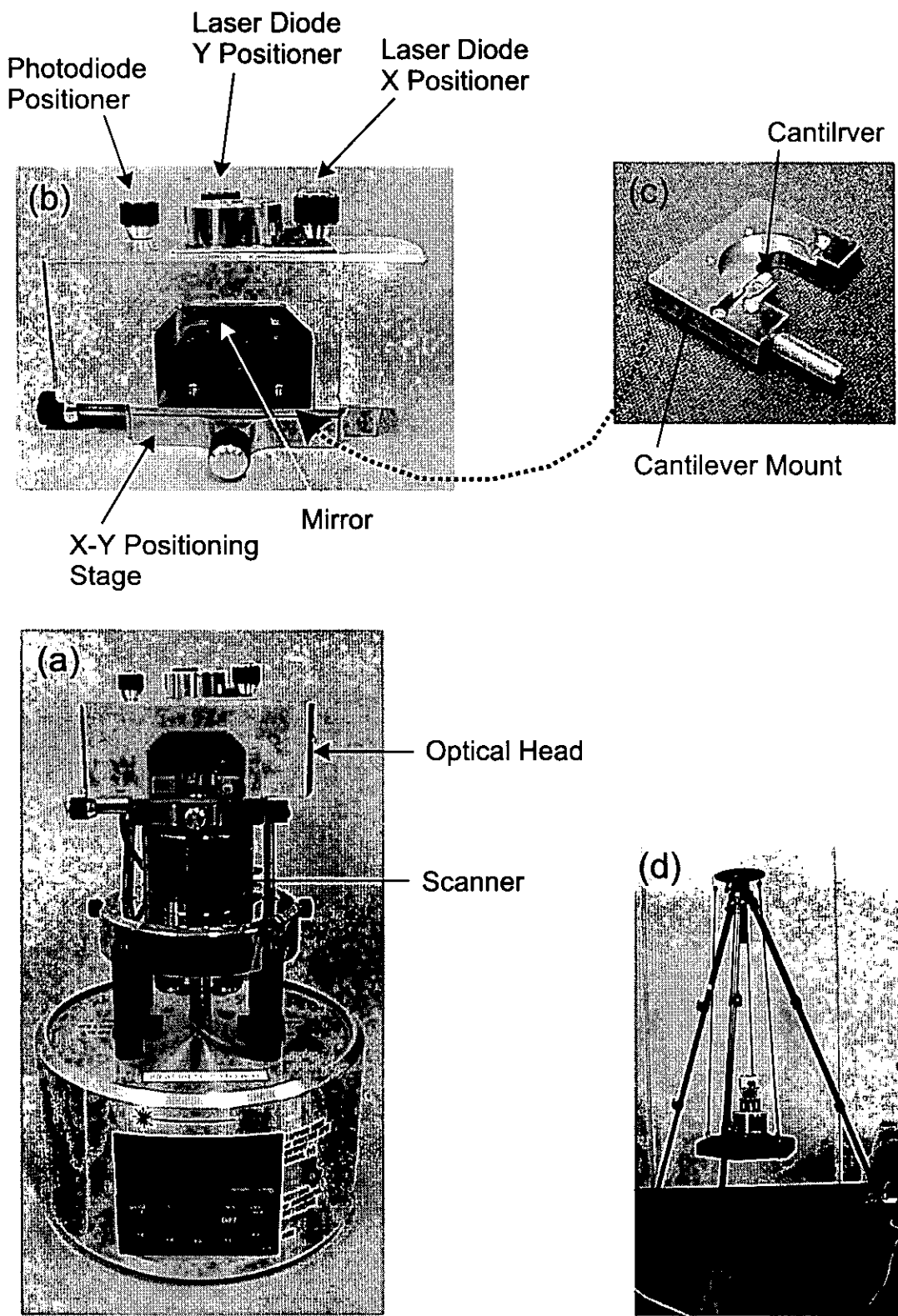


図 5.7 本研究で用いた AFM 装置 (Digital Instruments NanoScopeIII)。(a)AFM ユニット; (b) 光学ヘッド部; (c) カンチレバーマウント; (d) 除振台。

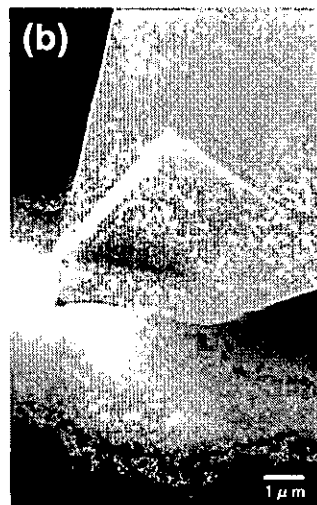
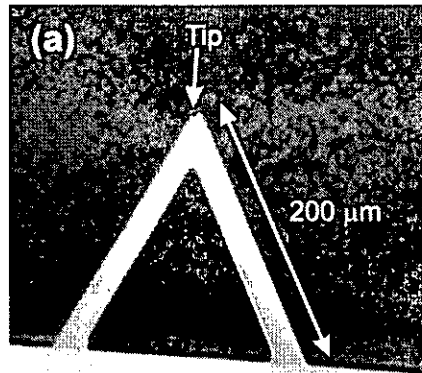


図 5.8 (a)AFM の測定に用いたカンチレバーの SEM 像. (b) カンチレバー先端の Si_3N_4 探針の SEM 像.

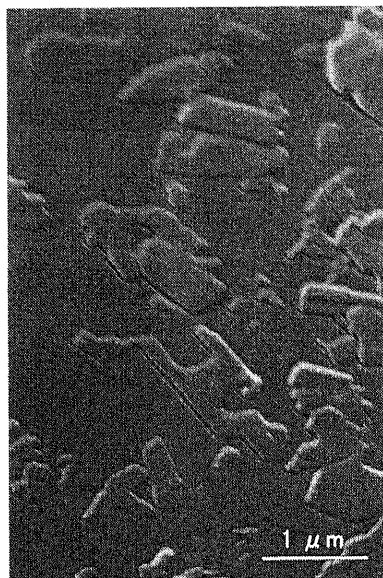


図 5.9 $C_{12}TCNQ$ の石英基板上 Langmuir 膜の SEM 像.

ドメインが存在することがわかるが、これは Iriyama 等によって報告されている $C_{18}TCNQ$ の Langmuir 膜のレプリカ膜の TEM 像と一致する [10]. 図 5.10 には同じように $C_{12}TCNQ$ の Langmuir 膜を石英基板上に 1 層だけ累積した試料の AFM 像を示す. SEM 観察で見られたのと同じく、一様なバックグラウンド上に板状の微結晶ドメインが存在する. この一様なバックグラウンドは高分解で観測しても何等分子配列あるいは原子配列は観測されず、また光学研磨の際の微小な研磨痕のすじが見られることから石英基板表面そのものであると考えられる. 実際、石英基板そのものの表面を AFM で観測すると図 5.11 に示すように、先のバックグラウンドと同じ AFM 像が得られた. 微結晶ドメイン間のギャップ（膜物質の存在しない部分）の存在は、膜の流動性が乏しいためであると考えられるが、これは累積比が 0.7-0.9 とやや小さな値を示したことと一致する. $C_{15}TCNQ$, $C_{18}TCNQ$ の石英基板上 Langmuir 膜の AFM 測定でも同じような膜形態が観察された. 図 5.12 には $C_{12}TCNQ$ の Langmuir 膜の微結晶ドメイン表面を高分解で AFM 測定した結果を示す. ドメイン表面には分子配列を反映したと考えられる秩序構造が観測された. Iriyama 等は $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のレプリカ膜の TEM 観察を行い、バックグラウンドに何等細孔などの欠陥が見られないことから、この Langmuir 膜は流動性のある凝縮膜と微結晶ドメインとが共存していると結論している [10]. しかしながら、今回の研究により、このような凝縮膜は何等観測されず、長鎖アルキル TCNQ 誘導体の Langmuir 膜は一様な単分子膜を形成せず、微結晶ドメインのみが形成されることが明らかになった.

図 5.13 には $C_{18}TCNQ$ の Langmuir 膜の微結晶ドメインの断面プロファイルを示す. このドメインはステップ構造を有しており、最下層の第 1 層の高さは 4.8 nm である. その上の第 2 層の高さは 3.7 nm であるが、これは X 線回折から得られた $d = 3.66$ nm に一致する. 先にも述べたように $C_{18}TCNQ$ の分子長は 3.0 nm であるから第 1 層の高さが 4.8 nm であるということは、この第 1 層も X 線回折の解析で述べたのと同様に二分子膜でなければならないことになる. また厚みが第 2 層よりも大きいことから、 $C_{18}TCNQ$ 分子の基板との成す角は第 1 層中の方が第 2 層中のそれよりも大きく、基板に対して分子がより立った配向を取ることがわかる. 微結晶ドメインのこのようなステップ構造および基板と接する最下層第 1 層の厚みの異常は $C_{12}TCNQ$, $C_{15}TCNQ$ においても観測された. 図 5.14 には $C_{12}TCNQ$, $C_{15}TCNQ$ および $C_{18}TCNQ$ の

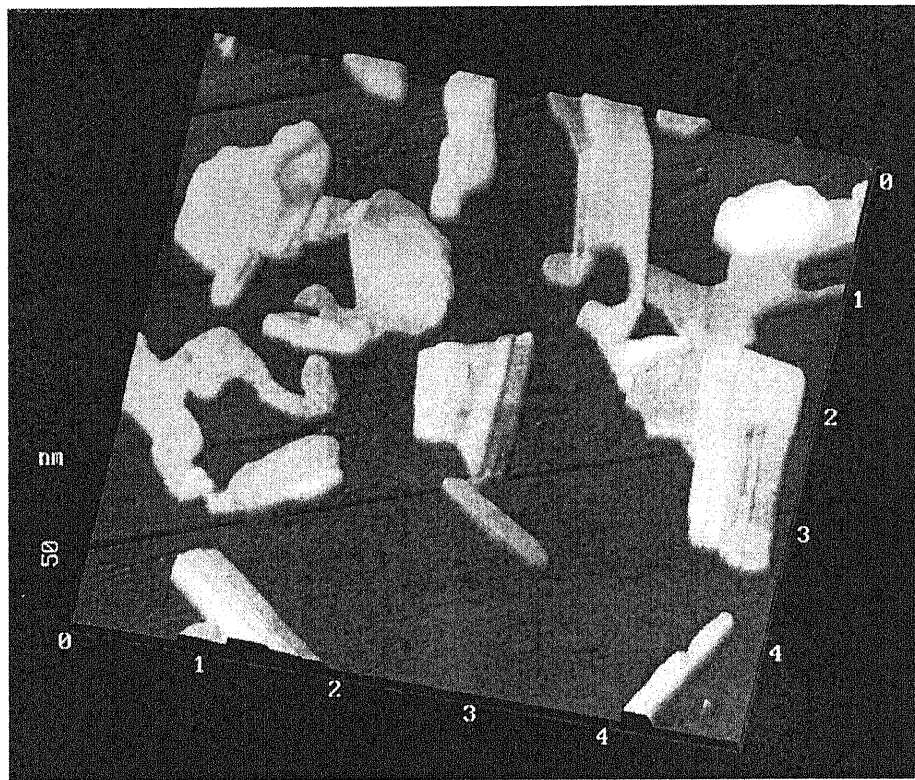


図 5.10 $C_{12}TCNQ$ の石英基板上 Langmuir 膜の AFM 像 ($5 \mu m \times 5 \mu m$) .

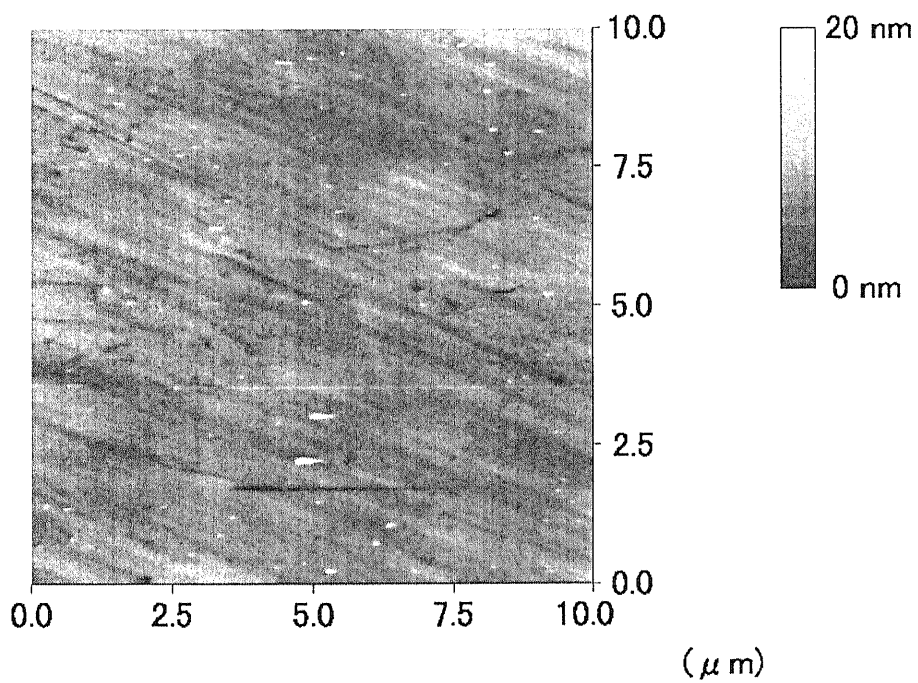


図 5.11 石英基板表面の AFM 像.

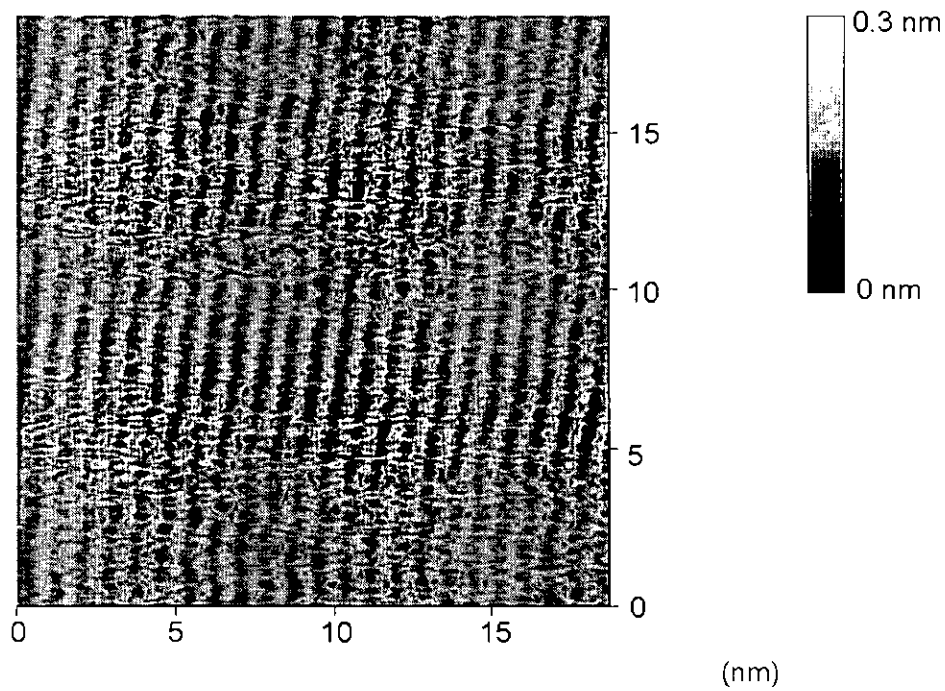


図 5.12 $C_{12}TCNQ$ の石英基板上 Langmuir 膜の高分解 AFM 像.

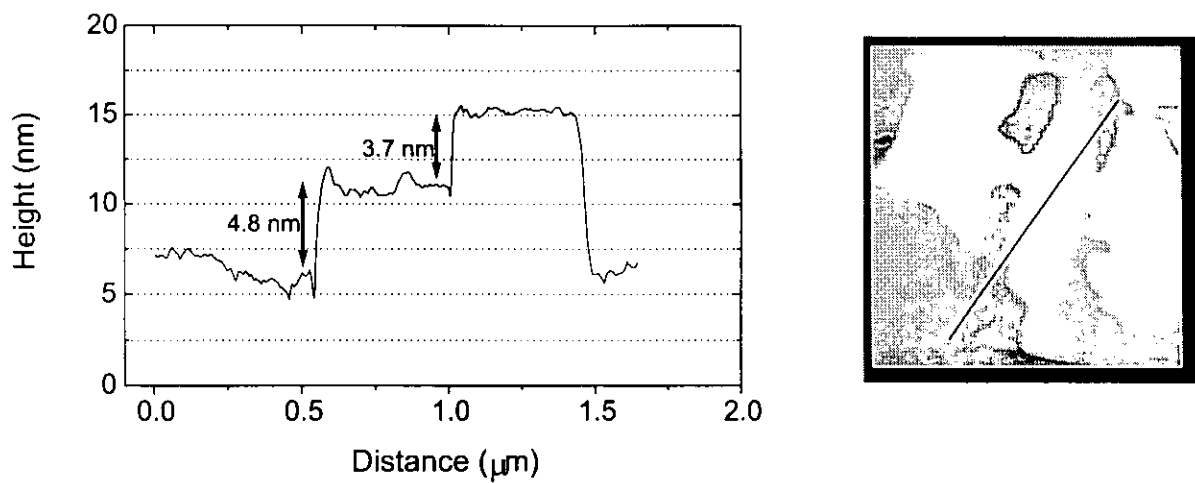


図 5.13 $C_{18}TCNQ$ の石英基板上 Langmuir 膜の断面プロファイル.

石英基板上 Langmuir 膜の高さ分布を AFM を用いて測定した結果を示す。それぞれの膜の高さ分布はピークを有するが、これらは第 1 層の厚み l_1 を C_{12} TCNQ で 4.75 nm, C_{15} TCNQ で 5.70 nm, C_{18} TCNQ で 4.74 nm とし、第 2 層目以降の厚み l_2 は X 線回折の測定から求めた d 値に等しいとした場合にステップ高さ h を $h = l_1 + (n-1)l_2$ とするとよくフィットできる。各 C_n TCNQ に共通して見られる最下層第 1 層の厚みの異常は、TCNQ 発色団と基板表面との相互作用によりバルクとは異なる配向を示した結果であると考えられるが、このことは Terashita 等による IR スペクトルの解析結果と一致する [2]。彼等は C_{12} TCNQ, C_{15} TCNQ の LB 膜について、TCNQ 発色団の配向が累積回数に依存して変化することを赤外透過、反射スペクトルの解析により明かにした。少なくとも 3 層目程度までは配向が変化していると結論づけている。分光学的データからは対象の平均的な情報が得られるのであるということを考慮に入れば、上述の AFM の解析結果と一致することがわかる。

さらに、 C_{12} TCNQ の d 値は 2.92 nm であるが、これは C_{12} TCNQ 単結晶の二分子層シートの面間隔値 ($c^* = c \sin \beta \sin \alpha = 2.914$ nm) によく一致する [11-13]。図 5.12 に見られる周期構造の周期は 0.837 nm であるが、これも単結晶の a 軸に垂直な方向の周期構造 ($b^* = b \sin \gamma = 0.834$ nm) とよく一致する。したがって、 C_{12} TCNQ の LB 膜の第 2 層目以降の層の構造は単結晶の構造と同じかあるいは少なくとも非常によく似た構造となっていると言える。この様子を図 5.15 に示す。

C_n TCNQ LB 膜の累積構造 第 2 章で概説したように、脂肪酸のような両親媒性分子は安定な単分子膜を気/水界面で形成し、累積条件に応じて X 型、Y 型あるいは Z 型の累積膜を単分子層をユニットにして構築できる。これらの LB 膜の X 線回折測定を行うと、Y 型膜では単分子層の 2 倍の d 値を有する回折パターンが観測され、X 型および Z 型膜では単分子層の周期に応じた回折パターンが観測される。本研究で用いた長鎖アルキル TCNQ においても 1 次から 4 次あるいは 5 次までの X 線回折ピークが観測される。したがって、この結果だけから判断すると、脂肪酸 LB 膜と同様な累積状態が実現されているかのように見える。しかしながら、これまでに述べたように、石英基板上に 1 層だけ累積した試料の SEM と AFM による観察から C_n TCNQ の LB 膜は板状の微結晶ドメインから成ること、その微結晶ドメインには X 線回折において観測される d 値に対応した層状構造が存在することが明かとなっている。したがって、気/水界面 Langmuir 膜を多数累積した LB 膜においてもこのような板状微結晶ドメインが重なりあった構造となっていると予想され、脂肪酸 LB 膜のような層状の累積構造が基板への累積後に再配列によって形成されるということは非常に考えにくい。実際、SEM や AFM で LB 膜を観察すると図 5.16 に示すように板状ドメインが重なりあった構造が観測される。したがって、 C_n TCNQ LB 膜の累積構造は図 5.17 に示すようにその内部に秩序化された層状構造を有する板状ドメインが互いに重なり合った構造となっていることが明かとなった。従来のように、X 線回折法や分光学的手法のような平均化された情報が得られる測定手法のみで膜構造、膜形態を解析することがいかに危険であるかがわかる。

5.4 TCNQ Langmuir 膜の気/水界面における膜形態と挙動

これまでの結果から、 C_n TCNQ の LB 膜は一様な膜ではなく、 μm オーダーの板状結晶ドメインから成る膜であることが明かとなった。特に最下層第 1 層は基板表面と TCNQ 発色団との相互作用により第 2 層目以降と異なる分子配向となっているために、このような構造が固体基板に累積した後の再配列による

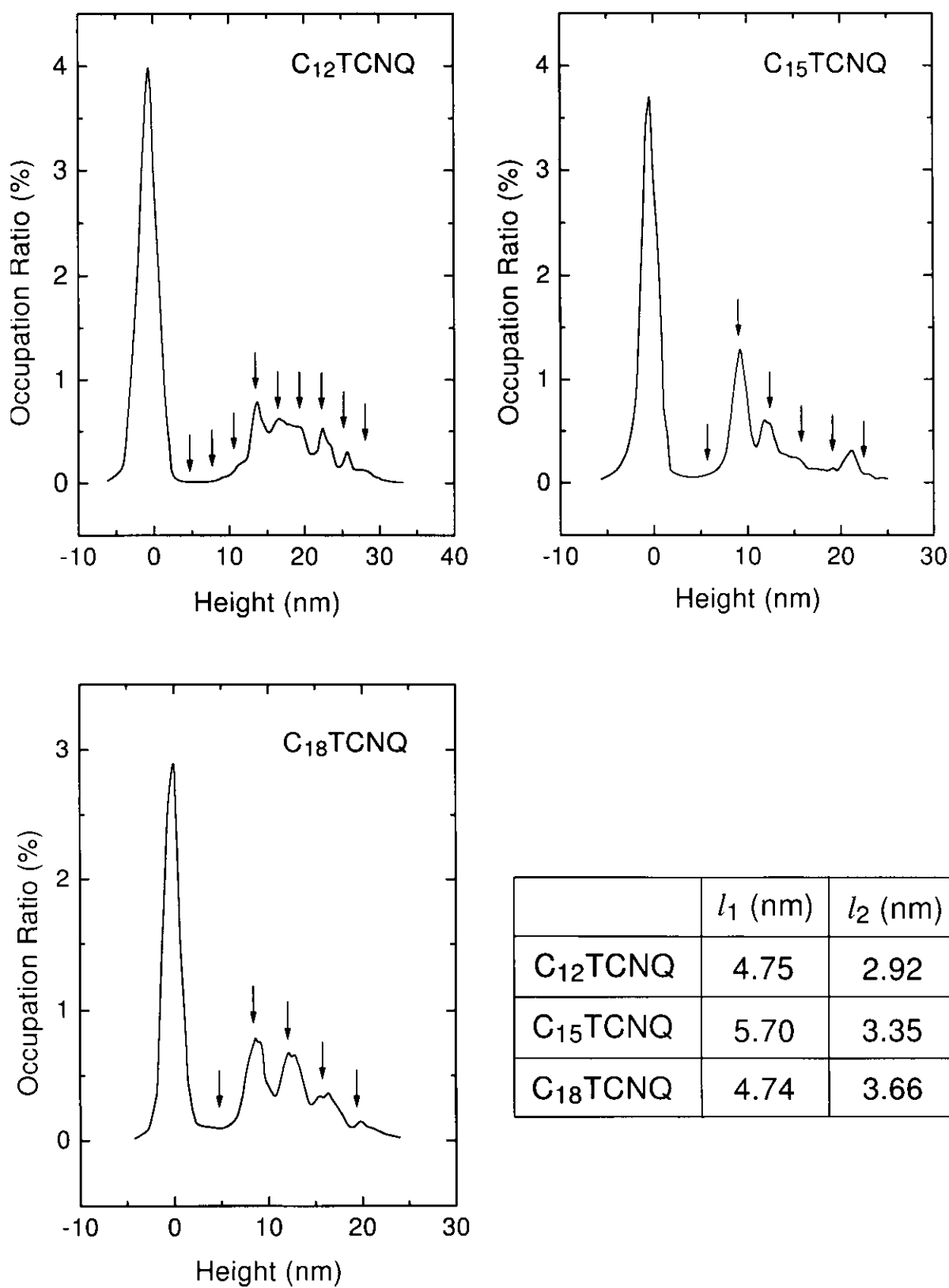
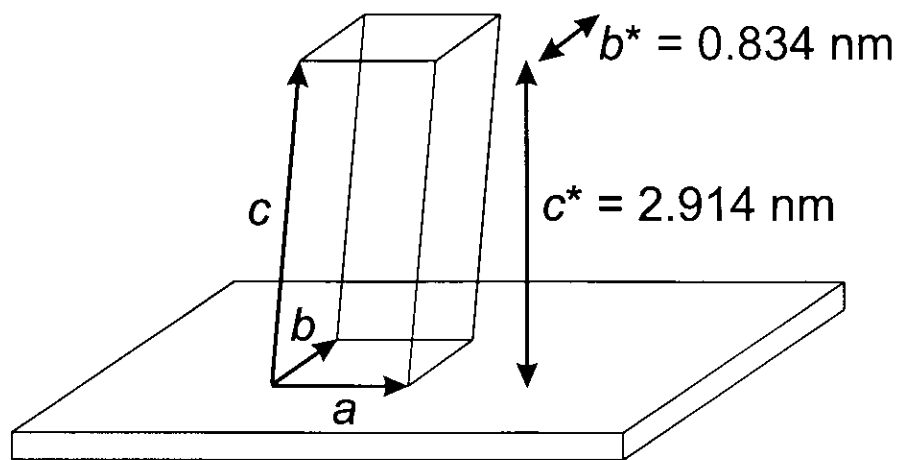
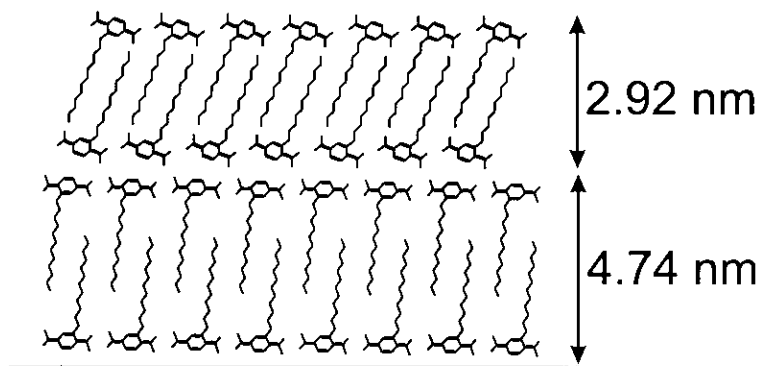


図 5.14 長鎖アルキル TCNQ の石英基板上 Langmuir 膜表面の高さ分布.



