

Wet process を用いた高次フラーレン・フラーレンポリマーの
二次元組織化

(研究課題番号 12450023)

平成12～13年度科学研究費補助金(基盤研究(B))

研究成果報告書



平成14年3月

研究代表者 國武 雅司

(熊本大学工学部 助教授)

1. はしがき

分子の配列・配向が制御された有機超薄膜は、多方面より注目を集めている。特に、分子を単分子レベルでしかも高度に配列させた薄膜の機能化が、将来の分子デバイスへつながる方向性の一つとして期待されている。通常、単結晶金属表面などの吸着膜は、真空蒸着法などドライプロセスにより作製される。しかし高温・真空という条件下での製膜となるため、生体分子など不安定な分子へ用いることが出来ず、使用可能な分子は限定される。一方、ウェットプロセスではシンプルかつ安価であり、しかも穏やかな条件下で作製が可能であることから、高機能だが不安定な分子などへの応用が可能である。この点から、金基板とチオール分子の吸着力を利用した self-assembled 膜が広く用いられている。しかしこの手法は、分子中に S H 基などの官能基を導入することが必要であり、多環芳香族類やフラレン類などの機能分子に応用することは困難であり、真空蒸着とも self-assembled 法とも異なる新たな製膜法の開発が求められていた。そこで我々は”吸着自己組織化法”と”気水界面膜の基板への移し取り”という二つの手法を開発し検討した。

フラレンは 1985 年 Kroto、Smally らにより発見された構成原子が炭素のみの物質である。ユニークかつ極めて対称性の高い立体構造であることから、多くの科学者の興味を引きつけ、1990 年のフラレン C₆₀ の大量合成法の発見以来、様々な研究が行われている。また炭素のみで構成されたフラレンは、同素体であるグラファイトとは異なり局在した π 電子を有している。このため比較的化学反応性は高く、多くの誘導体が合成されている。フラレンは非常に興味深い特性（有機的性質・半導体性・電気化学的性質等）を有することが判明し、薄膜材料として用いられることが期待されている。なかでもエピタキシャル薄膜は理想的構造から物理的特性の探査、エレクトロニクス等への応用が期待されている。

本申請では、このウェットプロセスを応用した新たな作製法を提案し、機能性材料として注目を集めているフラレン類及び多環芳香族類をターゲットとして難水溶性

分子のウェットプロセスでのエピタキシャル薄膜作製法の検討を行った。

以下に研究成果の概要を示す。

1-1 ”気/液界面膜の基板上への移し取り”によるフラーレンのエピタキシャル薄膜

申請者らは気液界面のL膜を金(111)表面に写しとるだけでエピタキシャル薄膜が生成することを見だし、”気/液界面膜の基板上への移し取り”(図1A)をフラーレンのエピタキシャル薄膜の簡便な作成法と位置づけた。観察されたフラーレン分子膜の構造は、それぞれ30度配列軸がずれた2つのヘキサゴナル構造(in phase配列または $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ 配列)のどちらかであった。これらの構造はUHV中で蒸着により作製されたエピタキシャル薄膜と全く同様の構造である。また水溶液中で広い電位範囲に渡って安定であることが確認された。

