

二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出  
平成 27 年度採択研究代表者

H28 年度  
実績報告書

西原 寛

東京大学大学院理学系研究科  
教授

有機・無機複合二次元物質、配位ナノシートの創製と電子・光・化学複合機能の創出

## § 1. 研究実施体制

### (1) 西原グループ

- ① 研究代表者: 西原 寛 (東京大学大学院理学系研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・配位ナノシート(CONASH)の合成と同定
  - ・CONASH のレドックス・光機能解析とキャパシタ・光電池への応用
  - ・強電子相関性 CONASH の物性解析と電子状態の理論解明
  - ・CONASH の電気化学触媒機能を探索

### (2) 中里グループ

- ① 主たる共同研究者: 中里 和郎 (名古屋大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・CONASH の電子輸送特性評価
  - ・CONASH を用いたグルコース燃料電池の作製と評価
  - ・半導体集積回路と CONASH の融合技術の開発

### (3) 佐々木グループ

- ① 主たる共同研究者: 佐々木 園 (京都工芸繊維大学繊維学系、教授)
- ② 研究項目
  - ・CONASH の構造—機能相関の解明

## § 2. 研究実施の概要

### (1) 西原グループ

配位ナノシート(CONASH)とは金属錯体によって構成された二次元物質であり、金属イオンと配位子の組み合わせにより多様な化学構造の形成や物性が発現可能であると期待されている。本年度、西原グループは新規配位ナノシート(ポルフィリンービス(ジピリナト)亜鉛錯体ナノシート、ビス(テルピリジン)亜鉛錯体ナノシート)の合成と特性測定、二相界面合成手法を利用したグラフィジインの合成を行った。

ポルフィリンービス(ジピリナト)亜鉛錯体ナノシートは、以前西原グループが報告した光電変換機能を持つビス(ジピリナト)亜鉛錯体配位ナノシートの化学構造を進化させたものである。従来の三叉配位子に代わり、ポルフィリン構造を持った四方向配位子を新たに合成して配位ナノシートに導入することで、吸収可能な光の波長範囲を拡大し、光電変換効率を2倍以上に向上させた(図1)[1]。ビス(テルピリジン)亜鉛錯体ナノシートは発光特性を示す。2種類の亜鉛イオン源となる無機化合物と2種類のテルピリジン三叉配位子を組み合わせることで3種類の錯体ナノシートを合成したところ、組み合わせに応じて発光波長や形成される錯体構造が異なることが示された(図2)。また、このシートに蛍光色素を導入すると、配位ナノシートから蛍光色素へのエネルギー移動が行われていることを見出した[2]。これら2つの配位ナノシートは金属イオンと配位子の組み合わせにより配位ナノシートの特性が変化するという特徴をよく示した例でもある。

グラフィジインは新たな二次元炭素材料と考えられている。今回、配位ナノシート合成に用いられる二相界面合成法を応用することでグラフィジインを合成することに成功した。特に気液界面を利用すると厚さ 3 nm、大きさ 1.5 mm の六角形ドメインを持った良質なグラフィジインを合成することが可能であることを示した(図3)[3]。

### (2) 中里グループ

チャンネル長 10  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 5  $\mu\text{m}$ 、厚さ 17 nm の CONASH トランジスタを作製し、8000

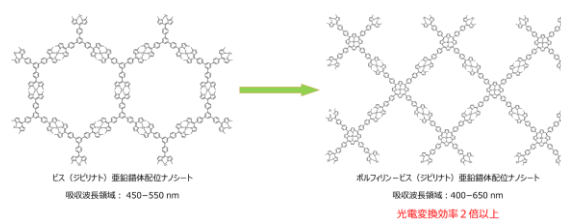


図1. 既報のビス(ジピリナト)亜鉛錯体配位ナノシートと新規ポルフィリンービス(ジピリナト)亜鉛錯体配位ナノシートの化学構造。

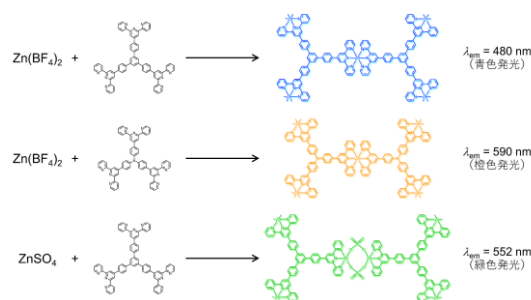


図2. ビス(テルピリジン)亜鉛錯体配位ナノシートの亜鉛イオンと配位子の組み合わせ、および形成される配位ナノシートの構造と発光波長。

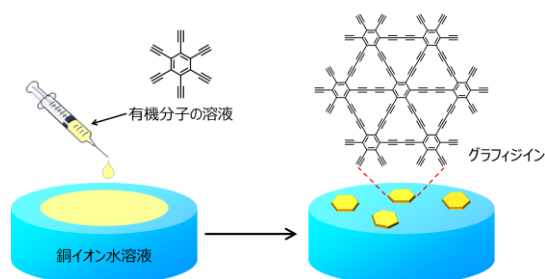


図3. 気液界面を用いたグラフィジイン合成の模式図。

S/cm の電気伝導率を持つオーミック特性を得た(図 4)。これは Ti 電極と CONASH のコンタクトで実現したもので、MoO<sub>3</sub> や Au 電極では6桁以下の小さな電気伝導率を示した。今後、電極と CONASH とのコンタクト制御に注力して CONASH トランジスタの最適化を図る。

CONASH をグルコース燃料電池の電極材料として用いることにより、開放電位として 0.45V の半導体集積回路を駆動するのに十分な特性を得た(図 5)。これにより体内埋込型自己発電センサに適用できる見通しを得た。

