

2021年6月29日

大阪府立大学

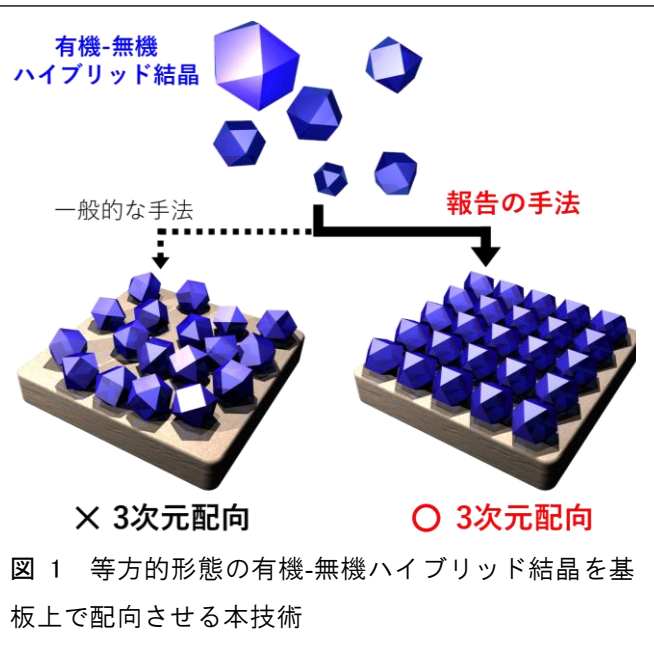
## ビーカーの中の錬金術！！

### 有機-無機ハイブリッド結晶が単結晶のような機能を発現！ —太陽電池などへの応用も期待できる新技術—

大阪府立大学(学長:辰巳砂 昌弘)大学院 工学研究科の岡田 健司准教授、深津 亜里紗助教、高橋 雅英教授らの研究グループは、砂や塩、サイコロのように粒子の形が等方的な有機-無機ハイブリッド(今回は金属有機構造体(注1))結晶を、ビーカーの中で反応させるだけの簡便な手法で、基板上で配向(注2)させる技術を開発しました。等方的形態の結晶粒子は、これまで結晶の向きを揃えることが困難とされてきましたが、結晶構造の微細な違いを利用して3次的に結晶方位が配向した薄膜の形成を実現しました。さらに、この金属有機構造体結晶中で電子が流れる経路(導電パス)を設計、制御する手法へと発展させ、特定の方向に高い導電性を示す薄膜を実現しました。配向多結晶薄膜(注3)において電気特性を空間的に自在に設計できる本材料は、分子デバイスや超高集積デバイスの心臓部となることが期待されます。また、今回開発した技術は汎用性が高いことから、次世代太陽電池の主材料として期待されているペロブスカイト結晶の配向に適用することで、太陽電池の高効率化・耐久性向上なども期待できる新技術となります。なお、本研究成果は、日本時間2021年6月4日(金)に英国の英国王立化学会が刊行する学術雑誌「*Journal of Materials Chemistry A*」誌のオンライン速報版で公開されています。また、本論文は査読者の推薦により *Hot paper* に選出されました。

#### <本研究のポイント>

- ・ 等方的形態の有機-無機ハイブリッド結晶を基板上で配向させる技術を開発
- ・ 電気特性を空間的に自在に設計できるため、特定の方向に(最も電気を流さない方向と比較して)約10倍高い導電性を示す薄膜を実現
- ・ 次世代太陽電池の材料であるペロブスカイトなど機能が優れる有機-無機ハイブリッド結晶を配向することで高機能化する新技術として期待



## <研究背景>

砂の城と水晶の城は見た目が全く違います。両方とも二酸化ケイ素で構成されていることは同じですが、水晶は美しい透明なのに対し、砂の城は全く光を通しません。もちろん値段も全く異なります。水晶が高価な理由は、塊全体にわたって一つの結晶粒で構成されているからに他なりません。このような状態を、たった一つの結晶でできているという意味から「単結晶」といいます。一方、砂は水晶が砕けて粉々になった状態で、粒と粒の間で結晶構造の方位は異なり、粒と粒の間の粒界が光を散乱することで透明性が失われるために、見た目の美しさという価値を失います。これは、最先端のコンピュータでも同様で、シリコンの単結晶が半導体として機能発現の心臓部を形成しています。このように実用的にも価値の高い単結晶の製造は、工業的には高温、高圧や精密な雰囲気制御が必要とされます。微細な結晶粒の集合体である多結晶体が、単結晶のような機能を発現すれば、製造工程が大いに簡略化されるとともに、加工が困難な単結晶は利用できなかった分野などへの応用が広がり、現代の錬金術として大いに利用価値が高いとされてきました。