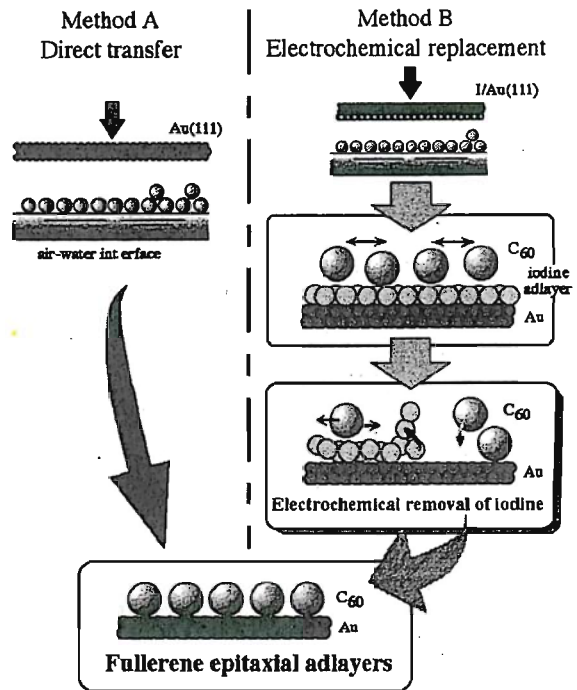


図1 気液界面移し取り法によるフラーレンエピタキシャル薄膜の作成

1-2 電気化学置換法による高品質薄膜の作成

さらに均一性の高い高品位エピタキシャル薄膜の作成法として電気化学処理によるヨウ素置換法(図1B)を考案した。これは予めヨウ素を修飾金属表面にフラーレンを移し取った後、電気化学的にヨウ素を脱離させフラーレンと置換する方法で、薄膜生成速度を電気化学的に制御することで非常にクオリティーの高い薄膜を作成するこ

