

## 層状ポルフィリン配位高分子のナノ薄膜化とその熱安定性の評価

(<sup>1</sup>京大院理・<sup>2</sup>JST-CREST・<sup>3</sup>阪府大ナノ科学材料セ・<sup>4</sup>NIMS/SPring-8)

○本山 宗一郎<sup>1</sup>・大坪 主弥<sup>1,2</sup>・牧浦 理恵<sup>2,3</sup>・坂田 修身<sup>2,4</sup>・北川 宏<sup>1,2</sup>

**【1.緒言】** ナノスケールの物質はバルクでは観られない特異な性質を発現することが知られており、ナノレベルでの構造制御のアプローチとしては原子・分子間の相互作用を利用して材料を基板上に積み上げるボトムアップ方式を用いたナノ構造体の形成が盛んに行われている。一方で、有機配位子と金属イオンが配位結合により自己集積することで無限構造を取る配位高分子と呼ばれる物質群が注目を集めている。これは、配位高分子は構成要素の選択によって様々な構造を取り得るために設計性が高く、内部の細孔に由来したガス吸蔵特性等の多様な物性を発現するためである。これまでに我々の研究グループでは Langmuir-Blodgett (LB) 法と Layer-by-layer (LbL) 法を組み合わせたボトムアップ方式の LB-LbL 法を発展させ、柱状配位子を介することで 2 次元シートを積層させることにより結晶性配位高分子ナノ薄膜の作製に成功している。今回は特にガス吸蔵特性の制御等、物性に深い関わりを持つ金属イオンの配位不飽和サイトを創出することを目的として結晶性のナノ薄膜の構築を行ったので報告する。更に、応用利用には不可欠な薄膜の耐熱性についても詳細に調べた。

**【2.実験】** 5,10,15,20-tetrakis(*p*-carboxyphenyl)-21H,23H-porphyrin (TCPP, Fig.1) 溶液を展開液に、CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 水溶液を下層液に用いて LB 法により TCPP-Cu 二次元シートの作製を行った。更にこれを LbL 法により基板 (Au, Si) 上に積層し、配位高分子ナノ薄膜 (NAFS-2) を作製した。この積層状態や結晶性の評価には紫外可視吸収スペクトル、SPring-8 での放射 X 線回折 (XRD) 測定を用い、加熱した NAFS-2 ナノ薄膜において XRD 測定を行うことで熱安定性の評価を行った。

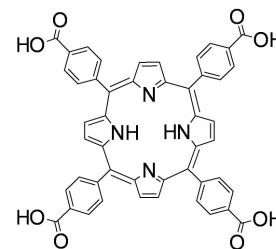


Fig.1 TCPP

**【3.結果と考察】** TCPP-Cu 二次元シートの Au 基板 (石英 / Cr 5 nm / Au 10 nm) 上への各積層操作後、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。Fig.2 に積層操作数に対する吸収極大 (TCPP 由来) での吸光度変化を示す。計算から求められる理想的な単分子シートの吸光度と積層一回目の吸光度が良い一致を示していることから、100%に近い被覆率で転写されていると考えられる。また、積層回数に応じて吸光度が直線的に増加していることから各積層操作において同量の TCPP 分子からなる単分子シートが積層されていることが示される。

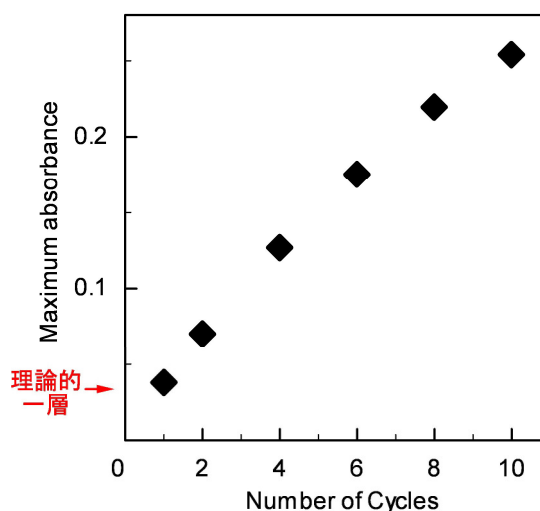


Fig.2 積層操作数に対する吸収極大での吸光度変化

次に薄膜の結晶性や構造を評価するために、Au 基板 (Si / Cr 5 nm/ Au 100 nm) 上に作製した NAFS-2 ナノ薄膜に対して基板に平行な方向の配置 (面内) と基板に垂直な方向の配置 (面外) においてそれぞれ XRD 測定を行った (Fig.3)。この測定において面外・面内の両方向に対して結晶性に由来する明瞭な回折ピークが観測されており、NAFS-2 ナノ薄膜はどちらの方向に対しても結晶性を有することが示された。更にこれらのパターン中に共通するピークの存在が確認できないことから、配向が制御された上でナノ薄膜が成長していることが示された。これらの結果から柱状配位子を添加しなくとも結晶性配位高分子ナノ薄膜を構築可能であることが示された。これらの XRD パターンを基に構築した NAFS-2 の構造モデルを Fig.3 中に示す。また、NAFS-2 ナノ薄膜の耐熱性を評価するために、薄膜を加熱した後 XRD 測定を行った。Fig.4 に各温度で 30 分加熱後、室温で得られた面内回折パターンを示す。200°C 付近まで結晶性に由来する回折ピークが観測されたことから、NAFS-2 ナノ薄膜は 200°C 前後まで結晶性を保持するという高い耐熱性を有することが明らかとなった。

