

気固相反応によるオクタシアノフタロシアニン薄膜生成過程の考察

Studies on Octacyanophthalocyanine formation by vapor-solid phase reaction

神戸大院工 °西本 光穂子, 佐伯 宏之, 小柴 康子, 三崎 雅裕,

石田 謙司, 上田 裕清

Graduate School of Engineering, Kobe Univ., °Mihoko Nishimoto, Hiroyuki Saeki,

Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, and Yasukiyo Ueda

E-mail: kishida@crystal.kobe-u.ac.jp

はじめに：アルカリハライドあるいは金属蒸着膜と 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)(Fig. 1a) を減圧封管中で加熱すると、気-固相界面で環状四量化して基板上にオクタシアノ金属フタロシアニン(OcPc)(Fig. 1b)薄膜が生成し、OcPc はナノロッド状に成長する。前回までに我々は、このナノロッド状 OcPc が n 型半導体特性および光電変換特性を示すことを報告してきた[1,2]。本研究では、大気圧下での TCNB の環状四量化反応とその薄膜形成メカニズムの解明を目的として、TCNB の蒸発・昇華過程および基板表面での反応過程に着目した。真空熱重量示差熱分析(真空 TG-DTA) 装置を用いて TCNB の蒸発・昇華過程の真空度依存性を解明するとともに、異なる基板・温度条件下で反応を行い、気固相反応による OcPc 生成過程の観察および活性化エネルギーの算出を行った。

実験と結果： Fig. 2 に真空度 1.5×10^{-3} Pa ~ 大気圧で測定した TCNB の TG 曲線を示す。TG 曲線は高真空になるほど低温側にシフトし、昇華開始温度は低下した。Fig. 3 に TG と同時測定した DTA 曲線を示す。 1.6×10^4 Pa より高真空では昇華に伴う吸熱のみ示し、その温度は高真空になるにつれて低下した。一方大気圧および 5.0×10^4 Pa では融解および蒸発に起因する吸熱が見られ、蒸発に伴う吸熱の温度は変化するのに対し、融解温度は同じ温度を示した。このことから固相から液相への相転移である融解は真空度に依存しないことが明らかになった。また、パターンニングした銅薄膜に対して TCNB が選択的に反応する様子が観察された。そこで、その場 UV-vis 測定により異なる反応基板(石英基板、銅および KCl 蒸着膜)上での OcPc 生成反応の活性化エネルギーを算出した所、銅・KCl 基板では石英基板に比較して活性化エネルギーが約 1/2 となることが明らかになった。

[1] M. Ashida et. al, *Acta Crystallogr.*, B44, 146 (1988).

[2] H. Saeki et. al, *Thin Solid Films.*, in press.

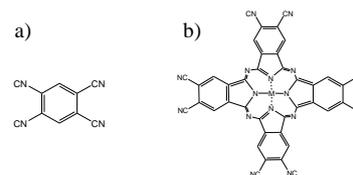


Fig. 1 Chemical structure of a) TCNB and b) OcPc.

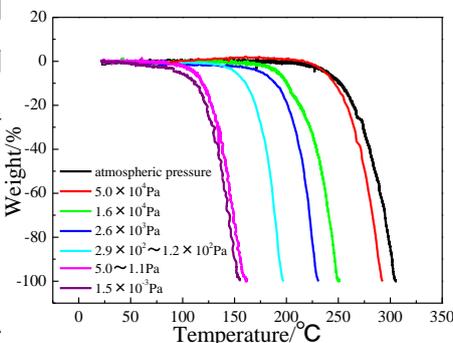


Fig. 2 TG curves of TCNB.

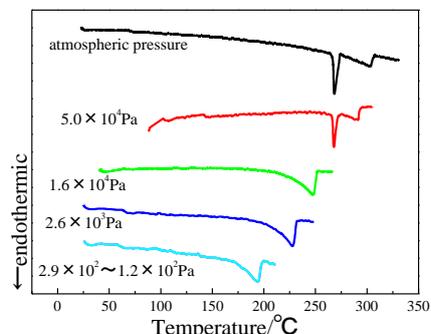


Fig. 3 Pressure dependence of DTA curves of TCNB.