

氏 名 二挺木 克 洋

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大乙第67号

学位授与の日付 平成11年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学 位 論 文 題 目 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

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 薬師 久彌
教 授 小林 速男
助 教 授 井上 克也
助 教 授 鈴木 敏泰
教 授 田中 政志 (名古屋大学)

[緒言]

LB 膜は単分子層のオーダーで膜厚を制御でき、また単分子膜作成時の諸条件によりその分子配向を制御できることから機能性分子デバイス作成のための技術として精力的に研究が成されている。その中でもフタロシアニン、TCNQ とその電荷移動錯体 (CT 錯体) はそれぞれ光機能性、電気伝導性の分子デバイスを提供する材料として、その LB 膜作成と物性評価が盛んに行われている。フタロシアニン LB 膜に関しては、これまでにいくつもの研究例があるが、フタロシアニン分子がもつ凝集力のために気/水界面で凝集構造を取り、均一な LB 膜が得られないという問題が存在する。TCNQ の LB 膜については主に TCNQ の長鎖アルキル誘導体 (C_n TCNQ) が用いられているが、その構造については IR や TEM による解析にとどまっており、 C_n TCNQ ならびにその CT 錯体の LB 膜についての電気的特性や光学的特性を正しく理解するためにはより詳細な構造解析が必要である。また、CT 錯体の LB 膜は電気伝導性を目指した分離積層型 CT 錯体に関するもののみであるが、分子エレクトロニクスの観点から非線形電気伝導や中性-イオン性転移を示す交互積層型 CT 錯体は興味深い物質であるが、これに関する LB 膜の研究例はこれまでに全くなかった。

このような課題を受けて本論文では以下の点について実験、解析した結果について論じる。

- (1) 均一なフタロシアニン LB 膜を得るために LB 膜作成のための新しいフタロシアニン化合物を合成し、その LB 膜作成、電気的特性について検討する。
- (2) C_n TCNQ LB 膜について分子~マクロに至る領域でその構造を明かにする。
- (3) C_n TCNQ を用いた交互積層型 CT 錯体 LB 膜の作成手法を開発し、その構造、電荷移動状態、電気的特性などについて評価・解析する。

[フタロシアニン LB 膜]

鉄フタロシアニン-軸配位子 LB 膜

鉄フタロシアニンはさらに n 電子を有する分子を軸配位子として 6 配位錯体を形成する。そこで、この軸配位子に長鎖のアルキル基を導入したフタロシアニン配位錯体を成膜分子として用いれば、フタロシアニンの強い凝集力を緩和することが可能であると考え、[$\{N$ -docosyl-4,4'-bipyridinium(1+) - $N\}$ (pyridine) (phthalocyaninato) iron (II)]bromide (以下 C_{22} BFP と略記) を新規に合成し、その LB 膜を作成した。 $\pi-A$ 曲線、偏光赤外分光法、X 線回折法により構造解析を行い、この LB 膜は均一で配向性の膜であることを明かにした。電気伝導度は室温で $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と高い値を示したが、これは先の構造解析の結果からフタロシアニン環どうし、あるいは軸配位子を介した π 電子軌道の重なりのためであることが示唆された。

鉛フタロシアニン LB 膜

鉛フタロシアニン (PbPc) は軸配位子と配位錯体を形成しないため、フタロシアニン環に直接置換基を導入した可溶性 PbPc を 3 種類合成してその LB 膜を作成した。

Tetracumylphenoxy-PbPc では膜中に数 μm の微結晶が析出し、高い絶縁性を示した。Tetra-*t*-butyl-PbPc では均一な膜が得られたが、電気伝導性は低かった。これは X 線回折、 $\pi-A$ 曲線の測定結果から α 型や β 型フタロシアニン結晶と同様に分子が傾いて膜面内方向に積層しているためと考えられた。これに対して tetrapentoxo-PbPc では膜面内方向で $10^{-1}\sim 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ という非常に高い電気伝導度を示した。X 線回折、 $\pi-A$ 曲線の測定結果から単斜晶の PbPc と同様に face-to-face スタックが実現しているためと考えられた。

[TCNQ LB 膜]

$C_n\text{TCNQ}$ ($n=12, 15, 18$) の LB 膜について X 線回折法、SEM、AFM により構造を解析した。これらの LB 膜は TEM 観察などから単分子膜が形成されるとされてきたが、AFM、SEM による観察の結果、この LB 膜が単分子膜の積層体ではなく、二分子膜を単位とした板状微結晶の積層体であることを明かにした。また、高分解 AFM の測定により、分子の膜面内方向での二次元配列は $C_{12}\text{TCNQ}$ で $a_0=0.83\pm 0.02\text{ nm}$ 、 $b_0=0.47\pm 0.01\text{ nm}$ 、 $\gamma_0=95\pm 2^\circ$ 、 $C_{15}\text{TCNQ}$ で $a_0=0.78\pm 0.03\text{ nm}$ 、 $b_0=0.47\pm 0.01\text{ nm}$ 、 $\gamma_0=101\pm 1^\circ$ 、 $C_{18}\text{TCNQ}$ で $a_0=0.83\pm 0.02\text{ nm}$ 、 $b_0=0.48\pm 0.01\text{ nm}$ 、 $\gamma_0=94\pm 2^\circ$ であることを明かにした。 $C_{12}\text{TCNQ}$ と $C_{18}\text{TCNQ}$ はほぼ同じ二次元分子配列であったが、 $C_{15}\text{TCNQ}$ はこれらとは少し違う配列であった。この結果は Terashita 等による赤外分光スペクトルの解析結果と一致した。さらに気/水界面で $C_n\text{TCNQ}$ の Langmuir 膜を微分干渉顕微鏡により直接観察した結果、 $C_n\text{TCNQ}$ は膜展開時にすでに凝集したドメイン構造になっていることを明かにした。

