

テトラキス(チアジアゾール)ポルフィラジンの 多次元ネットワーク構造を利用した機能性薄膜の作製

(名大院理*, ローマ大**) ○鈴木陽介*, 藤森雅人*, 吉川浩史*, 阿波賀邦夫*,
Claudio Ercolani**

【序】大環状 π 共役系を有するフタロシアニン(MPc)は、構造的特徴や電子・光学的性質に対する関心から様々な分野で注目を集めており、基礎から応用まで幅広く研究がなされてきた。しかし、分子集合体を作成したとき、分子外郭部ベンゾ環どうしの斥け合いのため、 π - π 相互作用による「縦方向の」一次元的な分子間相互作用しか形成されず、特に、磁気および電子物性の発現には不利となる。この弱点を克服するため、分子上で多くの化学修飾が施されており、稲辺らは、軸配位子を導入することで π - π 相互作用による分子の重なりを制限を加え、結晶構造全体として多次元性を与えることに成功している。一方で、分子の周辺部に置換基を導入することで「横方向の」強い相互作用を追加し、多次元性を獲得する試みもなされている。C. Ercolaniらによって外郭部ベンゾ環をチアジアゾール環に置換したMTTDPz (M=H₂, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; TTDPz=tetrakis(thiadiazole)porphyrazine)(図 1)が合成されており、これらは、S ^{δ^+} ...N ^{δ^-} に由来する強い分子間相互作用を有すると期待される。しかし、昇華温度の高さ、および溶解度の低さから結晶化には成功していなかった。我々は、ガス気流下での減圧昇華という独特の手法を用いて、M=H₂, Fe, Co, Ni, Cu, Znについて8種類の結晶を得ることに成功し、3種類の結晶形、 α 、 β および γ -formに分類できることを見出した(表 1, 図 2)。MTTDPzでは、結晶構造の相違をはじめ、分子の振る舞いは従来のフタロシアニン化合物とは大きく異なる。

分子の性質を最大限に活用するには、集合体の構築および評価は必要不可欠である。本研究では、薄膜状態にあるMTTDPzが示す諸現象の解明から機能性分子集合体の構築のための知見を得ることを目的とし、二次元シート状構造もつ α -form誘導体に注目し、薄膜の作製ならびに評価を行った。

【実験】薄膜は真空蒸着法により作製した。蒸着源物質は文献の方法で合成し、1週間、ソックスレー装置を用いてアセトンで不純物を抽出除去することにより精製した。基板としては、Si(100)、マイカおよび石英を用いた。蒸着前の到達真空度は $\sim 10^{-4}$ Paであり、成膜は蒸着速度を 0.5 ± 0.2 Å/secに調節しながら行った。なお、膜厚は水晶振動子によって追跡した。作製した薄膜は、DFM、UV/Vis/NIR拡散反射スペクトルおよびXRDによって評価した。

