

フタロシアニン 1 次元 π スタック構造の観察[†]

内藤泰久・松本卓也・杉浦健一

坂田祥光・川合知二

大阪大学産業科学研究所 ☎ 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

(2000 年 4 月 17 日受付; 2000 年 6 月 7 日掲載決定)

Observation of Zincphthalocyanine One-dimensional π -steking Structures

Yasuhisa NAITOH, Takuya MATSUMOTO, Ken-ichi SUGIURA,

Yoshiteru SAKATA and Tomoji KAWAI

ISIR-SANKEN

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

(Received April 17, 2000 ; Accepted June 7, 2000)

Monolayers or submonolayers of zincphthalocyanine (ZnPc) deposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates have been investigated by scanning tunneling microscopy (STM). Structures of ZnPc layers show characteristic low dimensional structures. When the ZnPc coverage is under 1 ML, twined stripestructures with three-fold symmetry were observed. This structure can be explained in terms of a commensurate superstructure of unit cell β form crystalline on the HOPG. When the ZnPc coverage is over 1 ML, one-dimensional structures like a wire were observed. The width and length of the wire are 6 nm and longer than 1 μ m, respectively. These structures would also originate from the π -steking of ZnPc molecules.

1. 緒 言

フタロシアニン類は HOMO-LUMO ギャップが狭く、ドーピングによりその電氣的・磁氣的・光学的物性が大きく変わることが知られている。これらの特性を用いて、フタロシアニン類は電子デバイスをはじめ、多くの分野で応用されている¹⁾。この分子は大きな環状 π 共役電子系を持つので、熱や光に対し極めて安定であり、熱蒸着などの真空プロセスに適している。またこの分子は特徴的な形を持ち、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による単分子画像化により、その構造が観察されている²⁾。金属フタロシアニン環の中心には、周期律表のほとんどすべての原子が配位可能であるが、特に中心金属がマグネシウム、銅、亜鉛等の場合、単結晶は針状成長することが知られている^{3, 4)}。Fig. 1 に亜鉛フタロシアニン (ZnPc)

の単結晶の構造を示す。この結晶には強い異方性が有り、 b 軸方向の π スタック構造は、 a - c 面内のファンデアワールス結合よりも遥かに強い¹⁾。我々は、この ZnPc が針状成長する性質を利用し、基板表面上に ZnPc の一次元自己組織化構造を形成した。また、基板表面と ZnPc 層との相互作用をなるべく小さくするため、グラファイトを基板として用いた。

銅フタロシアニン (CuPc) の場合、グラファイト上の単分子吸着層では、ポルフィリン環平面が表面に平行な構造をとることが知られている⁵⁾。これに対し、本研究では亜鉛フタロシアニン (ZnPc) は、分子面が立った形で単分子層から π スタック構造をとることがわかった。さらに、第 2 層目において、ZnPc がほんの数分子の幅で針状成長し、長さが μ m オーダーの一次元構造を作ることを見出した。この吸着構造はこれまで CuPc で報告されている構造とは明らかに異なったものである。本稿ではこの ZnPc の吸着構造について議論する。

[†] 第 19 回表面科学講演大会 (1999 年 12 月 2 日 ~ 12 月 3 日) にて発表

E-mail: naito32@sanken.osaka-u.ac.jp

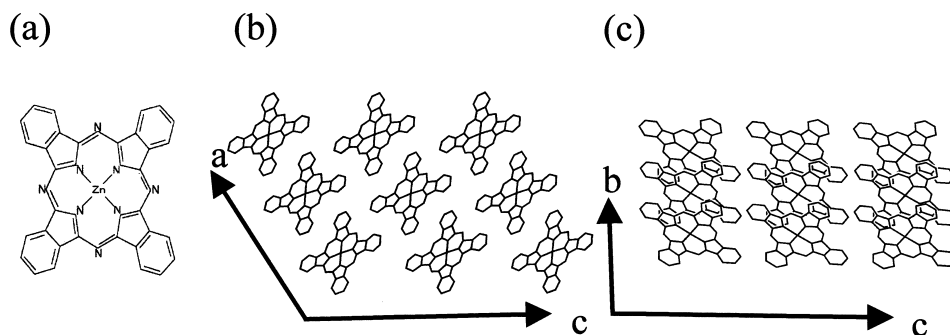


Fig. 1 (a): structure of Zincphthalocyanine (ZnPc) molecule. (b), (c): molecular arrangements in ZnPc crystal of the β -form. (b): projections on (010) plane; (c): projection on (100) planes.