Substrate

(a)



Substrate

(b)

図 5.15 $C_{12}TCNQ$ LB 膜の構造の模式図.

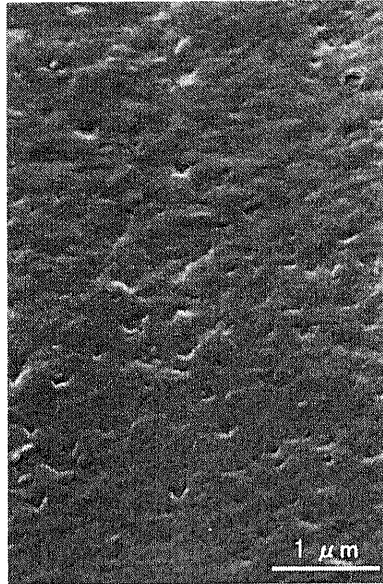


図 5.16 C₁₈TCNQ LB 膜の SEM 像.

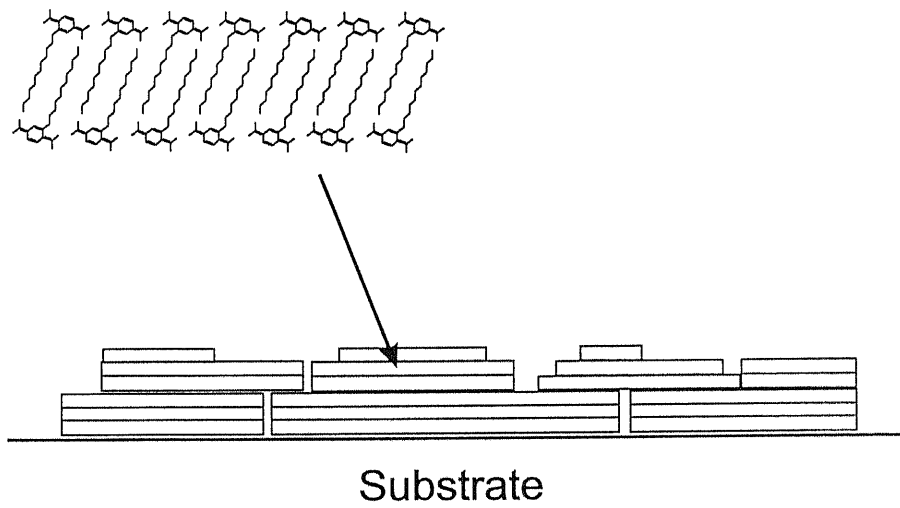


図 5.17 C_nTCNQ LB 膜の累積構造の模式図.

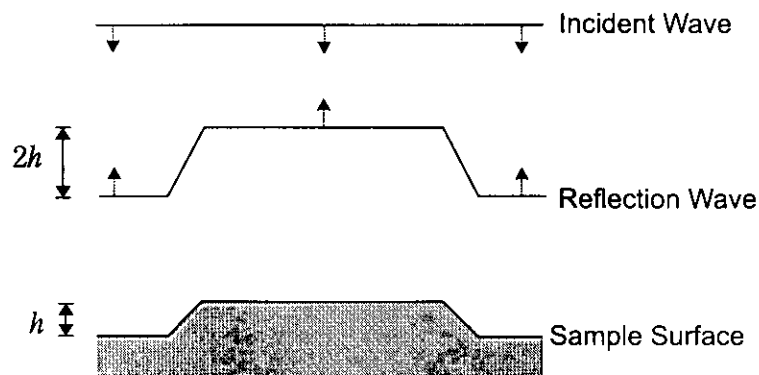


図 5.18 入射波と反射波の波面. 高さ h ($\approx \lambda/100$) の段差のある試料表面に平面波が入射し, 変形波となって反射される際の等位相波面を示す.

ものである可能性がある. したがって, 気/水界面では単分子膜を形成しているのか, あるいは気/水界面 Langmuir 膜の状態ですでにこのような構造となっているものなのかを確かめることは, より均一な LB 膜を作成するための重要な知見となる.

気/水界面 Langmuir 膜の膜形態を直接観察する方法としては従来, 蛍光プローブとなる分子を数パーセント膜物質に混ぜて展開し, これを蛍光顕微鏡で観察するという手法がとられていた. ところが, ごく僅かに混ぜる蛍光物質のために展開膜物質本来の膜形態とは異なる観測結果を得てしまうなどの問題が指摘された [14]. その後, プリュースター角顕微鏡を用いた観察手法が開発され, プローブ無しで Langmuir 膜の形態が直接観察できるようになってきた [14]. 著者はこれとは別にノマルスキー微分干渉顕微鏡に小型トラフを組み込み, 気/水界面 Langmuir 膜の直接観察を試みた.

5.4.1 微分干渉顕微鏡の測定原理

微分干渉顕微鏡は, 光学顕微鏡に干渉装置を組み込んだものである. 通常の光学顕微鏡は光の明暗 (強度 = 振幅の 2 乗) 差によってコントラストを得る. 干渉顕微鏡は, 光の光路差を干渉色の差として表現するもので, 通常の光学顕微鏡とは全く異なったコントラストが得られる.

一様な反射率を持つ平坦面に, 光の波長 λ の $1/100$ (≈ 5 nm) 程度の高さの段差をもつステップがあったとする. 通常の光学顕微鏡では, この段差の存在を検出することは不可能である. ステップの稜でごく僅かな光の散乱があるので, それによるコントラストしか期待できないが, この程度の強度変化は肉眼では見逃してしまう. 走査型電子顕微鏡でも, 通常 7 nm 程度が最大のヨコ分解能であって, タテ方向の検出能はヨコ分解能の $1/10$ にも及ばないのが普通であり, 走査型顕微鏡を用いてもこの程度のステップを検出することは難しい.

光の干渉法は, このような極微小の段差や, 大変緩やかな勾配の変化を, 十分目に見え, 写真に記録できる, 高いコントラストで表現する. その中でも, 微分干渉法は使用が簡単で, 解釈がやさしい優れた干渉法である [15,16].

今, 問題にしている $\lambda/100$ 程度のステップ (この高さを h とする) の表面に平面波が入射し, それが反射される際の等位相波面を図 5.18 に示す. 反射波はタテ方向に $2h$ だけ変形されているが, 反射強度は同じな

ので、このままでは何も像を見ることができない。そこでこの変形波（反射波）のもつ位相差を何らかの方法で強度差に変換できれば、この高さ h の極微小ステップを可視化することが可能となる。

位相を強度に変換するにはいくつかの方法があるが、微分干渉法は視覚に直接訴えるシャドウイングによるコントラストを生む方法である。すなわち、試料表面に対して斜め上から光を照射したときに生じる陰の濃淡によって立体感を与える方法に似ている。原理上は微分干渉法は二光束干渉法であるが、参照波を用いることなく、変形波それ自体を二つに分離し、互いに参照波となるようにしている。二つの光束に分離するには、サバル板やウォラストンプリズム、ノマルスキープリズムなどの偏光子が用いられる。

ノマルスキー方式の偏光型微分干渉法では、分離した 2 光束がプリズムの外側で交差するようにしたノマルスキープリズムを用いる。水晶や方解石などの一軸性結晶を適当な角度で切断して貼り合わせたプリズムであり、一つの光束を互いに垂直に振動する二つの光波（通常光 O 波と異常光 E 波）に分離する。1 個の素子で一つの光束を分離したり合わせたりするので機械的・熱的な乱れに強く、使用も簡便である。

具体的には図 5.19 に示すように、偏光子を通過させた後の直線偏光をノマルスキープリズムに入射させ、振動方向が互いに垂直で一定距離 (S) だけヨコにずれた二つの直線偏光 (O 波と E 波) を得る。このずれの大きさ S をシャー量という。二つの直線偏光が交わる点に対物レンズの後ろ側焦点を一致させると、互いにコヒーレントで振動方向が互いに垂直な 2 光束を、試料表面に垂直に落斜させたことになる。これらが物体表面で反射され、再び偏光プリズムに入射し、楕円偏光となってプリズムを出る。これを検光子に通すと、結像面で干渉によって光の強度分布による像が出現する。シャー量 S が対物レンズの分解能より小さいと単独像に見え、大きいと二重像になる。

ところで、今までは単色光 (波長 λ) で考えてきたが、これが白色光の場合を考えてみる。白色光は連続スペクトルであるが、波長の整数倍の光路差 ($n\lambda = \Delta, n = 1, 2, 3, \dots$) に相当する 2 光波は、検光子を通過するとき互いに干渉で打ち消し合う。その結果、残りの波長の光を重ね合わせた干渉色が登場する。したがって、顕微鏡の結像面では変形波の各点での O 波と E 波の光路差 Δ に応じた干渉色が得られ、通常の顕微鏡では見えない試料表面の極微小のステップ、勾配が色のコントラストによって見えるようになる。

次に、図 5.18 の変形波の細部について詳しく検討してみる。一般には図 5.20 に示すような位相分布になっている。ここで Δ_0 は背景色を決定する光路差である。実際の顕微鏡では、この Δ_0 はノマルスキープリズムを光軸に垂直に移動させることや偏光子の回転で変えることができるようになっている。 $\Delta_0 = 0$ のときは背景が暗黒になり、ステップ部分ではその勾配とシャー量 S により決まる光路差 Δ_1 に応じた干渉色が得られる。シャー量をゼロに近づければ形態の微分係数を干渉色で表すことになるので、微分干渉法と命名されている。 $\Delta_0 \neq 0$ のときは、白色光であれば何らかの干渉色が背景として現れる。図 5.20 では、O 波と E 波の光路差 Δ_0 に相当する干渉色が背景として現れ、 Δ_1 に相当する干渉色がステップ勾配部に現れることになる。

5.4.2 実験方法

図 5.21 には小型のトラフを顕微鏡システムに組み込んだ直接観察装置を、図 5.22 にはそのシステム全体の構成を示す。通常の金属顕微鏡のステージ部に長さ 150 mm、幅 80 mm、深さ 5 mm の小型トラフを組み込んである。これにより膜物質の展開から圧縮に至る全ての領域で π -A 曲線を測定しながら気/水界面 Langmuir 膜の同時観察が可能となる。微分干渉顕微像はモノクロ CCD カメラによりリアルタイムに撮影

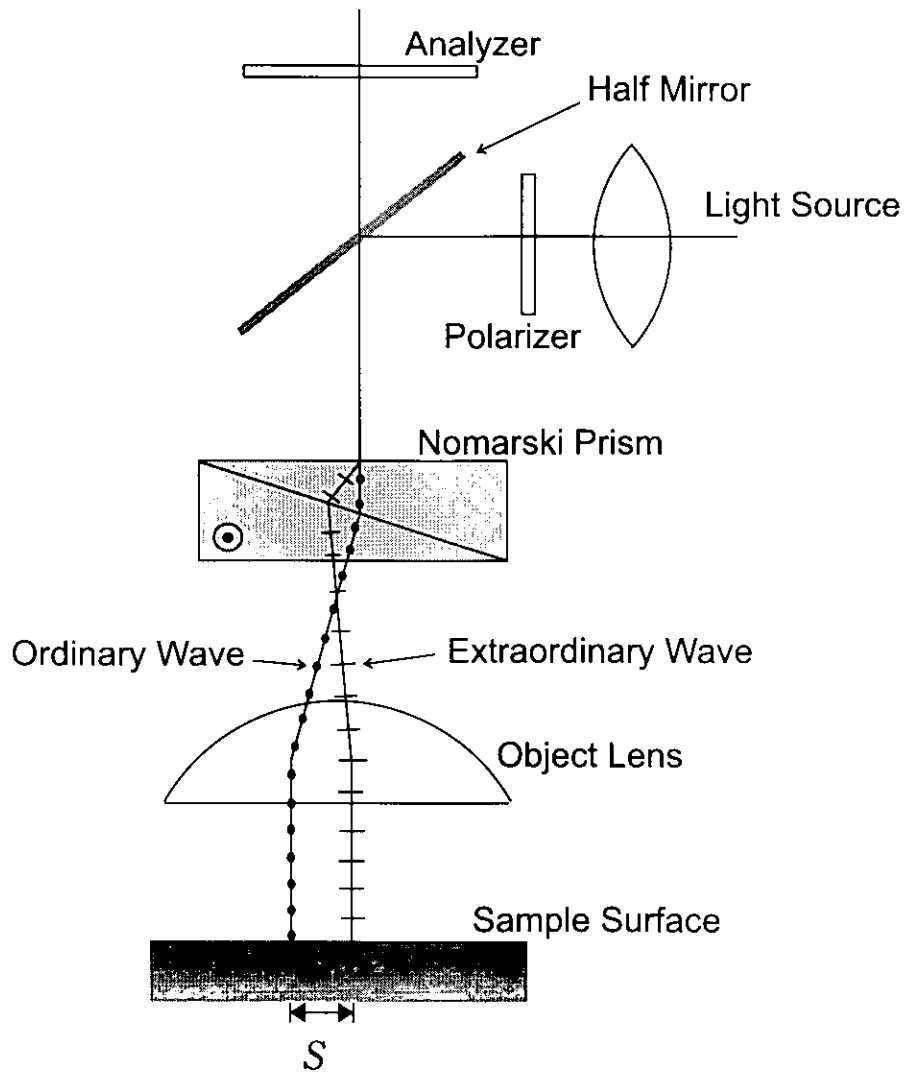


図 5.19 ノマルスキー微分干渉顕微鏡の光路図.

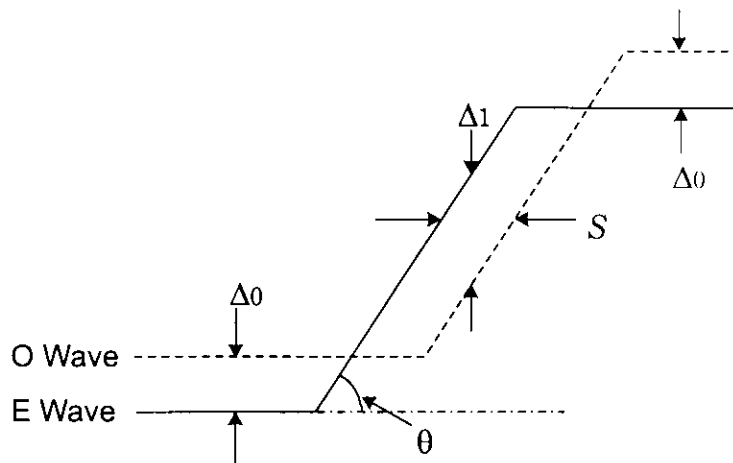


図 5.20 図 5.18 の左側段差部分の変形波.

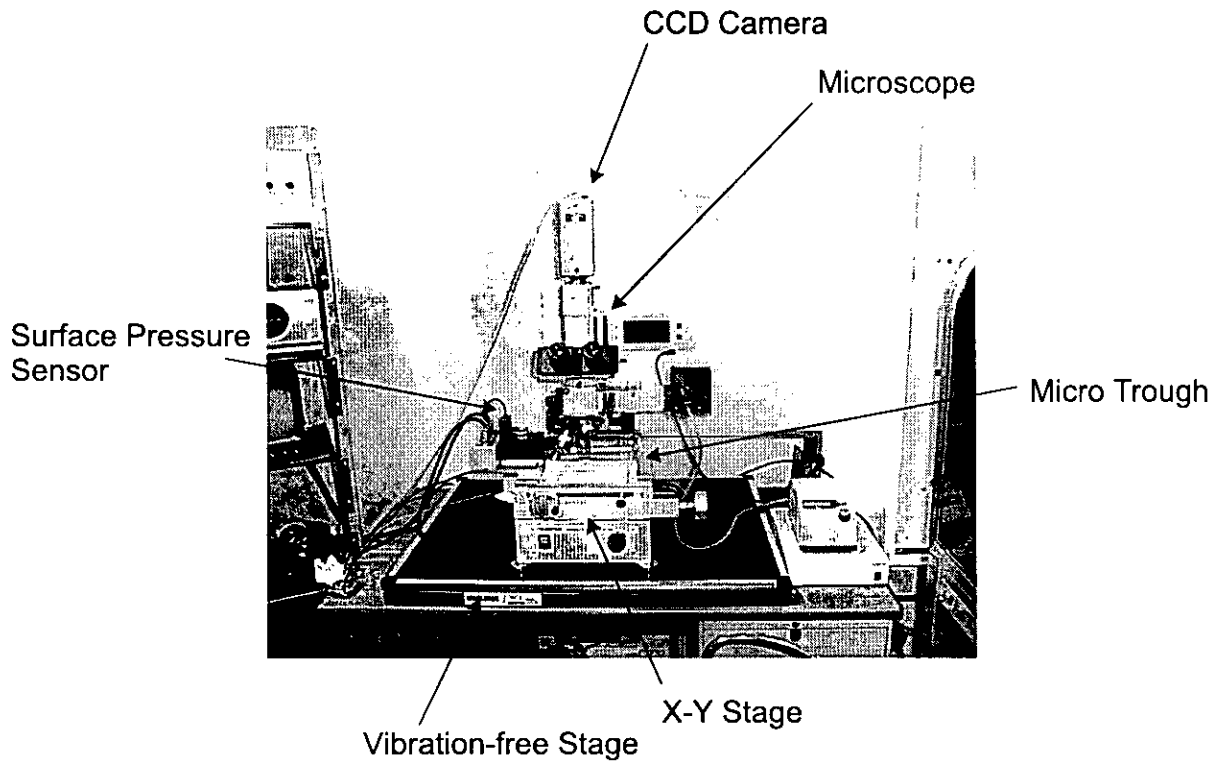


図 5.21 ノマルスキー微分干渉顕微鏡による気/水界面 Langmuir 膜直接観察装置.

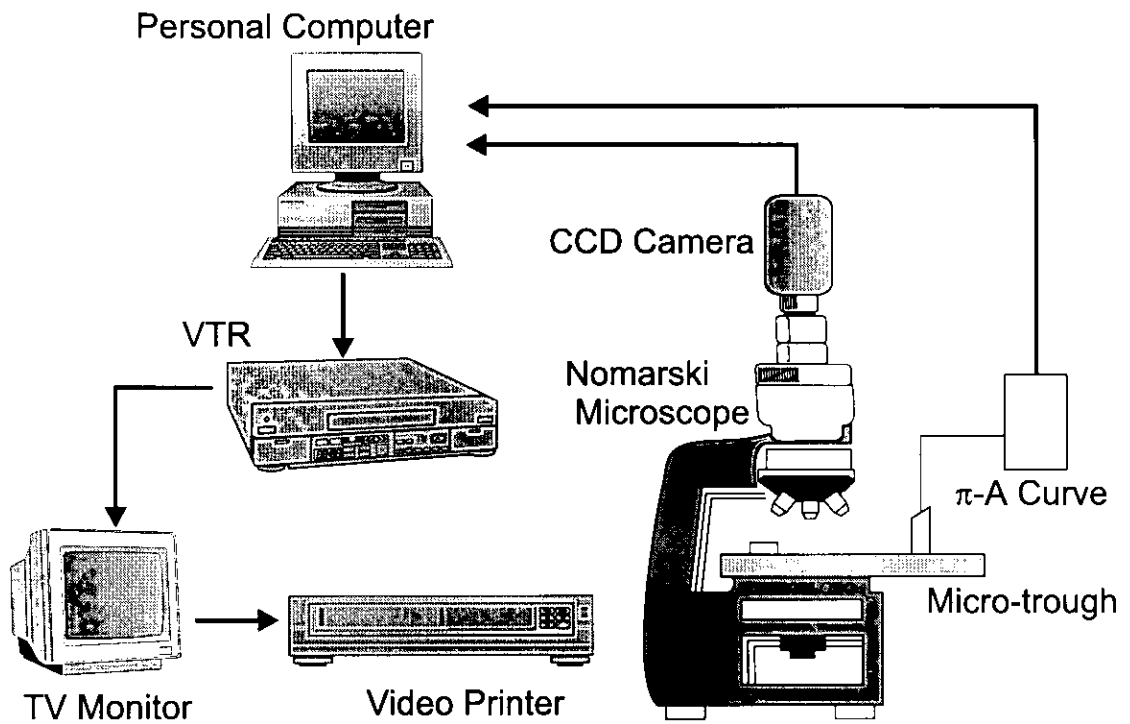


図 5.22 ノマルスキー微分干渉顕微鏡による気/水界面 Langmuir 膜直接観察システム構成図.

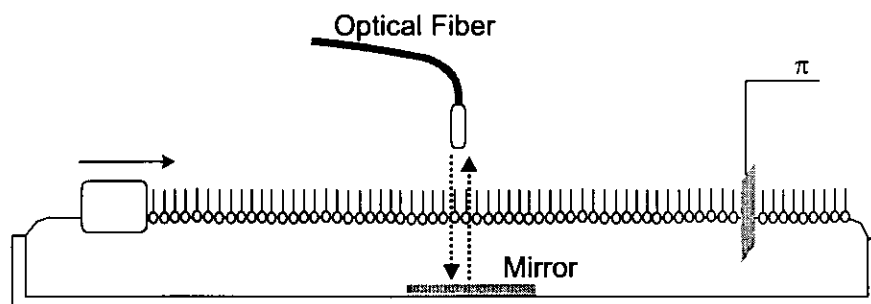


図 5.23 瞬間マルチ測光システムを用いた気/水界面 Langmuir 膜の電子吸収スペクトルのその場測定.

され、ビデオキャプチャボードを介してパーソナルコンピュータに取り込まれる。一方、微分干渉像の撮影と同時に Wilhelmy 方式により π -A 曲線を測定し、表面圧と膜表面積の電圧出力をデジタルボルトメーターで取り込み、GPIB を介してデータをパーソナルコンピュータに取り込むようにしてある。モニター上にて顕微鏡像と π , A データを重ねて表示することにより π -A 曲線データと膜モルフォロジーの対応がつくようにした。この画像データは VTR に動画として記録される。後に示すような静止画像は、この動画像からビデオプリンターにて出力したものである。

また、分光学的手法による気/水界面での分子配向変化の評価・解析には大塚電子製の瞬間マルチ測光システム MCPD-1000 を協和界面科学社製の HBM-AP-LBF 型トラフに組み込んで可視領域の電子吸収スペクトルの測定を行った。図 5.23 に測定方法を示す。投受光兼用の光ファイバーにより Langmuir 膜直上から白色光を垂直に入射し、あらかじめトラフに沈めておいた Al 反射鏡により反射させた後にファイバーで受光する。したがって、入射光は Langmuir 膜を 2 回透過することになり、この透過光は MCPD-1000 本体内でグレーティングにより分光された後にフォトダイオードアレイで各波長成分ごとに検出される。したがって、通常の分光測定のように波長を走査する必要がなく、信号を積分する時間として 0.01-1.0 s 程度の時間で 1 回の測定が終了するために、本実験のように数秒おきに分光スペクトルを測定する必要がある場合に最適である。

5.4.3 実験結果および考察

図 5.24 には C_{12} TCNQ の、図 5.25 には C_{18} TCNQ の気/水界面 Langmuir 膜の展開直後のノマルスキー微分干渉顕微鏡像を示す。図 5.24 に見られるように C_{12} TCNQ では直径約 100 μm の放射状の構造とその周りに存在する微結晶ドメインが見られる。放射状構造の部分は C_{12} TCNQ の結晶ドメインが密に存在する部分であり、展開溶媒であるクロロホルムの蒸発時にこのような形が形成されたものと考えられる。 C_{15} TCNQ でもほぼ同じ膜形態が見られた。一方、 C_{18} TCNQ ではこれとは異なる膜形態を示した。図 5.25 からわかるように C_{18} TCNQ では C_{12} TCNQ, C_{15} TCNQ で見られた放射状の構造は見られず、無数の微結晶ドメインがランダムに存在するのみである。 C_{12} TCNQ, C_{15} TCNQ の Langmuir 膜を基板上に累積した試料で放射状の構造は観測されなかったが、これは Langmuir 膜が気/水界面から基板上に移る際の流動によりその構造が壊されたものと考えられる。

ここで図 5.14 の膜中結晶ドメインの高さ分布をもう一度見てみると、 C_n TCNQ のアルキル基の長さが

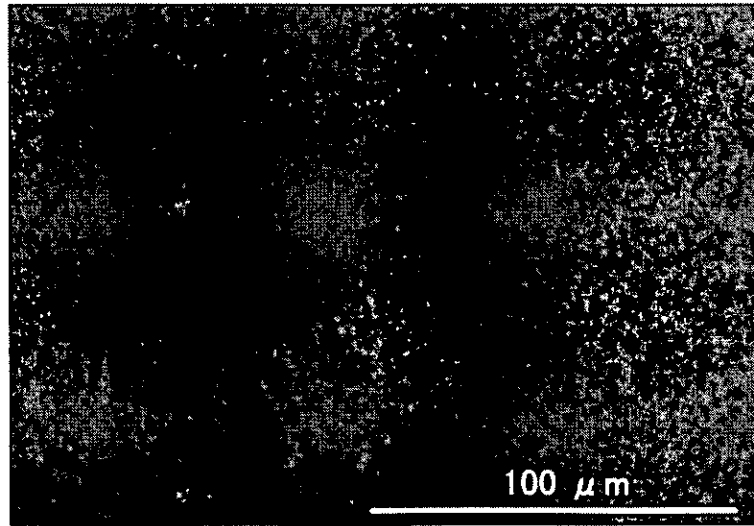


図 5.24 C₁₂TCNQ の気/水界面 Langmuir 膜のノマルスキー顕微鏡像.

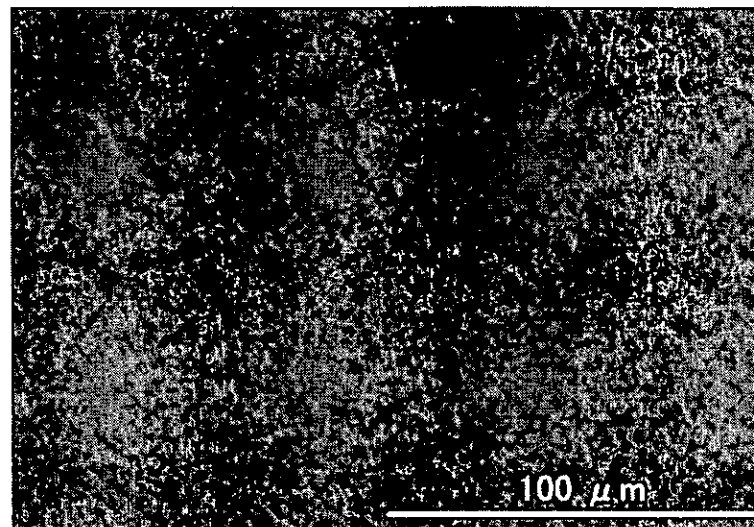


図 5.25 C₁₈TCNQ の気/水界面 Langmuir 膜のノマルスキー顕微鏡像.

