

還元型酸化グラフェン上に成膜した共有結合性有機構造体の
二次元微小角入射広角 X 線散乱測定
**2D Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering Analysis of Covalent
Organic Frameworks Deposited on a Reduced Graphene Oxide Layer**

鈴木 充朗
Mitsuharu Suzuki

大阪大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka University

還元型酸化グラフェン (rGO) 上に塗布重合法で成膜した共有結合性有機構造体 (COF) について、二次元微小角入射 X 線散乱法により結晶子の配向を評価した。その結果、rGO 層が無い場合は COF 結晶子が無配向であるのに対し、rGO 上では COF の π 共役面が基板面内に配向していることが確認された。この結果は、rGO の face-on 配向誘起効果を示すものであると同時に、COF が配向制御のもと塗布重合法で成膜できることを示した初めての例である。

キーワード： 共有結合性有機構造体 (COF)、薄膜、2D GIWAXS、配向制御

背景と研究目的：

共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework, COF) は、有機典型元素間の共有結合を介してモノマーが連結された二次元もしくは三次元の骨格をもつ結晶性の多孔質化合物である。その高い構造秩序と設計自由度から、ガス吸着・吸蔵、触媒、エレクトロニクスなどの幅広い分野で応用が期待されており、2005 年に Yaghi らが最初の報告をして以降 [1]、活発な研究が世界的に展開されてきた。しかし、COF は一般に不溶性の微粉末として得られるため加工性が悪く、それが開発を妨げる一因となっている。例えば、半導体材料として電子デバイスの活性層に用いるためには、数百ナノメートルの厚さで均質な薄膜を得ることが求められるが、COF をそのように成膜することは極めて難しい。この問題を解消することができれば、共有結合を介して π 共役分子を精密かつ強固に集積した新たな有機半導体材料の創出につながり、電子デバイス分野における材料革新をもたらすと期待される。

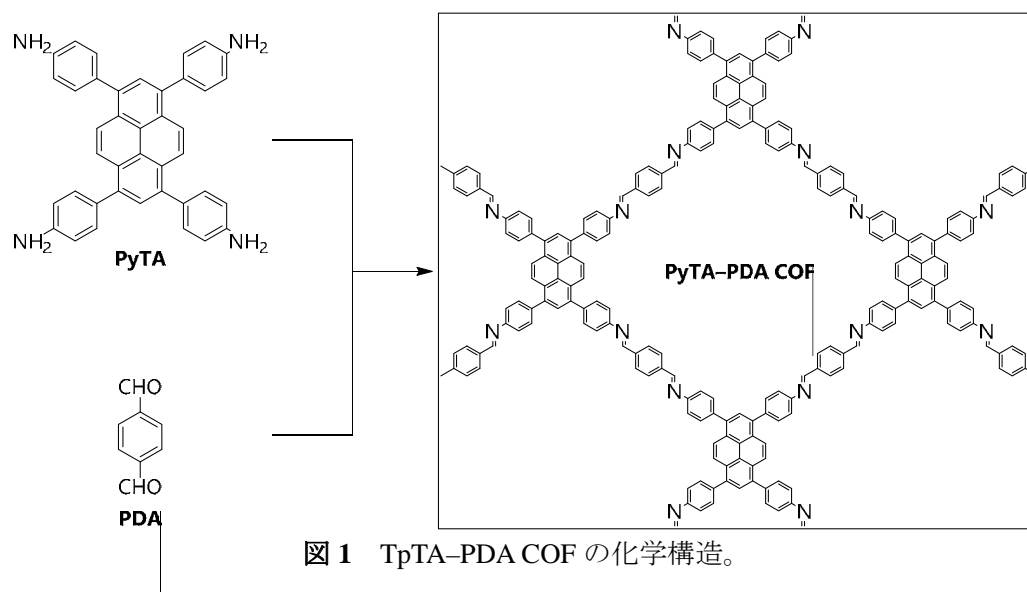
このような背景のもと、我々は基板上にモノマーを塗布しその場で迅速に重合を進行させる手法 (塗布重合法) により、簡便に高品質な COF 薄膜を得る検討を進めている。現在は、有機半導体としての応用を志向した拡張 π 共役分子をモノマーとする COF の成膜に注力しており、既に結晶性をもつ薄膜を得ることに成功した。さらに、基板上で拡張 π 共役分子の face-on 配向を誘起するためにきわめて強力なテンプレート効果を発揮する還元型酸化グラフェン (rGO) 層を、簡便なウェットプロセスで作製する手法も開発している [2]。本課題では、これら二つの技術要素を活用して作製した COF 薄膜の結晶性と配向性を二次元微小角入射広角 X 線散乱 (2D GIWAXS) 測定により評価した。

