

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14185

研究課題名(和文) 赤外自由電子レーザーを利用した有機金属化合物の選択的分解と機能性酸化物材料の創製

研究課題名(英文) Selective decomposition of organometallic compound using infrared free electron laser and fabrication of functional oxide materials

研究代表者

中嶋 宇史 (NAKAJIMA, Takashi)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・講師

研究者番号：60516483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、熱処理の代わりに波長可変性のある赤外自由電子レーザーを用いて、有機金属化合物の化学結合を選択的に切断し、最終生成物としての金属酸化物の構造を任意に制御可能な手法を確立することを目的として進められた。照射によって、有機金属化合物の分解は可能であり、照射波長によって、複合的な分解が起こる場合と、単一の官能基の選択的分解が起こる場合とを制御できる可能性があることが明らかになった。これらの分解を複数の過程で用いることで、より精密な構造制御に応用できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In this project, the research has been done for investigating the possibility of the selective decomposition of organometallic compounds using infrared free electron laser (IR-FEL). By irradiation of IR-FEL, it was possible to decompose the organometallic compounds. In addition, multiple decomposition or selective decomposition of the functional group strongly depended on the irradiation wave length. Thus, we concluded that sequential irradiation of IR-FEL with different wave length can pave a new way of the structural control of the functional oxide materials.

研究分野：強誘電体材料

キーワード：赤外自由電子レーザー 有機金属化合物 酸化物 積層造形 アブレーション FT-IR

### 1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は機能性材料として、圧電性を利用したアクチュエータや強誘電性を利用した強誘電体メモリ、磁気記録媒体、超電導材料など、その性質や用途は広範であり、エレクトロニクス、光学、磁気学、触媒、生物医学などさまざまな分野で社会に深く浸透している。

金属酸化物膜の作製手法は多岐に渡るが、有機金属化合物を出発材料とし、有機物の分解を経て目的とする酸化物を得る、MOCVD(有機金属気相成長)法やMOD(有機金属化合物分解)法が、高品質な膜形成手法として数多くの場面で用いられている。中でも、液体原料を基板に塗布し熱処理を行うMOD法は、特殊な設備や環境を必要とせず、様々な元素種、組成範囲において容易に金属酸化物膜を形成することが可能である。

一方で、前駆体物質の反応経路は膜のひび割れ、膨れ、偏析、湾曲などといった巨視的な不均一性や原子スケールにおいての均一性、結晶性に影響を与えるが、通法の熱分解では有機化合物の分解は結合エネルギーの小さなものから解離するため、選択的な分解はできない[1]。熱分解以外の結合解離の方法として、電子線分解やX線分解が存在するが、電子線照射による化学反応は熱的励起に近く、特定の化学結合を選択的に励起できない[2]。また、X線分解は、軟X線照射による内殻励起を用いた結合切断であり、吸着系や気体分子において結合の選択的な分解は観測されてはいるが、その選択性は小さい[3]。

### 2. 研究の目的

前述の問題を解決する手段として、熱処理の代わりに赤外自由電子レーザー(Infrared Free Electron Raser: IR-FEL)を用いた有機金属化合物の分解が考えられる。

分子の振動状態は、そのエネルギー準位が赤外領域にあるため、赤外領域の電磁波を吸収することによって励起される。組成の異なる分子間ではもとより、組成が同じ分子でも同位体、異性体間で吸収スペクトルに違いがある。しかし、すべての分子が特定の波長の赤外光を吸収するわけではない。分子の赤外吸収は、振動にともなって分子の双極子モーメントに変化がある場合に生じるという選択則が存在する。つまり、対象中心をもつ分子では双極子モーメントに変化がないため、対称なすべての振動が赤外不活性となる。

分子の振動準位に対応した波長で高出力な赤外レーザーを照射すると、分子が複数の赤外光子を同時に吸収する赤外多光子吸収が起こる。そして、分子振動エネルギー準位が結合エネルギー以上になると分子中の結合が切れることが知られている(赤外多光子解離)[4]。

