

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655058

研究課題名（和文） 遷移金属内包ケイ素ケージ物質群の合成

研究課題名（英文） Synthesis of Transition-metal-encapsulating Silicon Cages

研究代表者

島田 茂 (SHIMADA SHIGERU)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：40357207

研究成果の概要（和文）：新たな電子材料として期待される遷移金属を内包するケージ型ケイ素クラスター材料を化学合成的手法により提供することを目指し、プリカーサー分子の開発に取り組んだ。環状シラン類と 4-10 族の種々の遷移金属錯体との反応によりプリカーサー分子の合成を試みた。多くの組み合わせで、ケイ素配位子が導入されたと考えられる生成物を得ることができた。一方で、生成物は不溶性のものが多く、構造を十分に明らかにするには至らなかったが、今後に繋がる多くの知見を蓄積することができた。

研究成果の概要（英文）：Transition-metal-encapsulating silicon cage materials are expected as new high-performance electronic materials. In order to provide chemical synthetic methods for such materials, we tried to synthesize molecular precursors for the silicon cages. A number of reactions were examined between cyclic silanes and group 4-10 transition metal complexes. In many cases, we succeeded in obtaining silane-containing transition metal complexes as main products. On the other hand, many of these products were insoluble, and their detailed structure characterizations were not attained. We could obtain a number of important information through this research, which will be useful for future research.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、無機化学

キーワード：有機金属化学

1. 研究開始当初の背景

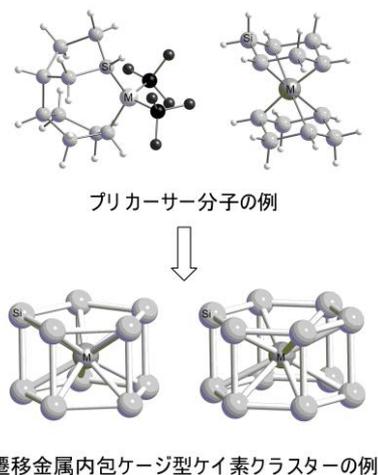
金属等を内包するケージ型物質は、その構造のユニークさとともに内包する金属等の種類によりその物質の物性が様々に変化することから次世代の材料物質として期待が持たれている。近年、金属を内包するフラーレンなど炭素系物質が活発に研究されている。一方、遷移金属を内包するケージ型ケイ素クラスターも理論科学分野を中心に注目

を集めている。例えば、ニッケルを内包する NiSi_{12} クラスターは 1 次元金属細線として機能することが、また、モリブデンを内包する MoSi_{12} を 2 次元平面に敷き詰めた構造は、わずかに原子 3 層厚で安定な極薄膜半導体として機能することが示されており、次世代のナノ電子デバイス等を構築する材料として期待を集めている。ごく最近、金属蒸気とシランガスを反応させるという物理化学的手法

により、Mo 内包ケイ素クラスターからなる薄膜が合成され、現在産業利用されているアモルファスシリコン薄膜に比べ2桁以上高いホール移動度が観測されるなど、実際に有望な特性が示され始めている。しかし、この方法は、1) 効率が低く物質量としてはマイクログラム程度までしか対応できない、2) 目的物を選択的に合成することは困難であり、混合物が得られてしまう、3) 基板が損傷を受ける、など様々な問題点・限界が明らかとなっている。

2. 研究の目的

本研究は、化学合成を中心とする手法により MSi_n という組成で表される遷移金属内包ケージ型クラスターという新物質群を十分な量供給する手段を開発し、次いで、この新物質群をデバイス応用するための薄膜形成技術の開発、そして最終的には太陽電池やディスプレイ駆動用 TFT を初めとする各種電子デバイスへの応用を目指すものである。今回の提案は、このうち最初の新物質群を供給するための化学的合成手法開発を目的としている。下図に示すように、遷移金属内包ケージ型クラスターに適すると考えられるプリカーサー分子の開発を行う。

