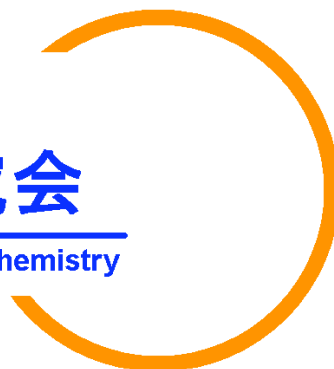


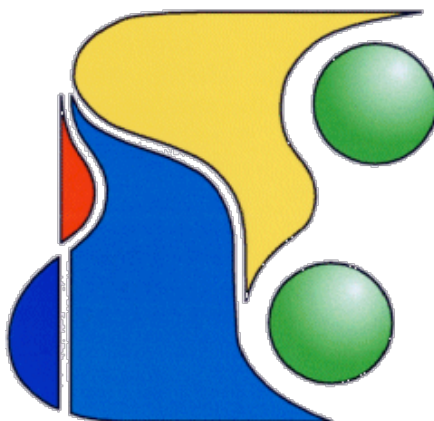
S P A C C
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(December, 2014)



SPACC ニュースレター

(2014年12月号)

内容

- ◎ 第21回国際 SPACC シンポジウムの報告
- ◎ 先端錯体工学研究会奨励賞受賞者の声
- ◎ 維持会員からのお知らせ

SPACC21 に参加して

秋田大学 教育文化学部 清野秀岳

SPACC21 は平成 26 年 11 月 1~2 日に工学院大学で開催されました。私はこのたび SPACC に入会させていただき、初めてシンポジウムに参加いたしました。今回の SPACC は、工学院大学の新学部開設を記念して企画された IFAEEI (1st Innovation Forum of Advanced Engineering and Education) との合同シンポジウムとして行われ、海外のゲストの先生方や根岸英一先生をお招きした盛大なものとなりました。



Plenary Lecture では、午前の 1 件目にシンガポール国立大の Lu 先生が、イオン伝導性固体を利用した電池材料について最先端のお話をされました。続くご講演は、はるばるナミビアから来て下さった Kiremire 先生 (Namibia 大) によるもので、金属クラスターの構造と価電子数の相関について理論を展開されたものでした。間に依頼講演を挟んで午後には 3 件目の Plenary 講演があり、南台科技大の Chuang 先生がガン診断に利用できる免疫センサーの開発についてお話しされました。いずれの講演も大変興味深く、また根岸先生からのコメントもあって活発な質疑がなされました。

初日はこの他に依頼講演 1 2 件と若手の受賞講演 2 件がありました。私が感じたのは、SPACC メンバーはどなたも流暢な英語を話されるということ、それから研究の分野がとても広いことでした。錯体化学を土台とした光化学や触媒化学にとどまらず、それを応用したさまざまな機能材料、さらに生化学やプラズマの話題もあり、普段は聞く機会のない研究内容を知ることができました。すべて理解できたわけではありませんが、



Prof. Kiremire のレクチャー

大変興味を引かれました。また、今回は Kiremire 先生の他にもナミビアからのゲストが数名出席され、意欲的に講演と討論に取り組んでいました。このようにして SPACC のネットワークが世界に広がっていくのだなと思いました。初日のセッションの最後は 2 名の若手研究者の受賞式で締めくくられました。小倉先生と永井先生には益々のご発展をお祈りします。2 日目は学生のポスター発表が行われました。先だっで行われた Ignite Session では、緊張気味に慣れない英語でがんばっている学生が印象的でした。私が初めて参加した国際学会は博士 2 年のときの Pacificchem でしたが、それと比較して今の学生は機会に恵まれていると思いました。ポスター発表でも初々しさ、というか若々しさを感じましたが、

学生 Award 受賞者



これを良い経験としてがんばって下さい。

最後に、この学会を主催して下さいました工学院大学の佐藤光史先生を初めとする諸先生方、SPACC の委員の方々に心より御礼申し上げます。

先端錯体工学研究会奨励賞を受賞して

東京工業大学 生命理工学研究科

小倉 俊一郎

2014年10月31日～11月3日に開催されました21st International SPACC Symposium (工学院大学新宿キャンパス、大会長：佐藤光史先生)にて先端錯体工学研究会奨励賞を受賞させていただきました。ここに関係の緒先生方へのお礼をこめて本記事を投稿させていただきます。