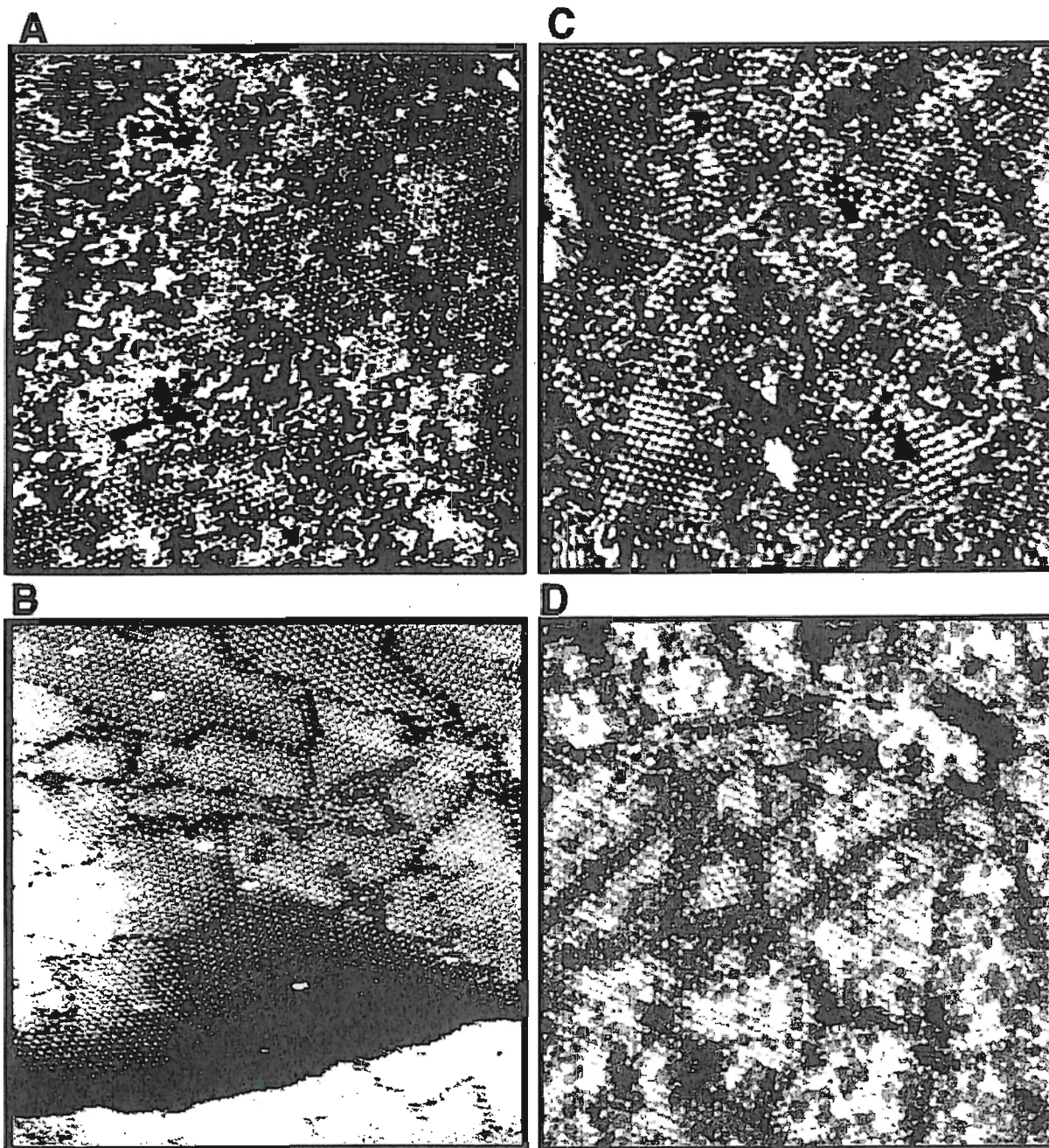


図2 wet process で作成された金(111)面上のフラーレンエピタキシャル薄膜のSTM像
 A 直接写し取り法によるC60 エピタキシャル薄膜、B 電気化学置換法によるC60 エピタキシャル薄膜、C 直接写し取り法によるC70 エピタキシャル薄膜、D 電気化学置換法によるC70 エピタキシャル薄膜

とが出来る。特にC70のようにエピタキシャル薄膜を形成しにくい系においても、電気化学的置換法を利用することで、図2に示すように均一性の高いエピタキシャル分子膜を得ることが出来た。これにより、真空系を利用しない"wet process"での有機超薄膜作成法が確立された。作成される薄膜はMBE法やCVD法を凌駕する品質

を持っている。

1-3 高次フラーレンの観察

C60 以外の様々な高次フラーレンにおいても、開発された電気化学置換法などの写し取り法が有効であり、エピタキシャル薄膜を作成できることを確認した。特にフラーレントリマーでは、STM 観察により世界で初めて異性体の直接構造決定に成功した(図3)。

