



Octacyanometalphthalocyanine-metal Complex Crystals in Thin Films

柳, 久雄

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1988-03-31

(Date of Publication)

2014-04-02

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲0732

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1000732>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	やなぎ ひさ 雄 (兵 庫 県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博い第 4 号
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の日付	昭和 63 年 3 月 31 日
学位論文題目	Octacyanometalphthalocyanine—metal Complex Crystals in Thin Films (薄膜中のオクタシアノ金属フタロシアニン—金属錯体結晶に 関する研究)

審 査 委 員	主査 教授 芦 田 道 夫
	教授 北 條 卓 教授 中 前 勝 彦

論 文 内 容 の 要 旨

フタロシアニン (Pc) はポルフィリン化合物の類縁体で、熱的、化学的に安定で耐久性が高いことから、古くから優れた塗料として重用されてきた。自然界のクロロフィル、ヘモグロビン等のポルフィリン化合物が光合成や酸素担体として重要な機能を果していることから、近年、電子材料や触媒等の機能性有機材料としてフタロシアニンが注目され始めた。既に電子材料として複写機の有機系感光体に実用化されており、さらにその酸化還元反応性、光触媒作用、光電子特性等を利用した新しい機能性素材としての応用に関して多くの研究が行われている。この様なフタロシアニンの特性を生かした機能性材料を実用化するにあたり、種々のフタロシアニン誘導体の分子設計及び合成が試みられていると同時に、その薄膜化やデバイス化による機能設計がぜひとも必要とされている。その際、有機分子個々の特性を生かし、しかも分子集合体として機能を発現させるために、完全な分子配向を持つ結晶性薄膜を形成することが要求される。フタロシアニンは中心に金属原子を配した π 電子共役環構造を持ち、Pc環または金属への置換基や配位子の導入によりその溶解性、反応性、物性等が大きく変化する。

本研究では、テトラシアノベンゼン (TCNB) をアルカリハライド (KCl) や金属薄膜 (Cu, Ni, Co, Fe, Zn) の下地とともに減圧封管中で気—固相反応させることにより、高分子フタロシアニンの結晶性薄膜を下地上に直接合成、成長させることを試みた。第 1 章では、生成した薄膜の構造を種々の分光法 (可視紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、光電子スプクトル) により分析するとともに、その膜形態を電子顕微鏡により直接観察し、生成物の固定を行った。そ

の結果、生成した膜は高分子フタロシアニンの中間体であるオクタシアノ金属フタロシアニン (MPc (CN)₈)、ポリニトリル構造を持つ鎖状の重合体およびフタロシアニン環同志が二次元状に重合したポリフタロシアニン (poly-MPc) から成ることが明らかとなった。

この中で特に、MPc(CN)₈は下地上で特異的な触糸状の結晶として成長し、結晶内にはその分子構造から予想されるよりも過剰の金属が含まれることから、MPc(CN)₈の末端のシアノ基と下地から拡散した金属間で錯体を形成していることが示された。第2章では、KCl上に生成したオクタシアノフタロシアニン (K₂Pc (CN)₈) 薄膜から得られた高分解能電子顕微鏡像より錯体結晶の構造を推定し、その分子像を計算機シミュレーション像と比較することにより、結晶内における分子配列の直接決定を試みた。シミュレーション像計算においてフォーカス条件及び結晶厚さ等の影響を考慮し、観察像を忠実に再合成した結果、錯体結晶は次のような構造を取っていることが明らかになった。結晶は正方晶系 (空間群 $P4/mmc$, $a = b = 1.567 \text{ nm}$, $c = 0.674 \text{ nm}$) に属し、K₂Pc(CN)₈分子は 0.337 nm の分子面間距離を取って a 軸の両側に 27.4° 交互に回転しながら平行に積み重なったカラム構造を形成していた。通常のフタロシアニン結晶においては分子平面がカラム軸に対して傾いているのに対して、この結晶中では分子がカラム軸に対して垂直に積み重なっており、末端のシアノ基の一部は層間に進入したカリウム原子に配位し、残りのシアノ基は隣接する分子間でその極性を打ち消し合うようにして重なり、安定な錯体結晶 (K₂Pc (CN)₈-K) を形成していることが明らかとなった。特に、末端シアノ基とカリウム原子間には電荷移動効果が働いていると思われ、錯体結晶の詳細な構造は層間金属の電子構造に関与することが予想された。そこで第3章では、種々の金属薄膜下地上にMPc (CN)₈ (M=Cu, Ni, Co, Fe) 薄膜を作成し、高分解能電子顕微鏡による直接像観察からその構造決定を行った。その結果、これらの薄膜はMPc (CN)₈-M錯体結晶からなり、K₂Pc (CN)₈-Kと同形構造を取っていることが明らかとなった。しかしそれらの c 軸投影像より、正方格子定数 a は金属の種類に依存して変化し、 $M=\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{K}$ の順に小さいことが明らかとなった。これは末端シアノ基と層間金属との間の配位結合の強さに関係し、金属からシアノ基への電荷移動が多いほどカラム間の相互作用が大きくなり、格子定数が小さくなると考えられる。また、MPc(CN)₈-M錯体結晶からは様々な格子縞を有する高分解能電子顕微鏡像が観察され、これらは種々の晶帯軸に沿って投影した結晶の構造像として解釈され、金属薄膜下地上で錯体結晶のカラム軸が種々の角度を取って傾いていることが明らかとなった。通常、有機結晶は電子線照射による損傷が大きいため、スルーフォーカス像観察による構造決定は困難であるが、本研究ではこのような異なった晶帯軸に対する構造像を用いて結晶の三次元構造の確認を行うことができた。触糸状のMPc(CN)₈-M錯体結晶の成長は、反応温度、封管内圧力、および下地金属の種類に依存して変化することが予想されるため、第4章では種々の条件下で成長させた錯体結晶を走査型電子顕微鏡を用いて形態観察し、その成長機構の解明を試みた。KClや銅薄膜の下地上では長く伸びた触糸状結晶が観察されたが、他の金属薄膜上では鎖状重合体などの副生成物からなるとされる非晶質の連続膜層が含まれていた。反応温度が高く、圧力が低いほど触糸状結晶は太く長く成長し、圧力が上昇するに従い、