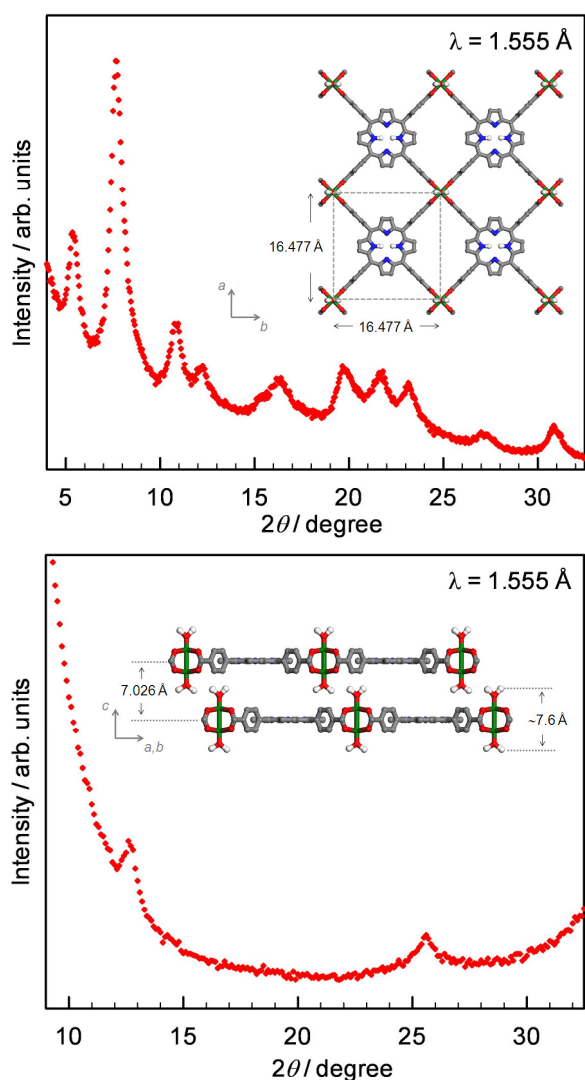


Fig.3 XRD パターンと構造モデル  
(上) 面内 (下) 面外

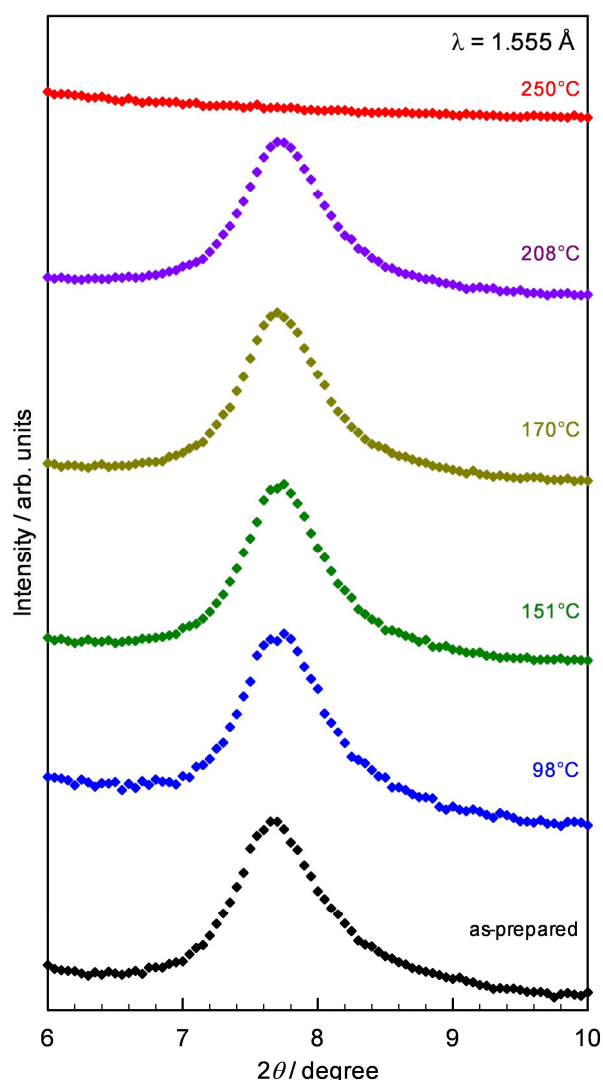


Fig.4 加熱による XRD パターン (面内) の変化