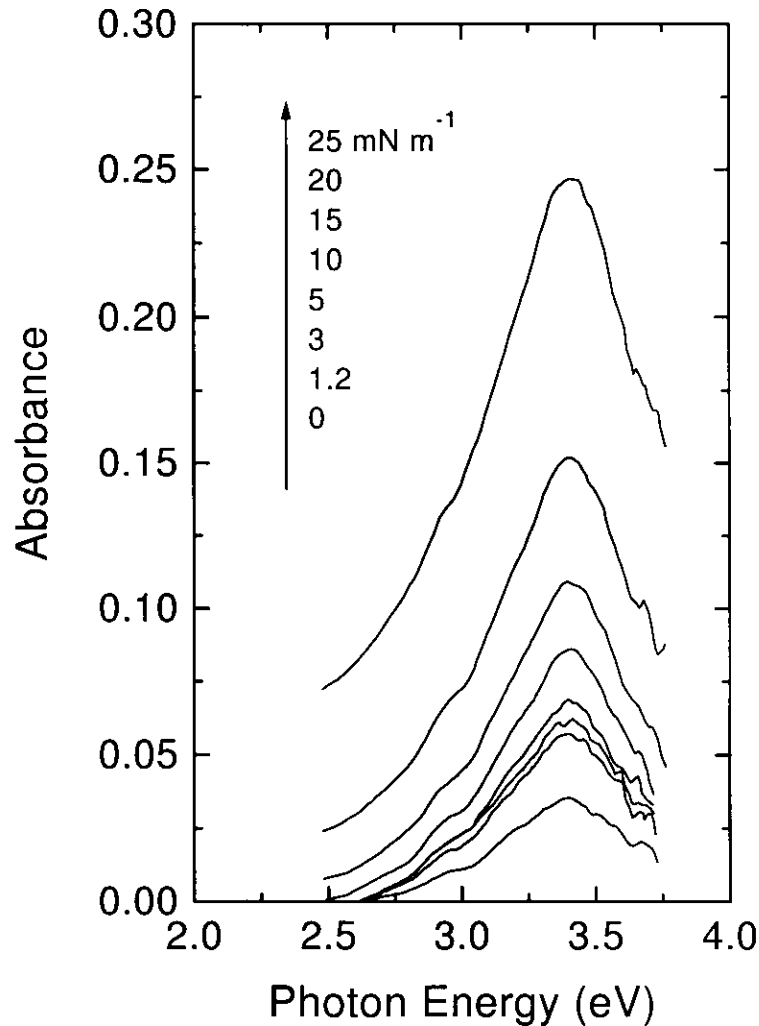


図 5.26 $C_{18}TCNQ$ の気/水界面 Langmuir 膜の電子吸収スペクトル。

短いものほど多層となっていることがわかる。すなわちアルキル基の鎖長の短いものほど三次元的な結晶ドメインを形成しやすいということである。図 5.2 の π -A 曲線においてアルキル鎖長が短いものの方が分子占有面積が小さいが、これもアルキル鎖長の短いものの方がより三次元的な結晶ドメインを形成するために見かけ上の分子占有面積が小さくなるということである。

図 5.26 には気/水界面 $C_{18}TCNQ$ の Langmuir 膜の電子吸収スペクトルの測定結果を示す。石英基板累積後のスペクトルと同じく 360nm に吸収ピークを持つが、そのスペクトル形状は表面圧に関係せず一定であることから、表面圧の増加に伴う TCNQ 発色団の配向変化はないことがわかる。

以上のように、固体基板上に累積した Langmuir 膜において見られるドメイン構造が累積後の膜物質の再配列などにより形成されるものではなく、 C_nTCNQ を気/水界面に展開した時点で既に形成され、気/水界面 Langmuir 膜の圧縮による配向の変化もないということが明らかとなった。

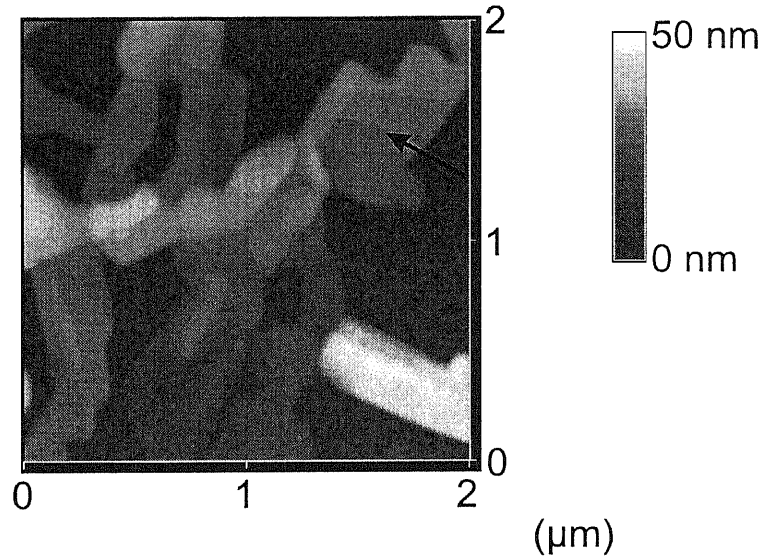


図 5.27 $C_{12}TCNQ$ の n-Si(100) 上に累積した Langmuir 膜の AFM 像 ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$).

5.5 TCNQ LB 膜の分子配列

前 5.4 までで C_nTCNQ の気/水界面 Langmuir 膜, およびその累積膜の膜形態についてマクロ～マイクロにおける領域でその挙動, 構造を明かにできた. ここではさらに高分解での AFM 測定を行い, 分子オーダーでの配列構造を明かにする. 特に Terashita 等による IR 分光解析から C_nTCNQ の分子配列の n の偶奇性に対する依存性が示唆されており [2], この点について直接的な証拠 (配列の実像) が得られるため非常に興味を持たれる.

5.5.1 実験方法

C_nTCNQ の LB 膜の作成は 5.2 と同じ条件で垂直浸漬法により行った. 基板には分子分解能を達成するために平滑性の高い Si 基板 (n-Si(100) 面) を用いた. この基板の上に気/水界面 Langmuir 膜を 1 層だけ累積した. Si 基板はソルファイン (EL グレード), アセトン (EL グレード) とイソプロピルアルコール (EL グレード) の 1:1 混合溶液の順で加熱しながら 30 分間ずつ超音波洗浄してから使用した.

AFM 測定には Digital Instruments の NanoScope III を用いた. 探針には Si_3N_4 を用いたが, 特に分子分解能を達成するために最もバネ定数の小さなチップ ($k \simeq 0.06\ \text{N m}^{-1}$, 脚部の長さ $200\ \mu\text{m}$) を用い, かつ雲母基板において原子分解能を確認した上でその原子間距離により x, y 方向の校正を行った. 走査速度は 1 分間に 7-8 フレームとした.

5.5.2 実験結果および考察

図 5.27 に $C_{12}TCNQ$ の Si 基板上に累積した Langmuir 膜の AFM 像 ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) を示す. すでに述べたように図 5.27 中に矢印で示される微結晶ドメインのフラットなテラス部分は分子レベルでフラットである. このようなテラスを高分解で測定すると, 図 5.28 に示すような二次元分子配列像を得た. 二次元単位

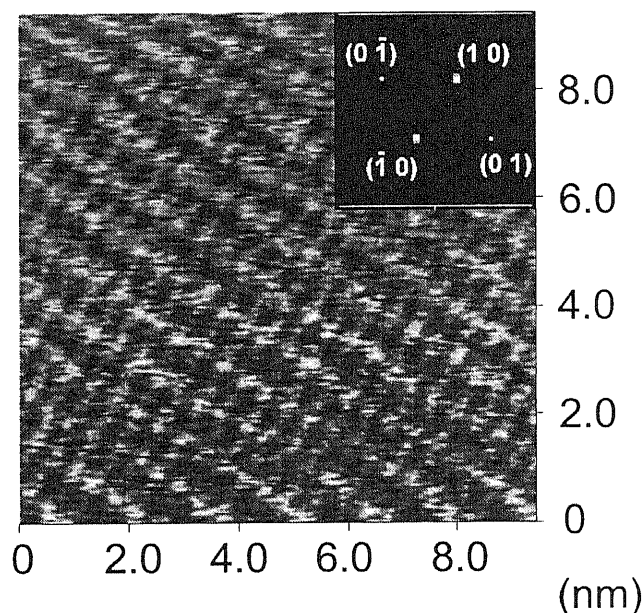


図 5.28 $C_{12}TCNQ$ の $n-Si(100)$ 上に累積した Langmuir 膜の高分解 AFM 像. 挿入図は二次元フーリエ変換像を示す.

表 5.1 C_nTCNQ LB 膜の単位格子.

Molecule	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0^* (nm) [†]	γ_0 (degrees)	Area per molecule (nm^2)
$C_{12}TCNQ$	0.83 ± 0.02	0.47 ± 0.01	2.92 ± 0.01	95 ± 2	0.194
$C_{15}TCNQ$	0.78 ± 0.03	0.47 ± 0.01	3.35 ± 0.01	101 ± 1	0.180
$C_{18}TCNQ$	0.83 ± 0.02	0.48 ± 0.01	3.65 ± 0.01	94 ± 2	0.199

[†] d -value from X-ray diffraction analyses.

格子の大きさは, $a_0 = 0.83 \pm 0.02$ nm, $b_0 = 0.47 \pm 0.01$ nm, a_0, b_0 の成す角 $\gamma_0 = 95 \pm 2^\circ$ である. 図 5.29 には同様にして得られた $C_{18}TCNQ$ の LB 膜の二次元分子配列像を示す. $C_{18}TCNQ$ の場合の二次元単位格子の大きさは, $a_0 = 0.83 \pm 0.02$ nm, $b_0 = 0.48 \pm 0.01$ nm, a_0, b_0 の成す角 $\gamma_0 = 95 \pm 2^\circ$ である.

これに対して $C_{15}TCNQ$ ではやや異なった二次元単位格子を示す. 図 5.30 に AFM による二次元分子配列像を示すが, 二次元単位格子の大きさは $a_0 = 0.78 \pm 0.03$ nm, $b_0 = 0.47 \pm 0.01$ nm, a_0, b_0 の成す角 $\gamma_0 = 101 \pm 1^\circ$ である. 表 5.1 には X 線回折の結果も含めて決定した単位格子の大きさを示す.

C_nTCNQ の LB 膜は先に述べたように分子が交互に配列した二分子膜構造となっており, 図 5.31 に示すように TCNQ 発色団が二分子膜表面に配列した構造となっている [12,13]. したがってここで得られた二次元分子配列像はアルキル基ではなく TCNQ 発色団の配列である. この a_0, b_0 の値は脂肪酸 LB 膜の AFM 像から得られた二次元単位格子の大きさ (0.748 nm \times 0.482 nm, 分子占有面積 0.180 nm^2) [17,18] に近い値である. 脂肪酸 LB 膜では centered-rectangler unit cell に二つの分子を含んでおり, C_nTCNQ においては分子が互い違いに配列しているものの, 図 5.32 に示すようにアルキル鎖部分は脂肪酸 LB 膜と同様の配列になっていることが示唆される. すなわち, アルキル鎖部分が密にパックするように分子全体が配列するというのである.

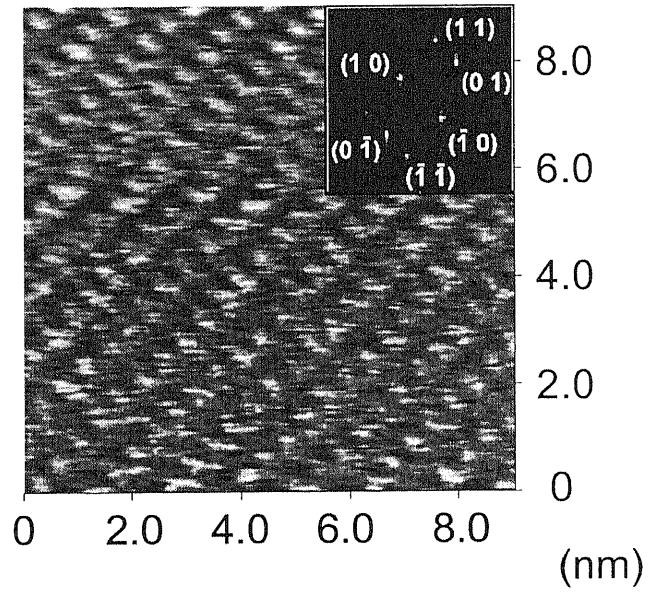


図 5.29 $C_{18}TCNQ$ の $n-Si(100)$ 上に累積した Langmuir 膜の高分解 AFM 像. 挿入図は二次元フーリエ変換像を示す.

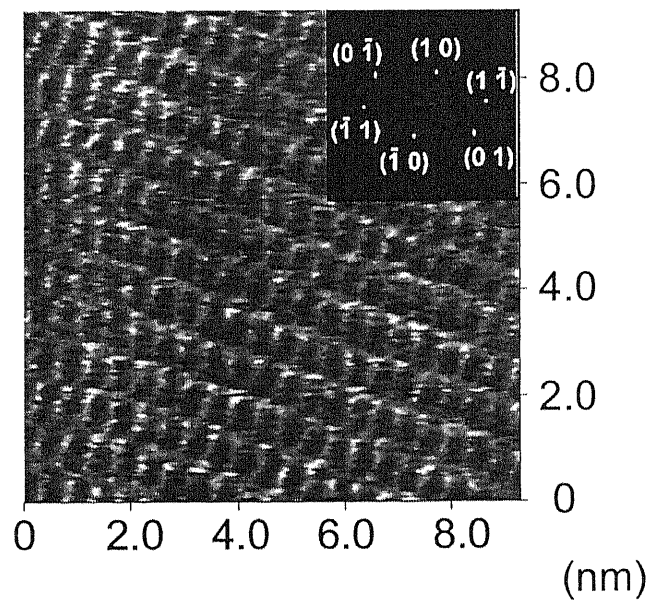


図 5.30 $C_{15}TCNQ$ の $n-Si(100)$ 上に累積した Langmuir 膜の高分解 AFM 像. 挿入図は二次元フーリエ変換像を示す.

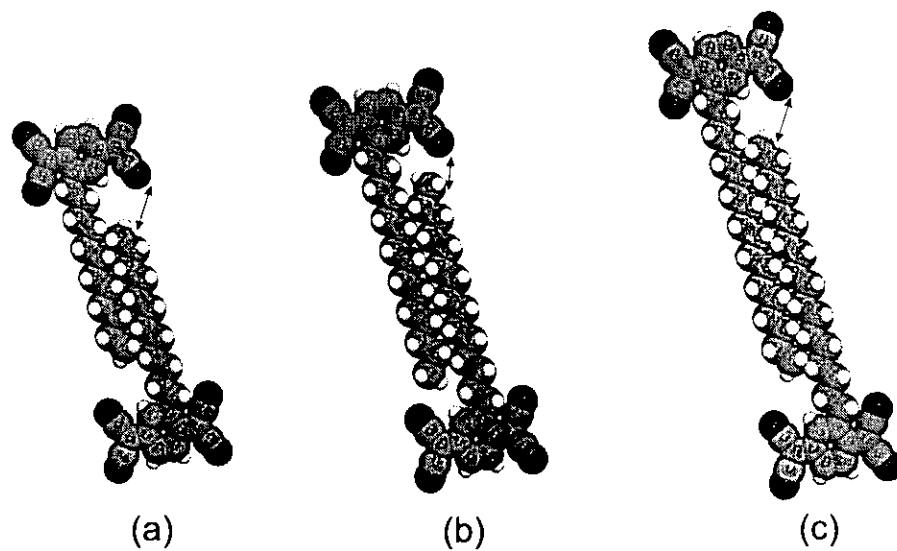
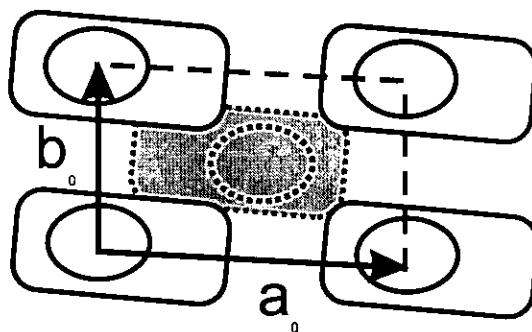


図 5.31 C_n TCNQ の LB 膜の二分子膜構造.



○ alkyl chain □ TCNQ chromophore

図 5.32 C_n TCNQ の LB 膜の分子配列の模式図. 白抜きは二分子膜上面に TCNQ 発色団が存在する分子, グレーの部分は二分子膜下面に TCNQ 発色団が存在する分子を示す.

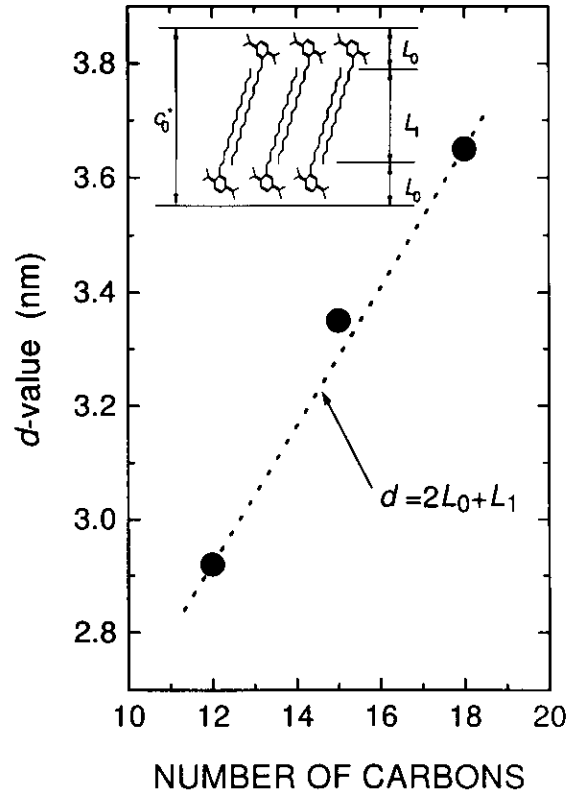


図 5.33 C_n TCNQ の LB 膜の炭素数 n と d 値との関係。

また, a_0 , b_0 , および γ_0 が C_{12} TCNQ と C_{18} TCNQ とではほぼ同じ格子定数を示すのに対し, C_{15} TCNQ では異なる値を示す. これは図 5.32 からわかるように, i) アルキル鎖の先端のメチレン基がアルキル鎖の炭素数が 12, 18 の場合 (炭素数が偶数の場合) には互いに向かい合うようにパッキングされるが, 15 の場合 (炭素数が奇数の場合) は互いに反対方向に向くため, ii) 矢印で示したようにメチレン基と TCNQ 発色団との相対的な位置関係がアルキル鎖の炭素数の偶奇により異なるためであると考えられる.

先に X 線回折の測定結果を示したが, 分子配列がアルキル鎖の炭素数によらずにすべて同じであると仮定すると, d 値 (c_0^*) は単純に炭素数 n に比例しなければならないはずである. 図 5.33 には炭素数 n と d 値との関係を示す. C_{12} TCNQ と C_{15} TCNQ との d 値の差は炭素数の差 $\Delta n = 3$ に対して $\Delta d_{15-12} = 0.43$ nm である. 一方, C_{15} TCNQ と C_{18} TCNQ との d 値の差は同じ炭素数の差 $\Delta n = 3$ に対して $\Delta d_{18-15} = 0.30$ nm である. したがって, これらの LB 膜の分子配列は, アルキル鎖および TCNQ 発色団の配列も含めて全てが同じ配向にはないということになる. C_{15} TCNQ の d 値が正の方向にずれていることから分子は C_{12} TCNQ, C_{18} TCNQ の場合に比べて基板に対してより立った配向となっていることがわかる. 分子の占有面積は分子が傾くほど大きくなるので, この場合は C_{15} TCNQ の 1 分子 (1 アルキル鎖) あたりの占有面積 ($a_0 b_0 \sin \gamma_0 / 2$) は小さくなっていなければならないことになるが, 表 5.1 に示すように確かに AFM 測定から得られた C_{15} TCNQ の占有面積は C_{12} TCNQ, C_{18} TCNQ に比べて小さくなっていることがわかる.

上記結果は Terashita 等による透過および反射-吸収法による IR スペクトルの解析結果とも一致する [2]. 彼等は C_{12} TCNQ, C_{18} TCNQ では斜方晶にアルキル鎖がパッキングされているのに対し, C_{15} TCNQ では六方晶もしくは擬似六方晶にアルキル鎖がパッキングされていると結論している. 今回 AFM により捉えた

表 5.2 C_nTCNQ クロロホルム溶液濃度.

Molecule	Concentration (M)
C ₁₂ TCNQ	2.9×10^{-5} , 1.4×10^{-4} , 1.4×10^{-3}
C ₁₅ TCNQ	2.6×10^{-5} , 1.3×10^{-4} , 1.3×10^{-3}
C ₁₈ TCNQ	2.4×10^{-5} , 1.2×10^{-4} , 1.2×10^{-3}

二次元分子配列は TCNQ 発色団の配列であるが、このようなアルキル鎖のパッキングの違いが TCNQ 発色団の配列の違いとなって現れたと言える。

以上述べたように、AFM および X 線回折の解析結果から、C_nTCNQ の LB 膜の分子配列はアルキル鎖の炭素数に依存するのではなくその偶奇性に依存していることが示唆されたが、このことは分子修飾による機能性原子団の配列制御という観点からも興味ある結果である。

5.6 TCNQ Langmuir 膜のドメイン形成制御

これまでに述べたように、C_nTCNQ の LB 膜は数 μm の大きさの多層ドメインから成っているが、C_nTCNQ を用いた機能性デバイス作製のためにはより均一な膜を作成することが望ましい。C_nTCNQ は気/水界面に膜物質を展開した際に結晶化してドメインを形成するという、“気/水界面での溶媒蒸発による結晶成長”が進行する。したがって、ドメイン形成制御のためには溶媒蒸発速度（溶媒種類，展開溶液濃度）が因子として重要であると考えられる。そこで、これらの点について検討した。

5.6.1 実験方法

各 C_nTCNQ について、典型的な展開溶媒であるクロロホルムについて表 5.2 のような濃度の溶液を調整した。これらについてマイクロトラフを用いて π -A 曲線の測定を行いながら、同時にノマルスキー微分干渉顕微鏡により気/水界面 Langmuir 膜の形態観察を行った。また、ドメインが三次元的に成長しやすい C₁₂TCNQ については *m*-キシレン（沸点 139 °C）、ソルファイン（徳山石油化学製；ソルベントナフサ 98%；沸点 162 °C）の高沸点溶媒を用いてドメインの平滑化に対する効果を検討した。濃度は *m*-キシレンで 3.5×10^{-5} M, 7.0×10^{-5} M, 3.5×10^{-4} M とし、ソルファインで 3.5×10^{-5} M, 7.0×10^{-5} M, 3.5×10^{-4} M で実験した。

5.6.2 実験結果および考察

図 5.34, 図 5.35, および図 5.36 には、展開溶媒としてクロロホルムを用いた場合の C₁₂TCNQ, C₁₅TCNQ, C₁₈TCNQ の π -A 曲線の変化をそれぞれ示す。これらの図から、アルキル鎖長が短くなるにしたがって溶液濃度に対する依存性が強くなることがわかる。C₁₂TCNQ では溶液濃度が高くなるにしたがって顕著に分子占有面積が小さい方にずれていくことがわかるが、これは溶液濃度が高いほど微結晶ドメインがより三次元的な結晶として成長することを示している。すでに 5.3.2 において、基板上に累積された Langmuir 膜の AFM による高さ分布の解析から、アルキル鎖長の短いものほど三次元的な結晶ドメインになっている

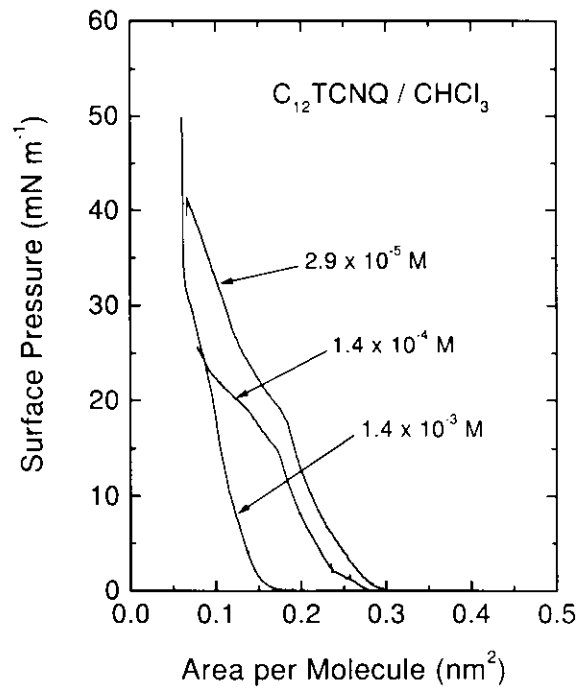


図 5.34 C₁₂TCNQ の π -A 曲線のクロロホルム溶液濃度依存性.

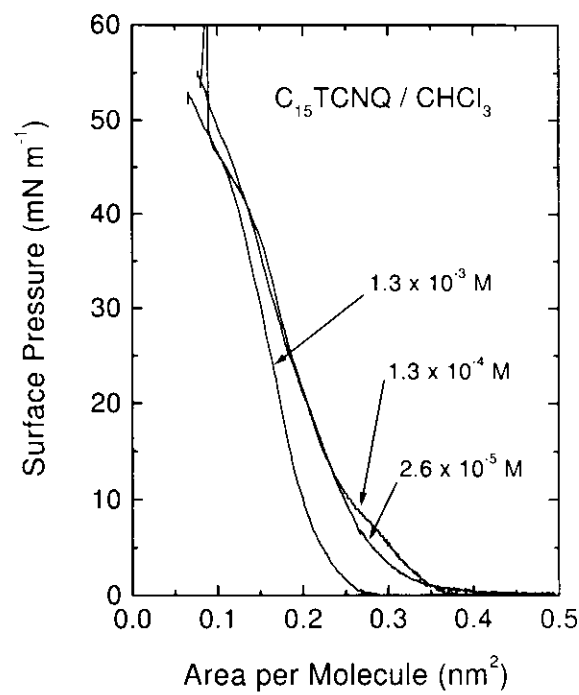


図 5.35 C₁₅TCNQ の π -A 曲線のクロロホルム溶液濃度依存性.

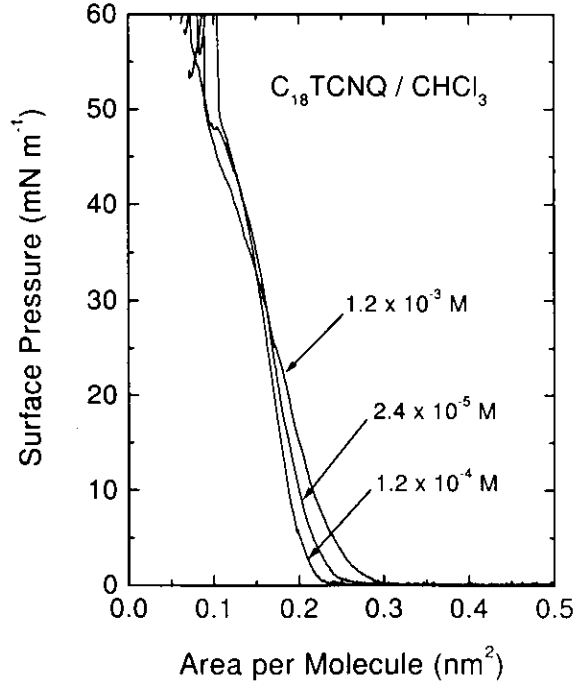


図 5.36 $C_{18}TCNQ$ の π -A 曲線のクロロホルム溶液濃度依存性.