微小な結晶の集合体である多結晶を用いて、単結晶のような機能を発現するためには、結晶粒の向きをそろえ、隙間なく組織化する必要があります。ティッシュ箱のような異方的な形状の結晶であれば、電場や磁場など外部からの力を用いて強引に配向させることが可能ですが、特にサイコロやビー玉のように立方体や球形に近い等方的な結晶粒子の場合には、特定の結晶方位にそろえて基板上で配向させることは非常に困難とされてきました。サイコロを振っても、サイコロの目の確率は均等であり、特定の目を出すことが出来ないのと同じです。今回、研究者らは、多孔性の有機-無機ハイブリッド材料である「金属有機構造体」の多結晶薄膜において、粒子形状が等方的な粒子であっても結晶方位をそろえて成長する手法を見いだしました。得られた配向多結晶薄膜は、単結晶のように方位に依存した電気特性を示すことを実験的に証明し、本研究の有用性を実証しました。今回の研究成果は、高集積分子デバイスなど様々な有機-無機ハイブリッドデバイスの高機能化の基盤技術になるため、今後の産業を支えるシーズになる可能性を秘めています。例えば、次世代太陽電池として最有望とされているペロブスカイト等の等方的な形状の有機-無機ハイブリッド結晶材料は、配向制御が困難なことから機能向上が妨げられてきましたが、配向成膜することで大幅な性能向上が期待されます。

## <研究内容>

有機成分と無機成分の両方で構成される有機-無機ハイブリッド材料は、有機分子の高い機能性・柔軟性と無機物質の信頼性など、それぞれの特徴を併せ持ち、相乗的に材料全体の機能の向上が可能であることから医療、情報処理、環境など様々な分野で使われています。これらの特性は、基板上での有機-無機ハイブリッド結晶の配向に強く依存しています。結晶の機能は結晶の向きと相関があることから、最も機能を発揮できる結晶の方向を空間的に自在に制御する配向技術により、単結晶でしか出せないような機能の創出が可能となります。

本研究グループは、これまで金属水酸化物の表面水酸基の規則性に着目して、金属有機構造体をエピタキシャル成長することで、大面積で金属有機構造体が配向した薄膜を達成してきました。今回、この技術をさらに発展させて、結晶内の分子の向きの微細な違いを利用することで、粒子の形状にかかわらず金属有機構造体結晶を配向させる技術を初めて開発しました(図1参照)。

金属有機構造体は、分子サイズの孔を有しており、特定の分子を特定の孔に方位や間隔を規定して導入

することが出来ます。今回、金属有機構造体結晶内で結晶の骨格と導入した有機半導体分子の相互作用による電子が流れる経路(導電パス)を設計、制御する手法へと発展し、特定の方向に高い導電性を示す薄膜を実現しました(図2参照)。これまで報告されてきた方法で作製した薄膜では、金属有機構造体の結晶が配向していないため、薄膜の電気特性を自在に制御することはできませんでした。一方、本技術で得られる薄膜では、我々が指定する特定の方向に電気をより多く流すことが可能となります。図2に模式的に示すように、今回の薄膜では、最も電気を流す方向には流さない方向と比べて約10倍高い導電性を示します。これまで、導電性を示す金属有機構造体は次世代の超高集積デバイスに有望な材料の一つとして世界中で多くの研究が行われていましたが、今回の成果は、大面積で空間的に自在に電気特性を設計できる初めての金属有機構造体薄膜となります。さらに、この技術では微結晶が配向した薄膜を得ることができるため、単結晶薄膜と比較して変形に対して格段に高い柔軟性を示します。そのため、フレキシブル半導体デバイスへの利用も期待されます。



