

## 論文内容の要旨

博士論文題目：金表面上における可溶性フタロシアニンの自発重合と  
ナノ構造解析

氏名：石川 正明

(論文内容の要旨)

導電性基板上で高度配向した分子超薄膜作製は分子デバイスの基盤・要素技術として重要視されている。中でもフタロシアニン(Pc)は、中心金属や置換基導入により特異な電子・光特性を示すことから、これまで真空蒸着法やLB法により配向集積化が検討されてきたが十分ではなかった。

このような背景のもと、石川氏は、可溶性 $\mu$ -ジヒドロキシシリコンテトラ $t$ -ブチルフタロシアニン:  $ttbPcSi(OH)_2$  の face-to-face 型 1次元 Pc 高分子が、常温・常圧かつウェットプロセスで金基板上に垂直に一軸配向結晶化したナノ構造体ならびに超薄膜が簡便形成できることを発見した。そこで本研究では  $ttbPcSi$  高分子構造解析ならびに自発重合機構について詳細に検討することを目的とした。

検討の結果、6-hydroxyhexane-1-thiol で表面修飾した金基板を  $ttbPcSi(OH)_2/CHCl_3$  溶液中に浸漬したところ、当初予期していた  $J$  会合体ではなく、 $H$  会合構造体と考えられる厚さ 60nm の  $ttbPcSi(OH)_2$  由来の薄膜が得られていることを見出した。ATR-IR, UV-vis 測定、 $\theta$ - $2\theta$  スキャン WAXD 法による薄膜の構造解析、9MHz QCM による薄膜成長過程の速度論的解析、AFM 観察による表面観察の結果、この  $ttbPcSi(OH)_2$  集積体は、Si-O-Si 主鎖軸すなわち Pc スタック軸が基板面に対して垂直配向結晶化した face-to-face 型  $ttbPcSi$  高分子であり、2次元的にも  $ttbPcSi$  高分子が集積配列した  $ttbPcSi$  高分子薄膜であることを明らかにした。浸漬時間依存性 QCM 測定・AFM 観察などより、 $ttbPcSi(OH)_2$  の自発重合過程には3段階あることを明らかにし、 $ttbPcSi$  重合体成長モデルを提唱した。第1段階は、 $ttbPcSi(OH)_2$  が基板表面 HO/ $\pi$ の多点分子間相互作用を介して  $ttbPc$  面が基板に平行に2次元配向集積化とシランカップリング反応による  $ttbPcSi$  の固定化過程、第2段階は、Si-OH/HO-Si、Si-OH/N、Si-OH/ $\pi$ 、 $\pi/\pi$ 相互作用などの多点分子間相互作用と1次元縮重合成長反応と  $ttbPcSi$  高分子の2次元集積結晶成長の加速的進行過程、第3段階は、薄膜最表面のラフネスによる縮重合反応性の鈍化過程である。従来  $PcSi(OH)_2$  重合体合成は、高温真空条件下(400°C,  $10^{-5}$  Torr)の固相重合法と140-200°Cの溶液触媒重合法が知られていたが、本研究にて発見し提唱する重合機構モデルの適用により、所望の膜厚を持つ  $ttbPcSi$  高分子薄膜や所望の高さの  $ttbPcSi$  高分子ナノ構造体を金表面上に簡便形成できる可能性が示された。

以上、本論文では水酸基を有する金基板を可溶性  $PcSi(OH)_2$  の  $CHCl_3$  溶液中に浸漬するのみで  $PcSi(OH)_2$  が常温・常圧・無触媒で自発重合することを見出し、基板表面に対して垂直配向した face-to-face 型  $ttbPc$  スタック高分子ナノ構造体やその超薄膜を形成させる簡便手法を提示することに成功した。

## (論文審査結果の要旨)

分子デバイスを早期実現する上で、位置制御された分子ナノ構造体や無欠陥の高度配向超薄膜を電極基板上に簡便に構築する手法の開発が強く望まれている。中でもフタロシアニン(Pc)は中心金属や置換基の導入により特異な電子・光特性を示すため分子デバイスに適した環状 $\pi$ 共役分子として知られ、真空蒸着法やLB法による配向集積化がこれまでに検討されてきた。しかしながら、配向度・結晶化度が十分ではなく、また環境・エネルギー問題への配慮から近年では、ウェットプロセスによる常温・常圧での高度配向Pcナノ構造体や超薄膜の簡便作製法の確立が強く望まれていた。

申請者は、金表面上で垂直一軸配向したPc高分子を構築する目的で6-hydroxyhexane-1-thiolで表面修飾した金基板を可溶性 $\mu$ -ジヒドロキシシリコンテトラ $t$ -ブチルフタロシアニン： $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ のクロロホルム溶液中に浸漬したところ、当初予期していたJ会合体ではなく、H会合型高分子である高さ10-60nmの $\text{ttbPcSi}$ ナノ構造体ならびに厚さ60nmの表面平滑 $\text{ttbPcSi}$ 薄膜が無触媒自発重合により得られることを見出した。そこで本研究では、 $\text{ttbPcSi}$ 高分子ナノ構造体解析とその自発重合機構について詳細に検討することとした。その結果、基板上に自己集合した $\text{ttbPcSi}$ 積層薄膜のATR-IR測定、UV-vis透過測定、 $\theta$ - $2\theta$ スキャンWAXDの構造解析から、薄膜は $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ が基板表面上で自己集合化した後に常温・常圧・無触媒条件で自発的に縮重合したface-to-face型 $(\text{ttbPcSiO})_n$ 重合体の垂直配向膜であることを明らかにした。さらに、浸漬時間依存性QCM測定・AFM観察より、 $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ の自発重合性には3段階存在することを示し、 $\text{ttbPcSi}$ 重合体薄膜成長モデルを提唱した。すなわち、第1段階は $\text{ttbPcSi}$ 分子が基板OH表面上に2次元配列する過程、第2段階は、 $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ の縮重合反応による1次元成長過程ならびに $(\text{ttbPcSiO})_n$ 高分子の2次元配列過程、第3段階は、 $\text{ttbPcSi}$ 重合体薄膜最表面の分子レベルでのラフネスによる縮重合反応性の低下による重合鈍化過程である。本解析により、ナノ構造体の重合度や膜厚を $\text{ttbPcSi}$ 溶液濃度と浸漬時間により制御可能であることを示した。

以上、本論文では、可溶性 $\text{ttbPcSi}(\text{OH})_2$ の常温・常圧・ウェットプロセスによる無触媒自発重合機構により、H会合型Pc高分子構造体を金表面上に一軸垂直配向させることができるという新概念・新手法が提示された。本知見は、他の環状 $\pi$ 共役分子群にも適用できる可能性があり、表面科学、高分子化学、ケイ素化学などの工学関連分野で学術的に大きな意義を持つとともに、分子エレクトロニクス分野や分子オプトエレクトロニクス分野への波及効果が期待できる。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認め、審査結果を合格と判定した。