ことが明かになっているが、これは今回の実験結果ともよく一致している。したがって、基板上に累積された Langmuir 膜で見られたこのような傾向は基板への累積後の再配列によるものではなく、すでに気/水界面で現れた傾向であると言える。

図 5.37, 図 5.38 には最も濃度の高い場合（これまでの実験で LB 膜を累積する際に用いた濃度と同程度）の気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像の圧縮に伴う変化を示す。展開直後にはすでに図 5.24 で示したように、 $C_{12}TCNQ$ 展開直後に微結晶ドメインが存在し、一部急激な溶媒蒸発によると思われる放射状の構造、点状の小さな微結晶が見られる。表面圧 7 mN m^{-1} にまで圧縮すると図 5.37 からわかるように、ドメイン間のギャップが無くなって密度が上がるために、展開直後よりもやや均一になって微分干渉像のコントラストがやや小さくなると同時に、放射状の構造もコントラストがやや弱くなる。さらに圧縮を続けて表面圧が 23 mN m^{-1} に達すると、図 5.38 に示すような像になる。図 5.38 の右側部分は放射状構造部分であるが、圧縮方向（ヨコ方向）に対してほぼ垂直な方向に大きなステップが生成されている。左側半分は放射構造外だった部分で、展開直後には微結晶ドメインが疎に存在していた部分であるために圧縮によってランダムに凹凸が形成されている様子がコントラストとなって現れている。

展開溶液の濃度が 50 分の 1 になった場合の微分干渉顕微鏡像を図 5.39 に示す。図 5.37 で見られる放射状の構造や小さな微結晶は無くなり、ドメインの平滑性が上がっていることがわかる。したがって、図 5.34 の π -A 曲線において濃度が低いほど分子占有面積が大きくなる傾向が見られるが、これは気/水界面で膜の平滑性が上がったため、ドメイン内の層状構造がより二次元的になり、見かけの分子占有面積が大きくなったことによるものであることがわかる。 $C_{15}TCNQ$ の場合も、図 5.35 において π -A 曲線の濃度依存性が見られるが、 $C_{12}TCNQ$ の場合と同様に膜の平滑性が上がるためであると言える。

これに対して $C_{18}TCNQ$ では、先に述べたようにドメインはランダムに存在し、特定の構造をもたない。図 5.36 の π -A 曲線においても展開溶液の濃度依存性がほとんどないことから気/水界面での膜の形態は濃

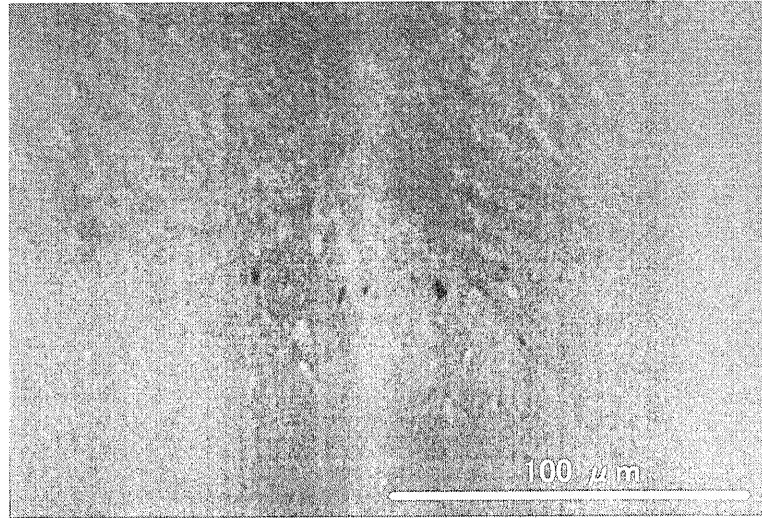


図 5.37 気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 1.4×10^{-3} M，表面圧 7 mN m^{-1} ）。

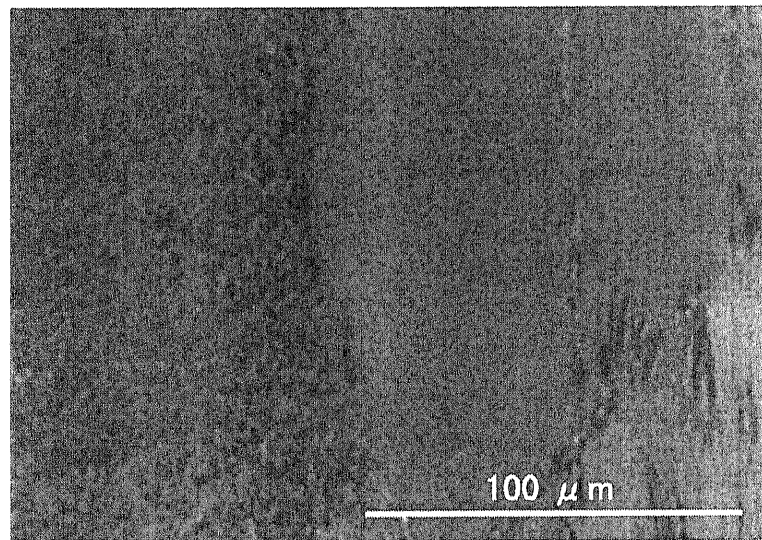


図 5.38 気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 1.4×10^{-3} M，表面圧 23 mN m^{-1} ）。

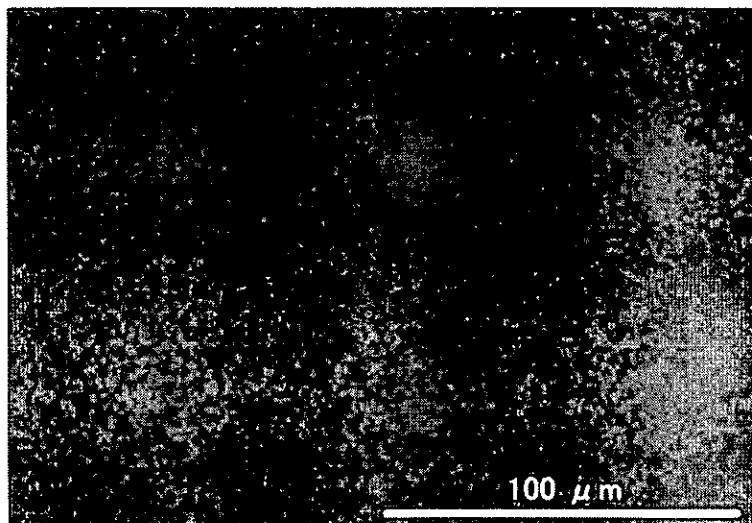


図 5.39 気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 $2.9 \times 10^{-5} M$ ，表面圧 $8 mN m^{-1}$ ）。

度に依存しないと考えられる。実際， $C_{18}TCNQ$ のクロロホルム溶液を展開すると図 5.40，図 5.41 に示すような微分干渉顕微鏡像となり，濃度による膜形態の違いがほとんど認められない。ドメインはランダムに存在し，圧縮・表面圧の上昇に伴いドメイン間のギャップが小さくなっていくだけである。 $21 mN m^{-1}$ になると図 5.42 に示すように，ドメインどうしが接触している境界に三次元的な微結晶（白色の凹凸の大きい部分）が析出し，この微結晶はさらに表面圧を上げると増加していく。

次に， $C_{12}TCNQ$ をクロロホルムよりも高沸点の溶媒である *m*-キシレンを展開溶媒に用いた場合の π -*A* 曲線の測定結果を図 5.43 に示す。濃度が低くなるほど π -*A* 曲線は分子占有面積の大きい方にシフトする。図 5.44，図 5.45 には高濃度 ($3.5 \times 10^{-4} M$)，低濃度 ($3.5 \times 10^{-5} M$) で展開した際の微分干渉顕微鏡像を示す。濃度が高い場合には $C_{12}TCNQ$ のクロロホルム溶液の低濃度の場合や $C_{18}TCNQ$ のクロロホルム溶液の場合と同様の膜形態であり，板状ドメインがランダムに存在するが，低濃度の場合には放射状の板状ドメインとその周りに点状の比較的大きな凹凸をもつ微結晶が存在する。VTR 画像より，低濃度の場合には膜物質展開に伴い溶媒が気/水界面から蒸発し難くなり，溶液が拡がらずにレンズ状に存在し，ゆっくりと蒸発する様子が観察された。したがって，凹凸の大きな微結晶は，気/水界面に拡がらずに残存するこのような *m*-キシレン溶媒中で析出した三次元結晶であると考えられる。

このような傾向は他の高沸点溶媒を用いた場合にも認められた。図 5.46 には溶媒として *n*-ブチルエーテルとクロロホルムとの混合溶媒を用いた場合の π -*A* 曲線を示す。*n*-ブチルエーテルの比率が多いものほど分子占有面積の大きい方にシフトしていることがわかる。これはノマルスキー微分干渉像より，*n*-ブチルエーテルの比率が多いものほど展開溶媒が気/水界面に残存しやすいことに起因するものであり， π -*A* 曲線でベースラインが上がっているのもこのためであることがわかった。

展開溶媒としてソルファインを用いた場合にも濃度を極端に低くすると溶媒が気/水界面に残存する現象が見られた。 π -*A* 曲線の測定結果を図 5.47 に示す。また，溶液濃度が $1.56 \times 10^{-3} M$ の場合の微分干渉像を図 5.48 に，溶液濃度が $1.56 \times 10^{-3} M$ の場合の微分干渉像を図 5.49 に示す。展開溶液の濃度が低い場合にはコントラストの強い微分干渉像が得られることから三次元的に成長したドメインになっていること

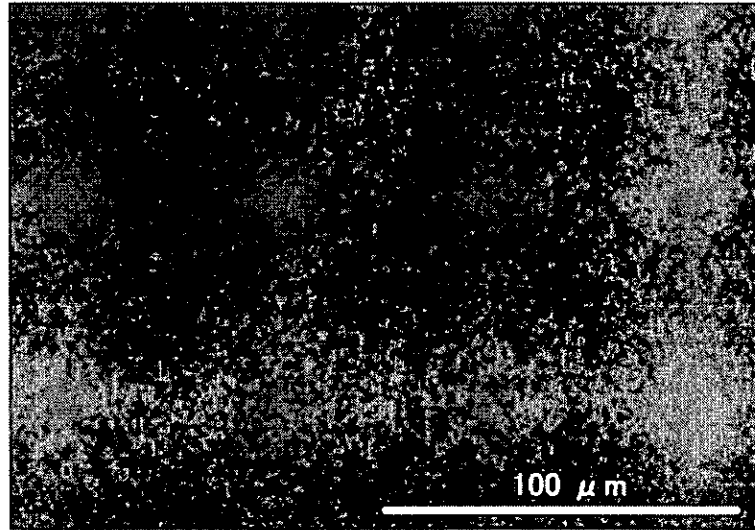


図 5.40 気/水界面 $C_{18}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 2.4×10^{-5} M，表面圧 0 mN m^{-1} ）。

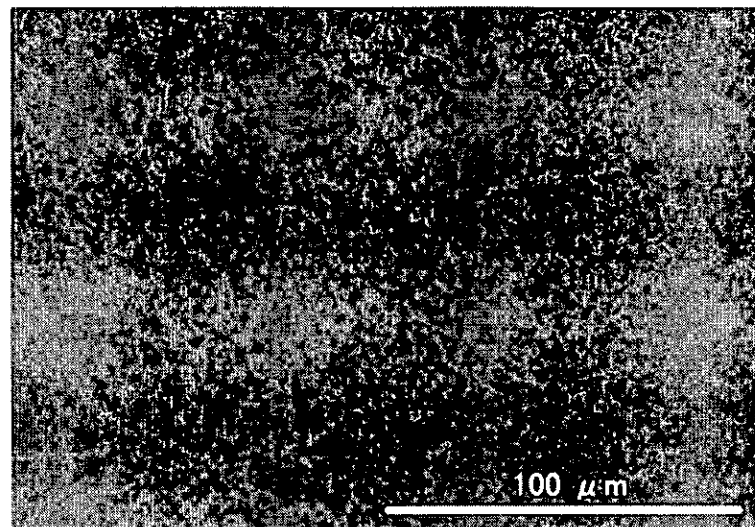


図 5.41 気/水界面 $C_{18}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 1.2×10^{-3} M，表面圧 5 mN m^{-1} ）。

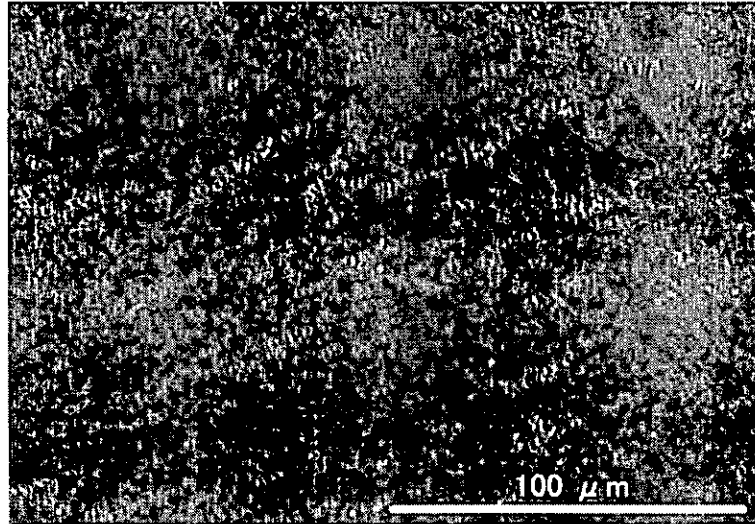


図 5.42 気/水界面 $C_{18}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 クロロホルム，展開溶液濃度 1.2×10^{-3} M，表面圧 21 mN m^{-1} ）。

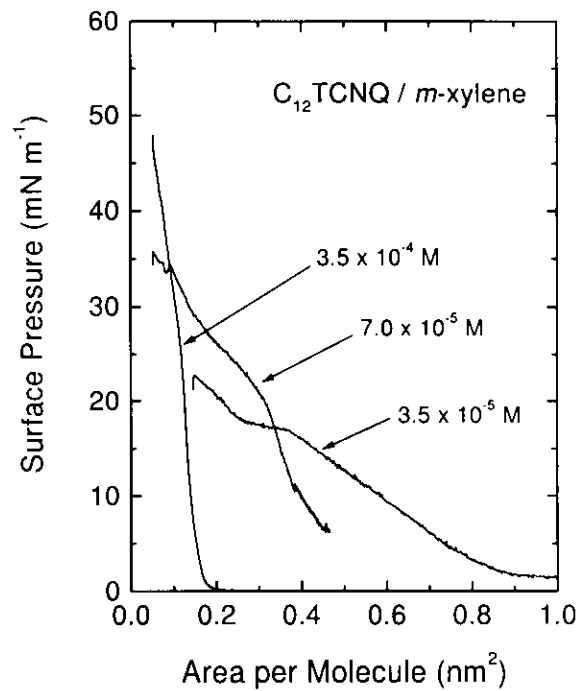


図 5.43 $C_{12}TCNQ$ の π -A 曲線の m -キシレン溶液濃度依存性。

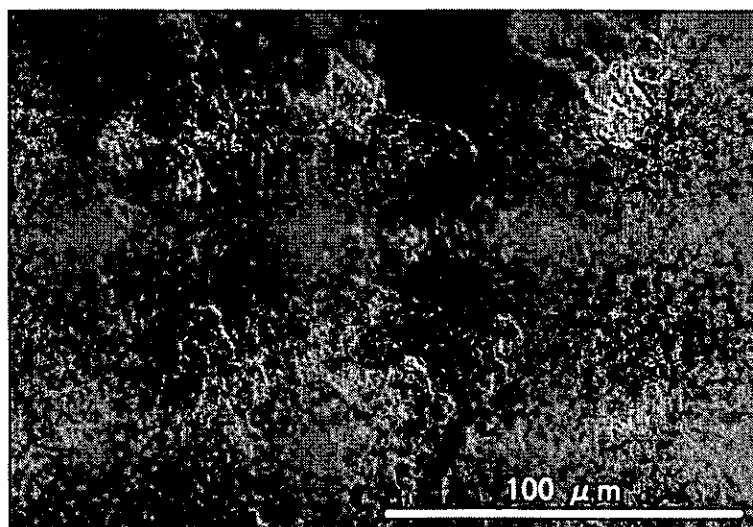


図 5.44 気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 *m*-キシレン，展開溶液濃度 3.5×10^{-4} M，表面圧 0 mN m^{-1} ）。

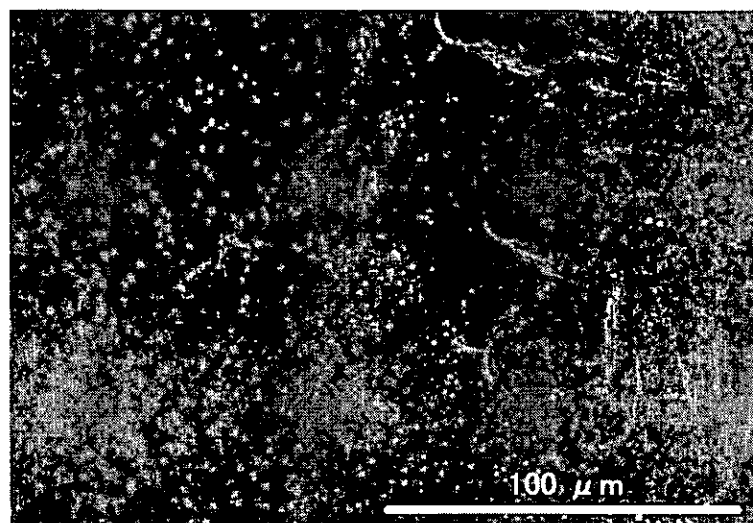


図 5.45 気/水界面 $C_{12}TCNQ$ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 *m*-キシレン，展開溶液濃度 3.5×10^{-5} M，表面圧 23 mN m^{-1} ）。

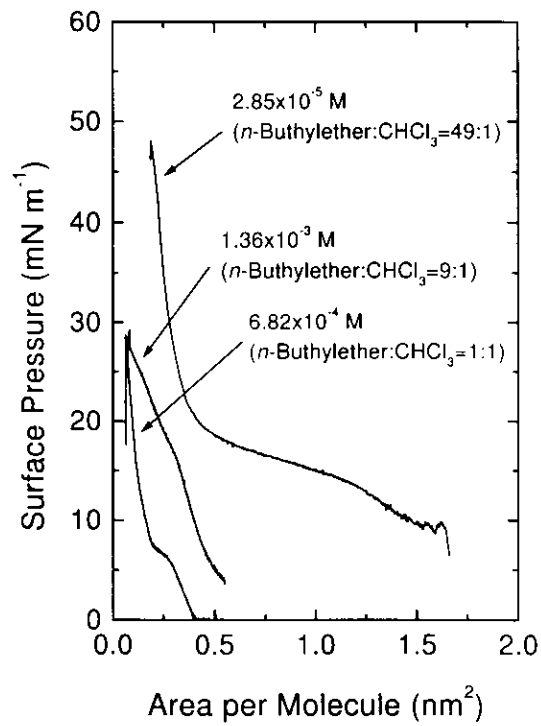


図 5.46 $C_{12}TCNQ$ の π -A 曲線の n -ブチルエーテル溶液濃度依存性.

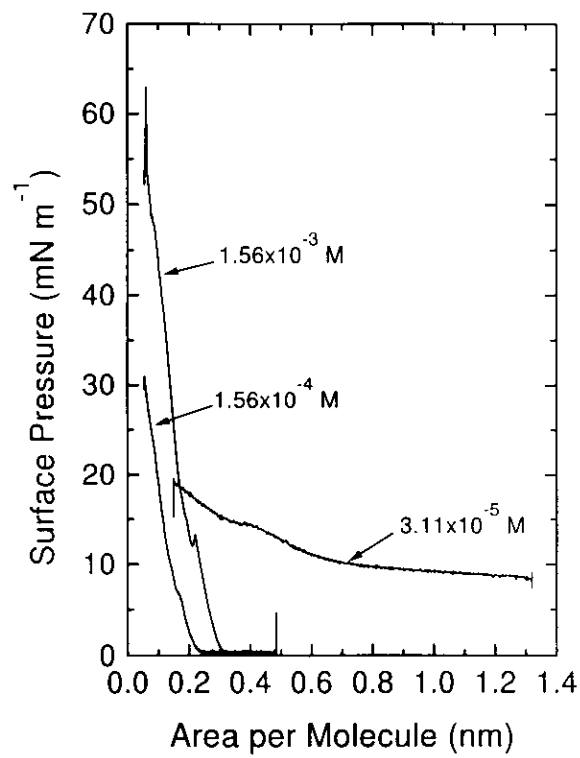


図 5.47 $C_{12}TCNQ$ の π -A 曲線のソルファイン溶液濃度依存性.

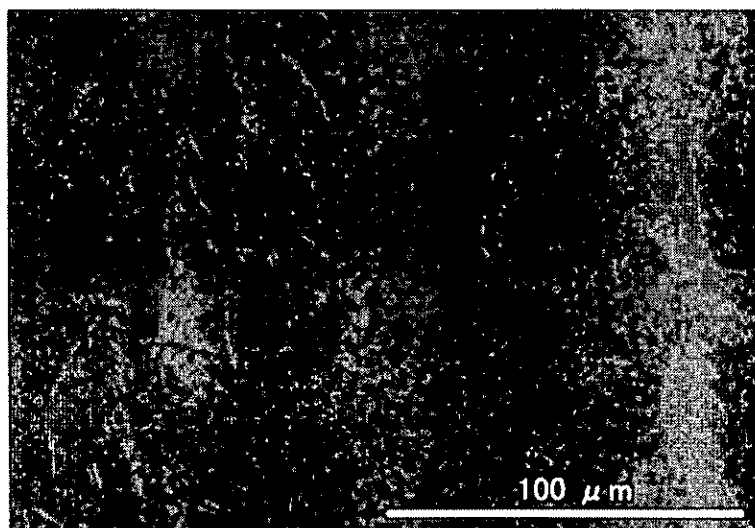


図 5.48 気/水界面 C₁₂TCNQ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 ソルファイン，展開溶液濃度 1.56×10^{-3} M，表面圧 0 mN m^{-1} ）。

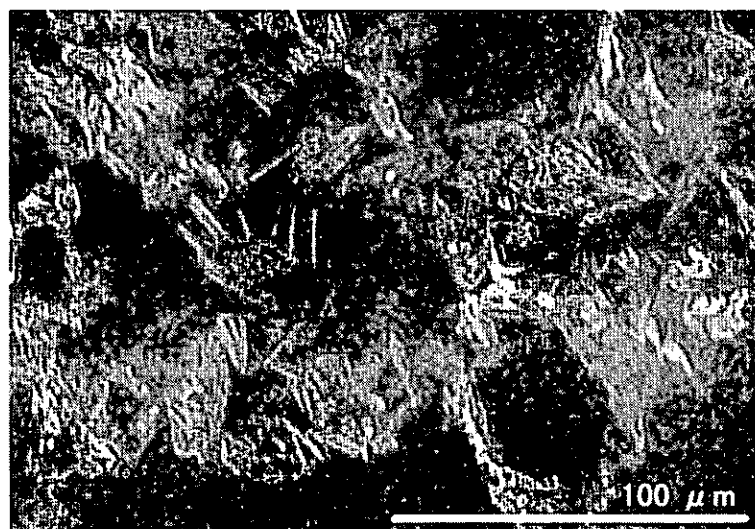


図 5.49 気/水界面 C₁₂TCNQ Langmuir 膜のノマルスキー微分干渉顕微鏡像（展開溶媒 ソルファイン，展開溶液濃度 1.56×10^{-4} M，表面圧 0 mN m^{-1} ）。

がわかる。これに対し濃度が高い場合にはコントラストの一定な、すなわち非常に平滑な数十 μm の大きさの板状ドメインが多数見られる。ノマルスキー微分干渉顕微鏡の分解能から考えると、この平滑ドメインは分子レベルで平滑な面であると考えられる。

以上の結果をまとめると以下ようになる。

1. $C_n\text{TCNQ}$ は n が小さいほど気/水界面で凝集構造を取りやすい。
2. 凝集構造を取りやすいもの ($C_{12}\text{TCNQ}$, $C_{15}\text{TCNQ}$) は展開溶液の濃度を下げると極端に凝集した構造を取らなくなる。
3. 高沸点の溶媒を用いると、低濃度の場合に溶媒が気/水界面に残存しやすくなり、逆に三次元的な微結晶を生成してしまう。
4. 展開溶媒としてソルファインを用いた場合には通常 LB 膜の実験に用いられる程度の濃度で比較的大きな (数十 μm) な分子レベルで平滑と思われるドメインを得ることができた。

5.7 結言

長鎖アルキル TCNQ ($C_{12}\text{TCNQ}$, $C_{15}\text{TCNQ}$, および $C_{18}\text{TCNQ}$) の LB 膜について、ノマルスキー微分干渉顕微鏡による気/水界面 Langmuir 膜の直接観察、および瞬間マルチ測光システムによる電子吸収スペクトルのその場測定を行った。さらにその LB 膜の膜構造、分子配列を X 線回折法および AFM を中心に解析した。その結果以下に示すように、これまで不明であった構造がマクロから分子レベルに至る領域で初めて明かとなった。

1. 長鎖アルキル TCNQ の LB 膜は数 μm の大きさの板状微結晶ドメインが多数累積された構造となっており、脂肪酸 LB 膜のように単分子層が一層ずつ累積された構造になっていない。
2. 長鎖アルキル TCNQ の LB 膜の X 線回折パターンは、脂肪酸 LB 膜と同様に層状構造に基づく回折ピークのみが観測される。しかしながら、これは単分子膜が一層ずつ累積されて形成される層状構造に由来するものではなく、上記板状微結晶ドメイン内に存在する層状構造に基づくものである。
3. 上記層状構造内の分子配列はアルキル鎖が入れ子になった二分子膜構造となっており、これが膜厚方向に積層している。
4. 基板と接する第 1 層目の二分子膜層だけは第 2 層目以降よりも膜厚が大きい。これは基板表面との相互作用によるものと考えられる。
5. 膜面内方向での二次元分子配列は $C_{12}\text{TCNQ}$ と $C_{18}\text{TCNQ}$ とではほぼ同じ構造であるが、 $C_{15}\text{TCNQ}$ はこれらとはやや異なる構造であった。これはアルキル鎖長の偶奇により分子のパッキングが異なるためであると考えられる。この配列の違いは二分子層の厚さ方向の構造 (d 値) の変化としても反映されている。
6. 上記板状ドメインは累積後の結晶化により生ずるのではなく、展開溶液を気/水界面に展開した直後ですでに生成している。
7. $C_n\text{TCNQ}$ は n が小さいほど気/水界面で凝集構造を取りやすい。
8. 凝集構造を取りやすいもの ($C_{12}\text{TCNQ}$, $C_{15}\text{TCNQ}$) は展開溶液の濃度を下げると極度に凝集した構造を取らなくなる。

9. 高沸点の溶媒を用いると、低濃度の場合に溶媒が気/水界面に残存しやすくなり、逆に三次元的な微結晶を生成してしまう。
10. 展開溶媒としてソルファインを用いた場合には通常 LB 膜の実験に用いられる程度の濃度で比較的大きな（数十 μm ）な分子レベルで平滑と思われるドメインを得ることができた。

参考文献

- [1] M. Kubota, Y. Ozaki, T. Araki, S. Ohki and K. Iriyama: *Langmuir* **7** (1991) 774.
- [2] S. Terashita, K. Nakatsu, Y. Ozaki, T. Mochida, T. Araki and K. Iriyama: *Langmuir* **8** (1992) 3051.
- [3] Y. Ozaki, Y. Fujimoto, S. Terashita, N. Katayama and K. Iriyama: *Spectroscopy* **8** (1993) 36.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [5] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Force* Chap. 7 (1985) Academic Press London.
- [6] G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht and C. F. Quate: *Europhys. Lett.* **3** (1987) 1281.
- [7] T. R. Albrecht and C. F. Quate: *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2599.
- [8] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickrasimasinghe: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4723.
- [9] G. Meyer and N. M. Amer: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1054.
- [10] K. Iriyama, T. Araki and T. Kato: *Membrane* **16** (1990) 43.
- [11] S. Terashita, Y. Ozaki, T. Suzuki, K. Nakatsu, T. Mochida, T. Araki, T. Tanaka and K. Iriyama: *Ext. Abstr. 53rd Autumn Meet. Japan Society of Applied Physics* Osaka, September, 16a-SY-22 [in Japanese].
- [12] K. Nakatsu, S. Terashita, T. Suzuki and Y. Ozaki: in preparation for publication. The crystallographic data are as follows: Triclinic, P_1 , $a = 4.708(3) \text{ \AA}$, $b = 8.417(2) \text{ \AA}$, $c = 29.202(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.01(2)^\circ$, $\beta = 93.65(4)^\circ$, $\gamma = 97.72(4)^\circ$, $U = 1107.3(9) \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$. The TCNQ chromophore are nearly planar and form head-to-head arrangement with a center of symmetry in the ab plane. The alkyl chains have a closely packed arrangement perpendicular to the c axis.
- [13] 寺下慎一, 尾崎幸洋, 鈴木孝, 中津和三, 持田正, 荒木敏成, 田中昭, 入山啓治: 第53回応用物理学学術講演会 (1992).
- [14] D. Hönig and D. Möbius: *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 64.
- [15] 平昭夫: 「光工学ハンドブック」, 小瀬輝次, 斎藤弘義, 田中俊一, 辻内順平, 波岡武 編集 (朝倉書店, 1986), pp. 638.
- [16] 澤木司: 「薄膜ハンドブック」, 日本学術振興会薄膜第131委員会編 (オーム社, 1983), pp. 313.