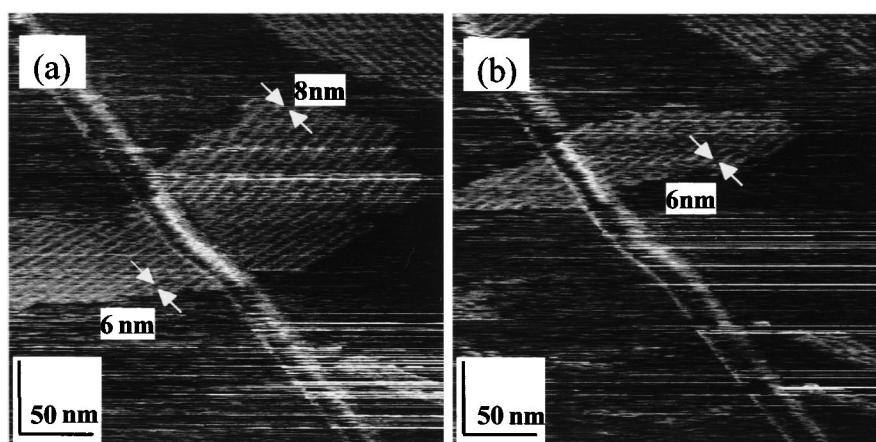


Fig. 2 Constant current STM images of ZnPc submonolayers on a HOPG substrate (300×300 nm). Both images were observed at room temperature at the same position ($I_t = 50$ pA, $V_s = 1.0$ V). The image (b) was observed at 90 s later than the image (a) was obtained.

2. 実験方法

実験は、JEOL 社製の超高真空走査プローブ顕微鏡 (JEOL JAFM-4500 XT) を用いて行った。分子蒸着は試料調整室 (ベース圧力 2.0×10^{-8} Pa) で行った。ZnPc 分子は、市販の純度 95 % のものを 5 回昇華精製して用いた。基板には高配向焼結グラファイト (HOPG) を使用し、試料準備室中にて真空僻開後、約 400 °C で 2 時間アニールすることにより、不純物の除去を行った。その後、基板温度が約 100 °C、ZnPc 蒸着セル温度が約 450 °C の条件で蒸着を行った。更に、蒸着後も吸着分子のマイグレーションを促進させるため、基板温度を 100 °C で 30 分間のアニールを行った。蒸着量の制御は 1 分子層以下の時の STM 像から蒸着レートを推定して行った。

その後、試料を測定チャンバー (ベース圧力 4.0×10^{-8} Pa) に移して室温、定電流測定モードで STM 測定を行った。探針は機械的に切断した Pt-Ir を用いた。

3. 結果および考察

3.1 亜鉛フタロシアニン単分子層の自己組織化構造

Fig. 2 は、蒸着量が 1 分子層以下の時の STM 像である。STM 像における分子層の高さは 1.2 nm で、フタロシアニン環が基板に対し平面的に吸着した場合 (約 0.2 nm) に比べて遥かに高い。したがってこの系では、ZnPc 分子は分子面が立った形で第一層を形成すると考えられる。これまで CuPc について、表面第 1 層の分子は平面吸着することが報告されている。これに対して、ZnPc の場合は CuPc よりも π スタック相互作用が強いので、分子面が立った吸着構造になると考えられる。このよう

に分子間相互作用が強い場合には、個々の分子と基板表面との間の吸着力は、平面吸着よりも弱くなることが多い。実際、以下に示すように、ZnPcの島の外形は室温で変化することがSTM観察から明らかになった。(a)と(b)は同じ場所のSTM像であるが、(b)は(a)の約90秒後に測定した像である。(a),(b)ともに左上から対角にグラファイト基板のドメイン境界が横切っている。この構造が同じ場所に観察されることから、これら2つの像は同一場所での測定であることが明らかである。ところが、(a)と(b)のSTM像を比べると、ZnPcの島の形は大きく変化していて、室温においてもマイグ