[交互積層型 CT 錯体 LB 膜]

ドーピングの手法を用いて 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine (TMB と略記)、5,10-dihydro-5,10-dimethylphenazine ((Me)₂P と略記) と $C_{18}\text{TCNQ}$ LB 膜での CT 錯体形成を試みた。赤外吸収スペクトル、電子吸収スペクトルの測定結果より CT 錯体の形成が確認された。どちらの膜も偏光分光法により膜面内方向に交互積層した構造であり、赤外吸収スペクトルから見積った電荷移動度は TMB- $C_{18}\text{TCNQ}$ で 0.3、(Me)₂P- $C_{18}\text{TCNQ}$ で 0.8 であった。TMB- $C_{18}\text{TCNQ}$ では中性-イオン性転移が期待されたが、4.2 K までの電子吸収スペクトルの測定により転移は確認されなかった。CT バンドのピークシフト、電子親和力から $C_{18}\text{TCNQ}$ では中性相が安定化する傾向にあることが示唆された。

[まとめ]

フタロシアニン LB 膜

新たな分子設計に基づく LB 膜作成用フタロシアニンを合成し、その配列構造を制御することにより、従来よりも電気伝導性に優れたフタロシアニン LB 膜が得られた。

TCNQ LB 膜

X 線回折法、AFM 測定、気/水界面 Langmuir 膜のその場観察等によりマクロ～分子レベルに至る領域で TCNQ LB 膜の基本構造が本研究により初めて明らかとなった。

交互積層型 CT 錯体 LB 膜

ドナーのドーピングにより交互積層型 CT 錯体 LB 膜が初めて作成された。この LB 膜の構造、分子配列を解析し、LB 膜系では中性相が安定化することを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

ラングミュアープロジェクト (LB) 膜は分子を組織化する方法として数多くの研究が行われてきたが、その多くは機能にのみ注目し薄膜の構造についての詳細な研究は少なかった。二挺木克洋氏の論文はこれら LB 膜の構造を詳細に調べた研究である。特に TCNQ の LB 膜においては平均構造にとどまらず局所分析技術を駆使して分子配列にまで迫っているのが特色である。

LB 膜として取り上げている物質は光伝導性その他の機能で広く用いられているフタロシアニンと電気伝導性の観点から古くから研究されている TCNQ である。第二章では LB 膜の作成方法およびこれらの物質の基本的な性質について述べられている。

第 3 章では鉄フタロシアニンに長鎖の軸配位子を付与した化合物を用いている。フタロシアニンは自己凝集能が強いために従来 LB 膜を作成するのが困難とされていたが、この化合物を用いる事によって積層膜を作成できる事を X 線回折によって証明している。またこの膜における分子の配向を偏光を用いた電子スペクトルと赤外吸収スペクトルによって決定し、構造モデルを提出している。

第 4 章では鉛フタロシアニンのベンゼン環に置換基を導入した化合物において LB 膜の作成を電子顕微鏡を用いて確認している。累積膜一層あたりの厚さと極限占有面積から分子が約 60 度傾いて立っているモデルを提出している。

第 5 章では長鎖アルキル基を付加した 3 種類の TCNQ 分子の LB 膜の X 線回折の実験からアルキル基の長さを反映するきれいな回折線を観測している。石英基板上に一層だけ累積した膜の AFM 像の観察から、単分子あるいは 2 分子累積した数 μm 程度の微結晶ドメイン構造を取っている事を明らかにした。また表面第一層と第二層とで分子配列の異なる事も明らかにした。また高分解能 AFM 像において格子像の撮影に成功し、微結晶の面内の格子定数を決定している。さらに気/水界面上の膜をノマルスキー微分干渉顕微鏡によって観察し、膜展開時にこの微結晶ドメインが形成されている事を明らかにした。従来、TCNQ の LB 膜は X 線回折や分光法などで得られる平均的な構造情報から均一な LB 膜が形成されると信じられていたが、実は微結晶ドメインから構成されている事を示した初めての研究である。

第 6 章では TCNQ の LB 膜に 2 種類のドナー分子を蒸着する事によって交互積層型の TCNQ 電荷移動錯体 LB 膜を作成している。TMB との錯体膜の結晶性は悪くなるが、 $(\text{Me})_2\text{P}$ との錯体膜は高分解能 AFM で格子像の見える微結晶から形成されている事を明らかにした。面内の格子定数を AFM から、面間の格子定数を X 線回折によって決定し、電荷移動錯体分子の構造モデルを提出している。

以上のように、二挺木氏の論文は膜形成が困難とされていたフタロシアニンの LB 膜の作成と評価に成功し、また従来均一な LB 膜が形成されると考えられていた TCNQ の LB 膜が実は数 μm 程度の微結晶ドメインの集合体である事を明らかにした。特に後者の成果は従来の LB 膜の構造評価法に警鐘を鳴らすものであり、この分野の発展に寄与する所が大きいと判断する。

よって、本論文は本学の学位論文に値すると判断した。

に基礎的な知識に関して口述試験を行った。二挺木氏は研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると同時に、AFM やノマルスキー微分干渉顕微鏡の原理など基礎知識についても修得していると判断された。学位論文は日本語で書かれているが、A4 版 11 枚の英文の論文要旨が提出されており、この論文要旨より英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、二挺木克洋氏は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、公開発表会でも明解な発表をし、最終審査に合格した。