- [17] D. K. Schwartz, J. Garnaes, R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski: *Science* **257** (1992) 508.
- [18] D. K. Schwartz, R. Viswanathan, J. Garnaes and J. A. Zasadzinski: *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7374.

第6章 交互積層型電荷移動錯体LB膜の作成と構造解析

[本章に直接関連した発表論文]

- [1] “Mixed-stack charge transfer films prepared by Langmuir–Blodgett technique and donor doping”, Katsuhiko Nichogi, Akira Taomoto, Taro Nambu and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **254** (1995) 240–245.
- [2] “Highly oriented thin film of a mixed-stack charge-transfer complex”, Katsuhiko Nichogi and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **303** (1997) 277–281.

6.1 緒言

本章では交互積層型 CT 錯体の LB 膜を作成する手法, その結果得られる LB 膜の構造, 物性について評価・解析した結果について述べる.

すでに 2.5.3 で述べたように, これまでの CT 錯体 LB 膜に関する研究はすべてが電気伝導性を目指した分離積層型 CT 錯体の LB 膜に関するものであり, 交互積層型 CT 錯体の LB 膜についての研究例はない. そこで, 以下のことについて実験, 解析を行った.

1. 長鎖アルキル TCNQ から成る交互積層型電荷移動錯体の LB 膜の作成法を開発する.
2. そのそよにして得られた互積層型電荷移動錯体 LB 膜の構造を明かにする.
3. そのそよにして得られた互積層型電荷移動錯体 LB 膜の物性を評価する.

6.2 交互積層型 CT 錯体 LB 膜の作成方法

用いた分子を図 6.1 に示す. アクセプターとして日本感光色素研究所より購入した C_{18} TCNQ を用いた. ドナーとしては N,N,N',N' -tetramethyl-*p*-phenylenediamine (東京化成製; 以下, TMPD と略記する), 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (東京化成製; 以下, TMB と略記する), ならびに 5,10-dimethyl-5,10-dihydrophenazine (実験室にて合成; 以下, $(Me)_2P$ と略記する) を用いた. TMPD と $(Me)_2P$ は再結晶, TMB は昇華精製をして用いた. TMPD–TCNQ [1, 2], $(Me)_2P$ –TCNQ [3, 4] は典型的な交互積層型 CT 錯体結晶であり, TMB–TCNQ は温度誘起の N–I 転移を示すことが知られている [5].

通常, CT 錯体 LB 膜の作成には, あらかじめ錯体結晶を作成しておいてから展開溶媒に溶かすか [6], あるいは所定のモル比にて溶液を調整することにより行われる [7]. 本研究の場合, C_n TCNQ の溶解性が高いために通常の TCNQ 錯体の析出方法は不可能であった. また, 展開溶媒であるクロロホルムを用いて

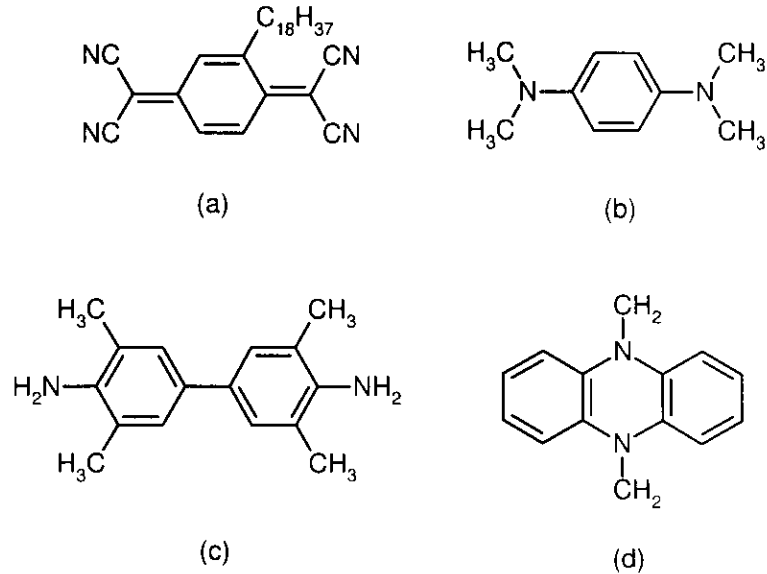


図 6.1 (a) C_{18} TCNQ, (b)TMPD, (c)TMB, (d)(Me) $_2$ P の分子構造.

TMB と C_{18} TCNQ, および TMPD と C_{18} TCNQ の等モル溶液を混合した場合には, 形成される CT 錯体は不安定であり, 錯体の分解を示唆する溶液の色の変化が観測された. これは溶媒としてベンゼン:アセトニトリル=1:1 混合溶媒を用いた場合でも同様であった. CT 錯体を展開溶液として調製したものを気/水界面に展開してその LB 膜を作成することが不可能であることが明らかとなったため, 中性の C_{18} TCNQ を累積した後にドナーをドーピングすることを試みた.

C_{18} TCNQ のクロロホルム溶液 (濃度 1.2×10^{-3} M) を Milli-Q システムで精製した超純水 ($R > 18$ M Ω , $T = 19$ °C, pH = 6.4) で満たした協和界面科学製 HBM-AP-LBF 型トラフ上に展開した. 表面圧 10 mN m $^{-1}$ で垂直浸漬法により膜の累積を行った. 基板には HMDS で疎水化処理された石英基板を用い, 基板の下降・上昇速度は 5 mm min $^{-1}$ とした. 基板の下降・上昇を 20 回繰り返して LB 膜を作成したが, 膜厚は触針法により 50 nm 程度と見積もられた.

6.3 *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜

ドナーをドーピングにより LB 膜に取り込む場合, ドナーを気化させる, あるいは溶液にするなど, 単分子分散した状態で反応させることが有効であると考えられる. 溶液を用いる場合には LB 膜自身が溶け出さないことが必要である. いくつかの溶媒を試したところ, 石油エーテルが適していることがわかった. そこで TMPD の石油エーテル溶液を用意し, そこに LB 膜を浸漬した. 中性の C_{18} TCNQ の LB 膜は黄色であるが, 浸漬すると直ちに赤紫色に変色した. これは CT 錯体の形成を示唆するものである. しかしながら, この反応と同時に LB 膜が石油エーテル中に溶け出して膜が剥離してしまった.

そこで, TMPD を気相でドーピングすることを試みた. 図 6.2 に示すように, Pyrex 管に LB 膜と TMPD の入ったボートを入れてロータリーポンプで真空引きしながら 31 °C で 3 時間加熱してドーピングを行った. LB

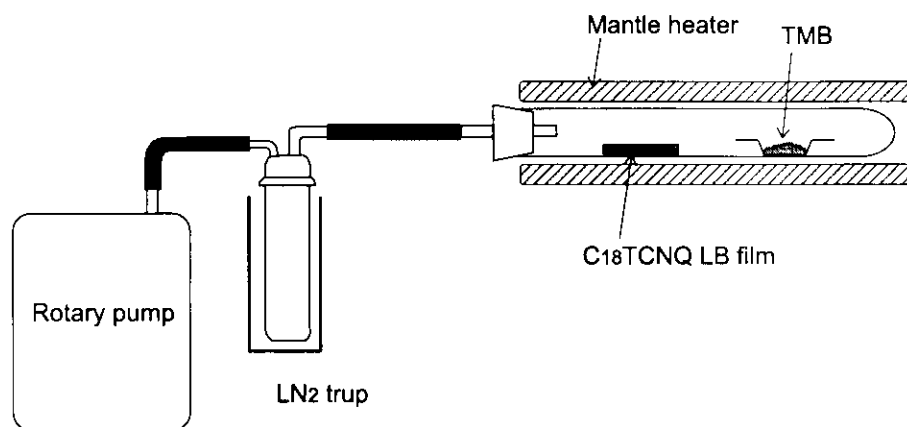


図 6.2 C₁₈TCNQ LB 膜に TMPD をドーピングする方法.

膜の色はやはり赤紫色に変化し、CT 錯体の形成が示唆された。実際、電子吸収スペクトルを測定すると図 6.3 に示すように近赤外域に CT バンドが観測され、CT 錯体の形成が確認される。しかしながら LB 膜の色は時間とともに薄茶色に変化していく。図 6.3 には反応終了から 116 時間後に測定した電子吸収スペクトルを示す。近赤外域の CT バンドが消失し、かわって 2.6eV の吸収が現れていることから、TMPD と C₁₈TCNQ とが CT 錯体という分子間化合物から別の化合物へと変化してしまったと考えられる。Hertler 等は、TCNQ が 1 級アミン、2 級アミンと反応してそれぞれ 7-amino-7,8,8-tricyanoquinodimethane, 7,7-diamino-8,8-dicyanoquinodimethane が生成すると報告しており [17], TMPD-C₁₈TCNQ においても同様な反応が進行したと考えられる。

6.4 Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜

6.4.1 Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の作成

実験方法

CT 錯体の形成の有無は電子吸収スペクトルの CT バンド（近赤外域）の有無、および赤外吸収スペクトルにおいて C≡N 伸縮振動に基づく吸収（2224 cm⁻¹）の低波数側へのシフトの有無で確認した。電子吸収スペクトルの測定には日立製の U-4000 分光光度計を用い、赤外吸収スペクトルの測定には Nicolet 20 DXB FT-IR システムを用いた。電子吸収スペクトルの測定には HMDS により疎水化処理した石英基板を用い、赤外スペクトルの測定には Ge 基板を用いた。

ドーピングは TMPD の場合と同様に、TMB の石油エーテル溶液に LB 膜を浸漬する、あるいは気相でのドーピングとして TMPD の場合と同様にして 60 °C、15 時間で行った。

実験結果および考察

TMB の場合には気相でのドーピング、および石油エーテル溶液でのドーピングにより CT 錯体が形成することが明らかとなった。図 6.4 には石油エーテル溶液でドーピングした場合の電子吸収スペクトルの変化を示す。気相で

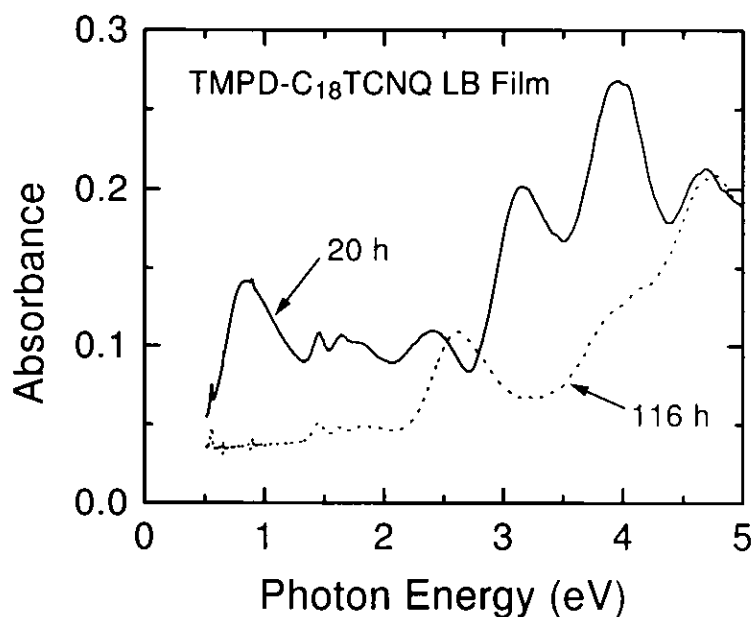


図 6.3 $C_{18}TCNQ$ LB 膜に TMPD を気相でドーブ後，大気下での電子吸収スペクトルの経時変化。

ドーブした場合の結果も同じであった。また，図 6.5 には電子吸収スペクトルのアルキル鎖長依存性を示す。アルキル鎖長に対する依存性は認められず， $n = 12, 15, 18$ で同じとなっている。

TMB のドーブにより中性の $C_{18}TCNQ$ の 3.4 eV の吸収 ($\pi-\pi^*$) は 3.8 eV にシフトし，また新たに $TCNQ$ 発色団の分子内励起によると考えられる 2.31 eV の吸収と 0.82 eV の吸収が現れ赤紫色を呈する。この 0.82 eV の吸収は TMB と $C_{18}TCNQ$ との間での電荷移動に基づく吸収であり CT 錯体の形成を示している。各吸収ピークの位置，形状が単斜晶の TMB- $TCNQ$ 蒸着膜とほぼ同じであることからこの LB 膜が交互積層型 CT 錯体であることが示唆される。仮に TMB- $C_{18}TCNQ$ の LB 膜が図 6.6(a) に示すようなドナー性分子 (TMB) とアクセプター性分子 ($C_{18}TCNQ$) とがそれぞれ独立に積層カラムを形成する分離積層型 CT 錯体であるとすると，TMB と $C_{18}TCNQ$ との軌道の重なりが膜面内方向でほとんど無いために，無偏光の入射光 (電場ベクトルは基板面に平行) を入射した場合には CT バンドの吸収強度は小さくなければならない。TMB- $TCNQ$ 蒸着膜では X 線回折法により TMB と $TCNQ$ とから成る D-A 積層カラムが基板面に平行に優先配向していることが明らかになっている。したがって，2.31 eV 付近の分子内励起による吸収と 0.82 eV 付近の CT バンドの相対強度比が TMB- $TCNQ$ 蒸着膜と TMB- $C_{18}TCNQ$ の LB 膜とでほぼ同じであることから TMB- $C_{18}TCNQ$ の LB 膜も図 6.6(b) に示すような交互積層型 CT 錯体となっていると結論できる。

ドーブによる CT 錯体形成は赤外吸収スペクトルによっても確認された。表 6.1 に各試料の赤外吸収スペクトルのピーク位置を示す。TMB- $C_{18}TCNQ$ の各ピークの位置は TMB- $TCNQ$ 蒸着膜の位置によく一致する。一般に， $TCNQ$ の $C\equiv N$ 伸縮振動の吸収ピーク位置は CT 錯体形成に伴い低エネルギー (低波数) 側へシフトする。図 6.7 には TMB のドーブ前後での $C_{18}TCNQ$ の $C\equiv N$ 伸縮振動の赤外吸収スペクトルの変化を示す。中性の $C_{18}TCNQ$ のピーク位置は 2224 cm^{-1} であるが，これが CT 錯体形成により 2211 cm^{-1} にシフトする。この結果はドーピングにより CT 錯体形成が進行したことを示している。比較のため，図 6.8 には $TCNQ$ の蒸着膜に TMB を LB 膜の場合と同じ方法でドーブした場合の $C\equiv N$ 伸縮振動吸収スペ

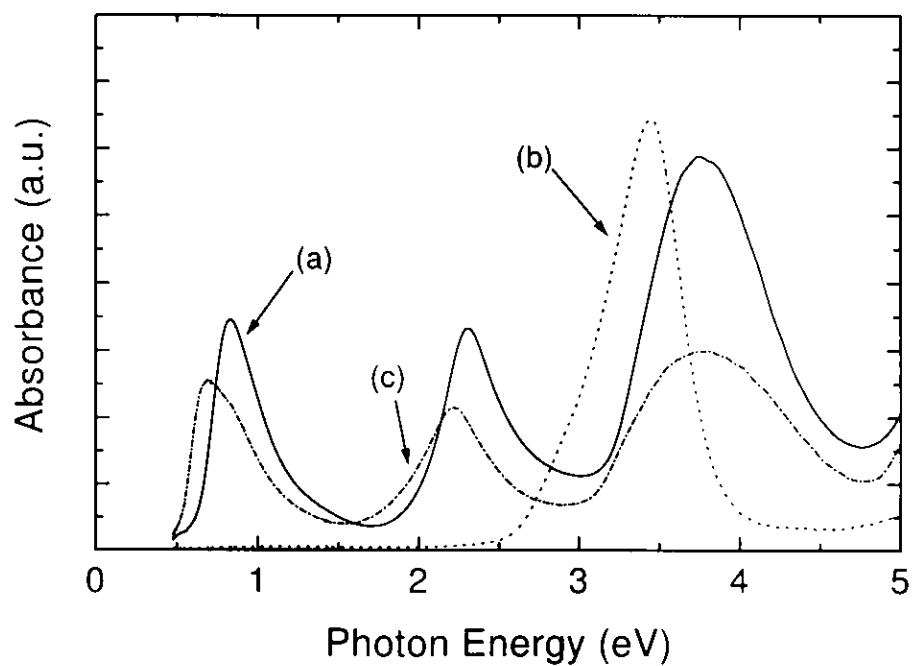


図 6.4 $C_{18}TCNQ$ LB 膜に TMB をドーブした際の電子吸収スペクトルの変化. (a)TMB のドーブ後, (b)ドーブ前, (c)TMB-TCNQ 蒸着膜.

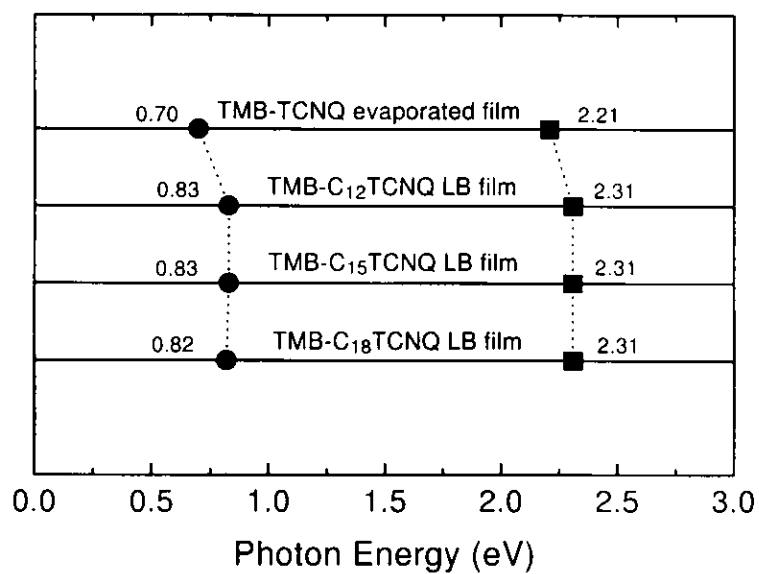
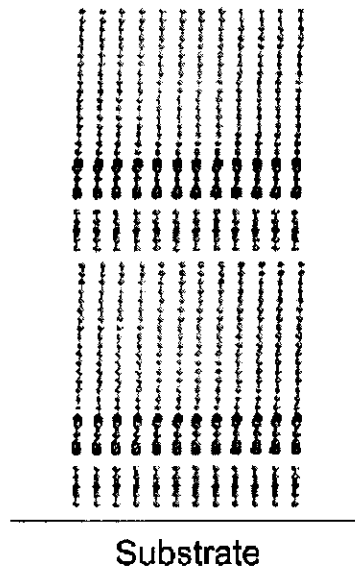
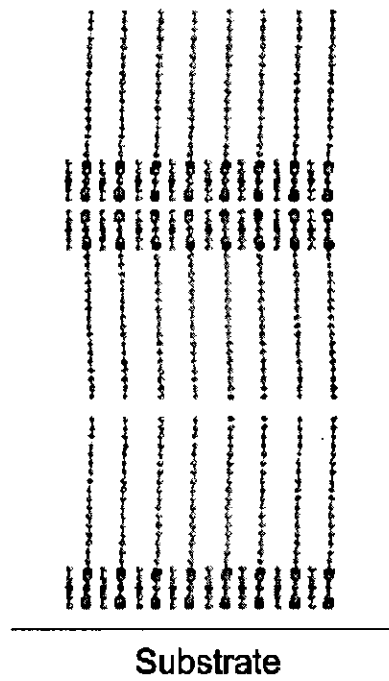


図 6.5 $TMB-C_nTCNQ$ LB 膜の電子吸収スペクトルのピーク位置のアルキル鎖長依存性.



(a)



(b)

図 6.6 (a) 分離積層型 CT 錯体 LB 膜の構造の模式図, (b) 交互積層型 CT 錯体 LB 膜の構造の模式図.

表 6.1 赤外吸収ピーク位置. (単位 : cm^{-1})

$\text{C}_{18}\text{TCNQ}^\dagger$	TMB [‡]	TMB- $\text{C}_{18}\text{TCNQ}^\dagger$	TMB-TCNQ [‡]
		3497 vw	3497 m
	3404 vs	3404 vs	3394 vs
	3325 s		
	3222 vw		3229 w
	3059 w		
3050 vw			
	2970 m		2968 vw
2957 vw			
	2933 vw		
2919 vs	2910 w	2923 vs	2918 vw
2849 s	2854 w	2853 s	2857 vw
2224 m		2211 s	2215 s
			2203 s
			2178 vw
	1734 w		
	1632 s	1627 vs	1635 vs
	1588 w	1580 w	1575 m
1546 vw			
1531 w		1527 w	1532 s
1472 vw	1479 vs	1478 vs	1477 vs
1462 w			
	1440 w		
	1429 vw	1429 m	1429 m
	1386 vw	1384 w	1379 m
		1340 w	1346 m
		1300 m	1306 s
	1282 w		
	1268 m		
	1202 vw		

[†] LB film.

[‡] evaporated film.

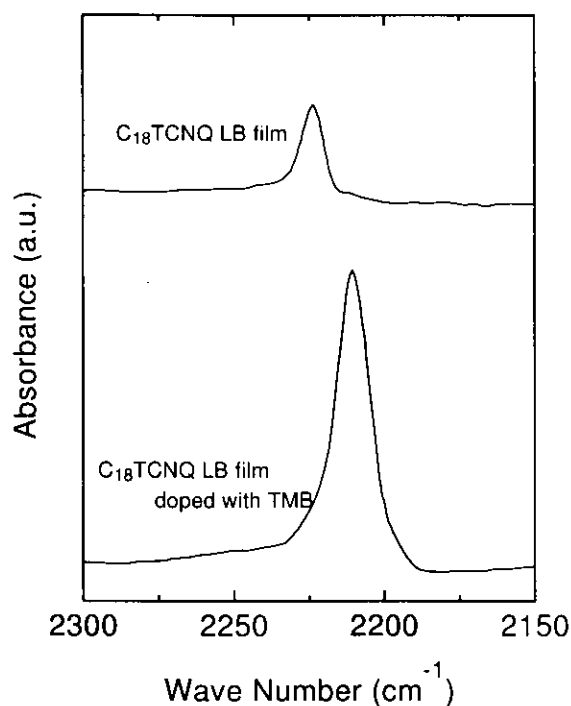


図 6.7 $C_{18}TCNQ$ LB 膜への TMB ドープによる $C\equiv N$ 伸縮振動吸収スペクトルの変化. (a) ドープ前; (b) ドープ後.

クトルの変化を示す. 蒸着膜の場合には中性の $C\equiv N$ ピークが残り, CT 錯体形成が完全には進行しない. $C_{18}TCNQ$ の LB 膜の場合には CT 錯体形成がほぼ完全に進行するのは長鎖のアルキル基が存在するために無置換の TCNQ に比べて分子間のパッキングがやや弱いためであると考えられる. TCNQ は融点をもたず昇華性であるが, $C_{12}TCNQ$, $C_{15}TCNQ$, $C_{18}TCNQ$ は融点 (それぞれ, $118\text{ }^{\circ}C$, $120\text{ }^{\circ}C$, $123\text{ }^{\circ}C$) を持つのはそのためである. したがって, 気相, 溶液でのドープの際に C_nTCNQ の方が基板上でマイグレートしやすく, その結果 TMB との反応がスムーズに進行するものと考えられる.

TCNQ の錯体形成に伴う $C\equiv N$ 吸収ピークのシフトは CT 錯体形成の確認という定性的な分析のみならず, そのピークシフト量から電荷移動度 (ρ) を見積ることを可能にする. Chappell 等によれば, XPS などから見積った電荷移動度 ρ を y 軸, $C\equiv N$ 吸収ピーク位置の波数を x 軸として各 CT 錯体についてのこれらのデータをプロットすると, 中性の TCNQ ($\rho = 0$) の値とラジカル塩である K-TCNQ ($\rho = 1$) のデータを 2 点として結ぶ直線上に各データが乗る [18]. すなわち, $C\equiv N$ 吸収ピークのシフト量は電荷移動度に比例するのである. そこで本研究においても同じようにして $C_{18}TCNQ$ についての検量線を作成した. この結果を図 6.9 に示す. これより TMB- $C_{18}TCNQ$ の LB 膜では $\rho = 0.3$ と見積られ, この LB 膜は室温で中性相に属することが明かとなった.