IR-FELは、近紫外から遠赤外の波長領域において高出力な発振が可能な放射光であり、材料の構造や運動性理解に関する有力な

手法として幅広い実績がある。一方で、その高いエネルギー密度を活用すれば、対象分子中の多光子吸収によって、熱分解とは異なる分解反応を、波長選択性を持たせながら誘起することができると考えられる。

そこで本研究では、IR-FEL照射による有機金属化合物の分解手法の確立を目的として、様々な有機金属化合物に対して、照射条件の異なるIR-FELを照射し、その反応過程について詳細に調査した。

### 3. 研究の方法

#### 【IR-FEL】

通常のレーザーが特定のレーザー媒質を用いて光増幅を行うのに対して、FELでは、Fig.1のように高エネルギーに加速した電子ビームを、周期磁場を用いた電子蛇行装置より放出される準単色のシンクロトロン放射光を用いる。発生シンクロトロン放射光は下流ミラーで反射して上流へ戻り、上流ミラーで再度反射して次の電子ビームと相互作用させる。これを1秒間に数千万回繰り返すことにより、光がミラー間に蓄積されていき、最終的には位相の揃ったレーザー光(FEL光)として取り出される。このようにFELでは、通常のレーザーのようなレーザー媒質のエネルギーレベルではなく、周期磁場の周期長でレーザー光の波長が決まるため、原理的にはマイクロ波からX線まであらゆる波長のレーザーを発生させることが可能である。本研究では、外部ユーザーに利用開放されている東京理科大学自由電子レーザー(Free Electron Laser at Tokyo University of Science: FEL-TUS)(Fig.1)を用いて実験を行った。FEL-TUSは、持続時間2μsのマクロパルスが5Hzで発振しており、このマクロパルスの中

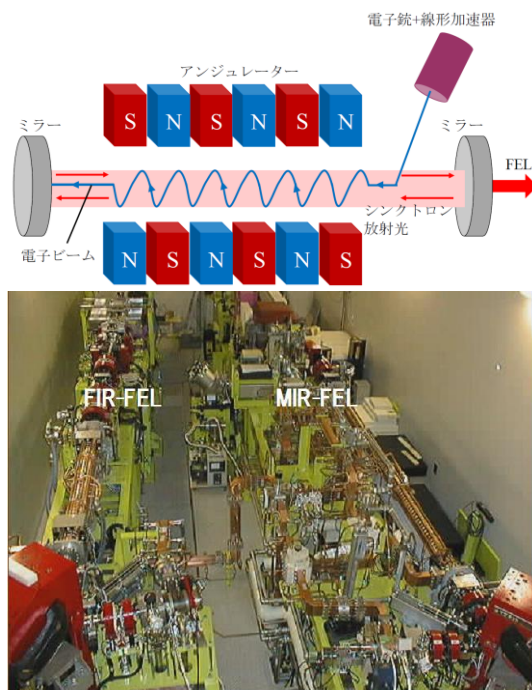


Fig.1 IR-FELの外観と発振原理[5]

で 1~2 ps の幅を持つマイクロパルス約 350 ps の間隔で発振する。FEL-TUS の発振可能波長範囲は 5~14  $\mu\text{m}$  で、FEL 装置室における最高ビーム強度は 1 マクロパルスあたり 50 mJ 程度である。本装置を用いて、波長を変えながら照射実験を行った。

#### 【照射試料作製方法】

前駆体膜を塗布する基板は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、石英ガラス、 $\text{CaF}_2$  単結晶を用いた。これらの基板上を洗浄したのち、高純度化学研究所製の Fe-MOD 溶液、Ti-MOD 溶液、PZT-MOD 溶液をディップコート法によって塗布し、150°C で 1 分間の乾燥処理を行ったものを照射試料とした。なお、ディップコートならびに照射の際は、本研究用途に開発した 2 軸動作のアクチュエータを用いて実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### 【IR-FEL 積層造形装置の開発】

Fig.2 に開発した IR-FEL 積層造形装置を示す。位置センサ付きの 2 軸動作アクチュエータからなり、最大 500 mm/sec での動作と繰り返し往復運動が可能である。ディップコートも同時に行うことで、成膜を高効率に行うことが可能である。さらに本装置を用いることで、照射条件を 1 枚の基板上に様々に変えての実験が可能のほか、パターンニング形成や積層による 3 次元化が可能になる。