レーションが起きていることがわかる。この分子層の内部には間隔が6 nm または8 nm の2種類の縞状構造が観察されるが、その起源については後に詳しく考察する。

次に、ほぼ1分子層を蒸着した時のSTM像をFig. 3に示す。縞状構造が様々な方向を向いたドメインが観察された。縞の間隔は6 nm で、先のサブモノレイヤー時の構造と同じであるが、島の形は時間的に変化せず一定の形を保っていた。また島の高さが、周りとはほとんど同じであることから、表面はアモルファス層で覆われていて、その中に規則配列したドメインが形成されたと考え

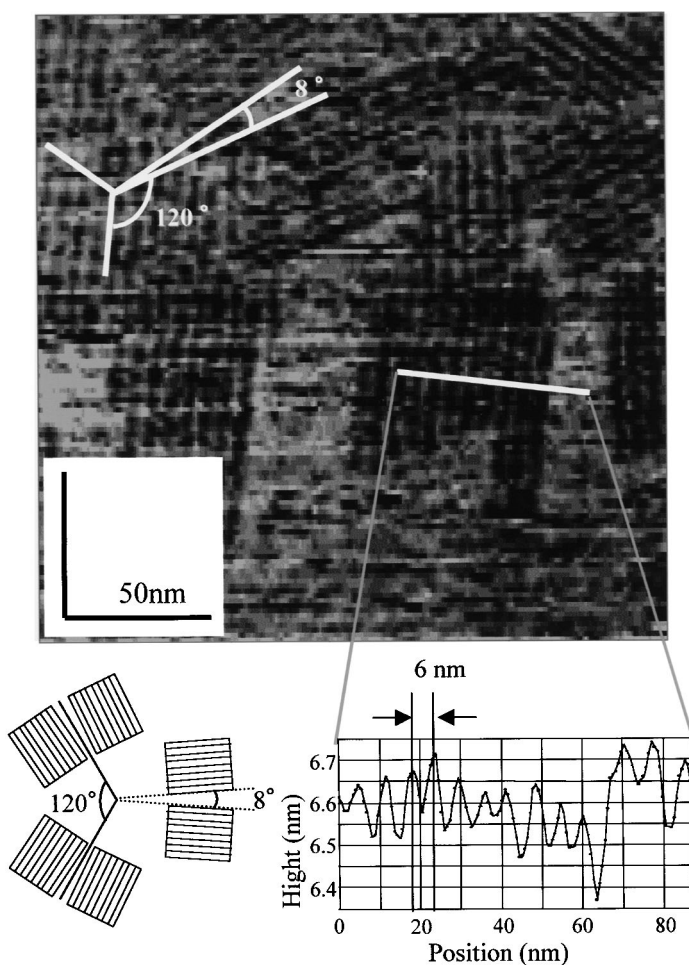


Fig. 3 A constant current STM image of ZnPc monolayers on HOPG substrate (250×250 nm). The image was observed at room temperature ($I_t = 50$ pA, $V_s = 1.0$ V). The profile along the line indicated in the image shows that the separation of row-like structures is 6 nm. The image also shows twined domains with three-fold symmetry. The angle between twined domains is 8° .

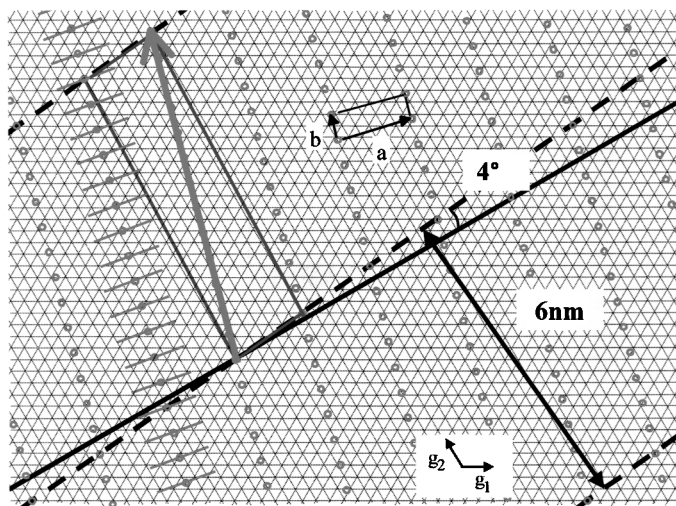


Fig. 4 Model of the ZnPC superstructure on HOPG. The thin lines show the lattice of HOPG. The open circles indicate lattice points of β -form ZnPC. The thick lines show that the alignment in commensurate points of ZnPC lattice with the HOPG lattice. The period of this superlattice is 59 .