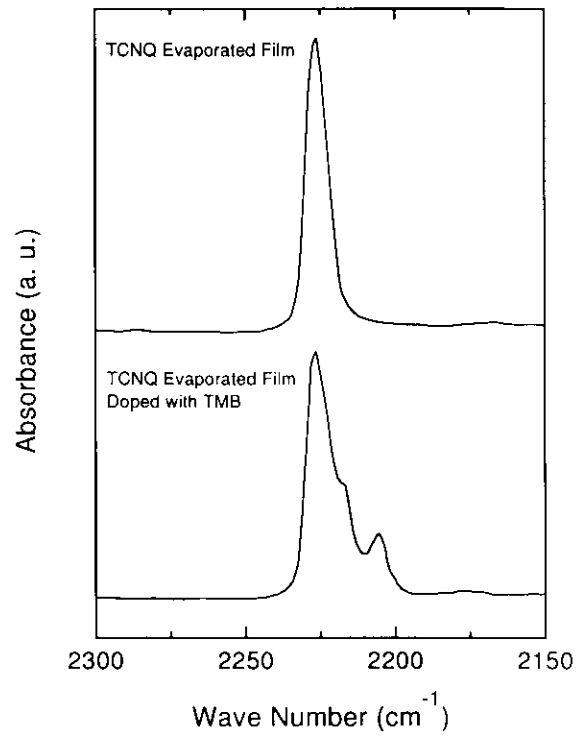


図 6.8 TCNQ 蒸着膜への TMB ドープによる C≡N 伸縮振動吸収スペクトルの変化. (a) ドープ前; (b) ドープ後.

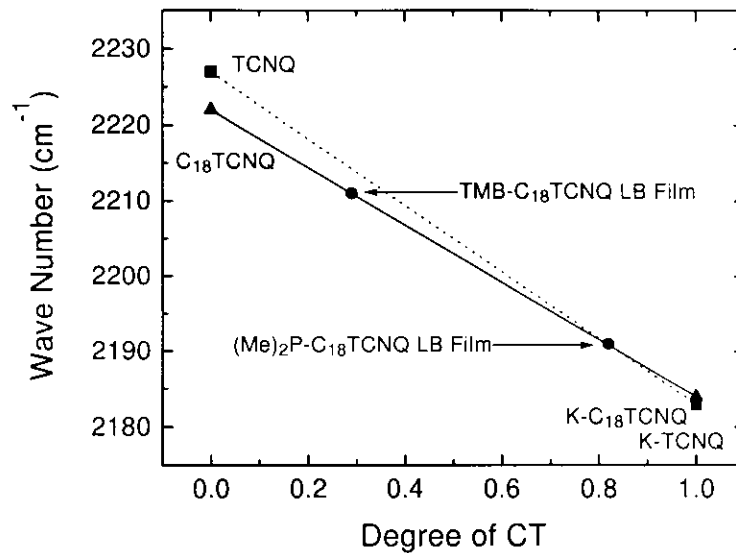


図 6.9 TCNQ および C₁₈TCNQ をアクセプターとする CT 錯体の電荷移動度と C≡N 吸収ピーク位置の関係.

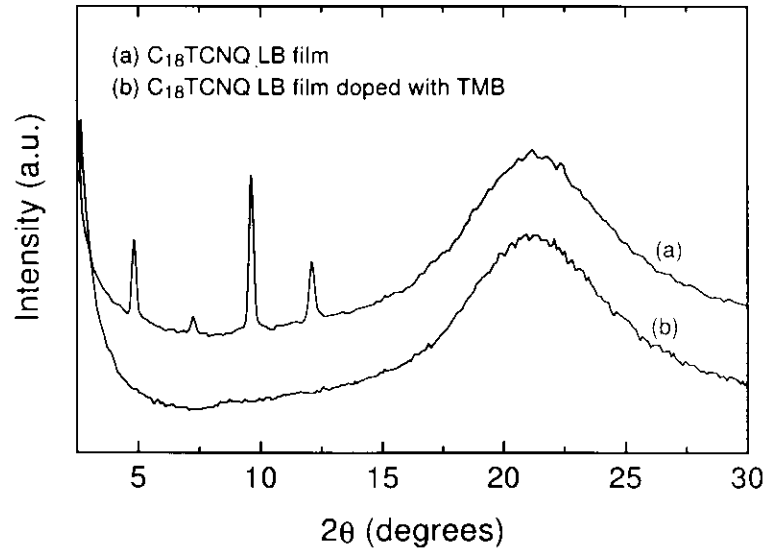


図 6.10 C₁₈TCNQ LB 膜への TMB ドープ (CT 錯体形成) に伴う X 線回折パターンの変化.

6.4.2 Tetramethylbenzidine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の構造解析

実験方法

C₁₈TCNQ への TMB のドープ, すなわち CT 錯体形成に伴う構造の変化を偏光分光法, X 線回折法により解析した. 作成された LB 膜の SEM 像は日本電子製の JSM840A を用い, スパッタ法により 10 nm の厚さの Au 膜でコートして加速電圧 20 kV で観測した. X 線回折にはリガクの RAD-rB システムを用い, 管電圧 40 kV, 管電流 50 mA で Cu K α 線を用い, θ - 2θ スキャンで測定した.

また, 近赤外-可視-紫外域での偏光分光法による配向評価では日立 U-4000 分光光度計を用いた.

実験結果および考察

CT 錯体形成に伴う X 線回折パターンの変化を図 6.10 に示す. ドープ前には C₁₈TCNQ の LB 膜に特有の 3.65 nm の周期構造に基づく 2 次から 5 次の回折ピークが見られるが, ドープ後にはこれらは完全に消失し, 新たな回折ピークは何等観測されない.

図 6.11 には TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜の偏光電子吸収スペクトルの測定結果を示す. 0.82 eV の吸収は CT 吸収によるものであるが, これは入射光の電場ベクトルが基板面に平行な場合の方が, 基板面に 45° の傾きをもつ電場ベクトルの場合と比べて大きい. したがって, C₁₈TCNQ の TCNQ 発色団と TMB とから成る D-A スタックは基板面内方向に優先配向していることがわかる. 図 6.12 には TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜の SEM 像を示す. すでに第 5 章で示したように, CT 錯体形成前の C₁₈TCNQ の LB 膜は板状の微結晶ドメインから成るが, CT 錯体形成後の TMB-C₁₈TCNQ では針状の微結晶が基板面と平行な方向に形成されていることがわかる. したがって, D-A スタックはこれら針状微結晶の長軸方向に形成されていることになる.

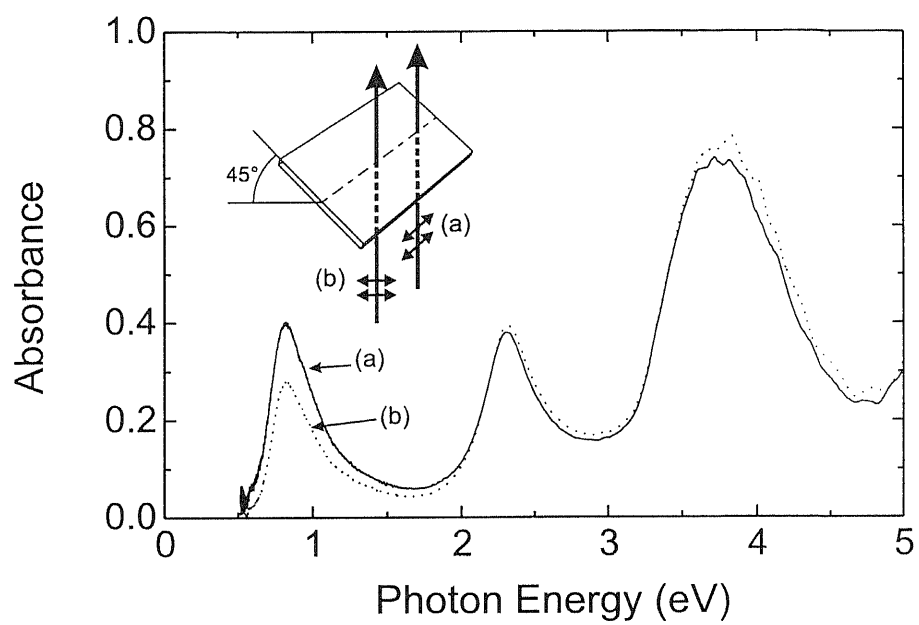


図 6.11 TMB-C₁₈TCNQ LB 膜の偏光電子吸収スペクトル. (a) 入射光の電場ベクトルが基板面に平行な場合の電子吸収スペクトル, (b) 入射光の電場ベクトルが基板面に対して 45° の傾きをもつ場合の電子吸収スペクトル.

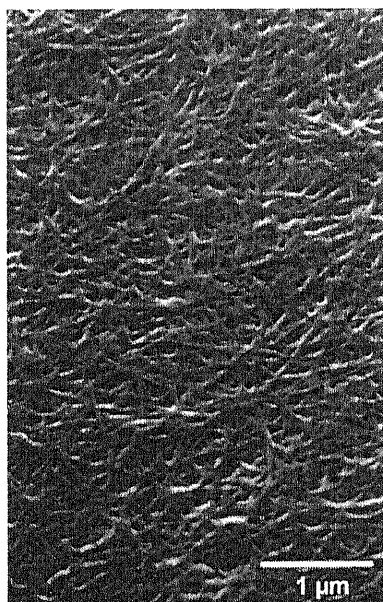


図 6.12 TMB-C₁₈TCNQ LB 膜の SEM 像.

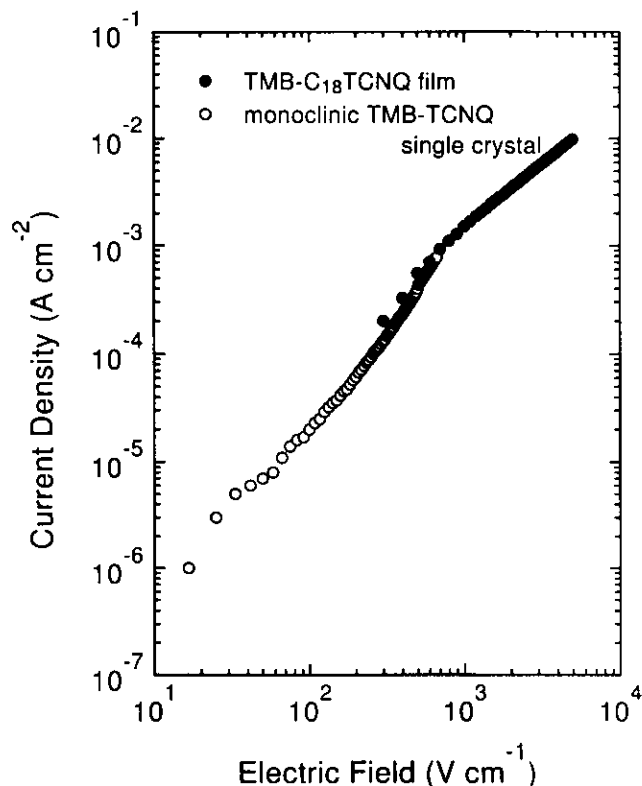


図 6.13 TMB-C₁₈TCNQ LB 膜の電流-電圧特性, 単斜晶 TMB-TCNQ 単結晶の電流-電圧特性. 測定温度は 295 K.

6.4.3 電気的特性

実験方法

電流-電圧 (J - E) 特性の測定には Keithley K196 デジタルマルチメーターと Advantest TR6143 パワーサプライを用い, クライオスタット中にてロータリーポンプで真空引きしながら暗状態, 室温で測定を行った. Au の櫛形電極 (ギャップ $200 \mu\text{m} \times$ 幅 $8 \text{mm} \times 10$ セル) を蒸着法にて石英基板上に形成した後に HMDS で疎水化処理したものを累積用基板とした.

実験結果および考察

TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜では TMB と TCNQ 発色団から成る D-A スタックが基板面に優先配向していることが明かとなったため, この方向での非線形電気伝導が期待される. 図 6.13 には室温における J - E 特性の測定結果を示す. 交互積層型 CT 錯体結晶における J - E 特性は,

$$\sigma(T, J) = \sigma_1 \exp(-E_a/kT) + \sigma_2 J^n, \quad n \simeq 1.8 \quad (6.1)$$

で与えられる [14]. 図 6.13 からわかるように, TMB-C₁₈TCNQ の電気伝導度の非線形性は TMB-TCNQ 単結晶の場合よりも弱く, J - E 特性は $J \propto E^{1.2}$ でよくフィットできる. 非線形性が弱くなっているのは, 後述のように TMB-C₁₈TCNQ では中性相が安定化しているためであることに主に起因するものと考えら

れる。さらに、図 6.12 の SEM 像からわかるように膜面内方向で微結晶ドメインがランダムな配向を取っていることに加え、X 線回折測定から明らかになったように、CT 錯体形成により層状構造に乱れが生じることも弱い非線形伝導性の原因と考えられる。

なお、低温での測定 J - E 特性の測定を試みたが、抵抗が非常に高くなるために、測定系の精度から十分なデータが得られなかった。

6.4.4 電子吸収ペクトルの温度変化

実験方法

電子吸収スペクトルの温度変化は、Jobin Yvon HR640 モノクロメーターを用いて Oxford Instruments の液体ヘリウム・クライオスタットに LB 膜をセットして測定した。測定は温度範囲 4.2–294 K の昇温過程で行った。

実験結果および考察

一般に、N-I 転移ではドナー分子とアクセプター分子との二量体化 [10] を引き起こすために、電子スペクトルにおいて分子内励起に基づく吸収、反射ピークが大きく変化する [5, 20]。例えば N-I 転移を示す単斜晶の TMB-TCNQ 結晶では、中性相の時には 2.2 eV の分子内励起に基づく吸収ピークが観測されるが、イオン性相の時にはこれに加えて 1.9 eV の吸収ピークが現れる [5]。したがって、分光学的手法は交互積層型 CT 錯体の N-I 転移の有無を調べるための有力な手段となる。

図 6.14 には TMB- C_{18} TCNQ LB 膜と TMB-TCNQ 蒸着膜の TCNQ 分子内励起による吸収ピーク位置の温度依存性の測定結果を示す。TMB-TCNQ 蒸着膜の場合には低温側で 2.2 eV のメインピークとともに 1.9 eV の吸収ピークが肩となって観測される。温度を上げていくと 230 K でこの低エネルギー側の吸収は消失する。これに対して TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜の場合にはこのような N-I 転移に伴う二量体化による吸収ピークの分裂は何等観測されず、温度の低下とともにピーク位置が僅かに低エネルギー側へシフトするだけであった。

このように、今回新規に TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜を作成したが、温度誘起の N-I 転移を示す TMB-TCNQ (転移温度 230 K) と異なり N-I 転移を示さなかった。これは中性相の安定化、あるいは CT 錯体結晶を形成する際の結晶性の低下が原因であると考えられる。図 6.4 に示すように単斜晶 TMB-TCNQ 蒸着膜の CT バンドのピーク位置に比べて TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜の CT バンドのピーク位置は高エネルギー側にシフトしている。これはアクセプター性分子の電子親和力の差によるものと考えられる。実際、 C_{18} TCNQ の電子親和力 (0.29 V *vs.* SCE) は TCNQ の電子親和力 (0.33 V *vs.* SCE) よりも小さい [16]。また、二次元系のマーデルングエネルギーは三次元系のそれに比べて低い。したがって、TMB- C_{18} TCNQ では TMB-TCNQ よりも中性相が安定化していると考えられる。赤外分光法により求めた電荷移動度は 0.3 であること、CT 吸収バンドのピーク位置が TMB-TCNQ の場合よりも大きい事実はこの考えを支持するものである。しかしながら、ドーピング、CT 錯体形成に伴う結晶性の低下による影響についても考慮する必要があると考えられるが、後述のように基本的にはこの解釈が妥当であると考えられる。

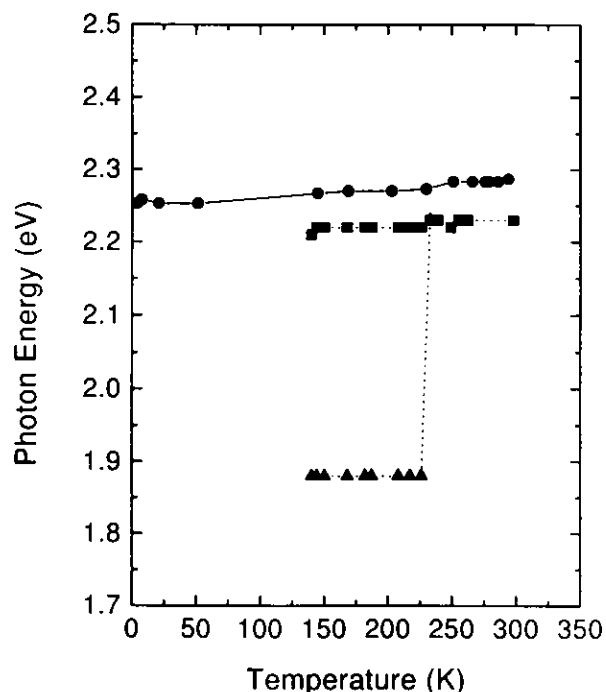


図 6.14 TCNQ 分子内励起による吸収ピーク位置の温度依存性. ●:TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜; ■と▲: TMB-TCNQ 蒸着膜.

6.5 Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜

6.5.1 Dimethylphenazine の合成

ドナーとして用いる (Me)₂P はフェナジンから合成した [21]. フェナジン (15.2 g; 0.084 mol) と金属カリウム (9.0 g; 0.230 mol) とをエチレングリコールジメチルエーテル (105 ml) の入った三角フラスコに入れ、窒素雰囲気下、室温で 9 時間攪拌した. 最初黄色い懸濁液であるが, 30 分ほどで紫色へと変り反応が進行する. これにヨウ化メチル (50 ml) を加えて 45 分間攪拌した後, 無水メタノール (100 ml) を加えて余分な金属カリウムを潰した. さらに塩化アンモニウム飽和溶液 (100 ml) を加えて反応液を加水分解した. この反応液からロータリーエバポレーターで溶媒を除去し, 粗粉末を得た. この粗粉末をエタノールで再結晶し, さらに水洗, エタノールからの再結晶というプロセスを二回繰り返して白色針状晶を得た. 融点測定の結果は Gilman 等の報告 [21] と同じ 155 °C であった.

6.5.2 Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の作成

実験方法

(Me)₂P-C₁₈TCNQ の LB 膜はこれまでと同様に, 先に C₁₈TCNQ の LB 膜を基板上に累積した後に (Me)₂P をドープすることにより作成した.

C₁₈TCNQ の LB 膜はこれまでと同様に協和界面科学製 HBM-AP-LBF 型トラフを用いて TMB-C₁₈TCNQ の場合と同じ条件で LB 膜を作成した. ドナー性分子である (Me)₂P との CT 錯体形成には TMB の場合と

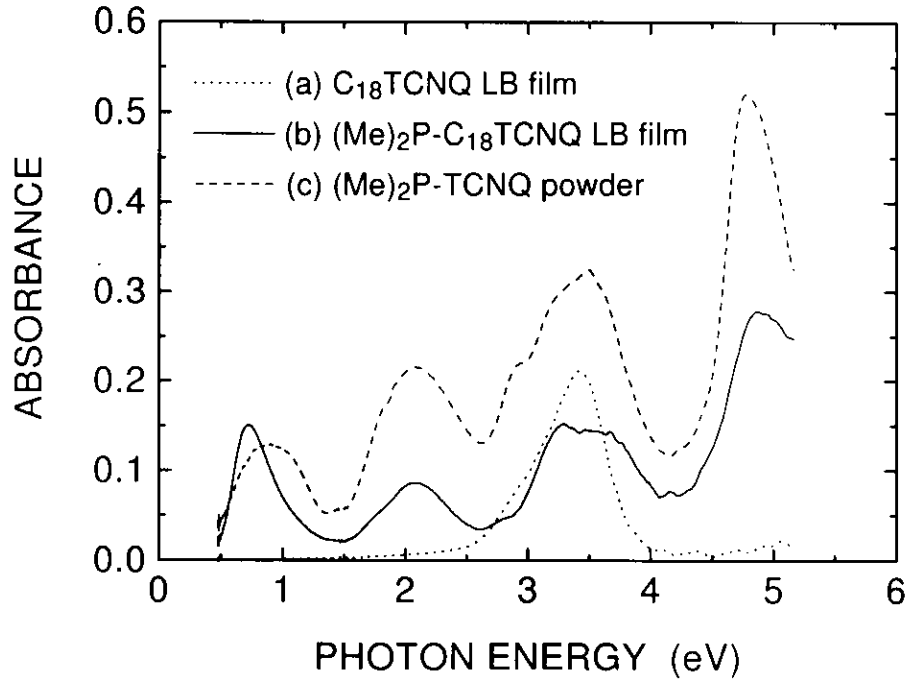


図 6.15 $C_{18}TCNQ$ LB 膜への $(Me)_2P$ のドーピングによる電子吸収スペクトルの変化.

同じく気相法を用いた。Pyrex 管に試料を入れ，ロータリーポンプで真空中に引きながら $70^\circ C$ で 24 時間加熱して反応させた。

CT 錯体形成の確認は電子吸収スペクトル，赤外吸収スペクトルにより行った。電子吸収スペクトルの測定には日立 U-4000 分光光度計を用い，赤外吸収スペクトルの測定には日立 Nicolet I-5040 FT-IR 分光光度計を用いた。

実験結果および考察

図 6.15 には $C_{18}TCNQ$ LB 膜への $(Me)_2P$ のドーピングによる電子吸収スペクトルの変化を示す。ドーピング後には 0.7 eV に CT バンドが現れ， $(Me)_2P-TCNQ$ 結晶に類似のスペクトル構造となっていることから， $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ の LB 膜は交互積層型 CT 錯体の膜となっていることが示唆される。図 6.16 には $C\equiv N$ 伸縮振動の赤外吸収スペクトルのドーピング前後での変化を示す。6.4.1 で述べたように， $C_{18}TCNQ$ は CT 錯体形成に伴い $C\equiv N$ 伸縮振動に基づく赤外吸収ピークが低波数側へシフトする。 $(Me)_2P$ の場合にも中性の 2222 cm^{-1} の吸収ピークは完全に 2191 cm^{-1} にシフトし，このことから CT 錯体の形成が確認された。シフト量から見積った電荷移動量は $\rho = 0.8$ であり，この膜がイオン性相の CT 錯体であることがわかる。

交互積層型 CT 錯体の最も単純なモデル [22,23] によれば，イオン性相にある場合の CT 遷移エネルギーは，

$$E_{CT}^I = (2\alpha - 1) \left(\frac{e^2}{a} \right) - (I - E_A) \quad (6.2)$$

で表され，中性相にある場合は，

$$E_{CT}^N = I - E_A - \left(\frac{e^2}{a} \right) \quad (6.3)$$

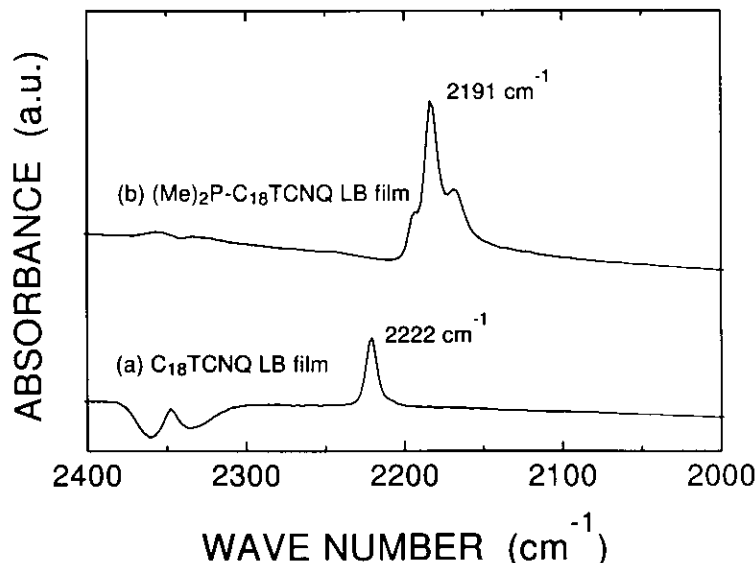


図 6.16 $C_{18}TCNQ$ LB 膜への $(Me)_2P$ のドーピングによる $C\equiv N$ 伸縮振動の変化.

で表される. ここで, I はドナー性分子のイオン化ポテンシャル, E_A はアクセプター性分子の電子親和力, $\alpha(e^2/a)$ はマーデルングエネルギーを表す. I と E_A との差は,

$$I - E_A \simeq \Delta E_{\text{REDOX}} + \Delta G \quad (6.4)$$

で近似される. ここで ΔE_{REDOX} はドナー性分子の酸化ポテンシャルとアクセプター性分子の還元ポテンシャルとの差, ΔG は溶媒和エネルギーを表す.

図 6.17 および表 6.2 には種々の交互積層型 CT 錯体結晶の分類を示す [9]. 図 6.17 の横軸の ΔE_{REDOX} は電気化学的に見積もられたドナー分子 D の酸化電位とアクセプター分子 A の還元電位との差であり, 縦軸は光学測定により観測される CT 遷移の吸収ピーク位置である. 上記モデルによる計算結果を直線で示すが, 各物質についてよく一致していることがわかる.

ところで, 電気化学的に評価した $C_{18}TCNQ$ の酸化還元電位は 0.29 eV vs. SCE であり, $TCNQ$ の酸化還元電位 (0.33 eV vs. SCE) よりも小さいことが報告されている [16]. したがって, $(Me)_2P$ と $C_{18}TCNQ$ の場合の ΔE_{REDOX} は $(Me)_2P$ と $TCNQ$ の場合の ΔE_{REDOX} よりも大きいことになる. したがって, 式 6.2 および式 6.4 より CT 遷移エネルギーは $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ の方が $(Me)_2P-TCNQ$ の場合よりも小さいことが予想される. 実際の測定結果は, 図 6.15 に示すように, $(Me)_2P-TCNQ$ の CT バンドは 0.9 eV にあるが, $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ の LB 膜では 0.7 eV と低エネルギーシフトしており, 上記交互積層型 CT 錯体に関するモデルから予想される結果と定性的に一致する. このエネルギーシフトは既に 6.4.4 で述べたように, $TMB-C_{18}TCNQ$ LB 膜の場合にも観測されている. $TMB-C_{18}TCNQ$ LB 膜の場合には式 6.3 および式 6.4 より高エネルギー側へのシフトが予想されるが, 実際に 0.70 eV から 0.83 eV へと高エネルギーシフトが観測されている. したがって, 交互積層型 CT 錯体に関する上記モデル [22, 23] が, 交互積層型 CT 錯体の LB 膜に対しても有効なモデルに成り得ること, $C_{18}TCNQ$ を用いた LB 膜系では中性相が安定化する傾向にあることを示している. さらにマーデルングエネルギーは一般に次元性が低下するにしたがって小さくなるため, LB 膜のような二次元系では通常の交互積層型 CT 錯体に比べてイオン化することによるエ

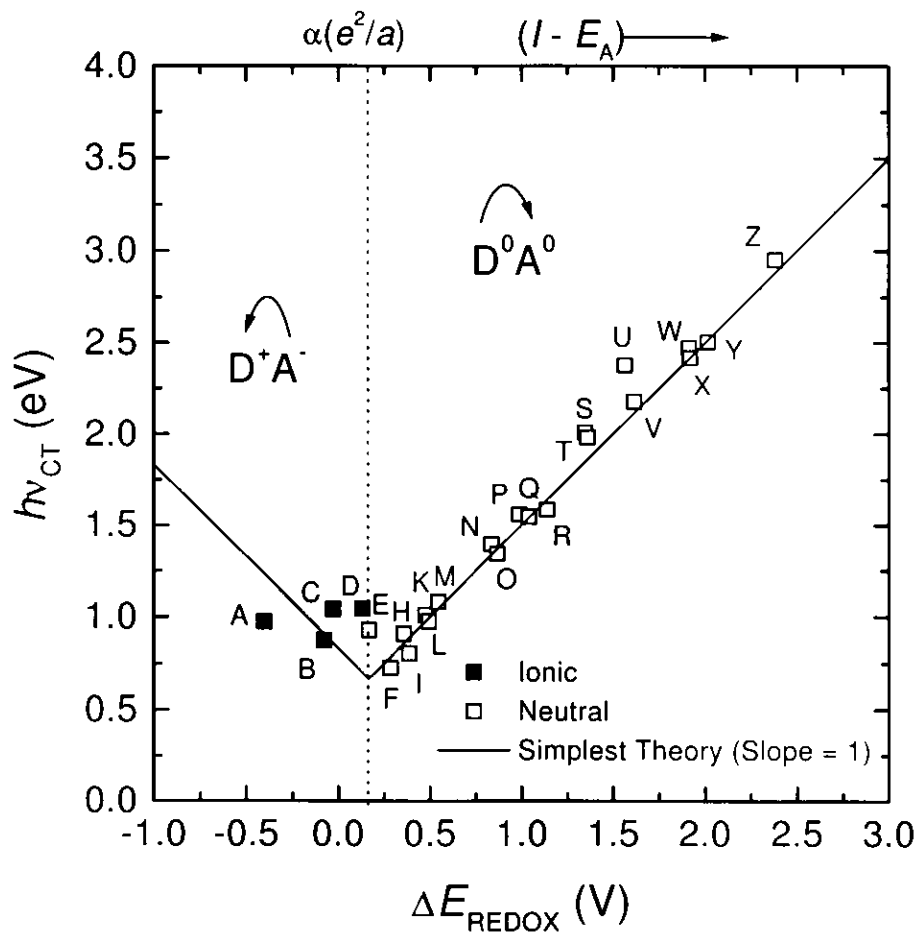


図 6.17 表 6.2 に挙げた CT 錯体の CT 遷移エネルギー ($h\nu_{CT}$) と酸化還元電位の差 (ΔE_{REDOX}) の関係 [9].