結晶中に折れ曲がりやねじれ等の欠陥が多く観察された。このことから、反応温度が高いほど下地結晶から金属原子の拡散が容易となり、圧力が低いほどMPc(CN)₈の生成が促進されるために、結晶は完全な錯体を形成しその成長が進むと考えられる。錯体結晶の成長は下地結晶表面の構造にも依存し、金属薄膜下地の場合、単結晶薄膜よりも多結晶薄膜を用いた方が、錯体結晶の成長が進むことが明らかとなった。また、KCl下地の(110)ステップ面上において、非常に長くまっすぐに配向成長した錯体結晶が観察された。これは、KClの(110)面は下地結晶面内の原子間の結合が弱くカリウム原子の拡散が容易なため、結晶がこの面に選択的に成長したものと考えられる。KCl下地上において、錯体結晶は下地結晶に対して一定の方位を取ってエピタキシャル成長していることが認められ、第5章では、透過型電子顕微鏡を用いた格子縞観察によりその方位関係を明らかにした。その結果、結晶はK₂Pc(CN)₈分子末端の分極したシアノ基やPc環上の電子密度の高いアザ窒素原子と、KClの(001)面上に分布したイオン電荷との間の相互作用によって三通りの配向を取っていることが明らかとなった。これらの結果から錯体結晶の成長機構を以下のように考察した。TCNB蒸気は下地表面で四量化してMPc(CN)₈を生成し、末端シアノ基が下地から拡散したカリウムあるいは金属原子と錯体を形成してカラム状結晶として成長する。その際、錯体効果により分子平面はカラム軸に対して垂直に保たれ、KCl上では下地との間に強い相互作用が働くため分子平面が下地に対して平行に配向するのに対して、金属薄膜上では下地との相互作用が弱い一定の配向は示さない。錯体結晶の成長は下地結晶からの金属原子の拡散に大きく左右されるため、下地結晶からの金属原子の拡散が容易なほど、錯体形成が完全となり結晶は大きく長く成長すると考えられる。

以上のように、本論文は、オクタシアノ金属フタロシアニン-金属錯体結晶の構造と成長について検討したものである。この結晶は可視部に強い吸収を持つ電荷移動錯体で、カラム軸方向に高い電導性を有する低次元物質であると思われるので、このような構造や成長機構を基礎としてその配向成長を選択的に制御することにより、その異方性を生かした材料の構築への利用が期待される。

論文審査の結果の要旨

フタロシアニン化合物(Pc)は光電特性、酸化還元反応性、触媒作用等の興味ある物性を有し、電子材料や触媒等に利用されている機能性有機材料である。フタロシアニンは中心に金属原子を配した π 電子共役環構造を持つ平面分子で、Pc環への置換基の導入や、中心金属の種類によりその物性が大きく異なってくる。この分子個々の特性を生かし、しかも分子集合体としての機能を発現させるためには、分子配向を制御した結晶性薄膜を形成することが必要である。本論文は、テトラシアノベンゼン(TCNB)とアルカリハライド(KCl)や金属薄膜(Cu, Ni, Co, Fe, Zn)の下地とを、CVD法により減圧封管中で気-固相反応させ、下地上に直接合成したフタロシアニン化合物の結晶性薄膜の構造決定と、配向制御に関するものである。