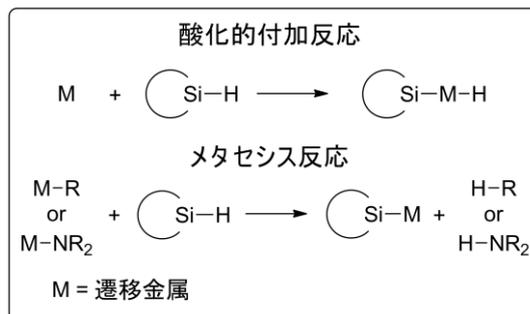


3. 研究の方法

遷移金属内包ケージ型ケイ素クラスター MSi_{10} および MSi_{12} の安定構造として5角柱や6角柱構造が理論的に予測されている。プリカーサー分子としては、上図に示すような2つの5員環または6員環ケイ素部位を有し MSi_{10} または MSi_{12} 組成を持つ化合物を候補とした。これらプリカーサー分子の合成には、主としてヒドロシラン (Si-H 結合を持つ化合物) と遷移金属錯体との反応を利用した。そのためのプリカーサー分子用ケイ素化合物としては、Si-H 部位を持つ5員環または6員環ケイ素化合物を主に用いた。

はじめに、 MSi_{10} や MSi_{12} 構造を形成した際

に遷移金属が18電子則を満たし安定化する可能性のある8族遷移金属 (MSi_{10} の場合) や6族遷移金属 (MSi_{12} の場合) から検討を開始し、順次それ以外の遷移金属についても検討した。プリカーサー分子を形成させるための反応としては、低原子価遷移金属錯体への Si-H 結合の酸化的付加や有機金属錯体の M-C 結合や金属アミド錯体の M-N 結合と Si-H 結合のメタセシス反応の利用を検討した (下図参照)。



4. 研究成果

(1) 環状シラン類の合成

本研究では、プリカーサー分子合成用に主として5員環および6員環の環状ヒドロシランを用いた。いずれも既知化合物であるが、極めて反応性が高く保存が難しいことが判明した。種々検討したところ、5員環シランに関しては、蒸留精製後、ベンゼンやヘキサン溶液とし遮光保存することにより、比較的長期間安定に保存できることを見出した。

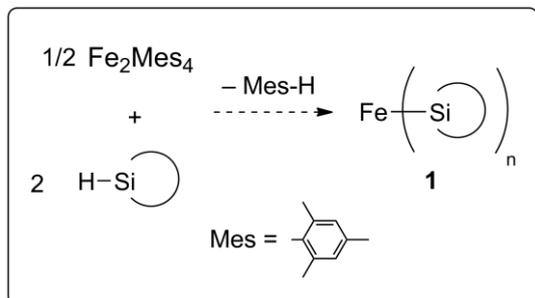
また、6員環シランに関しては、2通りの合成法が知られていたが、いずれも収率が低いという問題点があった。このうち、より簡便な手法であるトリアミンを用いたトリクロロシランの不均化による Si_6Cl_{14} アニオンを経る手法を用い合成した。副生する塩化水素をトラップするモノアミンを別途添加することにより、既知の方法より Si_6Cl_{14} アニオンの収率が大きく改善することを見出した。この Si_6Cl_{14} アニオンを金属水素化物により還元することにより6員環シランを得た。6員環シランに関しても、5員環シランと同様の精製・保存法が適用可能である。

なお、類似のモノアミン添加による収率向上について、本研究途上で米国より特許出願がなされていることが判明した (本研究途上で特許出願が公開された)。

(2) 鉄錯体に関する検討

はじめに、 MSi_{10} 型の遷移金属内包ケージ型ケイ素クラスターが、18電子則を満たし安定化する可能性のある8族遷移金属である鉄に関して検討を行った。鉄錯体原料としては、アリール基がメタセシス反応により容易に脱離することが期待できる、アリール鉄錯体 Fe_2Mes_4 ($Mes = 2, 4, 6\text{-trimethylphenyl}$)

を用いて検討を行った。 Fe_2Mes_4 は文献記載の方法に従い合成し、5員環シランとの反応を種々の条件下検討した。本反応の生成物としては、例えば下図の化合物 **1** が想定される。