私が先端錯体工学研究会(当時は基礎錯体工学研究会)に初めて参加させていただいたのは1999年の第6回のシンポジウムでした。香港科技大学で開催されたのでご記憶の先生も多いかと思います。当時の私は東京工業大学の学生でしたが、東工大から50名近くの教員・学生が参加しておりました。国際学会での発表のデビュー戦でしたので緊張しておりましたが、学内外の方々との交流もでき、大変有意義なシンポジウムであったと記憶しております。それから15年たちますが、本学会にて定期的に発表させていただくのを楽しみにしております。時には温かく、時には厳しくご指導いただけるのを本当にありがたく思っております。

私の研究を少し紹介させていただきます。15年前の当時は癌の光線力学治療用の錯体を合成・アッセイいたしておりました。特に腫瘍に集積しやすい錯体の開発に取り組んでおりました。その後、静岡県立静岡がんセンターで新規腫瘍マーカー開発に従事し、東工大に戻っております。現在はこれまでの仕事を統合し、生体に広く存在する錯体であるポルフィリンを腫瘍マーカーとして利用する基礎研究を進めております。今回はこの一連の仕事をご評価いただき、奨励賞を頂戴できることとなりました。このような学際的な仕事は本研究会の得意とするところだと思います。今後はこれを契機に本研究会に微力ながら貢献出来れば幸甚と存じます。

最後になりましたが指導教員でもありました東京工業大学名誉教授の大倉一郎先生をはじめ研究会の緒先生に深く御礼申し上げます。



(左) 受賞の様子

(右) 懇親会の様子(根岸先生ご夫妻、研究室メンバーと)

連絡先 : sogura@bio.titech.ac.jp

分子プレカーサー法による半導体薄膜形成と 酸化物エレクトロニクスへの応用

工学院大学 総合研究所
永井 裕己

今回、多くの方々のご厚情とご支援により、栄誉ある先端錯体工学研究会奨励賞を頂き、感謝申し上げます。今後も微力ながら精励いたす所存でございますので、よろしくご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。受賞での研究題目は、「分子プレカーサー法による半導体薄膜形成と酸化物エレクトロニクスへの応用」です。以下に、受賞の対象となった研究を紹介させていただきます。

薄膜は、機能をもたない材料に対して、数 μm 以下の厚さで電氣的、磁氣的、光學的、機械的機能などの機能を付与できる。薄膜の形成方法は、真空を必要とする気相成長法や前駆体溶液を用いる液相成長法がある。しかし、半導体デバイス薄膜は、炭素や窒素の不純物を全く含まない膜が望まれており、安価で容易な薄膜形成法である液相成長法で高品質な薄膜を得ることは、困難であると指摘されている。

分子プレカーサー法は、EDTA (エチレンジアミン-N, N, N', N',-四酢酸) や NTA (ニトリロ三酢酸) などの汎用有機多座配位子をもつアニオン性錯体のアルキルアンモニウム塩を含むコーティング溶液を用いる。錯体がアルコール溶液中に単分散分子量で溶解しており、加水分解などの溶液反応は長期的に起こらず、保存環境を制御しなくてもポットライフが長い。また、溶液中の金属イオン濃度で、金属酸化物薄膜の膜厚制御が容易であることなどのいくつかの特徴を有する。液相成長法においては初めて、気相成長法でも形成困難な *p* 型半導体を示す Cu_2O 薄膜の報告は、世界中から注目されている。以下にその概要を述べる。

(1) 分子プレカーサー法による *p* 型 Cu_2O 薄膜形成： 良質で再現性が高い *p* 型 Cu_2O 薄膜の形成は、従前より気相成長法で試みられた。しかし、気相成長法でも Cu_2O 薄膜の形成に際しては、モット絶縁体である CuO が同時に形成されやすく、単一相の Cu_2O 薄膜形成は、技術的観点から困難を伴うことが知られている。EDTA を配位子とする Cu(II) 錯体を含むアルコール溶液を無アルカリガラス基板上に塗布後、市販のアルゴン雰囲気中で熱処理する簡便な方法で、膜厚が 50 nm の Cu_2O 薄膜 (Fig. 1) を形成した。形成した薄膜の XRD パターンは、立方晶系 Cu_2O の単一相を示した。形成膜のキャリア密度は $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Fig. 1 Photograph of *p*-type Cu_2O thin film fabricated by molecular precursor method

