

基板上におけるフタロシアニン dendroliマー薄膜の自己集合化能 2

日大生産工(院)・日大生産工 ○海老原保興, 平松秀夫

1. 緒言

近年, 高集積・高密度化が求められた既存の Si 系材料のエレクトロニクスに替わって, 有機 EL に代表されるように材料や製造プロセスにおけるコストダウンを計れる分子エレクトロニクス(有機分子)が注目され¹⁾, さらに基板上に分子を集合化または配向させたナノからサブミクロン領域の分子デバイスの実現が期待されている. 集合化にあたっては self-assembly 膜を用いることがコスト面からは実用的であるといわれている.

一方, 本報告で取り上げたフタロシアニン骨格は rigid な平面 4 座配位子を有し, 光学的・電気的特性に優れた有力な機能性色素の一つである. そのため, 色素増感型太陽電池(光電子変換)などに期待されている²⁾.

しかし, フタロシアニン自体では溶解性に乏しく, 真空蒸着による成膜が必要不可欠となる. そのため, 多くの場合, 長鎖アルキル基や dendroliマー分子などで修飾することで有機溶媒に可溶となり, 集合化膜形成が可能となる.

本研究ではフェナントロリンを含む銅フタロシアニン dendroliマーを分子設計し, 基板に対し, 水平および垂直配向の集合化を検討している. ここでは CH_2Cl_2 溶液中での銅フタロシアニン dendroliマー(1 世代 G1, 2 世代 G2)の光学特性について UV-Vis, および Mica, HOPG 基板との相互作用に基づく自己集合化について AFM 表面形態観察から検討した.

2. 実験

2.1 銅フタロシアニン dendroliマーの合成

既報³⁾に従い, フタロニトリル誘導体 $(\text{MeO})_2^n\text{-[Gn/Bn]-OPn}$ ($n = 1, 2$) と 6,7-dicyano dipyrrodoquinoxaline の反応によりフェナント

ロリンを含む銅フタロシアニン dendroliマー (Fig. 1)を合成した(Yield ; G1:25% G2:15%). 各段階の生成物は $^1\text{H-NMR}$, FT-IR および UV-Vis により合成の確認を行った.

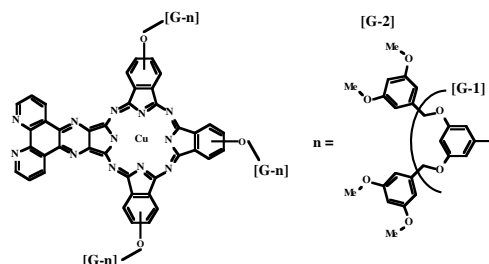


Fig. 1 Structure of copper phthalocyanine dendrolimer : $(\text{Gn})_3\text{-CuPc(phen)}$ ($n = 1, 2$)

2.2 UV-Vis スペクトルの測定

フタロシアニン同士の $\pi\text{-}\pi$ 相互作用について検討するため, CH_2Cl_2 溶液中 ($3.2 \sim 51.4 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)で測定し, さらに AFM 試料濃度 ($0.9, 9.0, 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)も加えた.

2.3 表面観察

測定試料はへき開した HOPG, Mica 基板を CH_2Cl_2 雰囲気中にしばらく静置し, 銅フタロシアニン dendroliマー (Fig.1)溶液 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 : 0.9, 9.0, 90 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)から成膜した (0.03cm^3). そして, 大気圧下タッピングモード AFM により, 膜表面の凹凸像および位相像を観察した.

3. 結果および考察

3.1 溶液中における光学特性

UV-Vis 吸収スペクトルの測定結果 ($51.4 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$)を Fig. 2 に示す. 1 世代, 2 世代ともに $500\text{-}800 \text{nm}$ 付近のフタロシアニンの Q-band に dimer (G1;620, G2;627nm)と monomer (G1;680, G2;683nm)の極大吸収が観察された.

これらの極大吸収について, 濃度に対する dimer/monomer の吸光度比をプロットした結果 (Fig. 3), 2 世代の方が dimer を形成しにくかった. これは dendroliマーの立体障害でコアのフタロシアニン同士が近づきにくくなってい

るためであると考えられる。

このことから、 CH_2Cl_2 溶液中において、比較的コア同士の分子間相互作用が少ない状態 ($0.9\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) と強く相互作用している状態 ($90\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) を見積もることができた (AFM 測定の際に考慮した)。

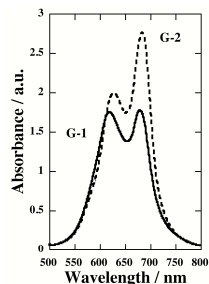


Fig. 2 UV-Vis absorbance spectra of $(\text{G}_n)_3\text{-CuPc}(\text{phen})$ ($n = 1, 2$) in CH_2Cl_2 at $51.4\mu\text{mol}/\text{dm}^3$

