

微小角 X線回折法によるシリコン基板上に作製された  
金属錯体分子薄膜の構造解析  
Structural analysis of a metal-complex molecular film on a Si substrate  
with grazing incidence XRD

牧浦理恵<sup>1,2</sup>、坂田修身<sup>2,3</sup>、梅村泰史<sup>4</sup>、北川 宏<sup>1,2</sup>  
Rie Makiura<sup>1,2</sup>, Osami Sakata<sup>2,3</sup>, Yasushi Umemura<sup>4</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>九州大学大学院理学研究院、<sup>2</sup>JST-CREST、<sup>3</sup>高輝度光科学研究センター、<sup>4</sup>防衛大学校応用科学群  
<sup>1</sup> Faculty of Science, Kyushu University, <sup>2</sup> JST-CREST, <sup>3</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute,  
<sup>4</sup> Department of Applied Chemistry, National Defense Academy

Si 基板上に作製した 9 層の金属錯体分子層から成る薄膜の out-of-plane 回折及び微小角 X線回折法による in-plane 回折強度を測定した。Out-of-plane 回折測定においては、 $2\theta = 15.7^\circ$ に回折ピークが観測され、層間距離は 11.4 Åと見積もられた。また、in-plane 回折測定の結果、5 つのピークが観測され、作製した金属錯体薄膜は、固体表面の面内においても周期構造を有していることがわかった。

XRD measurements were performed on a metal complex molecular film fabricated on a Si single crystal substrate. The interlayer distance for the film was estimated to be 11.4 Å from the peak position at  $2\theta = 15.7^\circ$  of the out-of-plane XRD measurements. For the in-plane grazing incidence XRD measurements (GIXRD), five peaks were observed, providing the signature of the ordering of the structure within the layers.

キーワード : GIXRD, metal complex, molecular film, liquid process, metal-organic frameworks

**背景と目的 :** 配位高分子は、金属イオンを有機配位子で架橋することにより形成され、ナノメートルサイズの空間を有する。近年、このナノ空間を有する配位高分子において、多量のガス吸着能やガス分離能<sup>1</sup>、高いプロトン伝導能<sup>2</sup>、異常な分子ストレスを与えることによる触媒能が発現することが報告されており、盛んに研究が行われている。

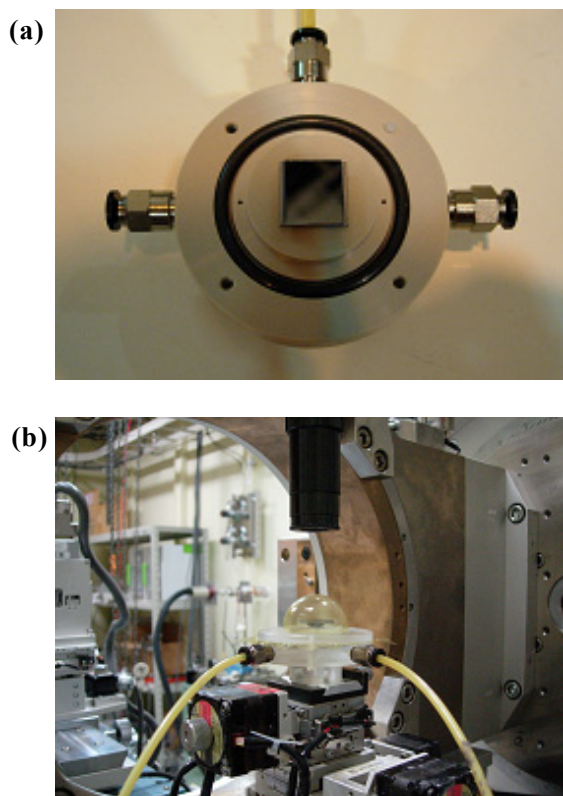
本研究においては、配位高分子を基盤材料とし、ガス吸着・輸送、触媒能などの素機能を薄層集積化することを目的とする。このような多機能界面システムは、燃料電池の高効率電極触媒としての応用にも期待される。