反応後、鉄錯体からの芳香族炭化水素（メシチレン）の脱離が確認され、茶～濃茶色の生成物が得られた。反応条件にもよるが、トルエンやテトラヒドロフランに不溶性の生成物が主であった。また、当初可溶性の生成物も時間経過とともに不溶化する傾向にあった。質量分析により、想定生成物 **1** ($n=2$ or **3**) に対応するシグナルが観測されたものの、同位体ピークが観測されず、目的物かどうかは確定できなかった。また、X線結晶構造解析用に単結晶の作成を試みたが、上述のように生成物が不溶化して粉末として沈殿してしまうためうまくいかなかった。生成物は、エタノールと反応させると水素ガスと思われる気体の発生が確認されることから、想定しているような鉄とシランからなる物質であることを示している。

以上のように、アリール鉄錯体 Fe_2Mes_4 を原料として用いた場合、不溶性生成物が得られた。これは、鉄上のアリール配位子がすべてはずれてしまい、オリゴマーもしくはポリマー状生成物となったためではないかと考えられる。このような生成物は、不必要な配位子が生成物上にないため、クラスター材料用のプリカーサーとしては適している可能性があるが、溶媒不溶なため塗布法での薄膜形成には利用出来ない。また、生成物の構造解析が難しい。そこで、次に可溶性生成物の合成を目指し、比較的安定な支持配位子を持つ鉄錯体原料の利用を検討した。

鉄錯体原料としてシクロペンタジエニル配位子 (Cp) 及び一酸化炭素配位子 (CO) を持つ $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ とシクロペンタシランとの反応を行ったが、単なる加熱反応では反応が進行しなかった。この錯体の場合、光照射により一酸化炭素配位子を脱離させることも考えられるが、紫外線照射により5員環シランの重合が起こることが知られているため光照射下での反応は実施しなかった。

(3) 6族遷移金属錯体に関する検討

次に、 MSi_2 型の遷移金属内包ケージ型ケイ素クラスター用のプリカーサー分子合成を

目指し、6族遷移金属と6員環シランとの反応を検討した。遷移金属原料として、モリブデンアレーン錯体を用い反応を行ったところ、室温では全く反応が見られなかったが、80℃以上に加熱すると原料のモリブデン錯体からのアレーンの脱離および原料シランの減少が確認された。さらに100℃で加熱すると原料シランが完全に消失した。多核 NMR や質量分析等による構造解析により、ケイ素-モリブデン錯体が生成した可能性が示唆されたが、生成物の単離精製がうまくいかず、構造を明確にするには至らなかった。

一方、同様の反応をクロムアレーン錯体を用いて行ったところ、100℃まで加熱すると、原料シランの減少が確認されたものの、クロム錯体の方にはあまり変化が見られず、ケイ素-クロム錯体の生成は確認できなかった。

さらに5員環シランと他の各種6族遷移金属錯体との反応を検討した。モリブデンアレーン錯体との反応では、ヘキサン不溶成分として茶色固体を得た。この固体は、赤外分光や NMR により Si-H 結合を持つことが確認され、ケイ素-モリブデン錯体が生成したことが示唆された。また、タングステンアレーンカルボニル錯体との反応では、アレーン配位子の脱離が確認され、赤外分光により Si-H 結合を持つケイ素-タングステン錯体の生成が示唆された。同様にシクロペンタジエニル配位子、環状オレフィン配位子、ニトリル配位子を持つモリブデン錯体との反応においても赤外分光により Si-H 結合を持つケイ素-モリブデン錯体の生成が示唆された。しかし、いずれの反応においても原料のモリブデン錯体やタングステン錯体が一部残存しており、十分に分離することができなかった。また、単結晶の作成を繰り返し試みたが、生成物が単一の化合物ではないと思われ、いずれも結晶化には成功しなかった。そのため、生成物の十分な構造解析には至らなかった。

(4) 4, 5族遷移金属錯体に関する検討

はじめに、チタン、ジルコニウムおよびタantalのジメチルアミド錯体と5員環および6員環環状シラン化合物との反応を検討した。これは、シランとのメタセシス反応によりアミンが脱離し、遷移金属-ケイ素結合が形成することを想定したものである。実際に反応を行うと、いずれの場合も反応が進行し原料の消失が確認され、不溶性生成物が沈殿してきた。しかし、溶媒可溶部の分析から、当初期待したアミンの脱離反応だけではなく、ケイ素-窒素結合形成によるシリルアミン形成反応も併発していることが示唆された。したがって、少なくとも今回検討した系に関しては、これらアミド錯体は本目的の原料としては適さないことが判明した。

