

## 自己集積型ポルフィラジン誘導体薄膜の電気化学ドーピング

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質国際セ<sup>2</sup>) ○三吉康仁<sup>1</sup>、久保恵<sup>1</sup>、藤縄祐<sup>1</sup>、吉川浩史<sup>1</sup>、阿波賀邦夫<sup>2</sup>

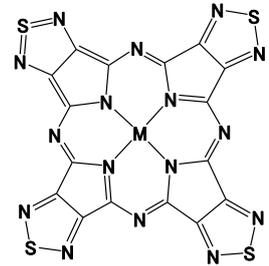
**【序】** フタロシアニン(MPc)は、その構造や光学的・電気的特性が関心を集め、基礎から応用まで幅広く研究されてきた。一般的な MPc 結晶の構造的特徴として  $\pi-\pi$  相互作用により分子面を重ね合わせた一次元カラムを形成するが、カラム間は末端水素原子により相互作用が妨げられている。その構造および物性を制御する手段として、環周縁部を化学修飾する試みがなされている。本研究で用いた MTTDPz (M = H<sub>2</sub>, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; tetrakis(thiadiazole)porphyrine)はポルフィラジン周縁部にチアジアゾール環を導入した分子であり、S <sup>$\delta^+$</sup> ...N <sup>$\delta^-$</sup> に由来する強い分子間相互作用を有することが期待された。我々は窒素気流下での減圧昇華により単結晶の育成に成功し、結晶構造解析を行った。その結果から結晶構造は分子の中心金属に依存し、3種類の結晶形に分類されることが分かった(表1および図1)。それらの構造はいずれも隣接分子間に S...N 接触を有し、従来のフタロシアニンとは大きく異なるものであった。

MPc を用いた FET や太陽電池が研究されているように、薄膜における分子機能の研究は基礎的にも応用的にも重要である。本研究は薄膜における機能の獲得を目的として MTTDPz 薄膜の作製、構造の評価、物性測定を行った。今回は結晶構造の異なる H<sub>2</sub>TTDPz と CoTTDPz の薄膜について電気化学ドーピングという手法で薄膜の電子状態を制御して、そのときの電気抵抗の変化を測定した。

MPc を用いた FET や太陽電池が研究されているように、薄膜における分子機能の研究は基礎的にも応用的にも重要である。本研究は薄膜における機能の獲得を目的として MTTDPz 薄膜の作製、構造の評価、物性測定を行った。今回は結晶構造の異なる H<sub>2</sub>TTDPz と CoTTDPz の薄膜について電気化学ドーピングという手法で薄膜の電子状態を制御して、そのときの電気抵抗の変化を測定した。

**【実験】** 単結晶において異なる結晶形を示す H<sub>2</sub>TTDPz と CoTTDPz について真空蒸着法で ITO 基板上に薄膜を作製した。膜厚はおよそ 100 nm である。作製した薄膜は XRD で構造を評価した。電気化学ドーピングは電解質を溶かした水溶液中で行った。サイクリック・ボルタンメトリー(CV)測定で酸化還元挙動を調べ、UV-Vis、EPR 測定により電子状態を考察した。電気化学ドーピングは電位制御で行い、電気抵抗の変化を in-situ 測定した。

**【結果と考察】** H<sub>2</sub>TTDPz は単結晶において、隣り合った分子と S...N 接触によって二次元のシート構造を形成し、それが  $\pi-\pi$  相互作用によって積層した  $\alpha$ -form を形成する(図1(a))。ITO 基板上に蒸着した薄膜の XRD(out-of-plane)測定の結果を図2に示す。これを見ると  $2\theta = 27.2^\circ$  に回折ピークがみられるが、これは単結晶における  $\pi-\pi$  スタッキング距離(3.3 Å)とよく一致しているため、薄膜においても結晶と同様な構造を形成し、また、そのと



MTTDPz

表1 MTTDPz 結晶の分類

H <sub>2</sub>	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\alpha$				$\alpha$	$\alpha$	
		$\beta$	$\beta$			$\beta$
				$\gamma$	$\gamma$	

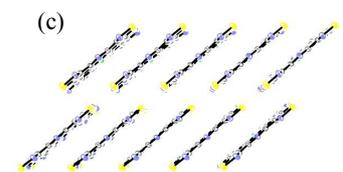
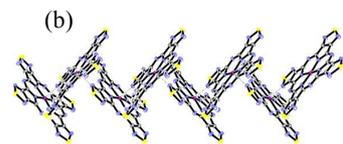
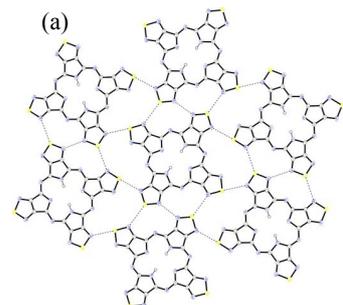


