真空蒸着法による有機・無機ナノ複合体の研究 —フタロシアニンと銅の共蒸着における錯化反応の収率制御*—

折原 勝男*¹・江部 憲一*¹

(受理2000年3月31日, 掲載決定2000年7月1日)

Study on Organic-Inorganic Nano-Composite Fabricated by Vacuum Deposition Method
—Control of the Yield in the Complex Formation Reaction
by the Simultaneous Evaporation of Copper and Phthalocyanine—

Katsuo ORIHARA*¹ and Kenichi EBE*¹

*¹(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, 992-8510 Japan)

(Received March 31, 2000, Accepted July 1, 2000)

Co-deposition films of copper (Cu) and metal free phthalocyanine (Pc) (Cu*Pc) were prepared by evaporating Cu and Pc simultaneously in vacuum. From the visible absorption spectra of dilute 1-chloronaphthalene solutions of the Cu*Pc samples, the formation of metal-phthalocyanine complex (CuPc) was confirmed in the samples. The yield of CuPc increases with increase of the deposition rate of Cu component at the constant rate of Pc component. Accordingly, on Pc component, a condition for 100% yield of CuPc formation was determined. It was also found that each fraction of Pc, CuPc and Cu in the co-deposition film could be also controlled correctly.

1. 緒 言

フタロシアニン錯体 (MPc) は, その電気特性, 光電変換特性, 非線形光学特性などがすでにデバイスに適用されていたり, または応用が期待されている色素化合物である. このMPcを用いたデバイスの特性改善や新規デバイスの開発を進めるための基礎研究として, MPcの超薄膜に関する研究が盛んに行われている.

その中で, MPcまたはその関連物質と, 他の物質とを共蒸着することにより, 単体での薄膜にくらべ, より高度の機能発現をねらった研究も試みられている. 例えば, テトラシアノベンゼンと銅 (Cu) との共蒸着による銅フタロシアニンポリマー薄膜の作製¹⁾, ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと銅フタロシアニン (CuPc) の三元同時蒸着を行い, ポリ

イミド薄膜中にCuPcを分散させ, CuPc分散, 凝集状態を制御するプロセスなどが報告されている²⁻⁴⁾. 我々も, 以前から金属フリーのフタロシアニン (Pc) と金属との共蒸着を試み, 有機成分であるPcの凝集性と結晶サイズが著しく低下することがわかった. さらに基板上でMPcが生成されることを確認し^{5,6)}, 有機無機コンポジット超薄膜の凝集構造と化学構造の双方を共蒸着によって制御できる可能性を知った⁷⁻⁹⁾. また, ほぼ同時に, Fejfarらも, CuとPcの同時蒸着によってCuPcが得られることを報告している¹⁰⁾. 以上の成果は, 今後Pcを用いたより高度な機能素子の研究を可能にするかもしれない. 本研究では, その成果の応用の第一歩として, 高純度なMPcの真空プロセス合成の可能性を検討したいと考えた.

MPcの工業的製法としては, 従来Wyler法やフタロニトリル法など, フタロシアニン環を生成するのに必要な化合物と金属塩とを溶媒中で反応させMPcを得る方

* 1996年5月29日第45回高分子学会年次大会で講演

*¹ 山形大学工学部物質工学科 (〒992-8510 米沢市城南4-3-16)

Table 1 The experimental conditions in simultaneous evaporation

Pressure [10 ⁻³ Pa]	Deposition rate of Pc [nm/s]	Deposition time [s]	Deposition thickness of Cu component [nm]	Deposition rate of Cu [nm/s]
5.6	0.05	400	3.1	0.01
3.4	0.05	250	4.3	0.02
3.9	0.05	170	5.2	0.03
3.2	0.05	100	4.7	0.05
3.3	0.05	100	8.0	0.08
3.8	0.05	80	7.8	0.10