実験：

既知の二次元 COF である TpTA-PDA COF (図 1) を、実験責任者らが独自に開発した塗布プロセスで $10 \times 10 \text{ mm}^2$ サイズのシリコン基板上に成膜したものを試料とした。試料は rGO テンプレート層の有無のほか、溶液濃度や成膜温度などの条件を系統的に変化させながら複数作製し、条件の違いが薄膜構造に及ぼす影響を評価した。

2D GIWAXS 測定は、BL19B2 に設置されている HUBER 社多軸回折計を用いて実施した。二結晶分光器は 12.398 KeV (1 \AA) の X 線が最大になるようにセットし、二結晶分光器下流側に設置されているミラーで高調波の除去と集光した。実験ハッチ最上流に設置している 4 象限スリットで試料に入射する X 線を $H 0.02 \times W 0.3 \text{ mm}^2$ 程度に成形し、入射 X 線強度はイオンチャンバーでカウントした。試料からの散乱/回折 X 線は、回折計検出器軸に取り付けている二次元検出器

PILATUS 300K で検出した。また、試料-検出器間距離は約 170 mm、X 線照射時間は 30 s とした。



結果および考察：

2D GIWAXS 測定の結果、rGO 層が無いシリコン基板上に直接成膜した COF では結晶子が無配向であるのに対し、シリコン基板上に rGO 層を成膜してから COF を形成した場合には、明確な face-on 配向性が確認された (図 2)。すなわち、 $q=1.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に観察される TpTA-PDA COF の 001 散乱 (π スタッキングに対応) が、前者では弧状にみられるのに対して後者では q_z 軸方向に局在していた。また、 $q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に観測される 110 散乱も、rGO がある場合は q_{xy} 軸方向に強くあらわれた。これらの結果から、当初の期待通り rGO 層がテンプレートとなり、COF 結晶子の配向に異方性を与えたものと考えられる。一方、COF を成膜する際の基板温度、および塗布溶液の濃度を変えた場合は、2D GIWAXS パターンに有意の差は認められなかった。この結果からも、rGO 層の有無が COF 結晶子の配向を決定する上で支配的に寄与していることが推察される。

本課題の成果は、結晶子の配向を制御しつつ COF を塗布重合法で成膜できることを示した初めての例である。今後、検討対象を TpTA-PDA COF 以外の COF にも広げて rGO のテンプレート効果の一般性を検証するとともに、得られた COF 薄膜の物性評価にも研究を展開する。

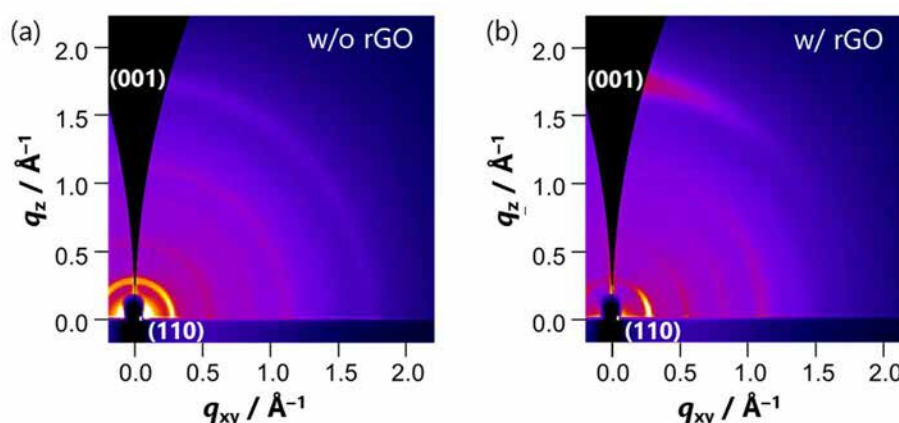


図 2 本課題で得られた 2D GIWAXS パターン。(a) Si 基板上に直接成膜した TpTA-PDA COF、(b) rGO テンプレート層の上に成膜した TpTA-PDA COF。

参考文献：

- [1] A. P. Côté et al., *Science* **310**, 1166 (2005).
- [2] K. Yamada et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 9489 (2020).