

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19350105

研究課題名(和文) 半導体ナノシートの合成とナノ構造体の創製

研究課題名(英文) Preparation of semiconductive nanosheets and organization of nanostructured systems

研究代表者

中野 秀之 (NAKANO HIDEYUKI)

株式会社豊田中央研究所・先端研究センター・フロンティア研究部門・中野研究グループ・リーダー・主任研究員

研究者番号：10253113

研究成果の概要(和文)：層状シリコン化合物を出発物質として、種々の有機化シリコンナノシートの合成に成功した。その中でアミノ化シリコンナノシートは、溶液濃度を向上させると容易に自己組織膜を形成することを見出した。更に、フェニル化シリコンナノシートの合成にも成功し、光電流を観測した事により太陽電池への応用の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the synthesis of various organic-capped silicon nanosheets with sub-nanometer thickness from layered silicon materials. The resulted amine-modified silicon nanosheets are easily self-assembled in a concentrated state to form a regularly stacked structure. In addition, the phenyl-capped silicon nanosheet has great potential as an electrode for solar cells because of the observation of light-induced photocurrent.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	9,900,000	2,970,000	12,870,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノシート、シリコン、高次構造、光エネルギー変換

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 層状ホスト化合物を層1枚にまで剥離して得られるナノシートが、最近、新しいスケール物質として注目されている。その厚みは1ナノメートル前後と極めて薄いのに対して、横サイズはマイクロオーダーであり非常に高い2次元異方性を有している。そのため、特異な機能性の発現やこれを構造ブロックとして利用することによる新しいナノ構造

体の創製などが期待されている。これまで粘土鉱物が水中で剥離コロイド化することは知られていたが、最近になり酸化チタンや酸化マンガンなどの代表的な機能性セラミックス材料についても関連組成の層状物質を単層剥離することでナノシート化が達成されてきた。

(2) 半導体材料として最も広く利用されているシリコンに関しても、様々なナノ構造を

有する材料に関して多くの研究が行われてきた。しかしながら、これまで報告されてきたナノシリコンの構造は1次元（ナノチューブ、ナノワイヤー）、あるいは0次元（ナノ粒子、クラスレート）に限定されていた。特に、2次元のシリコンナノシートの存在は理論的に提案されていたものの、シリコンダングリングボンドの終端の取り扱い方法に解決すべく多くの課題が山積であった為に、実際に合成することが不可能であった。

(3) 我々は層状シリコン化合物の単層剥離の研究を精力的に進める中で、 $\text{CaSi}_2$ をソフト化学的に単層剥離してシリコンナノシートが得られる事を見出した。 $\text{CaSi}_2$ は代表的なZintl相の一つで、形式電荷は $\text{Ca}^{2+}(\text{Si}^-)_2$ で表される。ここでSiはV属元素のリンと等電子構造で3本の結合手を持ち、ヒ素や黒リンと類似の層状網目構造を形成する。Ca原子層がその層間にサンドイッチされており、ダイヤモンド構造のSiの(111)面の間にCa原子層挿入された結晶構造である。この層間からそのままCaを除く事はできないが、塩酸を加えると水素を発生しながら層間のCaは脱離する。我々はこの反応時にアミンを添加することで、水酸基でシリコンのダングリングボンドが終端されたシリコンナノシートを得る事に世界で初めて成功した。本研究課題において、この材料系を更に発展させ、新規なデバイスへの展開の可能性を示す検討を行った。

## 2. 研究の目的

(1) 本課題の最終的な目標は、シリコンナノシートをナノ構造材料として用いた、高効率の光エネルギー交換、貯蓄機能デバイスの実用化をめざす事である。

(2) この独自の2次元ナノ物質を用いて、これらの自己組織化反応を活用して階層的もしくは傾斜的に集積する技術、機能性分子などと精密にナノ接合する技術の確立を目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 層状シリコン化合物を出発原料として、有機化シリコンナノシートの合成方法を確立し、ナノ構造材料としての機能性向上と物性解明を図る。

(2) ナノレベルで組成、構造、界面が精密に制御されたナノ構造材料を構築する技術の確立。

## 4. 研究成果

(1) アミノ化シリコンナノシートの合成

層状ポリシラン( $\text{Si}_6\text{H}_6$ )と1級アミンの反応により、アミノ化層状ポリシランが得られる事を見出した(図1)。層状ポリシランはアミノ化により、クロロホルムに均一に分散