法が採用されている¹¹⁾。しかしこれらの方法は、収率、純度の点でまだまだ問題がある¹¹⁾。実際に、ベレリン誘導体などの有機半導体の蒸着膜に不純物が混入していると、蛍光スペクトル強度、導電率が低下するという報告¹²⁾もあり、純度の問題を解決することは、デバイスの性能向上のために、避けられない問題である。この点に関する溶液中での合成法の改良として、触媒の改良などが試みられている¹³⁾。しかし、触媒および溶媒を用いる方法では、精製工程が不可欠であるとともに、その効果にも限界がある。この点で、我々の試みた前述の同時蒸着法では、無溶媒、無触媒でMPcの合成を行える上に、蒸着工程でも初期と終期にシャッターを閉じることによって原料物質の精製を行えるので、原理的に高純度のMPcが得られやすいと考えられる。ただし、このためには金属原子とPc分子の蒸着量を化学量論的に一致させることが望まれよう。

また将来的には、MPcの純度の向上だけでなく、共蒸着法により得られたコンポジットを、物理、化学的に応用することを我々は考えている。そのためにも、Pc, MPc, 金属原子の三者が混在した状態、MPcと金属が混在した状態など、様々なコンポジットフィルムを、希望の組成比どおりに作製する制御技術の確立が必要となる。

そこで、高純度のMPcを合成する、または希望どおりの組成比のコンポジットフィルムを得るための第一歩として、共蒸着における各成分の蒸発量の比、すなわち混合比と反応収率の関係を定量的に知っておきたいと考えた。

今回、比較的錯体を生成しやすい結果を得ているPcとCuの組み合わせ¹⁴⁾を例にとって、錯体反応の収率におけるPcとCuの蒸発量の比、すなわち混合比の影響を明らかにしたいと考えた。

2. 実験方法

Pcと同時に蒸着する金属としてCuを選んだ。

Table 1に示すように、Pcの蒸着速度を0.05 nm/s一定

とし、Cuの蒸着速度のみを0.01 nm/s, 0.02 nm/s, 0.03 nm/s, 0.05 nm/s, 0.08 nm/s, 0.10 nm/sと変えて、6種類の蒸着膜を作製した。これらの試料間について錯化反応の収率と、PcとCuの混合比の関係を検討した。

Pcは東京化成工業(株)製をそのまま使用した。また、蒸着する金属Cuは和光純薬工業(株)製、純度99.9%のものを使用した。錯体生成のリファレンスとして用いたCuPcも、和光純薬工業(株)製のものを使用した。基板には、高橋技研ガラス(株)製のホワイトスライドガラスを使用した。このガラスは蒸留水、エタノール、クロロホルムの順で浸漬洗浄した。蒸着膜の作製には、通常の高真空蒸着装置（真空機工(株)製、VPC-260）を使用した。Pcの蒸着源には、バイレックスガラス製試験管型ルツボにニクロム線を巻いたものを使用した。Cuの蒸着源には、アルミナコーティングのタングステンバスケットを用いた。Pcの蒸着速度を正確に制御するため、Pc専用の水晶振動子を設置した。そしてこれでモニターしながら、蒸発源ルツボ内にセットした熱電対で検出した温度を制御することにより蒸着速度を制御した。また、Cuについても別の水晶振動子を設置した。そしてPcと同様にこれでモニターしながら、バスケットに流した電流値をコントロールすることにより蒸着速度を制御した。そして基板ホルダーに12~13℃の水を循環させて、基板の表面での温度を40~45℃に保って蒸着した。基板温度は蒸着時間と共に緩やかに上昇したが、45℃でほぼ飽和した。蒸発源から基板までの距離は11.5 cmとした。PcとCuの双方について、初期と終了段階の蒸発物はシャッターの開閉を調節して大幅にカットし、原料物質の精製をかねることによって、蒸着膜の純度向上を心掛けた。

作製した共蒸着膜をそれぞれ1-クロロナフタレンに溶かし、その希薄溶液の可視吸収スペクトルを測定することにより、共蒸着膜中のPcの化学構造の変化を検討した。可視吸収スペクトルメーターは、(株)日立製作所製、200-10型を用いた。PcあるいはMPcは一般に凝集性が強い。しかし、これらを1-クロロナフタレン希薄