次に、アルキルジルコニウム錯体を用いた

検討を行った。60°Cで反応を行うと、¹H NMRにおいて原料のジルコニウム錯体および環状シランのシグナルが消失し、メタセシス反応により生成が予想されるトルエンが多量に生成していることが確認された。この結果は、目的とする反応が起こっていることを示唆している。しかし、生成物は溶媒不溶であり、質量分析等により構造解析を試みたが、構造を明確にするには至らなかった。

(5) 10族遷移金属錯体との反応

はじめに、NMRにより情報が得やすい白金ホスフィン錯体との反応を検討した。生成物の安定性を高め、且つホスフィン配位子の脱離を押さえることによりポリマー状生成物を抑制する目的で、キレート型ホスフィン配位子を持つ白金錯体との反応を検討した。反応は室温で速やかに進行した。ヘキサンにより可溶成分を除くことにより、固体生成物を得た。この固体生成物はテトラヒドロフランには溶解性を示したことから、キレート型ホスフィン配位子の効果が出たものと考えられる。多核NMRおよび赤外分光での分析により、生成物はケイ素-水素結合および白金-水素結合を有するホスフィン白金錯体であることが判明した。さらに構造解析を進めるため、単結晶作成を試みた。再結晶条件を種々検討し、さらにホスフィン配位子の種類を変えたりもしたが、単結晶を得るには至らなかった。

一方、ニッケルおよびパラジウムのホスフィン錯体との反応では、キレート型ホスフィン配位子を用いた場合にも、白金錯体とは異なり不溶性生成物を得られた。そのため、質量分析等により構造解析を試みたが十分な情報を得るには至らなかった。

(6) ハロシランを用いた試み

上述の、環状ヒドロシランと遷移金属錯体原料との反応の他に、アニオン性遷移金属錯体と環状ハロシランとの置換反応によりケイ素-遷移金属錯体を合成する方法も検討した。この場合、ケイ素上にハロゲン原子が残存するが、還元反応を行い水素原子に変換することとした。

環状ハロシランとしては、5員環環状シランを用い、鉄、モリブデンおよびタングステンのアニオン性錯体との反応を検討した。種々の反応条件下検討したが、反応点が多数あるためか、多くの場合想定した生成物を得るには至らなかった。しかし、ある特定の条件下、モリブデンおよびタングステン錯体との反応を行うと、想定した生成物に合致するケイ素NMRシグナルを示す可溶性生成物を得た。しかし、この生成物をヒドリド還元したが、目的とする水素化されたケイ素-遷移金属錯体を得るには至らなかった。

(7) 遷移金属内包シリコンクラスター薄膜形成の試み

上記で得たプリカーサー化合物のうち、鉄錯体についてCVD法での薄膜形成を試みた。高真空下プリカーサー化合物を加熱することにより得られた薄膜を解析したが、鉄が導入されたシリコンクラスター薄膜は得られなかった。一方で、この検討過程において、環状ケイ素化合物が温和な条件でのシリコン薄膜形成に有用な化合物であることを見出した。

(8) 結論

本研究課題は、全く前例の無い取り組みであったため、当初予想した以上に困難であった。多くの組み合わせで反応が進行し、ケイ素配位子が導入されたと考えられる生成物を得ることができた。しかし、多くの場合オリゴマーもしくはポリマーと考えられる不溶性生成物を得られ、構造を十分に明らかにすることができなかった。また、可溶性生成物を得られた系においても、生成物の構造は複雑であり、詳細な構造を明らかにするには至らなかった。特に、原料として用いた環状ケイ素化合物が、10乃至12という多数の反応点を持つこと、さらに、開環反応により重合してしまう可能性があることなど、反応制御が想定以上に難しいことがその原因の1つである。しかし、種々の遷移金属前駆体を用いた反応を実施し、多くの知見を蓄積することができた。今後、目的の達成を目指しさらに検討を進めていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島田 茂 (SHIMADA SHIGERU)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：40357207

(2) 研究分担者

五十嵐 正安 (IGARASHI MASAYASU)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・研究員

研究者番号：30552145