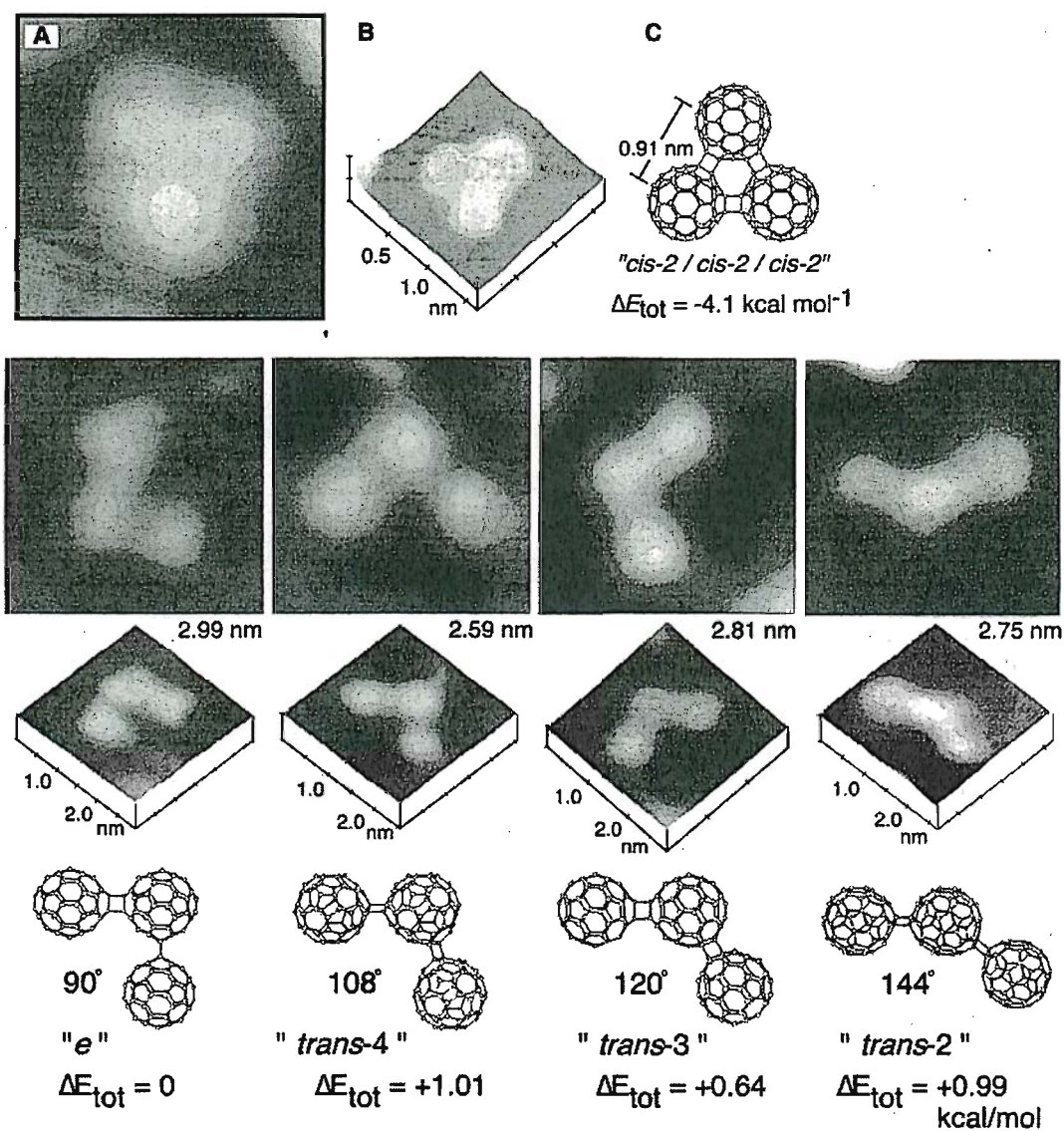


図3 メカノケミカル法で合成されたフラーレントリマーの各種異性体のSTM像とCPKモデル

附記 本研究は、京都大学小松紘一教授と東北大学伊藤攻教授との共同研究である。

1-4 フラーレン以外の難溶性有機分子のエピタキシャル薄膜作成への応用

フラーレン類以外の疎水性分子へのL膜移し取り法の応用として、平面性の多環芳香族類（コロネン、ピレン、クリセン）を選択し、それらの超薄膜の作製を検討した。多環芳香族類は光電子的にユニークな特性を有することが知られており、幅広く研究が行われている。この機能から有機ELなどのフォトニクス材料として期待されている。多環芳香族は π 電子により強く凝集するため、気水界面では単分子膜の作製は極めて困難であり、基板での単独の超薄膜（エピタキシャル膜）は蒸着法により作製されたものが一般的である。比較的報告例の多いコロネンのエピタキシャル膜は蒸着法により作製され、UHV中でのSTMやLEEDなどにより膜構造が検討されている。一方ピレン、クリセン等低分子量の分子に関しては、蒸着膜の報告例が極めて少ない。どの系においても、金(111)面上にエピタキシャル薄膜を写し取り法により作成することに成功した。