論文は5章よりなり、第1章では、生成した薄膜の構造を種々の分光法(可視・紫外吸収スペ

クトル、赤外吸収スペクトル、光電子スペクトル) により分析するとともに、その膜形態を電子顕微鏡により直接観察し、生成物の同定を行った結果、生成した膜は主にポリフタロシアニンの中間体であるオクタシアノ金属フタロシアニン ($\text{MPc}(\text{CN})_8$) から成ることを明らかにした。下地上に成長した触糸状の結晶内には、 $\text{MPc}(\text{CN})_8$ 分子構造から予想されるよりも過剰の金属が含まれること、及び結晶からの光電子スペクトルの解析により、 $\text{MPc}(\text{CN})_8$ は末端のシアノ基と下地から拡散した金属間で錯体を形成していると推定している。

第2章では、高分解能電子顕微鏡により得られた、KCl上に生成したオクタシアノフタロシアニン ($\text{K}_2\text{Pc}(\text{CN})_8$) 薄膜の分子像から錯体結晶の構造を推定し、その分子像を計算機シミュレーション像と比較することにより、結晶内における分子配列の直接決定を試みている。シミュレーション像計算においてフォーカス条件及び結晶厚さ等の影響を考慮し、観察像を再合成した結果、錯体結晶の構造を次のように決定した。結晶は正方晶系(空間群 $P4/mmc$, $a=b=1.567\text{ nm}$, $c=0.674\text{ nm}$) に属し、 $\text{K}_2\text{Pc}(\text{CN})_8$ の平面分子は 0.337 nm の分子面間距離を保って a 軸の両側に 27.4° 交互に回転しながら平行に積み重なりカラム構造を形成する。分子末端のシアノ基の半分は層間に侵入したカリウム原子に 8 配位し、残りのシアノ基は隣接する分子間でその極性を打ち消し合うようにして重なり、安定な錯体結晶 ($\text{K}_2\text{Pc}(\text{CN})_8 \cdot \text{K}$) を形成していることを明らかにした。

第3章では、種々の金属薄膜下地上に $\text{MPc}(\text{CN})_8$ ($M=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) 薄膜を作成し、高分解能電子顕微鏡による直接像観察からその構造決定を行った結果、これらの薄膜は $\text{MPc}(\text{CN})_8 \cdot M$ 錯体結晶中からなり、それらの C 軸投影像より $\text{K}_2\text{Pc}(\text{CN})_8 \cdot \text{K}$ と異質同形構造をとり、正方格子定数 a は金属の種類に依存して変化し、 $M=\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{K}$ の順に小さいことを見いだした。また、 $\text{MPc}(\text{CN})_8 \cdot M$ 錯体薄膜中に観察される様々な格子縞を、種々の晶帯軸に沿って投影した結晶のシミュレーション像と対応して結晶面の下地に対する傾斜を説明している。通常、有機結晶は電子線照射による損傷が大きいので、スルーフォーカス像観察による構造決定は困難であるが、本研究ではこのような異なった晶帯軸に対する構造像を用いて、結晶の三次元構造の確認に成功した。

第4章では、薄膜中の錯体結晶を走査型電子顕微鏡を用いて形態観察し、温度、圧力、下地結晶の種類などの反応条件による結晶形態の変化から、その成長機構を明らかにした。

第5章では、KCl下地結晶上に配向成長している錯体結晶について、透過型電子顕微鏡を用いて観察された格子縞によりその方位関係を明らかにし、結晶は $\text{Pc}(\text{CN})_8$ 分子末端の分極したシアノ基や Pc 環上の電子密度の高いアザ窒素原子と、KCl (001) 面上に分布したイオン電荷との間の相互作用によって 3 種類の配向を取ることを示した。

以上のように本論文は、高分解能電子顕微鏡による、オクタシアノ金属フタロシアニン-金属錯体結晶の構造と成長に関する研究であり、観察された分子像とそのシミュレーション像から、錯体結晶の構造と分子配置の決定に成功してしている。本論文で得られた錯体結晶の構造や成長機構に関する興味ある知見は、有機薄膜結晶の配向成長を選択的に制御する方法に大きく貢献するものである。

よって、論文提出者柳 久雄は理学博士の学位を得る資格があると認める。