

微小角 X線回折法による基板表面上に作製された
金属錯体分子積層膜の構造解析
**Structural analysis of a metal-complex molecular film on a substrate
surface with grazing incidence XRD**

牧浦理恵^{1,2}、本山宗一郎¹、梅村泰史³、山中宏晃^{2,4}、坂田修身^{2,4}、北川 宏^{1,2,5}

Rie Makiura^{1,2}, Soichiro Motoyama¹, Yasushi Umemura³, Hiroaki Yamanaka^{2,4}, Osami Sakata^{2,4}, Hiroshi Kitagawa^{1,2}

¹ 九州大学大学院理学研究院、² JST-CREST、³ 防衛大学校応用科学群、

⁴ 高輝度光科学研究センター、⁵ 京都大学大学院理学研究科

¹ Faculty of Science, Kyushu University, ² JST-CREST, ³ Japan Synchrotron Radiation Research Institute,

⁴ Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, ⁵ Graduate School of Science, Kyoto University

Si 基板上に作製した 20 層の金属錯体分子層から成る薄膜の out-of-plane 回折、反射率、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、3 つのピークが観測され、層間距離は 0.94 nm と見積もられた。また、in-plane 回折測定の結果、7 つの明確なピークが観測され、世界に先駆けて固体表面上への高規則性ポーラス配位高分子の構築に成功した。

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 0.94 nm from three Bragg diffraction peaks of the out-of-plane XRD measurements. For the in-plane grazing incidence XRD measurements (GIXRD), seven peaks were observed, providing the signature for the successful surface construction of porous coordination polymer for the first time.

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

背景と目的 : 配位高分子または metal-organic frameworks (MOFs) と呼ばれる物質群は、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ものが発見されている¹。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²、高いプロトン伝導能³、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解析を行うことに成功した。これまで、基板表面上に MOFs を構築する試みが多くなされているが^{4,5}、今回詳細な構造解析を行った結果、世界に先駆けて固体表面上への高規則性ポーラス配位高分子が構築されていることがわかった。

試料と測定方法 : 基板には単結晶 Si(100) を用い、この基板上に、銅イオンで架橋されたポルフィリン誘導体からなる金属錯体分子膜を 20 層積層した (以下、この試料を

Por20/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。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。Si(100)回折ピークより波長を算出した ($\lambda=1.5537 \text{ \AA}$)。

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 (縦)、0.5 (横) mm、受光スリット 0.8 (縦)、4 (横) mm、1 点あたりの測定時間は 5 秒~20 秒であった。また、in plane 配置では入射スリット 1 (縦)、0.1 (横) mm、受光側にソーラスリット (0.4°) を用いた。1 点あたりの測定時間は 20 秒であった。

結果と考察： Por20/Si の out-of-plane 回折測定の結果、3つのピークが観測された (Fig. 1)。これらの Bragg 回折ピークはそれぞれ (001)、(002)、(003)と帰属した。これらピークより、層間距離は 0.94 nm と見積もられた。反射率測定の結果、 $2\theta=0.9^\circ$ 付近に明確な振動ピークが見られた。fitting を行ったところ、振動ピークがよく fit され、膜厚が $21\pm 1\text{nm}$ と見積もられた。この値は、層間距離と総数から算出した設計膜厚 ($0.94 \text{ nm} \times 20 \text{ 層} = 18.8 \text{ nm}$) と良く一致している。(001) 回折ピークの 2θ 位置に検出器を固定し、 θ スキャンを行った (rocking curve 法)。その結果、1つのピークが観測され、そのピークは約 1° 程度の広がりを持つことから (Fig. 2a)、

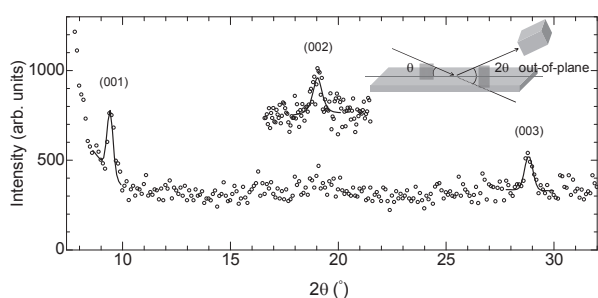


Fig. 1 Out-of-Plane XRD profiles

得られた金属錯体薄膜はのそれぞれの層はほぼ平行に積層されており、最大で 1° の傾きを有することが示唆された。さらに、(001) 回折の位置において、アジマス角依存性を調べた (Fig. 2b)。アジマス角 ϕ の変化に対して、回折強度は変化していないことから、基板方向 (ϕ 角) に依存せず、均一に積層膜が構築されていることが示唆された。

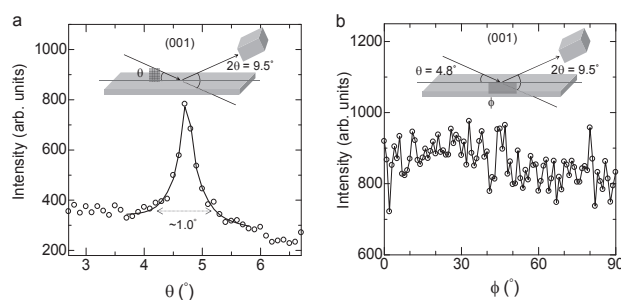


Fig. 2 (a) Rocking curve, (b) azimuth angle dependence

また、in-plane 回折測定の結果、7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。バルクで報告されている結晶構造を基にモデル構造を構築し、回折パターンとのシミュレーションが測定により得られたパターンと良く一致していた。このことより、世界で初めて固体表面上への高規則性ポーラス配位高分子が構築されていることがわかった。

参考文献

- [1] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191-214 (2008).
- [2] Andrew R. Millward and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998 (2005).
- [3] H. Kitagawa *et al.*, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 346 (2003).
- [4] O. Shekhah *et al.*, *Nature Mater.* **8**, 481-484 (2009).
- [5] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1418-1429 (2009).