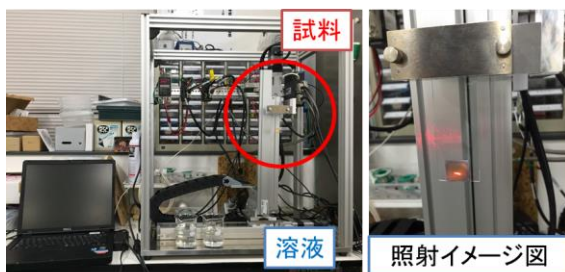


Fig.2 開発した IR-FEL 積層造形装置

##### 【照射条件の最適化】

FT-IR を用いて FEL 未照射 PZT 前駆体薄膜の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を Fig.3 に示す。Fig.3 中の記号  $\nu$  は伸縮運動、 $\delta$  は変角運動を表し、添え字の s と as はそれぞれ対称、非対称運動を表す。これより、FEL 未照射の PZT 前駆体薄膜において、1100~1550、2750~3000  $\text{cm}^{-1}$  に吸収帯が見られた。2750~3000  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は  $\text{CH}_3$  の伸縮運動に由来する吸収帯である。2750~3000  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CH}_3$  の伸縮運動に由来する吸収帯が見られたことから、1401、1530  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は、それぞれ  $\text{CH}_3$  の対称、非対称変角運動に由来する吸収帯と言える。ただし、1401  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は低波数側に肩をもつ吸収帯であることから、他の官能基による吸収もあると考えられる。また、1100  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は C-O の伸縮運動に由来すると推定した。なお、2350  $\text{cm}^{-1}$  近傍のノイズは空気中の  $\text{CO}_2$  によるも

のである。以上の結果より、PZT 前駆体薄膜に照射する FEL の波数を 1530、1401、1100  $\text{cm}^{-1}$  とした。

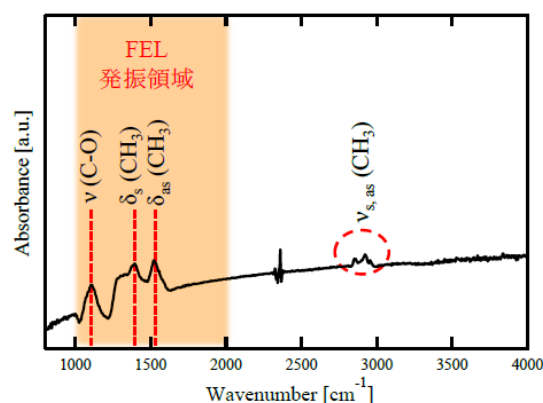


Fig.3 PZT 前駆体膜の赤外吸収スペクトル

続いて、レンズ-試料間の適切な距離を検討するために、1530、1401、1100  $\text{cm}^{-1}$  の照射波長に対して、レンズ距離を 10.0~15.0 cm と変えて照射実験を行った。なお、この際のレンズの焦点距離は 10.0 cm、試料基板に関しては  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  を用いた。レンズ間距離が 13.0 cm 以下の場合には、アブレーションが顕著に起こり、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  がはじけ飛んだ状況となった。アブレーションを避けつつ、多光子吸収を効率よく発生させるためにレンズ間距離を 14.0 cm として実験を行うこととした。

また基板種に関しては、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、石英ガラスにおいてはアブレーションが生じやすく、一方で  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{CaF}_2$  単結晶においてはアブレーションが生じにくいことも明らかになった。

##### 【IR-FEL 照射による PZT 前駆体膜の分解】

Fig.4 に  $\text{CH}_3$  変角運動の吸収波数 1530、1401、1100  $\text{cm}^{-1}$  を照射した前後の、FT-IR スペクトルの変化を示す。