溶液にするとほぼ単分子分散化し、その可視吸収スペクトル測定は金属フリーの Pc か MPc かを評価できる方法であるとして、現在一般的に採用されている¹⁵⁾。そこで今回、市販の Pc や CuPc の 1-クロロナフタレン希薄溶液の可視吸収スペクトルと比較して、共蒸着膜の Pc 成分の CuPc への変化について評価した。

3. 結果と考察

蒸着膜の 1-クロロナフタレン希薄溶液の可視吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。比較として、市販の Pc と CuPc 1-クロロナフタレン希薄溶液のスペクトルも示す。一般に、Pc を含む各種 MPc は、600 nm 付近に禁制遷移の性格の Q 帯とよばれる吸収帯を有している¹⁵⁾。Fig. 1 の CuPc の 679 nm の吸収ピークは、その Q 帯の吸収ピークの一つであるが、金属フリーの Pc は、これが 665 nm と 700 nm の 2 本の吸収ピークに分裂している。この吸収ピークの分裂の原因は、Pc が CuPc に比べ、4 回回転対称性からのずれが大きいためであるとされている¹⁵⁾。Pc と CuPc のこのスペクトルの違いを利用し、Pc と Cu の共蒸着による CuPc 生成の確認を行った。

Cu の蒸着速度 0.01 nm/s のスペクトルには、CuPc 特有の波長 679 nm の吸収ピークと、その吸収ピークが 2 つに分裂したうちの 1 つである Pc 特有の波長 700 nm の吸収ピークが共に現れた。Cu の蒸着速度を 0.02 nm/s に増すと、CuPc に特有の波長 679 nm での吸収ピークがより強くなる一方、Pc に特有の波長 700 nm の吸収ピークは弱まり小さな肩となった。Cu の蒸着速度が 0.03 nm/s の場合は、市販の CuPc とほとんど同じスペクトルとなった。そして、さらに Cu の蒸着速度を増してもほとんど同じスペクトルが得られ、未反応の Pc 成分に基づく吸収ピークは消失した。一方で、Cu の蒸着速度を増すにつれて吸収スペクトルそのものの強度が次第に小さくなった。この結果は試料中の Pc の蒸着量そのものの減少を反映していると考えられる。この理由は、Pc の蒸着速度はどの試料でも一定とし、かつ蒸着時間は Cu 蒸着速度に反比例して短くしたからである。共蒸着膜の分析の際に、Cu 蒸着速度の大きい試料は、錯化反応に消費された以外の余分の Cu 成分の影響で、共蒸着膜が 1-クロロナフタレンに溶解しにくくなると予想された。これを防ぐため蒸着時間を短縮したが、その結果、一定の蒸着速度で蒸着している Pc の蒸着量は低下することとなる。よって、Fig. 1 におけるスペクトルのピーク値が小さくなったと考えている。

Cu の蒸着速度の増大にともない、吸収スペクトルが市販の CuPc のそれに近づいていくことから、Pc と Cu の共蒸着によって CuPc が確かに生成されたと判断された。Cu の蒸着速度が小さい場合は共蒸着膜中に Pc と

Fig. 1 Visible absorption spectra of dilute solutions of the Cu*Pc, the ready made CuPc powder and the Pc powder only dissolved in 1-chloronaphthalene.

CuPc が混在し、Cu 蒸着速度が上がるにつれ CuPc の比率が増していくことがわかった。

そこでさらに、Fig. 1 のスペクトルをもとに Pc 原料から CuPc が生成した際の収率の計算を試みた。はじめに、共蒸着膜の原料である Pc と市販の CuPc を様々なモル比で混合し、これの 1-クロロナフタレン希薄溶液の可視吸収スペクトルを測定した。これを Fig. 2 に示す。Fig. 2 を見ると、Pc のみの場合の Q 帯の 667 nm と 700 nm の 2 本の吸収ピークは、CuPc の混合比が増すにつれて徐々に減少してゆき、そして新たに CuPc 特有の Q 帯吸収である 679 nm の吸収ピークが増していくことがわかる。このことから逆に、二つのピークの比から Pc と CuPc の混合比を評価できることになる。そこで Fig. 2 から、ピークの値の比と $[CuPc]/([Pc] + [CuPc])$ の濃度比の較正線をつくと Fig. 3 のとおりとなった。ここで縦軸は、700 nm 以上および 670 nm 以下の各領域で最小の吸光度の二点を結んだ直線をベースラインとし、CuPc 特有の吸収ピークである 679 nm の吸光度 ($A_{679\text{nm}}$) と Pc 特有の吸収ピークである 700 nm の吸光度