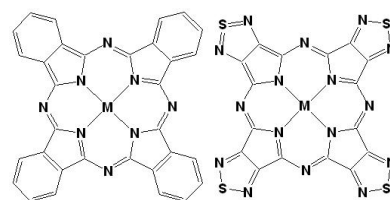


図 1. MPc と MTTDPz の分子構造

表 1. MTTDPz 結晶の分類

H ₂	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
α	β	β	α	α'	β
			γ	γ	

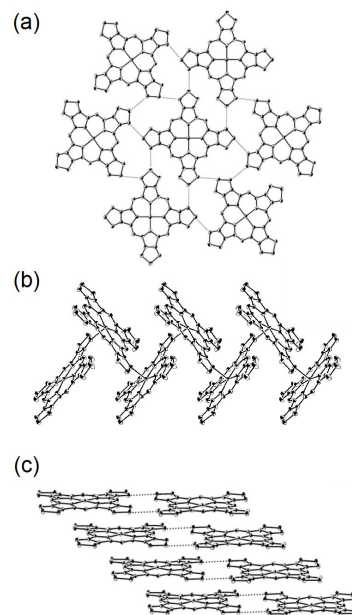


図 2. 各結晶形の基本構造.
(a) α -form, (b) β -form, (c) γ -form

【結果と考察】 Si(100)上に蒸着したH₂およびCuTTDPzにおいて、薄膜の成長に伴った著しい色調の変化を観測した。このような色調の変化は、マイカおよび石英基板上では観測されなかった。中心に金属イオンを含まないメタルフリー体H₂TTDPzだけでなく、分子骨格の強固なCu誘導体でも同様の色調変化が観測されることから、色調変化は分子の歪みによるものではないことが示唆される。図3にSi(100)基板上的H₂TTDPz薄膜の拡散反射スペクトルが膜の成長に伴って変化していく様子を示した。薄膜が成長するにしたがってスペクトル形状が変化しており、十分に成長したものでは、溶液や結晶のものとは異なり、2本に大きく分裂したQ-bandが観測される。また、CuTTDPzのスペクトルにおいても、類似した現象が認められる。このような薄膜における特徴的なスペクトルは、基板に誘導された分子の配列および配向の変化に起因し、近接した遷移モーメント間の相互作用によるものと思われる。

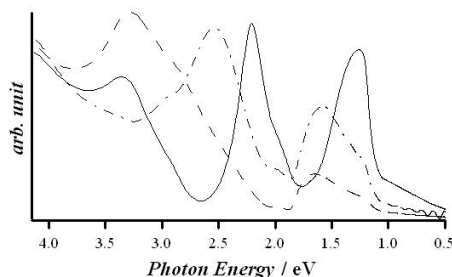


図3. Si(100)基板上H₂TTDPz薄膜の成長に伴った拡散反射スペクトルの変化。実線：成膜後期、鎖線：成膜中期、破線：成膜初期。十分に成長した膜において大きなQ-band分裂が観測される。

XRD測定からは、成膜初期段階と成膜後期段階の薄膜の間に大きな相違は観測されず、どちらも類似した分子配列および配向を有することが示唆され、色調の変化が分子の配列や配向によるものではないことが示唆される。また、最小限の π - π スタッキング距離の0.33 nmに対応するピークより低角側にピークが観測されないことから、分子は基板に対して比較的平行に配向していることがわかる。

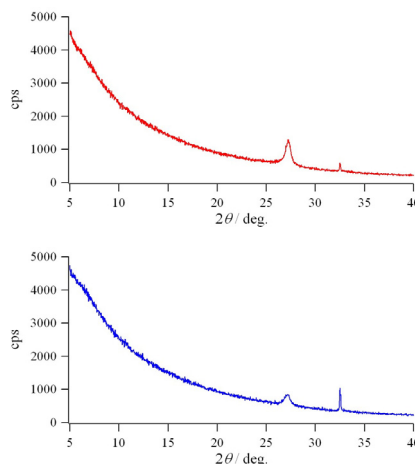
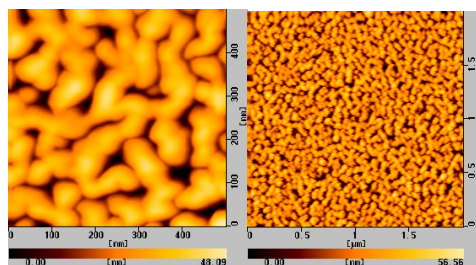


図4. Si(100)上H₂TTDPz薄膜のXRDパターン。(上)成膜初期、(下)成膜後期。0.33 nmに対応するピークだけでなく、高角側により小さい周期性(0.28 nm)に対応するピークも観測される。

DFMによる薄膜表面形状の観察からは、どの基板上の膜でも島状のドメイン構造が確認された。室温の基板に蒸着したことによって、基板上に吸着した分子の運動が急激に凍結したためであると考えられる。基板を加熱しながらの蒸着または成膜後アニリングすることで、より広範囲にわたって整然と配列した薄膜を作製できれば、スペクトル等にも大きな変化をもたらし、薄膜状態にあるMTTDPz分子が示す挙動を厳密に調査できる可能性がある。



以上の結果と、用いたSi(100)基板がnドープのものであること、および成膜を継続することによってバルクの色に近づくことから、この色調変化は基板から薄膜分子への電子移動に由来することが示唆される。

図5. Si(100)基板上に蒸着したH₂TTDPz薄膜のDFMイメージ。膜厚は~50 nm。丸みをもつ島状のドメイン構造が集合している様子を観察することができる。(左) 500×500 nm, (右) 2000×2000 nm