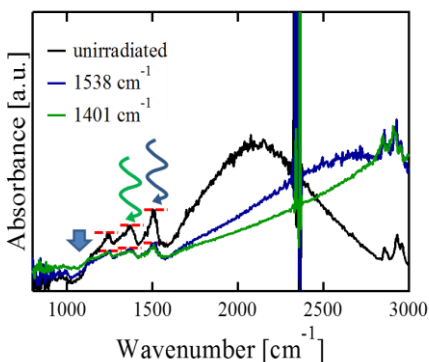
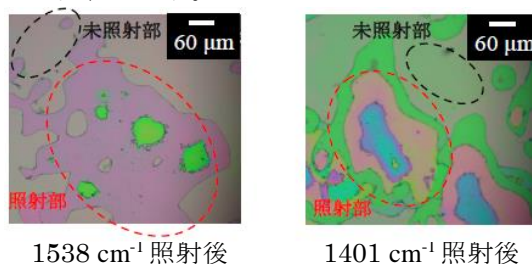


Fig.4 1538、1401  $\text{cm}^{-1}$  照射結果

Fig.4 では IR-FEL 照射による PZT 前駆体薄膜の構造変化を光学顕微鏡で観察した結果と顕微 FT-IR を用いて FEL 照射部と未照射部の局所的な赤外吸収スペクトルの比較を示している。1538, 1401  $\text{cm}^{-1}$  のどちらを照射した場合も、未照射部の赤外吸収スペクトルに比べて、 $\text{CH}_3$  の変角運動による吸収波数 1538, 1401  $\text{cm}^{-1}$  の吸収強度が減少していることから、FEL 照射によって  $\text{CH}_3$  基が減少していることがわかった。しかし、照射波数ではない 1100  $\text{cm}^{-1}$  の C-O 伸縮由来のピーク強度も低下している。このことから、励起した  $\text{CH}_3$  の変角運動の振動が分子内緩和により他の結合に振動が伝搬し、複合的な分解が起きたと考えられる。

次に、波長 1100  $\text{cm}^{-1}$  にて FEL を照射した試料の FT-IR スペクトルを Fig.5 に示す。1500  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク( $\text{CH}_3$  変角)が長波数側にシフトし、未照射膜や熱処理膜に見られる 1100  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク(C-O 伸縮)が消失していることから、熱分解とは異なる反応が誘起され、しかも IR-FEL によって選択的な分解が進行したと考えられる。

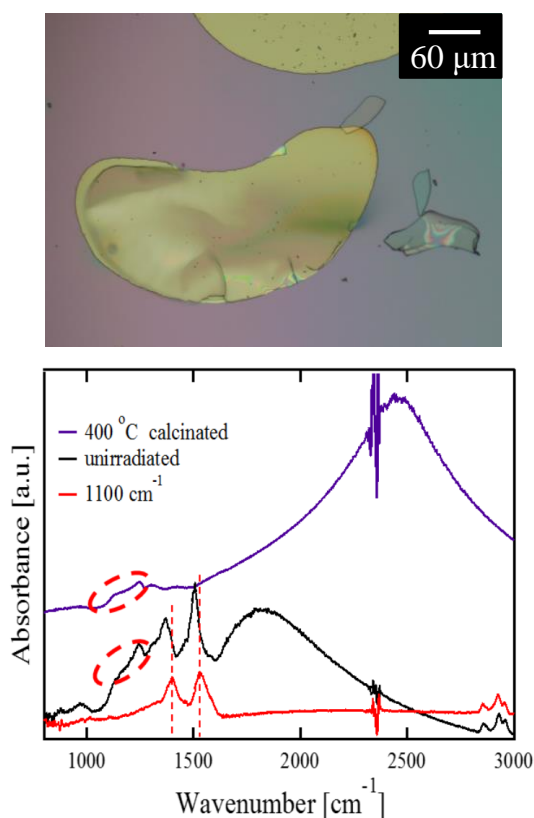


Fig.5 1100  $\text{cm}^{-1}$  照射結果

また、PZT 前駆体膜のほかに、Fe 酸化物前駆体膜、 $\text{TiO}_2$  前駆体膜においても、IR-FEL による分解反応を確認した。

以上の結果を総括すると、IR-FEL 照射によって、有機金属化合物の分解は可能であり、照射波長によって、複合的な分解が起こる場合と、単一の官能基の選択的な分解が起こる場合とを制御できる可能性があることが明らかになった。これらの分解を複数の過程で用