Fig. 2 Visible absorption spectra of dilute solutions of the mixed powder consisting of Pc and CuPc dissolved in 1-chloronaphthalene (molar ratio of Pc to CuPc=1:0, 3:7, 1:9, 0.5:9.5 and 0:1).

(A700 nm) との比を、ベースラインからの高さの比として算出した。また、横軸 ϕ_m は、次式(1)で定義した。Fig. 2 に用いたモデル化合物についての濃度比である。

$$\phi_m[\%] = \frac{[\text{CuPc}]}{([\text{Pc}] + [\text{CuPc}])} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 3 のグラフは、両物質のスペクトルがほぼ加成性をなしていることを示しているの、これを較正線として、先の Fig. 1 のスペクトルの吸収ピークの比の値から収率 (ϕ_s) を算出した。ここで、 ϕ_s は(1)式に示した、共蒸着膜中の $([\text{Pc}] + [\text{CuPc}])$ を母数としたときの生成した $[\text{CuPc}]$ との比である。各蒸着条件における ϕ_s を求めるとともに、各条件下での Pc 蒸着分子数に対する Cu 蒸着原子数の比率 (Cu/Pc) を算出した。この比率は、文献値としての Pc 結晶の密度¹⁶⁾、同じく Cu バルクの密度¹⁷⁾を知っており、各々の蒸着速度の実測値の比から、次式によって算出した。

Fig. 3 Relation between A679 nm/A700 nm and mole percent of CuPc (ϕ_m).

Table 2 Relationship with deposition rate of Cu and Cu/Pc

Deposition rate of Cu [nm/s]	(Cu/Pc)
0.01	10.0
0.02	20.1
0.03	30.1
0.05	50.2
0.08	80.2
0.10	100

$$\frac{\text{Cu}}{\text{Pc}} =$$

$$\frac{\{(\text{Cu の密度})/(\text{Cu の原子量})\} \times (\text{Cu の蒸着速度})}{\{(\text{Pc の密度})/(\text{Pc の分子量})\} \times (\text{Pc の蒸着速度})}$$

(2)

ここで Pc の密度に関しては、 α 型結晶や β 型結晶など数種の結晶形態をとることが可能であるが、Pc 単独蒸着膜の場合、ガラス基板上では α 型結晶をとることが確認されているため⁹⁾、これの X 線回折から求めた値¹⁶⁾である。結果として、蒸着した Pc1 分子当たりの Cu の蒸着原子数 (Cu/Pc) は、各々の Cu の蒸着速度毎に Table 2 のとおりとなった。そこで、Table 2 の Cu/Pc を横軸に、Pc 原料に対する収率 ϕ_s を縦軸にとりプロットすると、Fig. 4 のとおりとなった。同図において Cu/Pc=10.1 の場合は $\phi_s=79.3\%$ であり、Cu/Pc=20.1 の場合は $\phi_s=89.7\%$ と上昇し、Cu/Pc=30.2 以降では $\phi_s=100\%$ である。この図に示された結果から Pc 原料に関しては、真空プロセスでの錯化反応の収率が 100% になる条件を見出すことができた。しかしながら Cu 原子に関しては、Pc の 30 倍以上もの数の Cu 原子を必要とすることも明らかとなった。すなわち、Pc と錯化反応

Fig. 4 Relation between mole percent of CuPc (ϕ_s) and Cu/Pc.