CONASH と半導体集積回路との融合技術として、セルフアラインで CONASH 用の電極を形成する無電解めっき法を開発し、500 nm の金電極を再現性良く形成することができた。これを用いた 65,536 個の CONASH トランジスタを半導体集積回路上に集積するデバイスを作製した(図 6)。

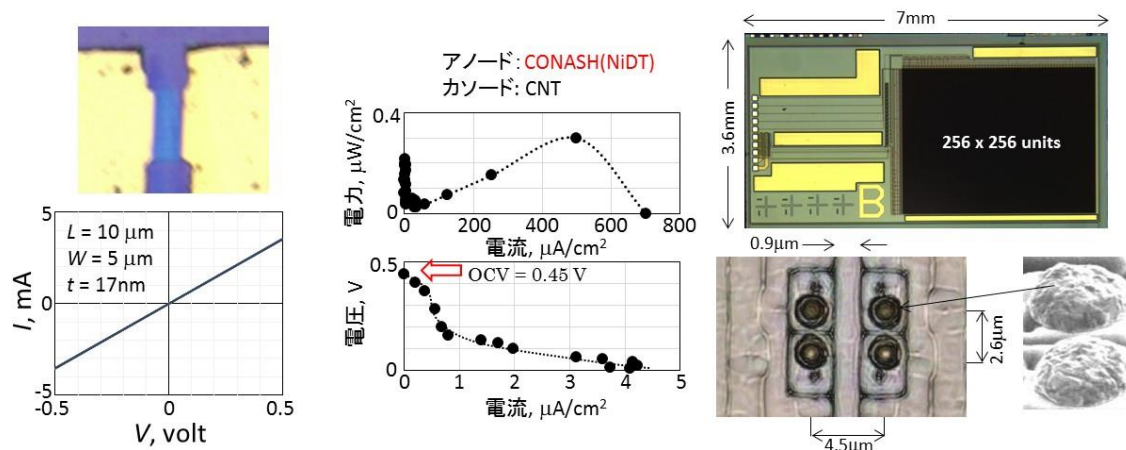


図 4.NiDT の電流電圧特性 図 5.グルコース燃料電池特性 図 6.半導体集積回路との融合

### (3) 佐々木グループ

基板上に成膜した配位ナノシート (CONASH) の構造評価システムとして、大型放射光施設 SPring-8 (RIKEN, 兵庫県作用郡)の高輝度 X 線マイクロビームを利用した微小角入射 X 線散乱 (Microbeam Grazing-incidence X-ray scattering: GIXS) 計測システムを構築した。

GIXS 法は、試料による X 線の全反射現象を利用した散乱法で、試料表面に対してすれすれの微小角でダイレクト X 線を試料に照射することが特徴である。ダイレクト X 線の入射角( $\alpha_i$ )として、試料の全反射臨界角 ( $\alpha_c$ ) 近傍且つ基板の  $\alpha_c$  未満の角度を選択することにより、基板内部へのダイレクト X 線の侵入を抑え主に試料からの散乱を検出することが出来る。しかしながら、通常のビームサイズ(半値全幅 (FWHM) : 250-300  $\mu\text{m}$ ) のダイレクト X 線を用いると、基板 (長さ : 10 mm 程度)より長く X 線が照射される(フットプリントが長い)ため寄生散乱が発生し易く、空気による散乱が強くなる。また、基板上に微小な試料がまばらに存在もしくは偏析している系では、基板による散乱が試料による散乱よりも相対的に強い場合がある。高 SN 比の X 線散乱データを得るためには、試料以外からの散乱(バックグラウンド)の強度を低減化する必要がある。本年度は、前述の問題に対する対策の一つとして、フレネルゾーンプレート(FZP)を用いて GIXD 計測システムの光源

をマイクロビーム化した。FZPとしてFZP-100/155(NTTAT社製)を、高次回折光除去のOrder selector apertureとして直径30  $\mu\text{m}$ のタンゲステン製ピンホールを用いた。図7にマイクロビームGIXD計測システムの写真を示す。試料表面でのフットプリントは、 $\alpha_i$ が $0.11^\circ$ で0.7 mm程度であった。試料だけにダイレクトX線を照射することが可能となり、バックグラウンドが劇的に低減した。すなわち、マイクロビームX線を光源に利用することで、CONASHのGIXSデータを高SN比で得ることが可能になった。photon counting型2次元検出器であるPilatus 2M(Dectris Ltd.)を用いて、ダイレクトX線を1 s間照射するだけで良質の散乱パターンを得ることに成功した。

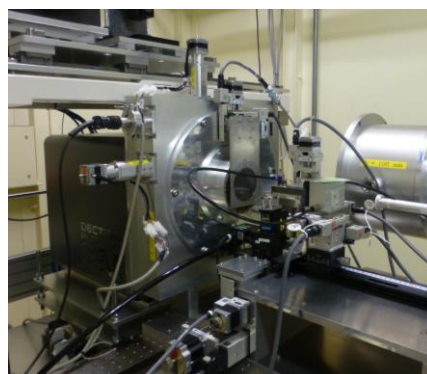


図7 マクロビームGIXS計測システム  
(BL45XU(理研構造生物学Iビームライン、SPring-8(RIKEN)))

#### 代表的な原著論文

- [1] R. Sakamoto, T. Yagi, K. Hoshiko, S. Kusaka, R. Matsuoka, H. Maeda, Z. Liu, Q. Liu, W.-Y. Wong, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 3526-3530.
- [2] T. Tsukamoto, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 5359-5366.
- [3] R. Matsuoka, R. Sakamoto, K. Hoshiko, S. Sasaki, H. Masunaga, K. Nagashio, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 3145-3152.