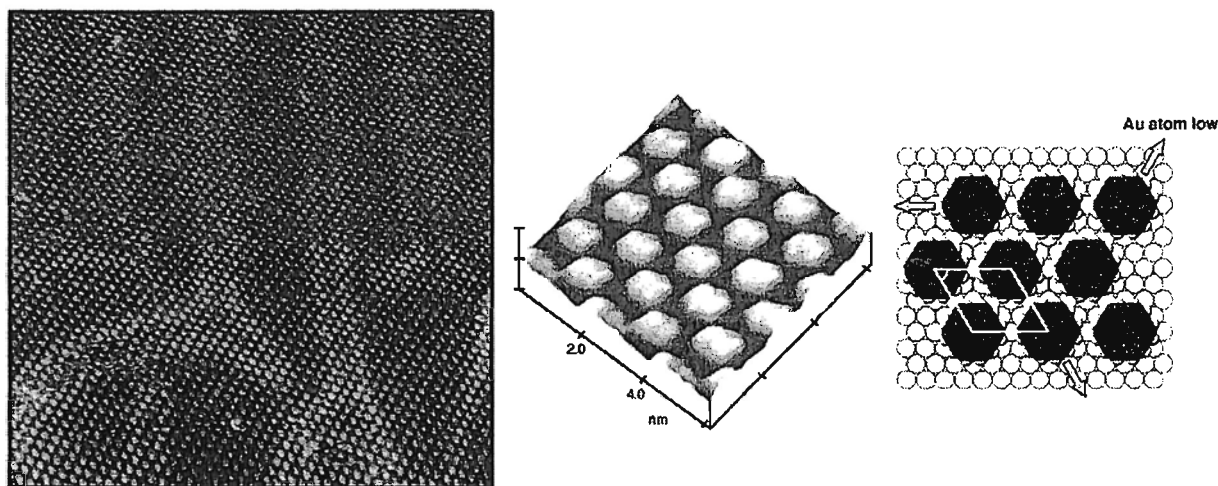


図4 L膜写し取り法で作成したAu(111)面上のコロネンエピタキシャル薄膜のSTM像と配列モデル

1-5 フラーレン二次元ポリマーの作成

光重合等により生成されるフラーレンポリマーは導電性、磁性などフラーレンと異なる物性を示し、電子デバイス等への応用が期待されている。

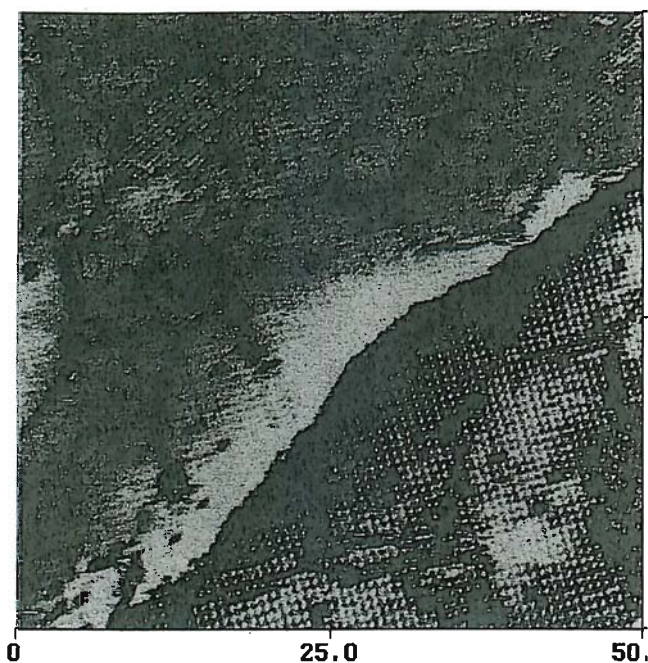


図5 気液界面での光重合により作成したフラーレンポリマーと考えられる二次元薄膜（基板はヨウ素修飾 Au(111) 基板）

C60 気液界面分子膜 (C60L 膜) を形成後、He ガス雰囲気下、中圧水銀ランプを照射することによりフラーレンポリマー(C60 ポリマー) 合成を検討した。光照射後の C60L 膜を金基板上に写し取り、IR-RAS スペクトルから、気液界面での重合を確認した。光照射時間に伴い 1428cm^{-1} (C60 モノマー) に対するダイマーもしくはそれ以上の高次フラーレンポリマーに由来すると考えられる 1461cm^{-1} のピーク比が増大することが確認された。C60 ポリマーをヨウ素修飾 Au(111) 面 (I/ Au 面)

上に写し取り、STM を用いて溶液中で C60 ポリマーの直接観察を試みた。その結果、I/ Au(111) 面上の C60 ポリマー分子膜は、二次元分子膜状に配列した状態で生成していた。フラーレンモノマー、ダイマー、トリマーは I/ Au 基板上では吸着力が弱いため室温では固定されず、STM で観察することができないことから、ここで観察された STM 像はそれ以上に高次に重合した C60 ポリマーであると考えられる。モノマーでは観察されない特異な構造も一部に観察されていることも、このことを裏付けていると考えられる。

1-6 今後の展開

本研究で提案した有機超薄膜の作製法は、溶液からの吸着が困難な難溶性分子にも適用可能な作製法であり、ドライプロセスを凌駕する高い均一性を有する薄膜の作製が可能であることがわかった。ウェットプロセスによる有機超薄膜作製は今後、重要

性を増すと考えられる。ウェットプロセスの大きなメリットは簡便・省エネルギー・省コストであるだけでなく、室温、水溶液からという極めて穏やかな条件での製膜が可能という点にある。有機分子・蛋白質などの生体分子を利用した分子デバイスへの展開を考える上で、この点は非常に重要である。また本研究で開発された気液界面光重合によるフラーレン二次元ポリマーは、様々な基板へ写しとることが可能で、新しいフラーレン材料としての発展が期待される。ここで紹介した溶液からの吸着による分子配向制御が将来のナノテクノロジーの基幹技術として発展し、一般化していくことを期待したい。