を示し、真空装置を必要とする気相成長法で形成した Cu_2O 薄膜と同等の p 型半導体特性を示した。

(2) p 型 Cu_2O 薄膜形成の反応メカニズム：結晶構造の XRD による情報を基に、EDTA を配位子とする Cu(II) 錯体から Cu_2O 薄膜が形成される化学反応のメカニズムを検討した。反応初期に検出されたプレカーサー膜から Cu_2O 薄膜が得られる過程を速度論的に検討した結果、測定条件を詳細に設定した XRD のピーク強度から反応速度を求めることが可能で、その温度変化から各反応の活性化エネルギーを求めた。EDTA を配位子とする Cu(II) 錯体を含むプレカーサー膜を市販の 2 ppm 程度以下の微量酸素が混在するアルゴン雰囲気中 $200\sim 230^\circ\text{C}$ で熱処理した膜は、(a) 銅錯体と考えられる厚さ $1.3\ \mu\text{m}$ の膜だった。 $230\sim 250^\circ\text{C}$ で熱処理した膜は、(b) 0 価の銅を含む膜だった。また、熱処理温度が $400\sim 450^\circ\text{C}$ で(c) Cu_2O 、それ以上の熱処理で(d) CuO だった (Fig. 2)。アレニウスプロットから求めた Cu(II) 錯体が Cu^0 薄膜に還元され、 Cu^0 薄膜が Cu_2O 薄膜に、 Cu_2O 薄膜が CuO 薄膜に酸化される反応の活性化エネルギーは、各々 $1.5 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ 、 $1.4 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ と $1.0 \times 10^2\ \text{kJ mol}^{-1}$ だった。以上のように、2 ppm 程度以下の微量酸素が混在する不活性ガス雰囲気中では、 Cu(II) 錯体の有機配位子が Cu(II) を還元しながら脱離する反応が優先的に起こり、先ず Cu^0 薄膜が生じ、その Cu^0 薄膜が微量酸素と反応して Cu_2O 薄膜を形成する反応機構が判明した。これにより、従来の化学的成膜法と全く異なる過程を経る反応であることがわかり、ゾル-ゲル法より著しく低温で成膜できる理由が判明した。

分子プレカーサー法で形成した Cu_2O 薄膜が優れた半導体特性を示す原因は、炭素や窒素など半導体として致命的な不純物を薄膜内部に含まないことが考えられる。つまり、この Cu_2O 薄膜は、プレカーサー膜中の配位子の熱反応で酸化還元をコントロールして Cu_2O 薄膜を形成しているため、膜内部に不純物を含まない。このように、分子プレカーサー法で形成した Cu_2O 薄膜の特徴が明らかになった。今後、固相における錯体の熱反応の詳細な研究の重要性を示すことができた。今後は、分子プレカーサー法で形成した酸化物薄膜を用いた太陽電池、TFT、LED など酸化物エレクトロニクスへの応用を目指す。

