

フタロシアニン・プルシアンブルー二層薄膜の電気化学

(名大院・理¹, 名大・物質国際研²) ○森田亘¹, 吉川浩史¹, 阿波賀邦夫²

【序論】有機多層薄膜は有機エレクトロニクス分野において関心を集めている。薄膜状の有機半導体の上に別の層を重ねることは、単に外側の層による内側の層の保護だけでなく、ドナーとアクセプターによる電荷移動相互作用等の一層では得られない物性を得ることが期待できる。フタロシアニン(MPc)は大環状 π 共役系を有し、 π - π 相互作用により分子面を平行に積層した一次元カラムを形成する有機半導体である。プルシアンブルー(PB, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$)は中心金属のFeがCNで繋がった三次元結晶構造をもつ典型的な混合原子価化合物であり、塩化鉄(III)水溶液とヘキサシアノ鉄(III)カリウム水溶液の混合物を電気化学的に還元することで電極上に薄膜として得ることが出来る。本研究では蒸着法で作製した亜鉛フタロシアニン(ZnPc)薄膜の上にPBを電気化学的に被覆することを試みた。また、被覆の際に電位を操作することでPBでの被覆と同時にZnPc薄膜の酸化状態を変化させることに試みた。

【実験】ZnPc薄膜はITO基板上に100 nmの厚みで真空蒸着した。作製したZnPc薄膜を作用電極として用い、20 mMの塩化第二鉄・フェリシアン化カリウム混合水溶液中で電流を流すことで電気化学的還元を行いZnPc薄膜上にPBを被覆した。作製した二層薄膜はSEMとXRDでその構造を評価した。また、ESR測定によってその電子状態を考察した。

【結果・考察】ITOガラス基板上に蒸着したZnPc薄膜のXRDパターンを図1(a)に示す。 $2\theta = 7^\circ$ のピークは12.6 Åに対応し、ZnPc分子面が基板に対して殆ど垂直に配向していることを示す。

このZnPc薄膜上に $-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流を用いてPB薄膜を被覆した。図1(b)に電気化学的に作製したPB薄膜、図1(c)に今回得られた二層薄膜のXRDパターンを示す。ZnPcのピークが減衰していないことから、内部ZnPc薄膜の結晶構造が保たれたままPBが被覆されていることがわかる。また、PBは被覆の際に単位時間あたりの電流量を小さくし、時間をかけて合成することでXRDパターンが増大し、結晶性の高い薄膜を得ることが出来る。

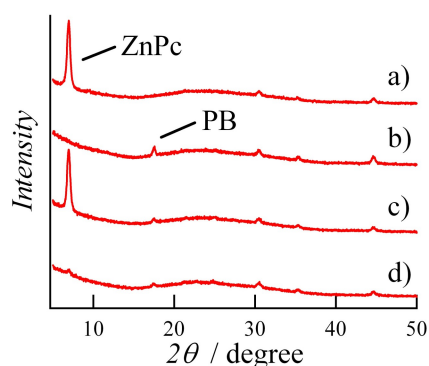


図1 XRDパターン。a) ZnPc薄膜, b) PB薄膜, c) ZnPc/PB二層薄膜, d) 酸化後のZnPc/PB二層薄膜。

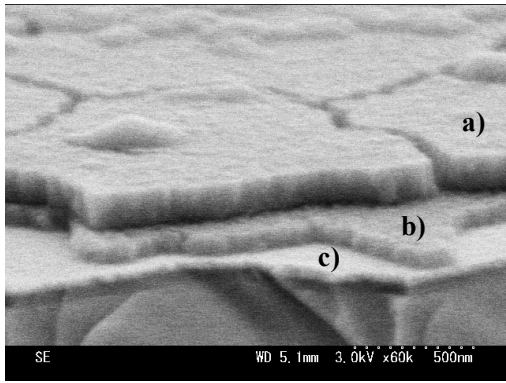


図2 ZnPc/PB 二層薄膜の SEM 像。
a) PB 層, b) ZnPc 層, c) ITO 層。

二層薄膜を破断し、その断面を SEM で観測した像を図2に示す。ITO 上に ZnPc 層と PB 層の二層が観測されており、共に膜厚の大きな乱れは見られない。PB 薄膜の厚みは凡そ 200 nm であり、以降の実験では凡そ 100 nm となるように PB の合成時間を調整した。PB 薄膜に亀裂が見られるが、これは水和していた水が乾燥によって失われた為と考えられる。

次に、被覆直後に電気化学的に ZnPc 層を酸化させた二層薄膜の XRD パターンを図1(d)に示す。ZnPc ピークの著しい減衰は ZnPc が酸化された際にみられる減少であり、これは対イオンの挿入により結晶構造が乱れる為であると考えられている。従って、二層薄膜の酸化の際には PB 層を通して電解溶液中の対イオンの出入りが存在していると考えられる。

次に PB で電気化学的に被覆する際の電位条件を変化させ、測定した ESR スペクトルを図3に示す。0.6 V 付近から ZnPc 薄膜の酸化によるものと考えられるピークが現れるが、これは 0.7 V 付近に ZnPc の酸化電位が存在する為である。ZnPc 層の酸化の度合いは電位を高くするほど強くなるが、電位が 0.9 V 付近に達すると PB が電気化学的に還元されず、二層薄膜を作製することが出来なくなる。また、0.85 V の電位条件で作製した二層薄膜のラジカル濃度をキュリースピント仮定して算出すると凡そ 0.7% となった。

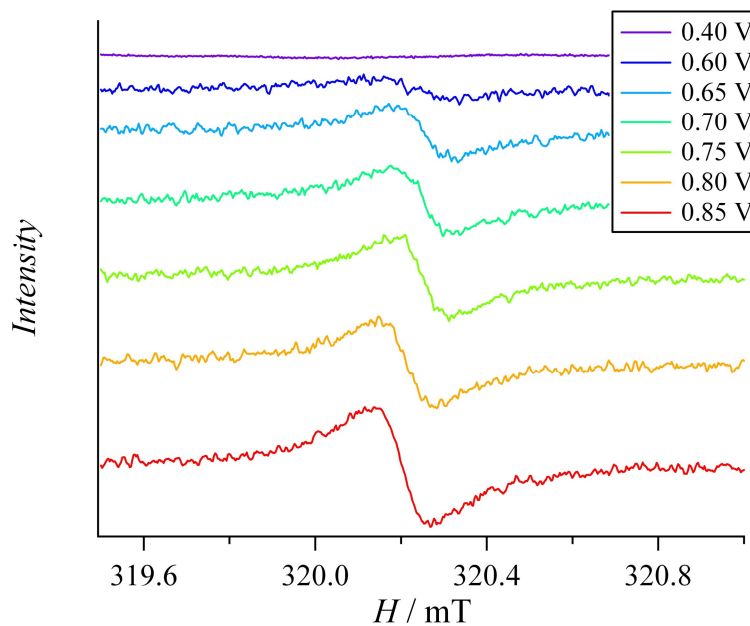


図3 ZnPc/PB 二層薄膜の ESR スペクトル。