2 研究組織

研究代表者：國武 雅司

3 研究經費

平成12年度 11,000 千円

平成13年度 3,400 千円

計 14,400 千円

4 研究発表

(1) 公表論文

1) A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi, C. Hirayama

"Formation of the "tube" structure of β -cyclodextrin on Au(111) surfaces induced by potential controlled adsorption"

Colloid and Surfaces, A:Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 169, pp. 27-33 (2000).

2) S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, M. Kunitake, C. Hirayama

"Novel "wet process" technique based on electrochemical replacement for the preparation of fullerene epitaxial adlayers"

Langmuir, 17, pp. 5-7 (2001).

3) M. Fijitsuka, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, K. Komatsu, S. Uemura, M. Kunitake

"Properties of Photoexcited States of C180, a Triangle Trimer of C60"

Chem. Lett., 384-385 (2001).

4) T. Sakai, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama, M. Kunitake

Adsorption-Induced Self-Organization of Calix[4]arene on Au(111) surfaces
Chem. Lett., 782-783 (2001).

5) M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, K. Komatsu
"First Structural Analysis of C60 Trimers by Direct Observation with STM"
Angewandte Chemie, (2002) in press.

6) S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake
"In-Situ STM Observation of Coronene Epitaxial Adlayers on Au(111) Surfaces Prepared by the
Transfer of Langmuir Films"
Thin Solid Films, (2002) in press.

(2) 国際学会

1) Masasi Kunitake, Akihiro Ohira, Masako Sakata, Chuichi Hirayama
"Visualization of 2d-supramolecular Structures prepared by adsorption-induced
self-organization"
Abstracts of XI International Symposium on Supramolecular Chemistry, pp.549-552, Fukuoka,
2000.8.4

2) Takemitsu Sakai, Akihiro Ohira, Masayo Sakata, Chuichi Hirayama, Masasi Kunitake
"Adsorption-induced self-organization of calixarenes"
Abstracts of XI International Symposium on Supramolecular Chemistry, pp.553-555, Fukuoka,
2000.8.4

3) Yudai Ishikawa, Akihiro Ohira, Masayo Sakata, Chuichi Hirayama, Masasi Kunitake

“Supramolecular structures of trimesic acid on Au(111) surfaces prepared by Adsorption-Induced Self-Organization”

Abstracts of XI International Symposium on Supramolecular Chemistry, pp.556-557, Fukuoka, 2000.8.4

4) Masasi Kunitake, Akihiro Ohira, Masayo Sakata, and Chuichi Hirayama

“Adsorption-induced self-organization of cyclodextrin-nanotubes”

Abstracts of International Conference on Colloid and Surface Science, p152, Tokyo, 2000.11.7

5) M. Kunitake

“Adsorption-induced self-organization of polymers”

2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, MACQ-7-361,

ハワイ, 2000.14-19

(3) 国内学会

1) 上村 忍, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

“電気化学的置換法によるフラーレンエピタキシャル膜の作製”

電気化学会第 67 回大会講演要旨集, p.319, 名古屋, 2000.4.5

2) 田下 英治, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

“金(111)電極での金属ポルフィリンの配列構造の電位・濃度依存性”

電気化学会第 67 回大会講演要旨集, p.318, 名古屋, 2000.4.5

3) 酒井 武光, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

“カリックスアレーン分子の吸着自己組織化”

電気化学会第 67 回大会講演要旨集, p.318, 名古屋, 2000.4.5

4) 酒井 武光, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"カリックスアレーンの吸着自己組織化"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p. 671, 名古屋, 2000.5.31

5) 大平 昭博, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"吸着自己組織化によるホスト化合物の二次元配列制御"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p.672, 名古屋, 2000.5.31

6) 石川 雄大, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"メトリメシン酸の吸着構造の電位依存性"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p.672, 名古屋, 2000.5.31

7) 田下 英治, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"Au(111) 面上での酸化状態の異なる Co-ポルフィリンの吸着自己組織化"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p.673, 名古屋, 2000.5.31