連絡先 (e-mail) : nagai@cc.kogakuin.ac.jp

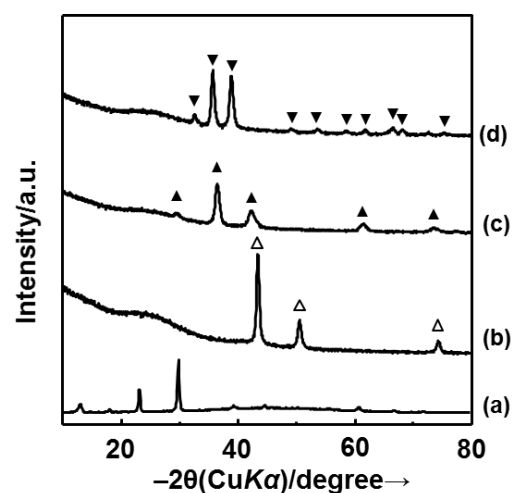
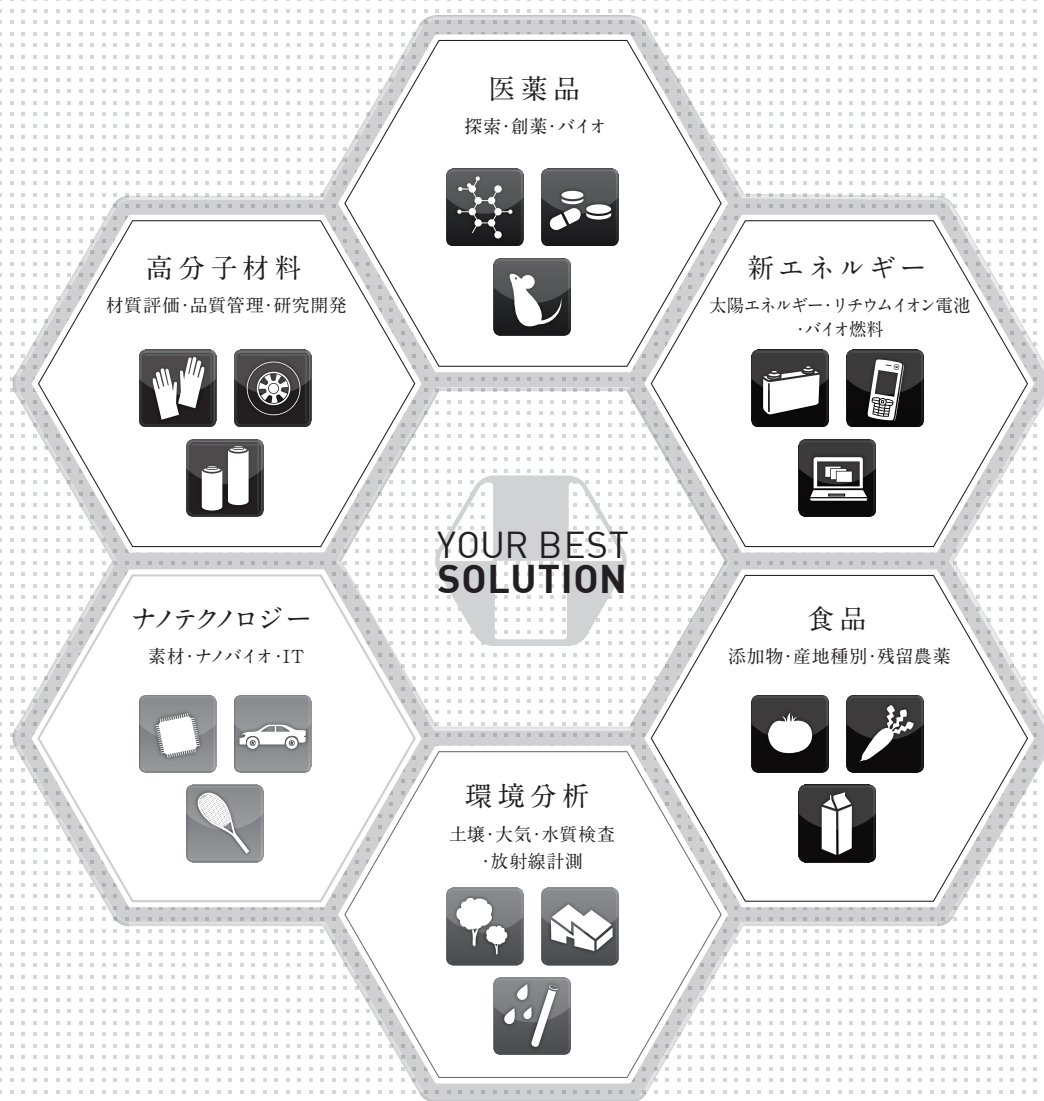


Fig. 2 XRD patterns of the thin films annealed in Ar gas flow. Parallel beam optics ($\theta = 0.3^\circ$) were employed. The films fabricated by annealing the precursor film at (a) 200°C for 10 min, (b) 400°C for 0 min, (c) 450°C for 10 min, and (d) 450°C for 60 min. The peaks are denoted as follows: \square : Cu, \blacktriangle : Cu_2O , and \blacktriangledown : CuO .

様々な分野において、 豊富な製品の組み合わせで 最適なソリューションをご提案します。

竹田理化工業では、島津製作所製品をはじめ
様々なメーカーの分析機器・理化学機器を取り扱っております。



 **竹田理化工業株式会社**

本社 〒150-0021 東京都渋谷区恵比寿西 2-7-5 <http://www.takeda-rika.co.jp>

営業本部 TEL.03(5489)8511
東京支店 TEL.03(5489)8521
神奈川支店 TEL.0463(25)6891
鹿島支店 TEL.0299(92)1041

筑波支店 TEL.029(855)1031
埼玉支店 TEL.048(228)4511
三島支店 TEL.055(991)2711
西東京支店 TEL.042(589)1192

宇都宮支店 TEL.028(627)0251
千葉支店 TEL.043(441)4881
高崎営業所 TEL.027(310)8860
横浜営業所 TEL.045(642)4341