を起こす Cu 原子の割合は蒸着した全 Cu 原子のわずかな数%にすぎず、大半は未反応のまま膜中に残存していることになる。

原理的に、高度の純度を持った CuPc を合成したいという本研究の目的の一つに対して、Pc 原料に関しては、今回共蒸着法が有効であることがわかったが、Cu 原料に関しては残余分が不純物として存在することがわかった。

一方、本研究のもう一つの目的である、共蒸着膜中における各成分の比率の制御に関しては、良好な結果が得られた。Fig. 4 において、Cu/Pc=30.2未満の場合は、膜中に Pc と CuPc と Cu が混在し、Cu/Pc の値が30.2に近づくにつれ Pc の比率が減少していく。Cu/Pc=30.2に達すると、膜中には CuPc と Cu のみが存在する。そして Cu/Pc の値が30.2からさらに増えるにしたがって、Cu の比率が増していく。

よって、希望どおりの比率のコンポジットフィルムを得るには、Cu/Pc の値から各蒸着速度を設定すればよいということが言える。したがって、今回の実験によって、コンポジットフィルムを物理的、化学的に利用するに際しての基礎的な設計資料を得ることができた。

4. 結 論

Pc と Cu を真空中で異なる蒸着源から一つの基板上に同時に蒸着して作った試料を、希薄溶液にして測定した可視吸収スペクトルから、CuPc の生成に関して、次の知見を得た。

(1) Pc の蒸着速度を一定に保持した場合、錯化反応の収率は、Cu の蒸着速度の増加とともに増すことがわかった。

(2) Pc 分子に関しては、錯化反応収率100%の蒸着条件を決定できた。

(3) 共蒸着膜中の Pc と CuPc と Cu の三成分の比率を、正確に制御できることがわかった。

以上の知見から、このコンポジットフィルムを将来デバイスに応用するにあたって必要な作成条件に関する重要な資料を用意することができた。

謝辞

本研究を行うに当たり、フタロシアニンの文献調査にご協力いただいた信州大学の白井汪芳教授と英謙二助教授、長野女子短期大学の鈴木恒夫博士に感謝致します。

〔文 献〕

- 1) M. Yudasaka, K. Nakanishi, T. Hara, M. Tanaka and S. Kurita: Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L887.
- 2) Y. Sakakibara, M. Iijima, K. Tsukagoshi and Y. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L332.
- 3) Y. Sakakibara, H. Matsuhata and T. Tani: Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) L1688.
- 4) K. Tsukagoshi, Y. Sakakibara, M. Iijima and Y. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) L463.
- 5) 野内健太郎, 土屋和尋, 青木勝博, 折原勝男, 泉佳伸, 細井文雄, 大道秀樹: 第54回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 3号 (1993) 1114.
- 6) 折原勝男, 野内健太郎, 土屋和尋, 青木勝博: 高分子論文集, 53 (1996) 15.
- 7) 折原勝男, 日下和洋, 勝山哲雄: 高分子論文集, 54 (1997) 764.
- 8) 折原勝男, 土屋和尋, 野内健太郎, 青木勝博, 丹野裕司, 菅沼榮一: 高分子論文集, 55 (1998) 32.
- 9) 折原勝男, 土屋和尋, 野内健太郎, 青木勝博, 中野正博, 丹野裕司, 菅沼榮一: 高分子論文集, 55 (1998) 225.
- 10) A. Fejfar, G. Takaoka and I. Yamada: Czech. J. Phys., 43 (1993) 905.
- 11) 田中正夫, 駒省二: フタロシアニン, (ぶんしん出版, 東京, 1991) 16.
- 12) 江良正直, 筒井哲夫, 斉藤省吾: M & BE, 4 (1993) 1392.
- 13) 廣橋 亮, 田中豊英: 第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 0号 (1993) 1114.
- 14) 江部憲一, 野沢鉄文, 折原勝男, 勝山哲雄: 投稿準備中.
- 15) 田中正夫, 駒 省二: フタロシアニン, (ぶんしん出版, 東京, 1991) 46-49.
- 16) 田中正夫, 駒 省二: フタロシアニン, (ぶんしん出版, 東京, 1991) 26.
- 17) 化学大辞典編集委員会編: 化学大辞典 6, (共立出版, 東京, 1963) 307.