8) 石崎 高広, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"吸着を利用した有機分子の二次元自己組織化～高分子への応用"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p.673, 名古屋, 2000.5.31

9) 上村 忍, 坂田 真砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"wet process により作製されたフラットな有機膜の in situ STM 観察"

高分子学会予稿集, 第 49 巻, 3 号, p.674, 名古屋, 2000.5.31

10) 石川 雄大, 坂田 眞砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"吸着自己組織化によるトリメシン酸の二次元超分子構造の構築"

第 37 回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.173, 福岡, 2000.7.18

11) 上村 忍, 坂田 眞砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"電気化学置換法によるフラーレン分子膜の作製及び in situ STM 観察"

第 19 回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集, p.53, 桐生, 2000.7.27

12) 上村 忍, 坂田 眞砂代, 國武 雅司, 平山 忠一

"気水界面を利用した難溶性分子超薄膜の構築"

高分子学会予稿集, 第 49 卷 11 号, pp.3482-3483, 2000.9.29

13) 國武 雅司, 石崎 高広, 大平 昭博, 坂田 眞砂代, 平山 忠一

"吸着自己組織化を利用した高分子の二次元結晶化"

高分子学会予稿集, 第 49 卷 8 号, pp.2337-2338, 川内, 2000.9.29

14) 大平 昭博, 坂田 眞砂代, 國武 雅司, 平山 忠一, 藤木 道也, 八島 栄次

"有機分子の STM 観察"

第 38 回化学関連支部合同九州大会・講演予稿集 p170, 2001.7

15) 上村 忍, 熊大工・CREST-JST 國武 雅司, 大平 昭博, 熊大工 高山 理, 坂田 眞砂代, 平山 忠一

"気水界面膜移し取りによる多環芳香族超薄膜の in situ STM 観察

電位制御による膜構造変化"

第 50 回高分子討論会・高分子予稿集, vol., No.12, pp.2786-2787, 早稲田大学,
2001.9.

16) 大平 昭博, 坂田 眞砂代, 平山 忠一, 國武 雅司, 名大院工 (CREST-JST) 八島 栄次,
NTT 物性科学基礎研究所 (CREST-JST) 藤木 道也

"STM/AFM によるらせん高分子の微視構造の直接観察"

第 50 回高分子討論会・高分子予稿集, vol. 50, No. 8, pp. 1568-1569, 早稲田大学,
2001.9. 12

17) 稲田 洋平, 坂田 眞砂代, 平山 忠一, 國武 雅司, NTT 物性科学基礎研究所
(CREST-JST) 張 中標, 藤木 道也

"ポリチオフェンの分光電気化学"

第 50 回高分子討論会・高分子予稿集, vol.50, No.13, pp.3209-3210, 早稲田大学,
2001.9.13

18) 國武 雅司, 石川 雄大, 大平昭博, 坂田眞砂代, 平山 忠一

"トリメシン酸を用いた二次元分子ネットワーク構造の電気化学的構築"

電気化学秋季大会, 2001.11

19) 國武 雅司

"未来技術としてのウエットプロセスによる分子配列制御～二次元分子パターンの自
発的形成"

電子情報通信学会依頼講演, 2001.11

(4) 総説

1) 吸着自己組織化 -吸着を利用した有機分子の二次元配列制御-

油化学, Vol. 49(10), pp. 1225-1232 (2000).

國武 雅司

2) ウエットプロセスを用いて作製された高配向吸着分子膜～電位による吸着の熱力

学的・速度論的制御

表面, Vol.38(10), pp. 474-481 (2000).

國武 雅司, 田下 英治, 大平 昭博, 上村 忍, 坂田 眞砂代,

平山 忠一

3) ウエットプロセスを利用したフラーレン類のエピタキシャル薄膜の作成

信学技報 (Technical. Report of IEICE.) ED2001-119 OME2001-68 (2001-09)

國武 雅司, 大平 昭博, 上村 忍, 坂田 眞砂代, 平山 忠一

4) 吸着自己組織化による二次元分子パターン形成

高分子, 4月号 (2002) 掲載決定

國武 雅司, 大平 昭博