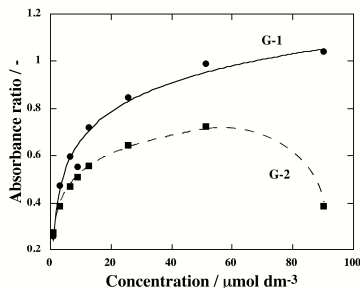


Fig. 3 Ratio absorbance of dimer to monomer

3.2 基板上における自己集合形態

AFM による表面観察の結果、Mica 基板ではフェナントロリンやデンドロンの世代に関わらず、高濃度 ($90\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) 領域でネットワーク状の集合体を形成し易い傾向にあった。逆に低濃度領域 ($0.9\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) では球状の集合体を形成し易かった。しかし、 $9.0\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ においてはフェナントロリンを含むときとデンドロンの世代が大きいときの方がネットワーク構造を形成し易かった (Fig. 4)。これは Mica 表面の電荷⁴⁾ の相互作用により影響を受けて形成しやすくなったと考えられる。

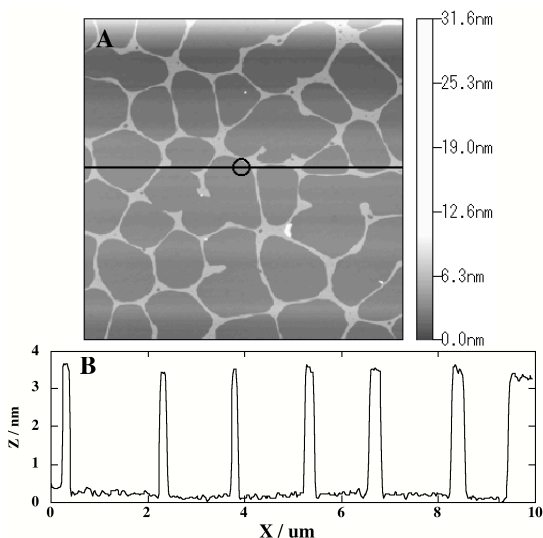


Fig. 4 (A) AFM image ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) of $(\text{G}_2)_3\text{-CuPc}(\text{phen})$ ($9.0\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) on Mica surface. (B) Topography profile of image A.

また、HOPG 上では濃度やフェナントロリン、デンドロンの世代に関係なく球状とファイバー状 (Fig. 5) の集合体を形成し易い傾向に

あった。特にファイバー状の集合体に関しては、他のデンドロン骨格、コアを有するデンドリマーにおいても観察されている⁵⁾。これは HOPG とデンドロンおよびのデンドロン同士の相互作用、デンドロン鎖の絡み合いにより水平方向へ連続した構造を形成したものと考えられる。

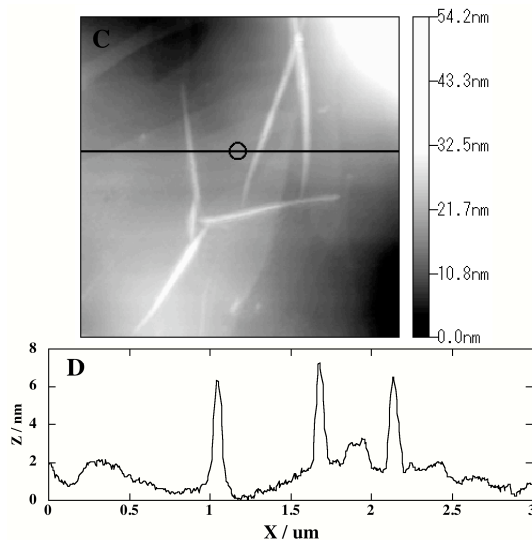


Fig. 5 (C) AFM image ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) of $(\text{G}_2)_3\text{-CuPc}(\text{phen})$ ($9.0\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) on Mica surface. (D) Topography profile of image C.

Mica, HOPG 両基板上における集合過程としては溶液中で dimer やそれ以上の大きい会合を形成し易く、それが基板上に吸着し、溶媒の蒸発の過程で集合していくことが考えられる。

また、3 次元的位置関係は位相像観察の結果から $0.9 \sim 9.0\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度領域から成膜することで各基板表面に上記のような構造物 (Fig. 4, 5) が形成されていることが示唆された。 $90\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ の高濃度では表面の形状が何層も重なった形態をとっていることが予想される。このことに関しては HOPG 基板に限ってその表面上の形態について表面電位分布を観察することで詳細な検討が可能である。

また、現在、基板に対して垂直配向させることでより規則的な配向膜の構築も検討中である。

4. 参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス 5. 23 (2005)
- 2) 白井, 小林, フタロシアニン-化学と機能-, (1997)
- 3) 海老原ら, 第 37 回学術講演会, 85 (2004)
- 4) 藤井政俊ら, 表面化学, **21**, 468 (2000)
- 5) F. C. De Schryver, et al., *Langmuir*, **18**, 8223 (2002)