

機関番号：82626

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20111015

研究課題名（和文） 超分子単分子膜作製と刺激応答素子への応用

研究課題名（英文） Formation of supra-molecular monolayer and its application of high sensitive sensing devices

研究代表者

石田 敬雄 (ISHIDA TAKAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長

研究者番号：40281646

研究分野：複合新領域 化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

材料科学 機能材料・デバイス

キーワード：表面・界面物性、マイクロ・ナノデバイス、超分子化学、超薄膜、有機導体

### 1. 研究計画の概要

従来の光電変換素子や液晶素子などもより高感度な刺激応答分子素子の新原理として表面状態や分子の配向が**基板表面全体**で変化する超分子自己組織化分子膜の系を無機基板上へ形成し、その分子膜を利用して確率共鳴現象等を応用した高感度な刺激応答性分子素子技術を確立する。より具体的に言えば酸化物透明導電体基板（おもにITO）を用いて、その上へのホスホン酸基を持つRu錯体超分子の分子膜作製と機能測定を通じて素子技術の確立を目指す。特に超分子膜の光応答、電界応答による機能創発に着眼する。

### 2. 研究の進捗状況

Ru錯体超分子単分子膜中へのC60誘導体内包による大きな光電流増感効果を確認した。犠牲剤存在下ではC60誘導体の挿入で光電流が15倍の増大することがわかった。

また当初は単分子膜を中心に研究を進める予定であったが、pHを下げることによる非平衡状態での錯体分子のITO基板上での多層化現象が予想外の結果として見出された。これは自己組織化プロセスとしても興味深い。この多層膜の形成過程をXPS、FT-IR、AFMなどで調べ、吸着初期に興味深い1次元構造が見いだされた。また電気化学測定と固体セルによる導電性測定から、この多層膜では $\beta$ 値 $0.02\text{Å}^{-1}$ 以下の非常に高い長距離電子移動能が確認された。理論計算や低温での固体セルの電気伝導性測定から、共役系の中に存在する金属原子が飛び石となり、電子移動をアシストする飛び石伝導を錯体固有の伝導機構として提案した。

この高い電子移動能を持つRu錯体超分子

膜の基板表面での量をバッファー相となる絶縁性分子との混合で調整することにより、Ru錯体分子上に置いた液晶分子によるアバランシェ的な配向変化を確認した。特に錯体分子膜のみでも液晶分子の配向変化の低電圧化が確認でき、1V程度の電圧での配向変化を実証した。

また分子膜の基板として用いる低抵抗な導電性酸化チタン膜の作製にも成功し、その仕事関数測定を行い、5.0-5.4eVとの値を得た。酸化チタン膜を利用した超分子膜の物性測定に今後つなげたい。

### 3. 現在までの達成度

#### ① 当初の計画以上に進展している

採択後に実質研究を始めたこともあり論文数は現段階としては少ないが、中間評価段階で当初の最終目標であるアバランシェ的な配向変化の観察に成功し、目標をクリアした。また液晶配向変化の低電圧化自体も基礎科学的興味だけでなく産業応用の視点からも興味深い成果として特筆される。

それ以外にも錯体分子膜の長距離電子移動の発現、異種分子内包による大きな光電流増感効果など非常に興味深い成果が得られている。現在これらの成果についての論文を3報執筆中であり、さらに関連論文を執筆可能である状況である。

### 4. 今後の研究の推進方策

(1) まず錯体分子膜の電子移動能についての研究は錯体中心金属や錯体の構造を変えることなどによる、より高い長距離電子移動能を持つ分子膜の作製を連携研究者の芳賀と検討する。特にRu以外のCo、Ni、Fe

などに中心金属を変えた場合にどのようなようになるか?などについて連携研究者らと検討し、錯体分子膜の種類を系統的に変え、まず電気化学測定とサンドイッチセルの低温でのI-V測定から $\beta$ 値を下げる系の探索を理論のグループとも共同で行う。

(2) 錯体分子膜の酸化還元能を利用した液晶分子の増感効果については、錯体分子膜の酸化還元能がどのように液晶などのソフトマターを動かせるかの基礎過程を解明する。特に錯体分子膜の酸化還元電位と液晶の配向変化が対応するか?また分子膜の層数増加による酸化還元電流の増加が液晶の配向変化が対応するか?という視点での基礎過程を調べる。

(3) またC60誘導体内包によって高い光電流増幅が得られた系の多層化を行い、酸化物ナノ構造と組み合わせたイメージセンサーを目指した光電変換素子作製を行う。このテーマではC60誘導体とRu錯体の相互作用や最適な電解質溶液(酸化還元対)との組み合わせでより高い光電変換機能や増感機能、化学変換機能を得るための指針を明らかにする。

#### 5. 代表的な研究成果

(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1件)

① T. Ishida, M. Okada, T. Tsuchiya, T. Murakami and M. Nakano Structural and Surface Property Study of Sputter Deposited Transparent Conductive Nb-Doped Titanium Oxide Films *Thin Solid Films*. 519-6 (2011), pp.1934-1942 査読あり

[学会発表] (計5件)

① 錯体分子自己組織化膜の導電性と分子エレクトロニクスへの展開, 石田 敬雄、寺田 恵一、金井塚勝彦、芳賀正明、中村 恒夫、浅井 美博, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市開港記念会館、2010/12/22 (招待講演)

② Self-Assembled Multilayer using Redox-active Ru Complex with Phosphonic Acids on ITO and its High Electron Transport Property, 石田 敬雄、寺田 恵一、浅井 美博、中村 恒夫、金井塚勝彦、芳賀正明, Nanosystems Research Institute of AIST and NINT Joint Workshop, カナダ・エドモントン、2010/11/26 (依頼講演)

③ Adsorption Process and Electron Transport of Redox-Active Ru Complex Molecular Layer with Phosphonic Acids on ITO Surface, 石田 敬雄、寺田 恵一、金井塚勝彦、芳賀正明, 23rd International

Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2010), 福岡県北九州市小倉区、2010/11/09

④ Spontaneous Formation of Self-Assembled Multilayer using Redox-active Ru Complex with Phosphonic Acids on Indium Tin Oxide via Hydrogen Bonds, 石田 敬雄、寺田 恵一、金井塚勝彦、芳賀正明 13 th International Conference on Organized Molecular Films カナダ ケベック シティ Univ.of Laval、2010/07/19

⑤ 錯体分子膜を利用した動的創発へのアプローチ, 石田敬雄 第29回表面科学講演大会, シンポジウム「高次階層性を持つ表面分子ナノシステム」 2009/10/29.

[図書] (計1件)

① 石田敬雄 寺田恵一, 透明導電膜の仕事関数: ITO表面を中心に, 仕事関数の計測・評価 実践対策および各種事例, 情報機構, 第3節 (Sep./2010). 査読なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 自己組織化多層膜形成方法

発明者: 石田敬雄 寺田恵一 芳賀正明

権利者: (独)産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-009606

出願年月日: 2010/01/20

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他] 特になし