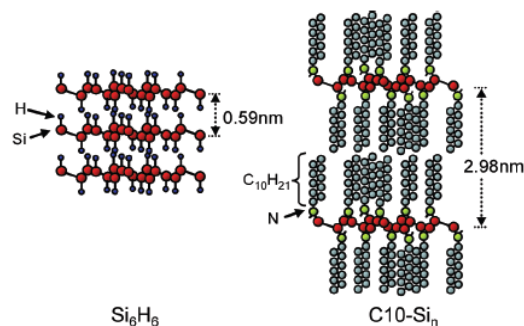


図1 (a)層状ポリシラン、(b)C10-アミノ化層状ポリシランのモデル図

したコロイド溶液となった。コロイド溶液の濃度を変化させ、UV-vis スペクトルを測定すると、シリコン骨格に由来する276nmの吸収強度が直線的に増加し、クロロホルム中で単一なシートに剥離している事が分かった。また、マイカ基板をこのコロイド溶液中に浸漬した後、AFMで観察すると、薄板状結晶子が認められ、その高さは7.5nm前後であり、3枚のナノシートが積層した構造体である事を確認した(図2)。

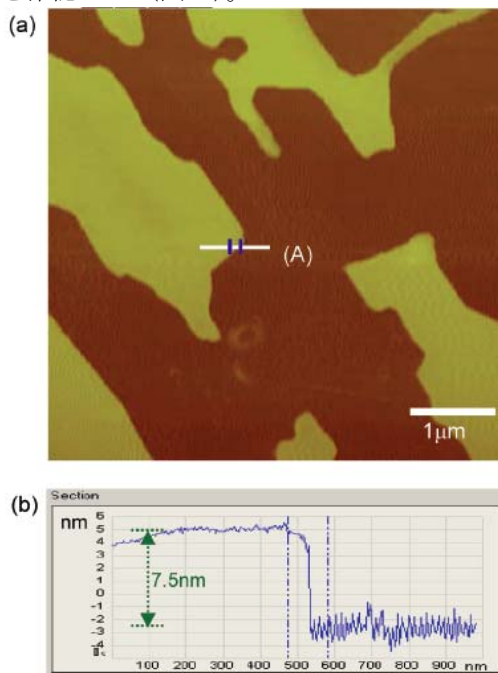


図2 (a)C10-アミノ化シリコンナノシートのAFM像、(b)(a)中(A)部のラインプロファイル

(2) ナノシートの高次構造制御

アミノ化シリコンナノシートのコロイド溶液を、ガラス基板上で風乾させると、(001)面の回折のみが現れるXRDパターンが得られた。この周期は、用いるアミンの鎖長に比例関係がある事から、シリコン層とアミン層が交互に積層した高次構造である事が明らかになった(図1(b))。一方、面内回折測定を

行うと、シリコン骨格由来のピークも観察され、ダイヤモンド型構造の Si (111)面と同じ原子配置を保持したシリコンネットワークにアミンが結合した構造が、自己組織的に集合することが明らかになった。

### (3) フェニル化シリコンナノシートの合成と構造評価

層状ポリシランとフェニルグリニヤール試薬を反応させることで、フェニル化シリコンナノシートの合成に成功した。図3 (a)及び(b)に得られたシートの AFM 像を示す。これにより、シートの厚さは 1.1nm であることが分かった。更に、シート面内の高分解能 AFM 観察を行った結果、図3 (d)、(e)に示すように約 1nm の周期があることも分かった。また、得られたシートには、シリコン：フェニル=3：1 のモル比でフェニル基が結合され、残りは水素であることが分析結果より明らかになった。この結果を基にシートのモデル構造を、理論計算と AFM から決定した(図3 (c), (f))。この図に示すように、シリコン骨格は原料の結晶構造を保持しており、フェニル基が、シリコン表面に約 1nm の周期性をもって結合している構造であることを明らかにした。

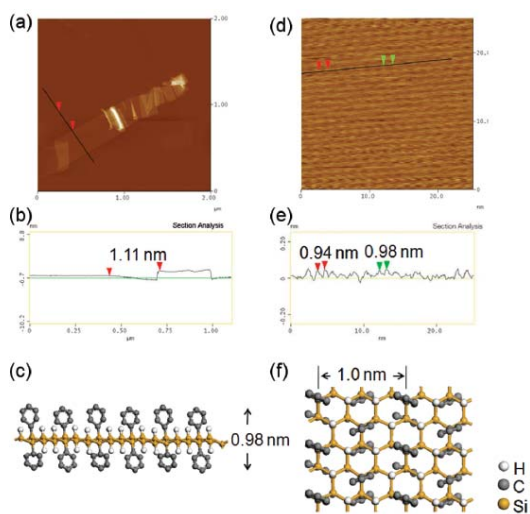


図3 (a)フェニル化シリコンナノシートの AFM 像、(b) (a)のラインプロファイル、(c)フェニル化シリコンナノシートの断面モデル、(d)フェニル化シリコンナノシート面内の高分解能 AFM 像、(e) (d)のラインプロファイル、(f)フェニル化シリコンナノシートの面内モデル