られる。この場合，Fig. 2 のような低密度層（縞間隔 8 nm の層）ドメインは現れない。これは周りのアモルファス層が規則ドメインに圧力を与えるためと考えられる。

ここで 6 nm という縞状構造の間隔は，ZnPC 一分子の大きさ約 1.5 nm に比べ遥かに大きいことを考えると，何らかの超構造を反映したものと考えるのが自然である。このドメイン内部の縞状構造の角度を調べてみると，対称軸から角度 4° の双晶構造を伴った 3 回対称であることがわかった。グラファイト基板も 3 回対称であるので，縞状構造は基板と整合していると予想される。Fig. 4 に構造モデルを示す。ここで，ZnPC の配列は単結晶の β 型構造と同じと仮定した。3 回対称のグラファイト格子に対して亜鉛フタロシアニンの格子が，Table 1 に示すような行列要素で配列しているとした時，グラファイトと ZnPC の格子の整合点が列状に約 6 nm の周期で現れる。この格子整合点を周期としてモアレ効果のように，グラファイト基板とフタロシアニン単分子層 2 次元結晶との間の相関により，状態密度に濃淡が生じると考えれば，STM で観察された縞状構造が説明できる。このモデルに立てば，フタロシアニン分子の π スタック方向と縞状構造の方向は一致していないことがわかる。1 分子層以下の吸着量の時に現れた 8 nm 間隔の縞状構造についても， β 相よりも密度の低い準安定層の α 相を仮定すれば，同様の議論が可能である。しかし，この場合はフタロシアニン二次元結晶とグラファイト表面の

Table 1 Crystallographic parameters of ZnPC on HOPG.

ZnPC	on HOPG $ \hat{g}_i = 2.46$	Single crystal
$ \hat{a} $	14.10	14.53
$ \hat{b} $	4.78	4.85
Superstructure	$\begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 12 & 29 \end{pmatrix}$	

結晶方位との関係に任意性が残り，一義的にモデルを立てることはできなかった。

このようなグラファイト表面上における ZnPC の吸着構造は CuPC とは違い，第 1 層目から分子面が立ち，単結晶と類似した構造をとることがわかった。これは ZnPC のほうが CuPC より分子間の結合力が大きく， π スタックが有効に働き，表面においても単結晶の針状成長の性質を反映していると考えられる。

3.2 亜鉛フタロシアニンの一次元自己組織化構造

ZnPC 単分子層膜の上に更に ZnPC を追蒸着した時の STM 像を Fig. 5 に示す。長さ $1 \mu\text{m}$ を超える特異な一次元構造が数多く観察される。この 1 次元分子鎖は高さが 1.2 nm であり，第一層目の ZnPC 単分子層と同様に分子が立った π スタック構造を有すると考えられる。また，この一次元構造の STM 像で見た線幅は 6 nm であるが，高さが 1.2 nm と高いため，STM 測定における探針の形状効果が無視できない。したがって，実際の線幅はもっ

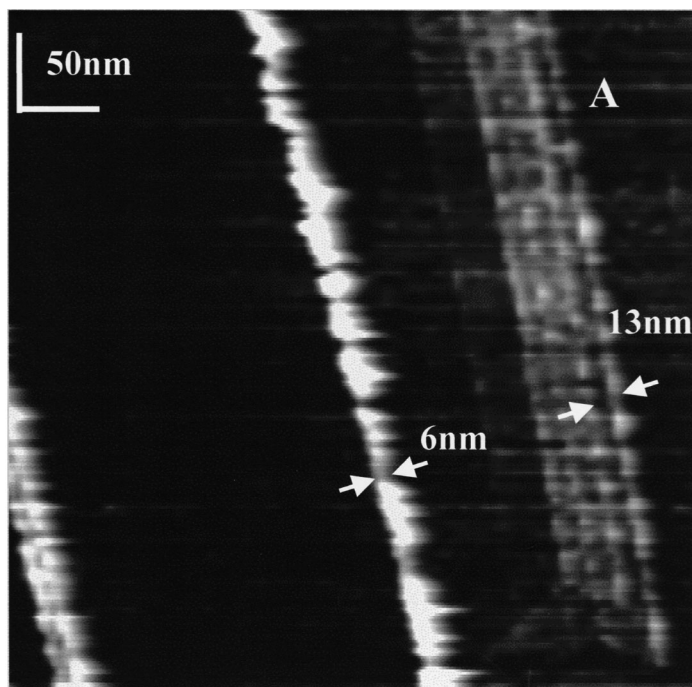


Fig. 5 A constant current STM image of one dimensional structures of ZnPc. This structure appear when ZnPc is deposited over 1 ML (900×900 nm). The image was observed at room temperature ($I_t = 30$ pA, $V_s = -1.0$ V).