これを達成するためには、合理的な薄層集積化手法を確立することが必須である。今回、液相プロセスにより、固体基板上に高規則性ナノ薄膜を形成し、X線回折法により、面外

および面内両方に関して構造の知見を得ることに成功した。

**試料と測定方法 :** 基板には 2 mm 厚、表面研磨を施した単結晶 Si (111)を用いた。この基板上に、Zinc 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine (ZnTPyP) と CuCl<sub>2</sub>、及び架橋分子からなる金属錯体分子膜を 9 層積層した (以下、この試料を ZnTPyP-Cu/Si と略す)。円盤状の試料台の中心に試料を置き、試料裏面と試料台の間に Oリングを挟み、スクロールポンプにて真空排気し、サンプルを固定した(Fig. 1 (a))。試料の近傍をドーム形状のカプトンで覆い、ドーム内を He 雰囲気にした状態で測定を行った(Fig. 1 (b))。

X線回折測定に用いた条件は、out-of-plane 配置では入射スリット 0.1 ×

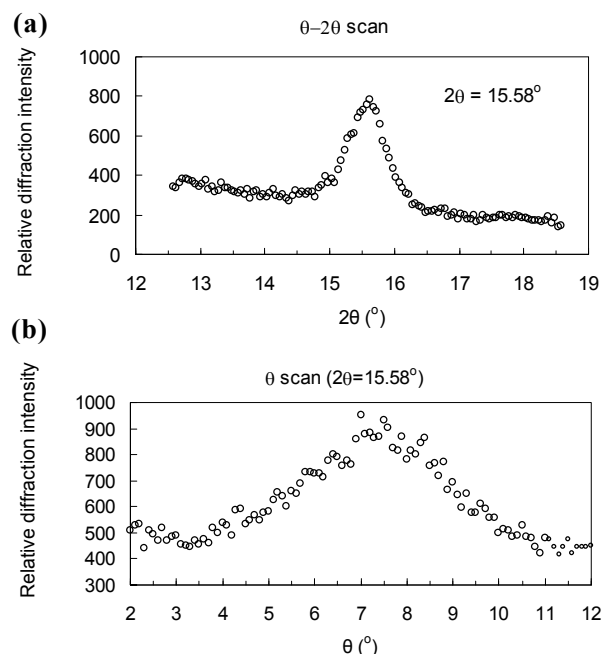


**Figure 1** X線回折測定時の試料配置  
(a) 錯体薄膜が形成された Si 基板と試料ホルダ, (b) ドーム形状のカプトンで覆われた試料ホルダ

0.1 mm、受光スリット縦 0.8、横 4 mm、1 点あたりの測定時間は 8 秒であった。また、in plane 配置では入射スリット縦幅 1、横幅 0.1 mm、受光側にソーラーズリット (0.4°) を用いた。1 点あたりの測定時間は 20 秒であった。波長 1.55 Å を用いた。

**結果と考察：** ZnTPyP-Cu/Si の out-of-plane 配置の回折測定 ( $\theta$ - $2\theta$  スキャン) の結果、 $2\theta = 15.7^\circ$  にピークが観測された (Fig. 2 (a))。このピーク角度位置と用いた分子の大きさを考慮し、1 層の厚さが 11.4 nm と見積もることができた。

次に、ピークが観測された  $2\theta = 15.7^\circ$  に検出器を固定し、 $\theta$  スキャンを行った (rocking curve 法)。その結果、6° 程度の広がりを持つことから (Fig. 2 (b))、得られた金属錯体薄膜



**Figure 2** Out-of-plane 配置 XRD 測定結果  
(a)  $\theta$ - $2\theta$  スキャン, (b) rocking curve

は最大で 6° の傾きを有することが考えられる。

また、in-plane 配置の回折測定 ( $2\theta$  スキャン) の結果、5 つのピークが観測された。このことから、薄膜の面内においても、周期構造を有していることがわかった。また、観測されたこれらピークは、out-of-plane 配置の測定で観測されたピーク位置と異なることから、多結晶性の膜ではなく、面内および面外において、それぞれ秩序構造を有する膜が形成されていることが考えられる。

#### 参考文献

- [1] Andrew R. Millward and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998 (2005).
- [2] H. Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 346 (2003).