いることで、より精密な構造制御に応用できる可能性が示されている。

#### <引用文献>

- [1] Robert W. Schwartz, *Chem. Mater.*, **9**, 2325, (1997).
- [2] 竹内正雄ら, 廃棄物学会論文誌, **14**, 109, (2003).
- [3] Yi-Shiue Lin et. al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 6195, (2015).
- [4] 真嶋哲朗, 荒井重義, 有機合成化学, **42**, 912, (1984).
- [5] 東京理科大学赤外自由電子レーザーセンター (<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/fel-tus>)

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, Alexei Gruverman, and Soichiro Okamura, "Domain switching kinetics in vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TA12-1~5, (2016).
- ② Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, and Soichiro Okamura, "Ferroelectric properties of vinylidene fluoride / tetrafluoroethylene copolymer thin films consisting of needle-like crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 051601-1~6, (2016).

##### [学会発表] (計 10 件)

- ① 柿木謙昌, 藤岡隼, 中嶋宇史, 今井貴之, 築山光一, 「MOD 法への赤外自由電子レーザーの応用」、日本放射光学会第 30 回日本放射光学会年会、2017 年 01 月 08 日、神戸芸術センター
- ② 梶希, 佐々木敏夫, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 岡村総一郎, 「パルス電界を用いた強誘電体薄膜のリーク電流特性」、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 19 日、横浜情報文化センター
- ③ 海老澤遼太郎, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 落合剛, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 岡村総一郎, 「MOCVD 法によって作製されたアナターゼ/ルチル  $\text{TiO}_2$  薄膜における光触媒活性の結晶相および配向依存性」、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 19 日、横浜情報文化センター
- ④ 福田繁規, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 岡村総一郎, 「 $(\text{Pb}, \text{Y})(\text{Sn}, \text{Zr})\text{O}_3$  薄膜の反強誘電特性とエネルギー貯蔵特性」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 09 月 13 日、朱鷺メッセ
- ⑤ 中川佑太, 榎本尚人, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, Gruverman Alexei, 岡村総一郎, 「VDF/TeFE 共重合体薄膜の非対称なドメインスイッチング特性」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 09 月 14 日、朱鷺メッセ

⑥井上翔太, 芹澤洋介, 藤岡隼, 中嶋宇史, 今井貴之, 築山光一、「赤外光を用いた有機金属化合物分解による新規金属薄膜創成」、第29回日本放射光学会年会、2016年01月11日、三井ガーデンホテル(千葉)

⑦松平佳巳, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 飯島高志, 岡村総一郎、「Pt ナノ粒子を分散させた不均一構造 PZT 薄膜の圧電特性」、第1回 強制的秩序とその操作に関する研究会、2016年01月04日、東京工業大学キャンパスイノベーションセンター

⑧海老澤 遼太郎, 橋爪 洋一郎, 中嶋 宇史, 落合 剛, 岩瀬 顕秀, 工藤 昭彦, 岡村 総一郎, 「MOCVD 法によって作製された  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶構造と光触媒特性」、第25回日本MRS年次大会、2015年12月08日、産業貿易センタービル

⑨村山広樹, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 岩瀬顕秀, 工藤昭彦, 岡村総一郎、「高光触媒機能発現を指向した  $\text{BiVO}_4/\text{Sr}(\text{Cr}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_3$  モザイク薄膜の創製」、光機能材料研究会 第22回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、2015年12月04日、東京理科大学野田キャンパス

⑩中嶋宇史, 「強誘電性ポリマー材料の機能物性とデバイス展開」、応用物理学会北陸支部開催講演会(招待講演)、2015年06月01日、金沢大学, 金沢

[その他]

ホームページ

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/sokamura/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

中嶋 宇史 (NAKAJIMA, Takashi)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・講師

研究者番号：60516483

### (2)研究分担者

友野 和哲 (TOMONO, Kazuaki)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40516449

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

長谷川 将太 (HASEGAWA, Shouta)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科

橋爪 洋一郎 (HASHIZUME, Yoichiro)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科

岡村 総一郎 (OKAMURA, Soichiro)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科

藤岡 隼 (FUJIOKA, Jun)

東京理科大学・総合化学研究科

今井 貴之 (IMAI, Takayuki)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院

築山 光一 (TSUKIYAMA, Koichi)

東京理科大学・理学部第一部化学科