表 6.2 図 6.17 に示した CT 錯体 [9].

Symbol	Compound	N/I
A	TMPD-tetrafluoro-TCNQ	I
B	dimethylphenazine-TCNQ	I
C	TMPD-TCNQ	I
D	TMPD-chloranil	I
E	TMDAP-TCNQ	N
F	TTF-chloranil	N
G	TTF-fluoranil	N
H	dibenzene-TTF-TCNQ	N
I	DEDMTSeF-diethyl-TCNQ	N
J	TMDAP-fluoranil	N
K	TTF-dichlorobenzoquinone	N
L	perylene-tetrafluoro-TCNQ	N
M	perylene-DDQ	N
N	perylene-TCNE	N
O	perylene-TCNQ	N
P	TTF-dinitrobenzene	N
Q	perylene-chloranil	N
R	pyrene-TCNE	N
S	pyrene-chloranil	N
T	anthracene-chloranil	N
U	hexamethylbenzene-chloranil	N
V	naphthalene-TCNE	N
X	anthracene-PMDA	N
Y	anthracene-tetracyanobenzene	N
Z	phenanthrene-PMDA	N

TMPD: tetramethylphenylenediamine; TMDAP: tetramethyldiaminopyrene;
TTF: tetrathiafulvalene; DEDMTSeF: diethyldimethyltatrasetenafulvalene;
DDQ: dichlorodicyano-*p*-benzoquinone; TCNE: tetracyanoethylene;
PMDA: pyromellitic dianhydride.

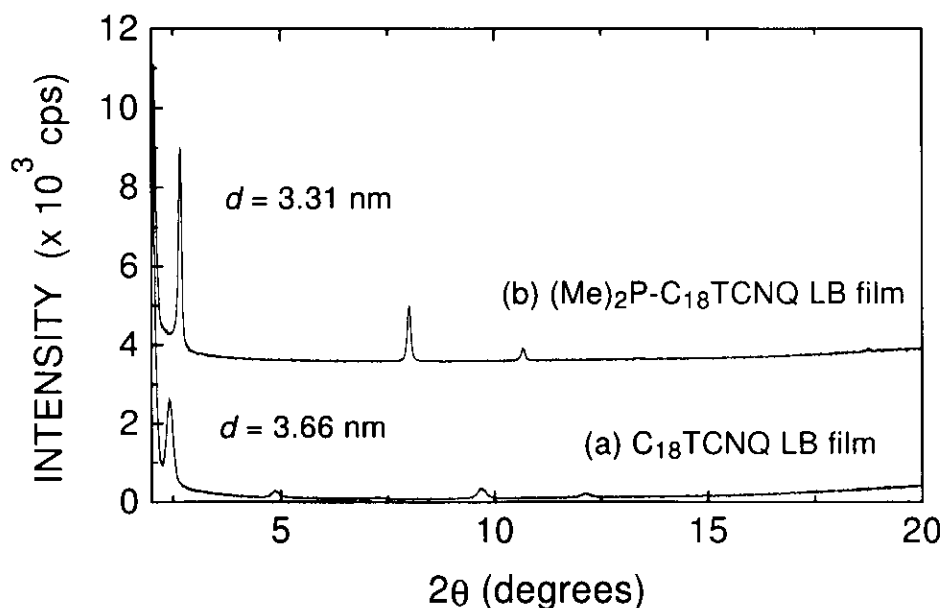


図 6.18 (a) $C_{18}TCNQ$ LB 膜の X 線回折パターン, (b) $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ LB 膜の X 線回折パターン.

エネルギー利得が小さくなるために, このような中性相の安定化が起きるものと説明できる.

6.5.3 Dimethylphenazine-2-octadecyl-TCNQ LB 膜の構造解析

実験方法

構造解析は $TMB-C_{18}TCNQ$ の場合と同じく, X 線回折法, 偏光分光法, SEM, AFM により行った. X 線回折にはリガクの RAD-rB システムを用いた. X 線には $Cu K\alpha$ を使い, 管電圧 40 kV, 管電流 50 mA, θ - 2θ スキャンで測定した. SEM 像の観察には日本電子の JSM840A を使い, 試料に 10 nm の Au 膜をスパッタ法により形成させて加速電圧 20 kV で観察した. AFM の測定には Digital Instruments 社の NanoScope III を用いた. 探針にはバネ定数 $0.06 N m^{-1}$ の Si_3N_4 の探針を用い, 雲母基板表面の観測で原子分解能を示す探針のみを用いた. 偏光電子吸収スペクトルの測定には日立 U-4000 分光光度計を使用した.

実験結果および考察

図 6.18 には石英基板上的 $C_{18}TCNQ$ LB 膜および $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ LB 膜の X 線回折パターンを示す. $(Me)_2P-C_{18}TCNQ$ LB 膜の回折パターンには 3 本の回折ピークが見られるが, これらは $d = 3.31 nm$ の 1 次, 3 次, 4 次の回折ピークとして指数付けされ, この周期の層状構造が発達していることがわかる. AFM 像の観察結果を図 6.19 に示す. 基板には数 μm の大きさの板状微結晶ドメインが見られるが, この構造は SEM 観察でも確認された. したがって, X 線回折パターンにおいて見られる層状構造はこの微結晶内に存在する層状構造によるものと考えられる. 微結晶ドメイン表面を AFM で測定し, その断面形状を解析すると図 6.20 のようになる. ドメイン表面には分子レベルでフラットなテラスとステップが存在し, そのステップ高さは 3.31 nm である. この値は X 線回折パターンから得られた面間隔値 $d = 3.31 nm$ と一致す

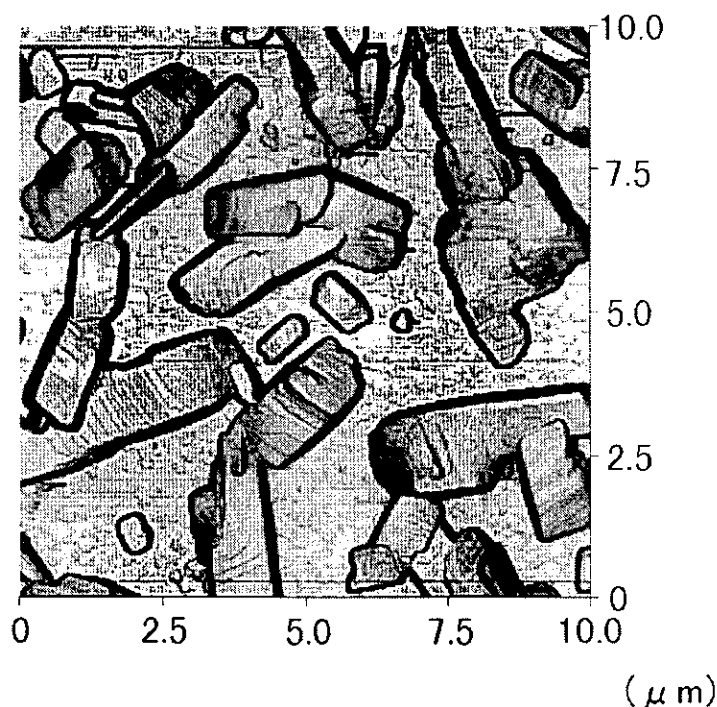


図 6.19 雲母基板上 $(\text{Me})_2\text{P}-\text{C}_{18}\text{TCNQ}$ LB 膜の AFM 像.

る. また, C_{18}TCNQ の分子長が 2.9 nm 程度であるから, 3.31 nm という面間隔値は, このステップが二分子膜に相当することを意味している.

図 6.21 にはテラス部分を高分解 AFM で測定した結果を示す. 二次元フーリエ変換像には明瞭なスポットが見られ, 秩序立った二次元配列構造であることがわかる. この二次元単位格子の大きさは, $a_0 = 0.96$ nm, $b_0 = 0.83$ nm であり, 二つの軸の成す角度は $\gamma_0 = 59^\circ$ である. これは $(\text{Me})_2\text{P}-\text{TCNQ}$ の単位格子 [4] ($a = 1.1166$ nm, $b = 1.3583$ nm, $c = 0.6799$ nm, $Z = 2$, $(\text{Me})_2\text{P}$ と TCNQ とは二量体化して ac 面内方向に交互積層している) と比較して, 分子が交互積層している方向の単位面積 (ac 面の面積) と同程度の面積である. このことから膜面内方向に $(\text{Me})_2\text{P}$ と C_{18}TCNQ とが交互積層していることが示唆されるが, このことを確認するため, 偏光電子吸収スペクトルの測定を行った. この結果を図 6.22 に示す. 0.7 eV にある CT バンドの吸光度は入射光の電場ベクトルが基板面に対して 45° 傾いた場合よりも基板面に平行な場合の方が大きい. このことは, CT バンドの遷移モーメントは基板面に平行な方向に配向していることを意味しており, $(\text{Me})_2\text{P}$ 分子 (D) と TCNQ 発色団 (A) は基板面内方向に交互積層していることが明かとなった. したがって, 図 6.21 の AFM 像において見られる二次元分子配列は D と A の配列か, あるいは DA ペアの配列ということになる. $(\text{Me})_2\text{P}-\text{TCNQ}$ の結晶構造との比較から, これが DA ペアによる配列であれば $(\text{Me})_2\text{P}-\text{TCNQ}$ と $(\text{Me})_2\text{P}-\text{C}_{18}\text{TCNQ}$ とで分子配列間隔がほぼ同程度になることから, この配列は DA ペアの配列であると考えられる. 分子配列の模式図を図 6.23 に示す. LB 膜の単位格子中には 2 本のアルキル鎖が存在するので, 膜面内方向のアルキル鎖 1 本当りの占有面積は $0.96 \times 0.83 \times \sin(59^\circ) / 2 = 0.34$ nm² となる. アルキル鎖が基板に対して垂直に配向した場合の占有面積は 0.20 nm² であるから, $(\text{Me})_2\text{P}-\text{C}_{18}\text{TCNQ}$

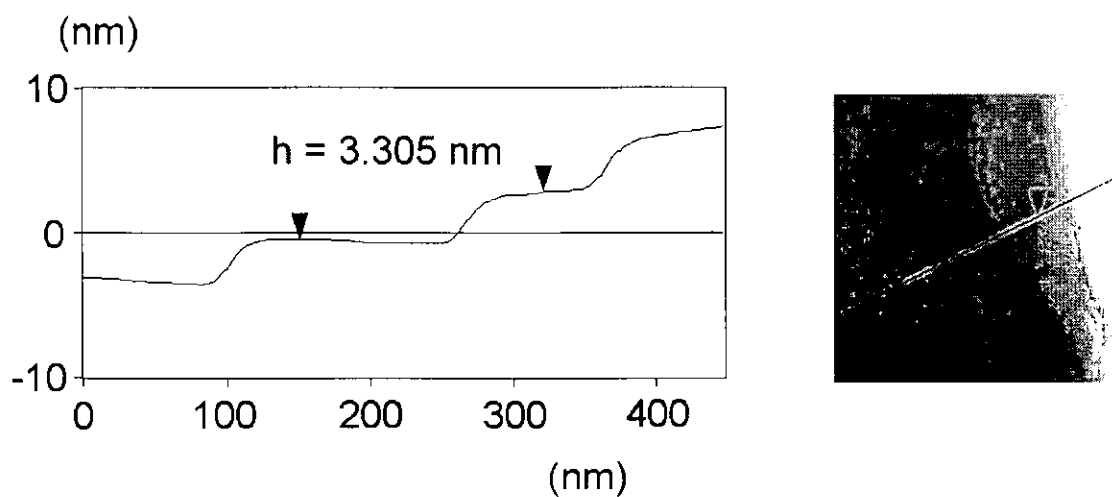


図 6.20 $(\text{Me})_2\text{P-C}_{18}\text{TCNQ}$ LB 膜の AFM 像の断面プロファイル.

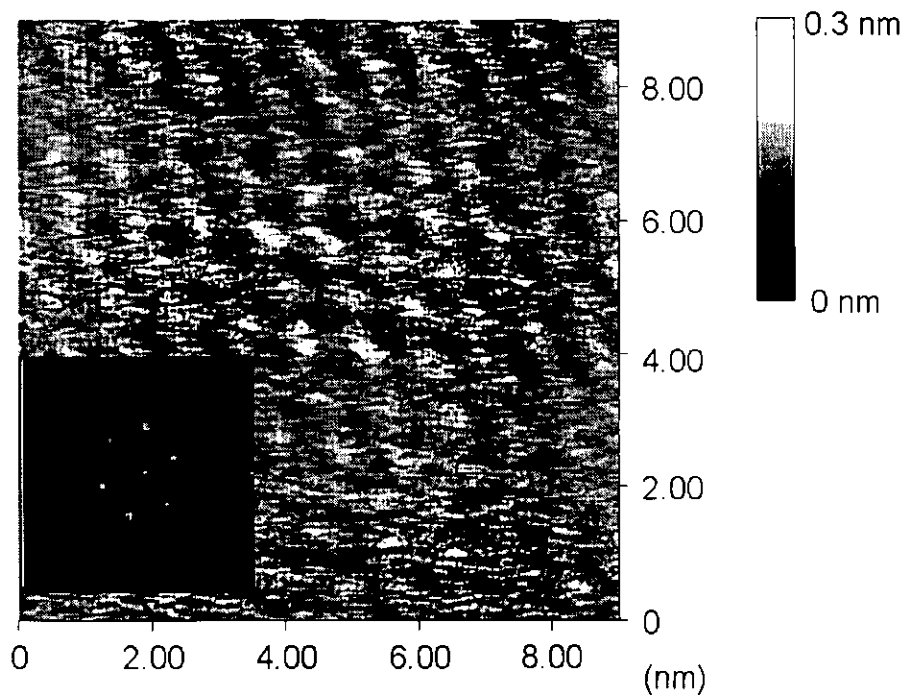


図 6.21 $(\text{Me})_2\text{P-C}_{18}\text{TCNQ}$ LB 膜の高分解 AFM 像. 挿入図は AFM 像の二次元フーリエ変換像.

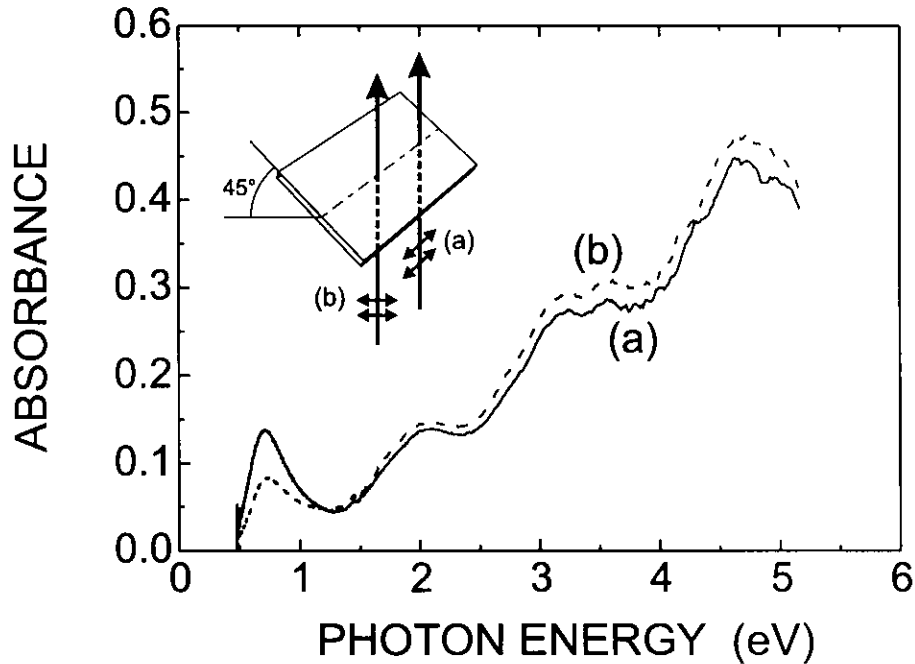


図 6.22 (Me)₂P-C₁₈TCNQ LB 膜の偏光電子吸収スペクトル。

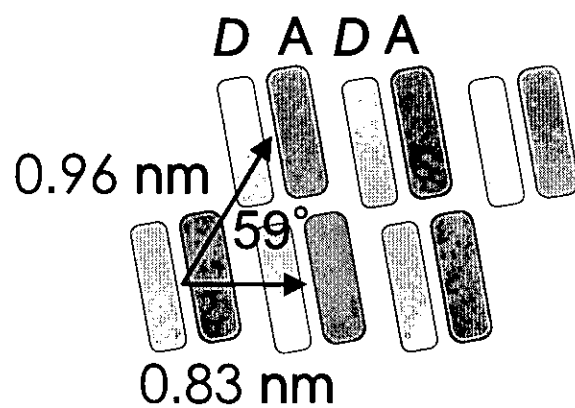
のアルキル鎖が基板面と成す角度は $\sin^{-1}(0.20/0.34) = 36^\circ$ となる。

液相でドーブした TMB-C₁₈TCNQ の場合と同様に、気相でドナー分子をドーブして交互積層型 CT 錯体を形成する際にも大きな配列の変化が起るが、この点について考察してみる。Wang 等によれば、C₁₈TCNQ の 11 層膜においては order-disorder 転移がバルクの融点 (400 K) [24] よりも低い 393 K で起きる [25,26]。この転移温度はドーピングの温度よりも高い。しかしながら、そのようなドーピング温度でも加熱することにより一部の C₁₈TCNQ 分子は基板上をマイグレートしているはずである。運動している分子がドナー性分子と錯体形成反応を起て徐々にイオン性の CT 錯体として結晶化し、これが板状の微結晶ドメインへと成長したものと考えられる。

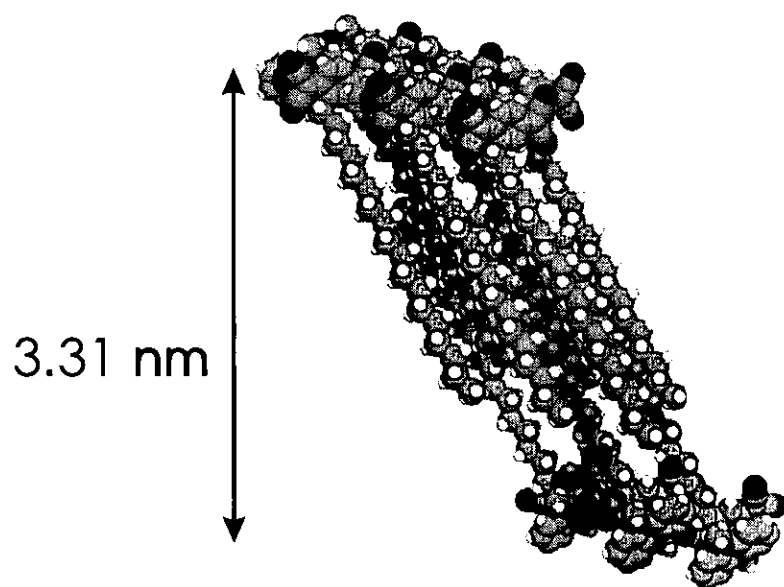
6.6 結言

交互積層型 CT 錯体の LB 膜作成手法について検討した結果、以下のことが明かとなった。

1. TCNQ と交互積層型の CT 錯体を形成する電子供与性分子とをあらかじめ長鎖アルキル TCNQ とともに溶媒に溶かして錯体形成させたものを展開溶液として用いた場合、溶液中で CT 錯体の分解が進行した。
2. 中性の長鎖アルキル TCNQ を LB 膜として累積し、これを電子供与性分子の溶液 (長鎖アルキル TCNQ が不溶の溶媒) に浸漬するか、あるいは電子供与性分子を気相でドーブすることにより交互積層型の CT 錯体が形成した。(ただし、錯体形成後、錯体が分解する場合もある。)
3. 上記手法により作成した TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜は電荷移動度が 0.3 の中性相に属する交互積層型 CT 錯体であり、(Me)₂P-C₁₈TCNQ の LB 膜は電荷移動度が 0.8 のイオン性相に属する CT 錯体である。



(a)



(b)

図 6.23 (Me)₂P-C₁₈TCNQ LB 膜の分子配列の模式図. (a) 膜面内方向の配列; (b) 斜め方向から見た分子配列.

4. TMB-C₁₈TCNQ の LB 膜では単斜晶の TMB-TCNQ 結晶において見られる N-I 転移は観測されず、また、非線形電気伝導が弱かった。これは CT バンドのシフトからこの系での中性相の安定化によるものとして説明できる。
5. (Me)₂P-C₁₈TCNQ の LB 膜は非常に結晶性の高い膜であり、膜面内方向の周期構造は 0.96 nm × 0.83 nm、軸角 59° であり、膜厚方向（層状構造）の周期は 3.31 nm である。

参考文献

- [1] A. W. Hanson: *Acta Cryst.* **19** (1965) 610.
- [2] R. Somoano, V. Hadek and S. P. S. Yen: *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 1061.
- [3] I. Fujita and Y. Matsunaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 267.
- [4] I. Goldberg and U. Shmueli: *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 421.
- [5] Y. Iwasa, T. Koda, Y. Tokura, A. Kobayashi, N. Iwasawa and G. Saito: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2374.
- [6] 例えば, 中村貴義, 田中基雄, 関口辰夫, 川端康治郎: 日本化学会誌 No. 3 (1986) 281.
- [7] 例えば, S. V. Ayrapiants, T. S. Berzina, S. A. Shikin and V. I. Troitsuky: *Thin Solid Films* **210/211** (1992) 261.
- [8] T. Nakamura, K. Kojima, M. Matsumoto, H. Tachibana, M. Tanaka, E. Manda and Y. Kawabata: *Chem. Lett.* (1989) 367.
- [9] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 253.
- [10] Y. Kanai, M. Tani and S. Kagoshima: *Synthetic Metals* **10** (1984/85) 157.
- [11] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee and P. Batail: *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1747.
- [12] J. Hubbard and J. B. Torrance: *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1750.
- [13] Y. Iwasa, N. Watanabe, T. Koda and G. Saito: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2920.
- [14] Y. Iwasa, T. Koda, S. Koshihara, Y. Tokura, N. Iwasawa and G. Saito: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 10441.
- [15] Y. Tokura, S. Koshihara, Y. Iwasa, H. Okamoto, T. Komatsu, Y. Iwasa, T. Koda and G. Saito: *Phys. Rev. B* **63** (1989) 2405.
- [16] M. Matsumoto, T. Nakamura, E. Manda and Y. Kawabata: *Thin Solid Films* **160** (1988) 61.
- [17] W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker and R. E. Benson: *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3387.

- [18] J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler and D. O. Cowan: *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2442.
- [19] M. Kubota, Y. Ozaki, T. Araki, S. Ohki and K. Iriyama: *Langmuir* **7** (1991) 774.
- [20] Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani and G. Saito: *Solid State Commun.* **43** (1982) 757.
- [21] H. Gilman and J. J. Dietrich: *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 6178.
- [22] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle and V. Y. Lee: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 257.
- [23] H. M. McConnell, B. M. Hoffman and R. M. Metzger: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **53** (1965) 46.
- [24] S. Terashita, Y. Ozaki and K. Iriyama: *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 10445.
- [25] Y. Wang, K. Nichogi, S. Terashita, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 368.
- [26] Y. Wang, K. Nichogi, K. Iriyama and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 374.