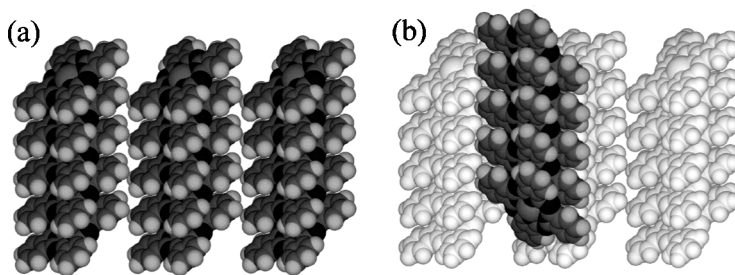


Fig. 6 A model of one-dimensional structure of ZnPc. (a) shows the structure of ZnPc monolayer. (b) represents that the possible ZnPc growth nuclei on ZnPc monolayer. Light illustrations are first layer of ZnPc and deep ones are second layer of ZnPc which forms one dimensional structures.

と小さく、一次元鎖は1分子もしくはごく少数の分子が並列に並んだカラム構造で構成されていると推測される。この一次元鎖は第1層目の縞状構造とは異なり、一本あるいは場所によってはAのように数本の一次元鎖が並列になった構造も現れている。したがって、これら一次元鎖はモアレの効果によるものではなく π スタックした分子の実像を観察していると考えられる。また、この一次元鎖は第一層目の縞状ドメイン構造のサイズよ

りもはるかに長い構造なので、第一層目のドメイン構造の向きに関係なく成長が起こっていると考えられる。これらの一次元鎖の間隔は13 nmであり、前節で述べた単分子層の縞状構造の間隔6 nmとは大きく異なる。この一次元鎖の間隔の起源は明らかではないが、少なくとも核形成と何らかの関係があると思われる。Fig. 6は分子鎖の成長核の構造モデルである。一次元鎖は単分子層同様 π スタック構造をある部分で形成し、この部分を

成長の核として μm を超える分子鎖に成長していくと考えられる。

4. ま と め

本研究では、HOPG 基板上に真空蒸着によって作製した ZnPc の分子層を STM により観察した。その結果、よく知られた CuPc の平面的吸着とは大きく違い、ZnPc は表面第一層目より単結晶と同様の π スタック構造をとることがわかった。この構造を反映した双晶を伴ったドメイン構造を観察した。さらに第 2 層目からは μm オーダーの非常に長い ZnPc 一次元鎖が形成されていることを見出した。しかし、ZnPc と CuPc を比較すると中心金属は双方とも価数が 2 価と同じで、構造的にもフタロシアニン環平面内に位置する。単結晶の構造も同じで、わずかに格子定数が異なるのみである。両者の間に本論文で示したような表面吸着構造の顕著な違いが何故現れるのか明らかではない。現在考えうる要因として、¹ 分

子のサイズの微妙な違い、² 電子状態の違い、³ 中心金属の電気陰性度の違いによる分子内分極の大きさの違い、等が考えられる。フタロシアニン類の表面・界面における構造制御は、分子エレクトロニクスにおける電極/有機層接合問題としても大変重要であり、今後も引き続き研究を進めていきたい。

文 献

- 1) 白井汪芳, 小林長夫: “フタロシアニン—化学と機能—” (アイシーピー, 1997).
- 2) M. Kanai, T. Kawai, T. Motai, X.D. Wang, T. Hashizume and T. Sakurai: *Surf. Sci.* **329**, 649 (1995).
- 3) W.R. Scheidt and W. Dow: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1101 (1977).
- 4) J. Brown: *J. Chem. Soc. A*, 2488 (1968).
- 5) C. Ludwig, R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf and W. Eisenmenger: *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1963 (1994).