図2 異方的な導電性の模式図(結晶の方位に依存し、図中の横方向の導電性が縦方向と比べて約10倍高くなる)。

### <社会的意義、今後の予定>

結晶性有機-無機ハイブリッド材料は、有機成分と無機成分のシナジー効果による軽量・柔軟性だけでなく、高い物理的/化学的機能を示すことから、医療、半導体、環境など様々な分野で使われています。半導体分野での応用においては特に基板上での有機-無機ハイブリッド結晶の配向制御は重要ですが、そのための確固たる技術はありません。本成果の、結晶構造と結晶内の分子の向きの微細な違いを利用して有機-無機ハイブリッド結晶を配向成長するアプローチは、今回成功した金属有機構造体だけでなく、多様な結晶性有機-無機ハイブリッド材料に適応できると考えられます。このように基板上での結晶性有機-無機ハイブリッド材料の配向制御の観点から、本技術は学術的に大きな一歩であるといえます。

さらに、配向した結晶性有機-無機ハイブリッド薄膜による分子デバイスや高集積デバイスの実現も期待できます。今回報告した材料のように、分子スケールの構造が創出する電気特性を空間的に自在に設計できる薄膜は、分子デバイスや超高集積デバイスの心臓部となることが期待されます。また、今回開発した等方的な有機-無機ハイブリッド結晶を並べる技術は汎用性も高いことが予想されることから、次世代太陽電池の主材料として期待されているペロブスカイト結晶の配向へ発展させることで、太陽電池の高効率化・耐久性向上などへの貢献も期待できる新技術となります。結晶性有機-無機ハイブリッドの配向は電気特性だけでなく、光学特性やガス吸着・分離特性などあらゆる機能と密接に関連していることから、今回開発した技術が多岐にわたる分野で利用されることが期待されます。これまで変形に弱い単結晶が利用できなかった軽量・フレキシブル・高効率の太陽電池や巻き上げて省スペースに収納できるディスプレイ、人体に貼り付けて機能するシール型の低負荷健康モニターで使用されている材料等へ適応することで、大幅な特性の向上に貢献することが期待できます。

## <発表雑誌>

本研究成果は、日本時間 2021 年 6 月 4 日(金)に、英国の英国王立化学会が刊行する学術論文誌「Journal of Materials Chemistry A」誌のオンライン速報版で公開されました。また、本論文は査読者の推薦により *Hot paper* に選出されました。

<雑誌名>

Journal of Materials Chemistry A

<論文タイトル>

Oriented growth of semiconducting TCNQ@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> MOF on Cu(OH)<sub>2</sub>: crystallographic orientation and pattern formation toward semiconducting thin-film devices

<著者>

Kenji Okada, Keyaki Mori, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi

<DOI 番号>

10.1039/D1SC02370E

## <SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs17 (持続可能な開発目標) の達成に貢献をしています。

本研究は SDGs17 のうち、「7: エネルギーをみんなにそしてクリーンに」と「9: 産業と技術革新の基盤をつくろう」に貢献しています。



## <研究助成資金等>

本研究の一部は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 個人型研究 (さきがけ) (JPMJPR19I3)、科学研究費助成事業 (科研費) 若手研究 (19K15292)、基盤研究 A (20H00401)、泉科学技術振興財団 研究助成からの支援を受けて行われました。

## <用語解説>

(注1) 金属有機構造体

金属イオンと有機配位子により形成されるネットワーク構造をもつナノ多孔性材料

(注2) 配向

微結晶の向きが、特定の方向に揃っていること

(注3) 配向多結晶薄膜

一つの結晶(単結晶)ではなく多くの微結晶の集合体により形成される薄膜。一般的な多結晶薄膜では微結晶の向きは揃っていないが、配向多結晶薄膜では薄膜全体で微結晶の向きが揃っている。

### <参考 URL 等>

大面積でナノサイズの穴が全て同じ方向を向いた多孔質 MOF 薄膜の合成に、世界で初めて成功（大阪府立大学 Web サイト）

<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20161202/>

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 ナノテク基盤材料研究グループ Web サイト

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/lmnt/>

#### 【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学大学院 工学研究科

准教授 岡田 健司（おかだ けんじ）

TEL：072-254-9748

E-mail：[k\\_okada@mtr.osakafu-u.ac.jp](mailto:k_okada@mtr.osakafu-u.ac.jp)

#### 【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課

担当：荒岸 奈緒子（あらぎし なおこ）

TEL：072-254-9103

E-mail：[opu-koho@ao.osakafu-u.ac.jp](mailto:opu-koho@ao.osakafu-u.ac.jp)