

(様式第5号)

金属酸化物ナノ構造体の最表面構造解析による 分子識別メカニズムの解明 Exploring Mechanism of Molecular Discrimination Features based on Surface Structure Analysis

長島一樹, Guozhu Zhang, Wenjun Li, 柳田 剛
Kazuki Nagashima, Guozhu Zhang, Wenjun Li and Takeshi Yanagida

九州大学先導物質化学研究所
Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

本課題では、ゾルゲル法により形成された ZrO_2 薄膜が示す選択的分子認識機能の起源解明へ向けて、XANES/EXAFS による微細構造解析を行った。その結果、分子認識機能を示さないスパッタ ZrO_2 薄膜と比較して、ゾルゲル ZrO_2 薄膜ではアモルファス相の熱安定性が高いことに加えて Zr-O の配位数が少なく、配位不飽和状態の Zr を有することが明らかとなった。

(English)

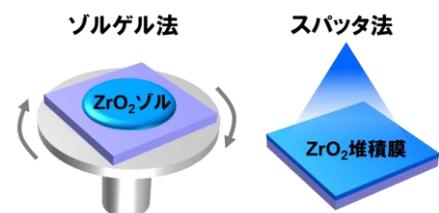
In this study, XANES/EXAFS analyses were performed to clarify the origin of molecular recognition property of sol-gel grown ZrO_2 thin films. We found that the sol-gel ZrO_2 shows the more stable amorphous phase and less Zr-O coordination number compared to the sputter grown ZrO_2 thin films which doesn't show the molecular recognition property, indicating the presence of uncoordinated Zr in the sol-gel ZrO_2 .

2. 背景と目的

次世代 IoT 技術の根幹を担う分子認識センサの有望な候補材料として、高い化学的安定性及び耐熱性を有する金属酸化物に注目が集まっている。これまでに我々は、金属酸化物ナノ材料表面への無機・有機分子修飾により、分子識別機能の高い選択性や超高感度分子センサ特性を赤外分光による検出対象分子の吸着状態評価と共に実証してきた。センサ固体表面の構造を明らかにし、分子認識センサの機能設計指針を構築することにより、本研究を更に加速推進し、分子認識センサ研究分野におけるイニシヤティブを取ることが可能となる。そこで本申請課題では、選択的分子認識機能を示す ZrO_2 薄膜の微細構造を明らかにし、選択的分子認識メカニズムを解明することを目的とする。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

2-プロパノール15mL中にジルコニウム(IV)プロポキシド9mMを溶解させて調整したゾルを SiO_2/Si 基板上に滴下後、4000rpmで3分間スピコートし、100°Cで1分間ベーキングを行うことでゾルゲル ZrO_2 薄膜を作製した。対照サンプルとして、RFスパッタにより、50W 1hの条件で ZrO_2 膜を堆積しスパッタ ZrO_2 薄膜を作製した。 ZrO_2 薄膜の熱安定性を評価するために、



ゾルゲルZrO₂薄膜及びスパッタZrO₂薄膜を大気中で100-1000°C 1hの条件で熱処理を行った。作製したZrO₂薄膜の微細構造解析を行うために、BL07において転換電子収量法によりZr-K吸収端近傍(18keV)のXANES/EXAFS測定を行った。また、Zr及びZrO₂のリファレンスデータを取得するために、Zr箔及びZrO₂粉末を用いて透過測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 1,2 にゾルゲル法により作製した ZrO₂ 薄膜の Zr K 吸収端における XANES スペクトル及び EXAFS スペクトルの温度依存性を示す。熱処理温度の上昇に伴い、XANES スペクトル中に結晶化に由来する低エネルギー側のピークの分裂 (A₁, A₂) 及びサテライトピーク (C) が観測され、それに伴い EXAFS スペクトルでは Zr-Zr に由来するピークが観測された。ゾルゲル ZrO₂ 薄膜における上記現象が 500°C 以上で観測されたのに対して、スパッタ ZrO₂ 薄膜では 400°C 以上の熱処理条件で観測されたことから、ゾルゲル膜ではアモルファス相がより高い熱安定性を有していることが明らかとなった。更に、EXAFS スペクトルのフィッティング結果 (図 3) よりゾルゲル ZrO₂ 薄膜ではスパッタ ZrO₂ 薄膜よりも Zr-O の配位数が少ないことが明らかとなった。以上の結果より、ゾルゲル膜ではスパッタ膜に比べて Zr が配位不飽和な状態にあり、標的分子と容易に結合するため、結合力の差異に基づく高い選択的分子認識機能が観測されたものと推察される。

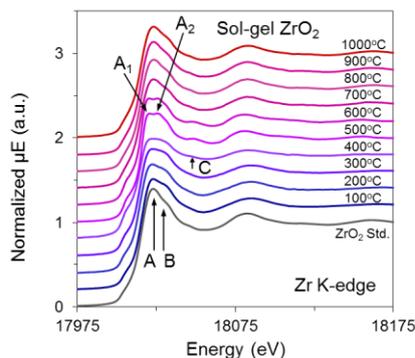


図 1 Zr-K 吸収端におけるゾルゲル ZrO₂ 薄膜の XANES スペクトルの温度依存性

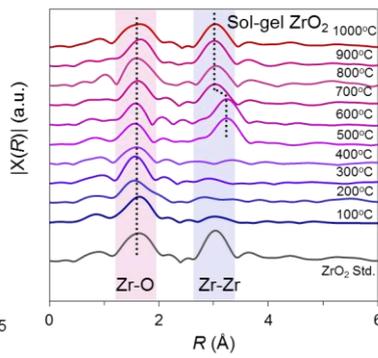


図 2 Zr-K 吸収端におけるゾルゲル ZrO₂ 薄膜の EXAFS スペクトルの温度依存性

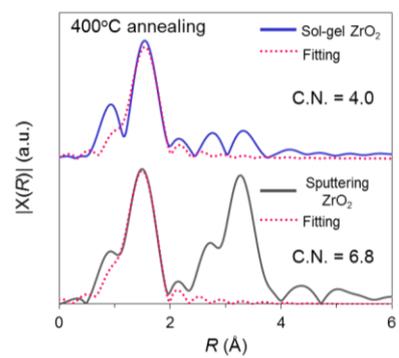


図 3 Zr-K 吸収端におけるゾルゲル ZrO₂ 薄膜及びスパッタ ZrO₂ 薄膜の EXAFS スペクトル比較

5. 今後の課題

低温形成されたゾルゲル及びスパッタ ZrO₂ 薄膜の分子認識機能を検証し、上記で得られた結果と比較検討することにより当該機能の更なる起源探索を行う。更にゾルゲル膜の分子認識機能を利用した新規分子識別センシングデバイスの構築・性能実証に取り組む。

6. 参考文献

- O. J. Dura et al. *Phys. Rev. B* **87**, 174109 (2013)
- Y. Kuwahara et al. *Catal. Today*, **281**, 418-428 (2017)
- S. M. Haque et al. *Appl. Optics* **55**, 7355-7364 (2016)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 40260-40266 (2019)
- ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 15044-15050 (2019)
- Nano Lett.* **19**, 2443-2449 (2019)
- ACS Sens.* **2**, 1854-1859 (2017)
- ACS Sens.* **1**, 997-1002 (2016)

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

酸化ジルコニウム(ZrO₂)、XAFS

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2020年 6月)