第7章 まとめ

本論文では新規機能性 LB 膜の作成として、フタロシアニン LB 膜、交互積層型 CT 錯体 LB 膜について新しい LB 膜作成手法を検討し、その構造、物性の評価を行った。また、TCNQ LB 膜について、これまで不明であった基本構造を明かにすることができた。その結果をまとめると以下のようになる。

1. フタロシアニン LB 膜

- (a) 鉄フタロシアニンがアミン系分子を軸配位子として錯体を形成することを利用して、軸配位子に長鎖アルキル基を有する分子を合成して新たに配位錯体 $C_{22}Bip-FePc-Py$ を合成した。従来の軽置換型では LB 膜は 'island' 構造を取って不均一な膜となってしまうが、この化合物は良好な Z 型の LB 膜として累積された。高い配向性を示し、フタロシアニン環が基板に対して 35° の傾きをもっていた。
- (b) このような高配向性の結果、 $C_{22}Bip-FePc-Py$ の LB 膜の電気伝導度は膜面内方向で $\sigma_{\parallel} = 10^{-7\pm 2} \text{ S cm}^{-1}$ 、膜厚方向で $\sigma_{\perp} < 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ であり、その異方性は $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 10^5$ という非常に大きな値であった。
- (c) 鉛フタロシアニン LB 膜においては軽置換型分子を新規に合成した。Pentoxy 基を側鎖として有する TPOPbPc の場合、LB 膜中で face-to-face 積層構造が実現され、この方向（膜面内方向）での電気伝導度は $10^{-4}-10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と非常に高い値を示した。膜厚方向では軌道の重なりがほとんどないために電気伝導度は低く、電気伝導度の異方性は約 5 桁に及んだ。同じエーテル結合を有していても、cumylphenoxy 基の場合、側鎖の凝集力が強く LB 膜中に微結晶が析出した。t-butyl 基を有する TTBPbPc の場合には分子は基板面に対して傾いた配向となり、Pc 環どうしの軌道の重なりが小さいために電気伝導度は膜面内方向、膜厚方向ともに低い値となった。

2. TCNQ LB 膜

- (a) 長鎖アルキル TCNQ の LB 膜は数 μm の大きさの板状微結晶ドメインが多数累積された構造となっており、脂肪酸 LB 膜のように単分子層が一層ずつ累積された構造になっていない。X 線回折パターンは脂肪酸 LB 膜と同様に、層状構造に基づく回折ピークのみが観測される。しかしながら、これは単分子層が一層ずつ累積されて形成される層状構造に由来するものではなく、上記板状微結晶ドメイン内に存在する層状構造に基づくものである。
- (b) ドメイン内の分子配列はアルキル鎖が入れ子になった二分子膜構造となっており、これが膜厚方向に積層している。基板と接する第 1 層目の二分子膜層だけは第 2 層目以降よりも膜厚が厚く、これは基板表面との相互作用によるものと考えられる。
- (c) 膜面内方向での二次元分子配列は $C_{12}TCNQ$ と $C_{18}TCNQ$ とではほぼ同じ構造であるが、 $C_{15}TCNQ$ はこれらとはやや異なる構造であった。これはアルキル鎖長の偶奇により分子のパッキングが異なるためであると考えられる。この配列の違いは二分子層の厚さ方向の構造 (d 値) の変化としても反

映された。

- (d) 上記板状ドメインは累積後の結晶化により生ずるのではなく、展開溶液を気/水界面に展開した直後にすでに生成しており、アルキル鎖長が短いものほど気/水界面で凝集構造を取りやすい。凝集構造を取りやすい C_{12} TCNQ, C_{15} TCNQ では展開溶液の濃度を下げると凝集構造が変化し、 C_{18} TCNQ に類似の膜構造となる。
- (e) 上記結果は溶媒の蒸発速度が気/水界面での膜構造制御のための重要な因子であることを示している。しかしながら、高沸点の溶媒を用いると、低濃度の場合に溶媒が気/水界面に残存しやすくなり、逆に三次元的な微結晶を生成してしまうという現象が確認された。展開溶媒としてソルファインを用いた場合には通常 LB 膜の実験に用いられる程度の濃度で比較的大きな (数十 μm) な分子レベルで平滑と思われるドメインを得ることができた。

3. 交互積層型 CT 錯体 LB 膜

- (a) TCNQ と交互積層型の CT 錯体を形成する電子供与性分子とをあらかじめ長鎖アルキル TCNQ とともに溶媒に溶かして錯体形成させたものを展開溶液として用いた場合、溶液中で CT 錯体の分解が進行した。中性の長鎖アルキル TCNQ を LB 膜として累積し、これを電子供与性分子の溶液 (長鎖アルキル TCNQ が不溶の溶媒) に浸漬するか、あるいは電子供与性分子を気相でドーピングすることにより交互積層型の CT 錯体が形成した。(ただし、錯体形成後、錯体が分解する場合もある。)
- (b) 上記手法により作成した TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜は電荷移動度が 0.3 の中性相に属する交互積層型 CT 錯体であり、(Me) $_2$ P- C_{18} TCNQ の LB 膜は電荷移動度が 0.8 のイオン性相に属する CT 錯体である。
- (c) TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜では単斜晶の TMB-TCNQ 結晶において見られる N-I 転移は観測されなかった。TMB- C_{18} TCNQ の LB 膜では非線形電気伝導が認められたが、単斜晶の TMB-TCNQ 結晶よりは非線形性は弱かった。これは、交互積層型 CT 錯体に関するモデルから、この系では中性相が安定化することによるものとして説明される。
- (d) (Me) $_2$ P- C_{18} TCNQ の LB 膜は非常に結晶性の高い膜であり、膜面内方向の周期構造は $0.96 \text{ nm} \times 0.83 \text{ nm}$ 、軸角 59° であり、膜厚方向 (層状構造) の周期は 3.31 nm である。

本研究により得られた成果は、TCNQ LB 膜の界面での挙動を解析する上での重要な基礎となっており、また、フタロシアニン、CT 錯体による新しい機能性 LB 膜の開発においても新たな方向性を示すことができたと言える。同時に、他の CT 錯体 LB 膜の構造解析、物性解析を進める上でも重要な知見であり、本研究によりこの分野の研究がますます進展していくものと信じる。

謝辞

本研究は松下技研（株）新素材研究所において行われたものであります。本研究を推進するにあたってご指導頂いた松下電器産業（株）研究本部 副理事 吉村進博士（前松下技研（株）専務取締役）、松下技研（株）超機構研究所 主幹技師 村上睦明博士（元松下技研（株）新素材研究所）に深く謝意を表します。また、このような機会を与えて頂いた松下技研（株）取締役社長 山下貞彦博士に謝辞を申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、分子科学研究所 小林速男教授にご指導頂きました。ここに心からの謝辞を申し上げます。

関西学院大学理学部 尾崎幸洋教授、東京慈恵会医科大学 DNA 医学研究所 入山啓治助教授には共同研究を通してご指導ご鞭撻を頂きました。深く謝意を表します。尾崎研究室の王岩博士（現 McGill University）、盛田伸一氏とは赤外分光データや AFM データの解析について数々の有益な議論をさせて頂きました。ここに謝辞を申し上げます。

（財）科学技術振興事業団 吉村パイ電子物質プロジェクト 湯田坂雅子博士（現日本電気（株）基礎研究所）には低温での電子吸収スペクトルの測定にご協力頂きました。ここに謝辞を申し上げます。

松下電器産業（株）研究本部 副参事 浅川史朗博士（前松下技研（株））には研究の初期においてご指導頂きました。謝辞を申し上げます。Panasonic Technologies, Inc. 副社長 町田育彦氏（元松下技研（株））、松下技研（株）新素材研究所 研究員 田尾本昭氏には蒸着装置をはじめ、各種実験装置の取り扱いについて指導頂いたほか、有機薄膜の構造解析、物性評価についてご指導頂きました。ここに感謝の意を表します。松下通信工業（株）品質管理部 主席技師 斎藤幸廣氏（前松下技研（株））には本研究において用いた材料の合成において多大なるご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

さらに、数々の有益な議論を下さった共同研究者の松下技研（株）超機構研究所 研究員 藁谷克則氏、同新素材研究所 研究員 宮本明人氏、南部太郎氏に謝辞を申し上げます。

最後に、本論文をまとめるにあたり私を支援し、励ましてくれた家族に感謝します。妻 睦子は家事・育児・仕事と多忙な中、あらゆる面で私を支援してくれました。ここに深く感謝します。長女 文恵（三才）と次女 美江子（一才）は、その愛らしい笑顔で私を励ましてくれました。ここに感謝します。

研究業績

〔本論分に直接関係した論文〕

- [1] 「*N*-(長鎖アルキル)ピピリジニウム塩-フタロシアニン錯体LB膜の形成とその構造」, 二挺木克洋, 町田育彦, 田尾本昭, 浅川史朗: 日本化学会誌 No. 11 (1987) 2131-2137.
- [2] “LEAD PHTHALOCYANINE LANGMUIR-BLODGETT FILMS”, K. Nichogi, K. Waragai, A. Taomoto, Y. Saito and S. Asakawa: *Thin Solid Films* **179** (1989) 297-301.
- [3] “Mixed-stack charge transfer films prepared by Langmuir-Blodgett technique and donor doping”, Katsuhiko Nichogi, Akira Taomoto, Taro Nambu and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **254** (1995) 240-245.
- [4] “Structural Analysis of Langmuir-Blodgett Films of Alkylated Tetracyanoquinodimethanes”, Katsuhiko Nichogi, Akihito Miyamoto, Taro Nambu and Mutsuaki Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 4956-4962.
- [5] “Highly oriented thin film of a mixed-stack charge-transfer complex”, Katsuhiko Nichogi and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **303** (1997) 277-281.
- [6] “Molecular arrangements in Langmuir-Blodgett films of 2-dodecyl-, 2-pentadecyl- and 2-octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethanes”, Katsuhiko Nichogi and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **325** (1998) 204-209.

〔本論文に直接関係した学会発表〕

- [1] 長鎖アルキルジピリジニウム塩-フタロシアニン錯体 LB 膜の形成, 二挺木克洋, 町田育彦, 田尾本昭, 浅川史郎, 昭和 61 年 9 月 27~30 日, 第 47 回応用物理学会学術講演会 (北海道)
- [2] フタロシアニン-リガンド系薄膜の形成とその構造, 二挺木克洋, 田尾本昭, 町田育彦, 浅川史郎, 昭和 62 年 6 月 12~15 日, 繊維学会宮崎基金国際シンポジウム
- [3] Lead phthalocyanine LB films, 二挺木克洋, 藁谷克則, 田尾本昭, 斉藤幸広, 浅川史郎, 平成元年 4 月 26 日, 4th International conference on LB films (つくば)
- [4] TCNQ 錯体薄膜の作製と評価 (I), 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 村上睦明, 吉村進, 平成 3 年 3 月 31 日, 第 38 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川)
- [5] TCNQ 錯体薄膜の作製と評価 (II), 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 村上睦明, 平成 3 年 10 月 11 日, 第 52 回応用物理学会学術講演会 (岡山)
- [6] TCNQ 誘導体 L 膜のドメイン形成, 二挺木克洋, 南部太郎, 宮本明人, 村上睦明, 平成 5 年 9 月 27 日, 第 54 回応用物理学会学術講演会 (北海道)
- [7] TCNQ 誘導体 L 膜のモルフォロジー, 二挺木克洋, 南部太郎, 藁谷克則, 宮本明人, 村上睦明, 平成 6 年 3 月 30 日, 第 41 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川)
- [8] 交互積層型電荷移動錯体薄膜, 二挺木克洋, 宮本明人, 藁谷克則, 南部太郎, 村上睦明, 平成 6 年 9 月 21 日, 第 55 回応用物理学会学術講演会
- [9] 高配向性 DA 錯体薄膜, 二挺木克洋, 宮本明人, 村上睦明, 玉岩, 尾崎幸広, 平成 7 年 8 月 26 日, 第 56 回応用物理学学術講演会 (石川)
- [10] Langmuir-Blodgett Films of TCNQ and Its Mixed-Stack Charge-Transfer Complex, 二挺木克洋, 宮本明人, 村上睦明, 1996 年 2 月 2 日, 分子協調材料国際シンポジウム (つくば)

〔本論文に直接関係した特許〕

- [1] 「導電性有機薄膜の製造方法および薄膜素子」, 二挺木克洋, 南部太郎, 田尾本昭, 特開平 4-168265.
- [2] 「非線形抵抗素子」, 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 特開平 5-21212.
- [3] 「光スイッチング素子」, 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 村上睦明, 特開平 5-183175.
- [4] 「光スイッチング素子」, 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 特開平 5-190880.
- [5] 「有機薄膜作製方法および装置」, 二挺木克洋, 宮本明人, 南部太郎, 特開平 7-256176.

〔その他の論文〕

- [1] 「蒸着法によるフタロシアニン錯体薄膜の形成とその構造」, 田尾本昭, 町田育彦, 二挺木克洋, 浅川史朗: 日本化学会誌 No. 11 (1987) 2025-2030.
- [2] “Electrical Switching in Evaporated Lead Phthalocyanine Films”, Yasuhiko Machida, Yukihiro Saito, Akira Taomoto, Katsuhiko Nichogi, Katsunori Waragai and Shiro Asakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** No. 2 (1989) 297-298.
- [3] 「フタロシアニン系分子集合体のスイッチング現象」, 浅川史朗, 田尾本昭, 二挺木克洋: 応用物理 **59** (1990) 54.
- [4] “Nonlinear Electrical Properties of Evaporated Lead Phthalocyanine Films”, Akira Taomoto, Taro Nambu, Katsuhiko Nichogi, Mutsuaki Murakami and Susumu Yoshimura: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **218** (1992) 201-206.
- [5] “Perceptron Circuit Using Lead Phthalocyanine Films”, Katsuhiko Nichogi, Akira Taomoto and Kunio Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, Part 1, No. 10 (1992) 3464-3468.
- [6] 「鉛フタロシアニン蒸着膜を用いたパーセプトロン回路」, 村上睦明, 南部太郎, 二挺木克洋, 田尾本昭, 吉村進: バイオインダストリー **8**, No. 7 (1992) 493.
- [7] 「鉛フタロシアニン蒸着膜による情報処理」, 田尾本昭, 二挺木克洋, 南部太郎, 村上睦明, 吉村進: FED ジャーナル, **2**, No. 3 (1992) 55.
- [8] “Information Processing Using Evaporated Lead Phthalocyanine Films”, A. Taomoto, K. Nichogi, T. Nambu, M. Murakami and S. Yoshimura: *FED Journal*, **2**, Suppl. (1992) 68.
- [9] 「有機薄膜可塑性素子の開発とその神経擬似回路への応用」, 二挺木克洋, 宮本明人, 村上睦明: FED ジャーナル **7** No. 3 (1997) 44.
- [10] “Structural Control of Evaporated Lead-Phthalocyanine Films”, Akihito Miyamoto, Katsuhiko Nichogi, Akira Taomoto, Taro Nambu and Mutsuaki Murakami: *Thin Solid Films* **256** (1995) 64-67.
- [11] “Dependences of Thermal Behavior on the Number of Layers in Langmuir-Blodgett Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane 1. Order-disorder Transitions in the Films Investigated by Ultraviolet-Visible and Infrared Spectroscopies”, Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Shin-ichi Terashita, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 368-373.

- [12] "Dependences of Thermal Behavior on the Number of Layers in Langmuir-Blodgett Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane 2. Annealing Effects on the Films Investigated by Atomic Force Microscopy and Ultraviolet-Visible and Infrared Spectroscopies", Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 1 (1996) 374-380.
- [13] "Thermal Behaviors of Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping 1. Dependence of Thermal Behavior on the Number of Layers Studied by Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Infrared Spectroscopies", Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17232-17237.
- [14] "Thermal Behaviors of Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping 2. Morphology and Annealing Effects of the Films Investigated by Atomic Force Microscopy and Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Infrared Spectroscopies", Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem.* **100** No. 43 (1996) 17238-17242.
- [15] "An Infrared Study on Molecular Orientation in Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping", Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **294** (1997) 177-180.
- [16] "Pattern Classification in a Perceptron Circuit Using Lead Phthalocyanine Films", Katsuhiko Nichogi, Akihito Miyamoto and Mitsuaki Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** Part 1 No. 7A (1997) 4509-4512.
- [17] "Structural Characterization of Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping 1. Molecular Orientation and Structure Investigated by Ultraviolet-Visible-Near Infrared and Infrared Spectroscopies and X-ray Diffraction", Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6367-6371.
- [18] "Structural Characterization of Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping 2. Morphology and Annealing Effects Investigated by Atomic

Force Microscopy and Ultraviolet–Visible–Near Infrared, and Infrared Spectroscopies”, Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 33 (1997) 6372–6378.

[19] “Structural Characterization of Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and 5,10-Dimethyl-5,10-dihydrophenazine Prepared by the Langmuir–Blodgett Technique and Donor Doping 3. Thickness Dependence of Thermal Behavior Investigated by Ultraviolet–Visible–Near Infrared and Infrared Spectroscopies and X-ray Diffraction”, Yan Wang, Katsuhiko Nichogi, Keiji Iriyama and Yukihiro Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **101** No. 33 (1997) 6379–6383.

[20] “Development of Organic Thin Film Devices with Synaptic Plasticity and Their Application to the Neural Devices”, K. Nichogi, A. Miyamoto and M. Murakami: *FED Journal* **7** Suppl. 3 (1997).

[21] “Thermal Behavior of One-layer Langmuir–Blodgett Films of 2-Pentadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane Studied by Ultraviolet–Visible and Infrared Spectroscopies”, Shin-ichi Morita, Katsuhiko Nichogi and Yukihiro Ozaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.

〔その他の学会発表〕

- [1] NaVB系の核磁気緩和, 天児寧, 二槌木克洋, 原崎克彦, 小野田雅重, 長沢博, 昭和60年3月31日～4月3日, 日本物理学会第40回年会
- [2] α' - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のEPR, NMR, 小川啓子, 斎藤好昭, 二槌木克洋, 原崎克彦, 本橋義美, 小野田雅重, 長沢博, 昭和60年3月31日～4月3日, 日本物理学会第40回年会
- [3] Fe フタロシアニン/ $(\phi_2\text{P})_2\text{C}_2\text{H}_4$ 蒸着膜, 町田育彦, 田尾本昭, 二槌木克洋, 浅川史郎, 昭和61年9月27～30日, 第47回応用物理学会学術講演会(北海道)
- [4] 鉛フタロシアニン蒸着膜のスイッチング特性, 昭和62年10月17日, 昭和62年秋期第48回応用物理学会学術講演会(名古屋大学)
- [5] シリコンフタロシアニンポリマー薄膜の形成, 昭和63年3月31日, 第35回応用物理学関係連合講演会(法政大学)
- [6] Development of an artificial neural device composed of functional organic molecules, 浅川史郎, 藁谷克則, 二槌木克洋, 田尾本昭, 斎藤幸広, 昭和63年11月2日, 第7回新機能素子技術シンポジウム, (如水会館)
- [7] Artificial neural device using lead phthalocyanine film, 田尾本昭, 藁谷克則, 二槌木克洋, 斎藤幸広, 町田育彦, 浅川史郎, 昭和63年12月14日, 2nd International Symposium on Bioelectronic and Molecular Electronic Devices (ハイランドリゾートホテル)
- [8] 鉛フタロシアニン蒸着膜の電気物性, 田尾本昭, 藁谷克則, 二槌木克洋, 斎藤幸広, 浅川史郎, 平成元年4月4日, 第36回応用物理学関係連合講演会(千葉大学)
- [9] Development of an artificial neural device composed of functional organic molecules, 二槌木克洋, 田尾本昭, 浅川史郎, 平成元年10月31日, 第8回新機能素子技術シンポジウム(日本都市センター)
- [10] Development of an artificial neural device composed of functional organic molecules, 田尾本昭, 二槌木克洋, 平成2年11月5日, 第9回新機能素子技術シンポジウム(幕張メッセ)
- [11] Artificial Neural Device Using Lead Phthalocyanine Films, 二槌木克洋, 田尾本昭, 平成2年12月19日, 3rd International Symposium on Bioelectronic and Molecular Electronic Devices(神戸国際会議場)

- [12] 鉛フタロシアニン蒸着膜の物性 (I), 田尾本昭, 南部太郎, 二挺木克洋, 村上睦明, 吉村進, 平成3年3月30日, 第38回応用物理学関係連合講演会 (神奈川県)
- [13] 鉛フタロシアニン蒸着膜の物性 (II), 南部太郎, 田尾本昭, 村上睦明, 吉村進, 平成3年3月30日, 第38回応用物理学関係連合講演会 (神奈川県)
- [14] Switching Phenomenon of Lead Phthalocyanine Film and Its Application to Perceptron Circuit, 田尾本昭, 二挺木克洋, 南部太郎, 村上睦明, 平成3年10月15日, The 5th Int. Conf. of Unconventional Photosensitive Solids Symposium on Molecular Systems
- [15] Development of A Functional Device with Plasticity Using Organic Thin Films, 二挺木克洋, 田尾本昭, 南部太郎, 村上睦明, 平成3年10月21日, 第10回新機能素子技術シンポジウム
- [16] TCNQ 錯体薄膜の作製と評価 (III), 二挺木克洋, 南部太郎, 平成4年3月28日, 第39回応用物理学関係連合講演会 (千葉県)
- [17] Development of A Functional Device with Plasticity Using Organic Thin Films, 二挺木克洋, 南部太郎, 田尾本昭, 鈴木睦美, 村上睦明, 平成4年11月4日, 第11回新機能素子技術シンポジウム
- [18] Development of An Organic Functional Device, 南部太郎, 稲葉律夫, 鈴木睦美, 二挺木克洋, 村上睦明, 平成4年11月30日, 4th International Symposium on Bioelectronic and Molecular Electronic Devices
- [19] PTFE 配向膜上での配向成長, 二挺木克洋, 南部太郎, 宮本明人, 村上睦明, 平成5年3月29日, 第40回応用物理学関係連合講演会 (東京)
- [20] 鉛フタロシアニン蒸着膜の雰囲気依存性, 宮本明人, 二挺木克洋, 南部太郎, 村上睦明, 平成5年9月29日, 第54回応用物理学会学術講演会 (北海道)
- [21] A Functional Device with Plasticity Using Lead Phthalocyanine Films, 宮本明人, 二挺木克洋, 南部太郎, 田尾本昭, 鈴木睦美, 村上睦明, 平成5年10月13日, 第12回新機能素子技術シンポジウム
- [22] 鉛フタロシアニン蒸着膜の構造評価, 宮本明人, 田尾本昭, 二挺木克洋, 南部太郎, 村上睦明, 平成6年3月29日, 第41回応用物理学関係連合講演会 (神奈川県)
- [23] 鉛フタロシアニンを用いた可塑性素子, 二挺木克洋, 宮本明人, 田尾本昭, 南部太郎, 村上睦明, 平成6年7月19日, 電子情報通信学会 CPM, OME 研究会

- [24] Development of a Functional Device with Synaptic Plasticity Using Organic Thin Films, 宮本明人, 二槌木克洋, 南部太郎, 藁谷克則, 村上睦明, 平成6年10月24日, 第13回新機能素子技術シンポジウム
- [25] The Annealing Effect on Langmuir-Blodgett Films of 2-octadecyl-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Investigated by an Atomic Force Microscope, 王岩, 尾崎幸洋, 二槌木克洋, 入山啓治, 平成7年3月27~30日, 日本化学会第69春期年会
- [26] Dependence of Thermal Behavior on the Number of Layers in Octadecyl-TCNQ Langmuir-Blodgett Films Studied by Infrared Spectroscopy, 王岩, 二槌木克洋, 尾崎幸洋, 入山啓治, 平成7年9月22日, 分子構造討論会
- [27] 鉛フタロシアニン蒸着膜を用いたパーセプトロン回路, 二槌木克洋, 宮本明人, 藁谷克則, 平成7年8月29日, 第56回応用物理学学術講演会(石川)
- [28] Development of a Functional Device with Synaptic Plasticity Using Organic Thin Films, 二槌木克洋, 宮本明人, 藁谷克則, 村上睦明, 平成7年10月18日, 第14回新機能素子技術シンポジウム(東京)
- [29] Perceptron Circuit Using Lead Phthalocyanine Films, 二槌木克洋, 宮本明人, 藁谷克則, 村上睦明, 平成7年11月28~30日, 5th International Symposium on Bioelectronic and Molecular Electronic Devices(沖縄)
- [30] 交互積層型電荷移動錯体LB膜の熱的挙動-赤外, AFMによる研究, 王岩, 二槌木克洋, 入山啓治, 尾崎幸洋, 1996年9月19~21日, 第49回コロイドおよび界面化学討論会(東京)
- [31] Thermal Behaviors of Mixed-Stack Charge Transfer Langmuir-Blodgett Films Investigated by UV-vis-Near Infrared Spectroscopies, 王岩, 二槌木克洋, 入山啓治, 尾崎幸洋, 1996年10月6日~9日, 分子構造討論会(福岡)
- [32] 有機薄膜を用いた可塑性素子の開発, 二槌木克洋, 宮本明人, 村上睦明, 1996年10月8日, バイオ素子プロジェクト完了報告会(東京)
- [33] Infrared Spectroscopic Evaluation on the Molecular Orientation in Mixed-Stack Charge Transfer Films of 2-Octadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique and Donor Doping, 王岩, 二槌木克洋, 入山啓治, 尾崎幸洋, 1996年10月28~30日, 1st Asian Symp. Organized Molecular Films for Electronics and Photonics(つくば)

- [34] Thermal Behaviors of Mixed-Stack Charge-Transfer Langmuir-Blodgett Films, 二挺木克洋, 王岩, 尾崎幸洋, 1997年1月23日, 第2回分子協調材料国際シンポジウム(つくば)
- [35] Thermal Behavior of One-layer Langmuir-Blodgett Films of 2-Pentadecyl-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane Studied by Ultraviolet-Visible and Infrared Spectroscopies, 盛田伸一, 二挺木克洋, 尾崎幸洋, 2st Asian Symp. Organized Molecular Films for Electronics and Photonics (北京)
- [36] ポリマーの熱処理による高容量リチウム二次電池用炭素負極材料, 渡辺和廣, 宮本明人, 二挺木克洋, 七井識成, 土屋宗次, 第7回ポリマー材料フォーラム, 1998年11月25日
- [37] アルキル TCNQ LB 膜の熱挙動, 盛田伸一, 二挺木克洋, 尾崎幸洋, 平成11年3月28~31日, 日本化学会第76春期年会(横浜)

〔その他の特許〕

- [1] 「感度調節機能付き神経疑似素子」，藁谷克則，浅川史朗，斉藤幸廣，田尾本昭，二挺木克洋，特開平 2-189671.
- [2] 「光スイッチング・メモリー素子」，浅川史朗，藁谷克則，二挺木克洋，斉藤幸廣，田尾本昭，特開平 3-137894.
- [3] 「高分子半導体薄膜の作製方法」，南部太郎，田尾本昭，二挺木克洋，特開平 4-188671.
- [4] 「ダイオード素子の製造方法」，田尾本昭，二挺木克洋，南部太郎，特開平 5-190877.
- [5] 「有機薄膜スイッチングメモリー複合素子の製造方法および有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子」，宮本明人，二挺木克洋，南部太郎，宮本明人，特願平 6-249629.
- [6] 「メモリー素子」，町田育彦，藁谷克則，二挺木克洋，田尾本昭，浅川史朗，特開平 1-98257.
- [7] 「スイッチング素子」二挺木克洋，藁谷克則，田尾本昭，斉藤幸廣，浅川史朗，特開平 2-189987.
- [8] 「擬似神経機能素子」，田尾本昭，浅川史朗，二挺木克洋，特開平 3-137897.
- [9] 「擬似神経機能回路」，二挺木克洋，田尾本昭，浅川史朗，吉田邦夫，特開平 3-255668，アメリカ（登録 No.5,223,750），イギリス，ドイツ，フランス（登録 No.460,903）.
- [10] 「スイッチング素子」，田尾本昭，二挺木克洋，南部太郎，特開平 4-167561.
- [11] 「ダイオード素子」，田尾本昭，二挺木克洋，南部太郎，特開平 4-370981.
- [12] 「スイッチング素子」，二挺木克洋，浅川史朗，町田育彦，斉藤幸廣，田尾本昭，特開平 2-114685.
- [13] 「可塑性素子」，田尾本昭，浅川史朗，斉藤幸廣，二挺木克洋，藁谷克則，特開平 2-260401.
- [14] 「有機物薄膜電子部品および有機物薄膜の形成方法」，南部太郎，二挺木克洋，田尾本昭，特開平 6-85237.
- [15] 「有機物蒸着装置」，南部太郎，二挺木克洋，田尾本昭，特開平 5-21422.
- [16] 「蒸着制御用シャッター」，町田育彦，田尾本昭，二挺木克洋，浅川史朗，実開昭 63-73360.

- [17] 「シリコンフタロシアニンポリマー薄膜の製法」, 田尾本昭, 藁谷克則, 二挺木克洋, 町田育彦, 浅川史朗, 特開平 1-255660.
- [18] 「シリコンフタロシアニンポリマー薄膜の形成法」, 田尾本昭, 藁谷克則, 二挺木克洋, 町田育彦, 浅川史朗, 特開平 1-255659.
- [19] 「シリコンフタロシアニンポリマー薄膜の製法」, 田尾本昭, 藁谷克則, 二挺木克洋, 町田育彦, 浅川史朗, 特開平 1-255658.
- [20] 「有機結晶の製造方法」, 南部太郎, 二挺木克洋, 田尾本昭, 特開平 5-17297.