### (4) 光電流特性

フェニル化シリコンナノシートは、一般的な有機溶媒に可溶であり、350nm の励起光に対して青色の蛍光を発した。また、この物質が、図4に示すように有機ケイ素で初めて光電流を発生することを確認し、太陽電池などの光エネルギー変換デバイスへの応用への

可能性を示した。

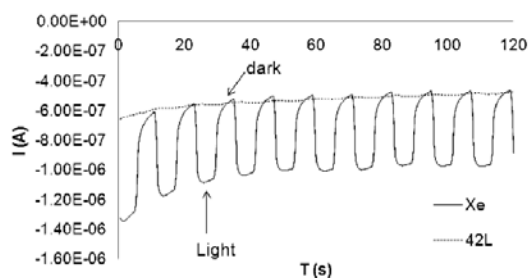


図4 フェニル化シリコンナノシートの光電流

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, H. Nakano, Silicon Nanosheets and Their Self-Assembled Regular Stacking Structure, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 132, 2010, pp. 2710-2718
- ② Y. Sugiyama, H. Okamoto, T. Mitsuoka, T. Morikawa, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nakano, Synthesis and Optical Property of Monolayer Organosilicon Nanosheets, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 132, 2010, pp. 5946-5947

[学会発表] (計7件)

- ① 杉山祐介、他、First Synthesis of Silicon Nanosheet、2009 MRS Fall Meeting、2009年11月30日、アメリカ、ボストン
- ② 杉山祐介、他、単層有機シリコンナノシートの合成と性質、第13回ケイ素化学協会シンポジウム、2009年10月30日、佐賀県唐津ロイヤルホテル
- ③ 杉山祐介、他、有機シリコンナノシートの合成と構造、第20回基礎有機化学討論会、2009年9月28日、群馬大学工学部桐生キャンパス
- ④ 岡本浩孝、他、アミンによる層状ポリシランの表面有機修飾と構造制御、第58回高分子討論会、2009年9月16日、熊本大学工学部黒髪キャンパス
- ⑤ 岡本浩孝、他、Preparation and Characterization of Aminated Silicon Nanosheet、The 238th ACS National Meeting、2009年8月19日、アメリカ、ワシントン

- ⑥ 岡本浩孝、他、有機化層状ポリシランの作製と構造評価、第 58 回 高分子学会年次大会、2009 年 5 月 27 日、横浜市パシフィコ横浜
- ⑦ 岡本浩孝、他、有機化層状ポリシランの作製と構造評価、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 17 日、東京理科大学野田キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中野 秀之 (NAKANO HIDEYUKI)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
フロンティア研究部門 中野研究グループ・リーダ  
主任研究員  
研究者番号：10253113

### (2) 研究分担者

中野 充 (NAKANO MITSURU)  
株式会社豊田中央研究所・環境材料研究部  
有機材料研究室・主任研究員  
研究者番号：00394693

(H19)

森川 健志 (MORIKAWA TAKESI)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
連携研究部門 光エネルギー貯蔵プログラム・  
主任研究員  
研究者番号：70394666

(H19)

青木 恒勇 (AOKI KOYU)  
株式会社豊田中央研究所・材料基盤研究部  
無機材料研究室・研究員  
研究者番号：00394817

(H19. 11. 26 辞退)

### (3) 連携研究者

岡本 浩孝 (OKAMOTO HIROTAKA)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
フロンティア研究部門 中野研究グループ・主任研  
究員  
研究者番号：50394797

(H20～)

熊井 葉子 (KUMAI YOKO)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
フロンティア研究部門 中野研究グループ・研究員  
研究者番号：30394969

(H20～)

杉山祐介 (SUGIYAMA YUSUKE)  
株式会社豊田中央研究所・先端研究センター  
フロンティア研究部門 中野研究グループ・  
客員研究員

研究者番号：50551610

(H20～)