図1 各結晶形の基本構造

(a)  $\alpha$ -form, (b)  $\beta$ -form, (c)  $\gamma$ -form

き分子面は基板に対して平行に配向していることが示唆される。一方、CoTTDPz 薄膜は基板由来以外の回折ピークが全く観測されなかった。結晶構造において  $\text{Co}\cdots\text{N}$  という強い配位結合があるものの、長距離秩序を形成せずに非晶質であることは興味深い。

図 3(a)に CV 測定の結果を示す。分子軌道計算の結果、MTTDPz は低い HOMO、LUMO 準位を有するため、MPc は酸化反応が観測されるのに対して MTTDPz は還元的な振る舞いが予想されるが、実際に  $\text{H}_2\text{TDPz}$  においては準可逆的な還元反応が観測された。図 3(a)の 2 回目以降の還元波に対して反応電荷量を計算した結果、一電子反応であると考えられ、これは還元後に EPR シグナルが観測されたことから支持される。還元された状態では負電荷を帯びた薄膜が電解溶液中に含まれるカチオン種とイオン対を形成して電気的中性を保持すると考えられ、XPS 測定によりカチオン種が薄膜に浸入していることが確かめられた。一方の CoTTDPz 薄膜のボルタモグラム (図 4(a)) は複雑であり、多段階の過程が関与していると思われる。また、正電流と負電流が非対称であり後続反応による非可逆な反応が関与していると考えられるが、詳細は検討中である。

CV 測定によりこれらの薄膜は電気化学的に活性であることが示されたが、この酸化還元電位付近では電気化学平衡が満たされるように酸化体と還元体が存在しているはずであるから、部分酸化状態が存在している可能性がある。薄膜の酸化還元状態を電位によって制御したときの in-situ 電気抵抗測定の結果を図 3(b)、図 4(b)に示す。どちらの薄膜もはじめは絶縁体であるが、酸化還元電位のあたりで急激な抵抗の減少がみられた。この結果は部分的に還元によってラジカル種が生じ、その電子が伝導電子となって導電性が向上したと考えられる。

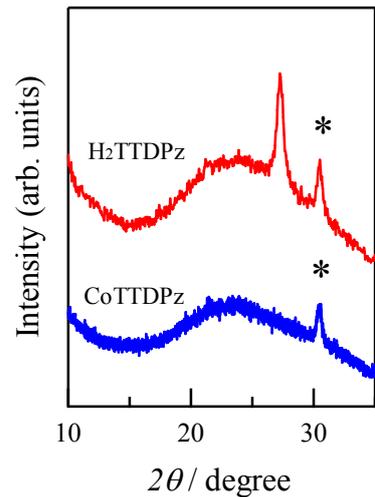


図 2 薄膜の XRD パターン  
\* ; 基板由来のピーク

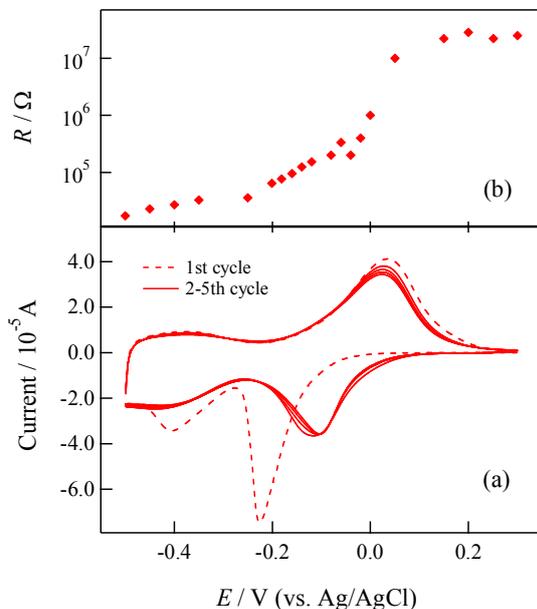


図 3  $\text{H}_2\text{TDPz}$  薄膜のボルタモグラム(a)と電気抵抗値(b)

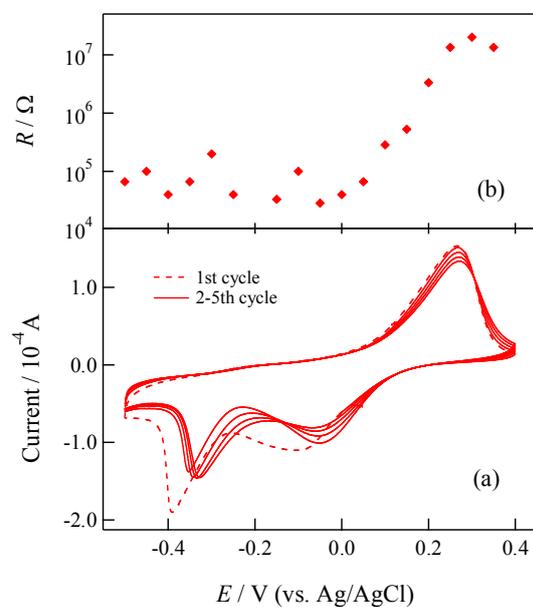


図 4 CoTTDPz 薄膜のボルタモグラム(a)と電気抵抗値(b)