

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 1 日 現在

機関番号：82826

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

研究成果の概要（和文）：本研究では動的に高感度に応答する分子ナノシステムの構築のために金属錯体や導電性高分子の自己組織化膜の形成とその物性評価を行った。まずルテニウム錯体分子多層膜の高い電子移動能を実験的に実証した。さらにルテニウム錯体分子を分散させた単分子膜の基板の上に液晶を載せ電圧をかけることでルテニウム錯体の量に応じた系統的な対流パターン形成に成功した。また導電性高分子 PEDOT:PSS の自己組織化膜に着眼し、その構造異方性により非常に高い $80\mu\text{V/K}$ というゼーベック係数を測定することにも成功した。

研究成果の概要（英文）：To establish the highly sensitive molecular film to the light or other stimulus, we made self-assembled molecular layers of metal-complex or conducting polymer. We achieved long-range electron transport through the Ru-complex multilayer on ITO surface. Furthermore, we have successfully changed the LC convection size with the surface molecular coverage of Ru-complexes. We found that the highly ordered PEDOT:PSS films showed Seebeck efficient of $80\mu\text{V/K}$ in through-plane.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
H20 年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
H21 年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
H22 年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
H23 年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
H24 年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
総計	51,800,000	15,540,000	67,340,000

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. 研究開始当初の背景

有機分子の電子機能が注目され、有機分子デバイスの試作が世界的に盛んに行われている。しかしその実用性を高めるには分子膜の機能を引き出す機能創発のためのより斬新なアプローチが必要である。環境の変化に

対して動的に応答し、電子・光・磁気機能を示す高次の階層構造を有する分子ナノシステムの達成のためには基板上への新規な構造創発とそれによる機能創発が有機分子デバイス開発の視点から求められてきた。

例えば現在の有機系分子のデバイス応用

についての弱点は電気伝導性、電子移動能が無機材料と比べても劣っていることである。非常に高い導電性を持つ導電性高分子も存在するが、デバイス応用の視点ではたとえば数十ナノメートル程度の電子移動能を持つ分子、もしくは分子の組織体が必要とされている。またセンサーにおいても階層を超えるような、たとえば孤立した分子の酸化還元がアバランシエ的に何桁も大きな範囲にその変化を増感させていくような系が見いだされることで、

2. 研究の目的

本研究の目的の一つは超分子を利用したより高感度な刺激応答素子の新原理として共鳴トンネルを利用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高感度な刺激応答性分子素子技術を確立することにある。具体的に言えば錯体や導電性高分子の単分子膜を中心に多層膜まで踏み込み、電気伝導性の評価、刺激応答性、たとえば光電変換特性の増幅、液晶などによる錯体分子膜の高感度増幅、熱刺激に関する高感度応答(高い熱電特性)を分子膜の構造創発によって発現させることである。

3. 研究の方法

基板としてITO基板やニオブドープの酸化チタンなどの透明電極を用い、かつ分子としては高い酸化還元能を持つ金属錯体超分子や高い導電性を持つと期待できかつ超構造を持つと考えられる導電性高分子を用いて以下の方法での研究を行った。

- ・錯体分子膜の電子移動能を電気化学や固体セルで評価しより高い長距離電子移動能、電気伝導性の達成を試みる。計算科学の研究者とも連携し、量子化学的な視点からの機構解明を目指す。
- ・また錯体分子膜へのC60誘導體等の内包により高い光電流増幅を見出す。
- ・これら透明電極上の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、特に錯体分子を分散した系の液晶分子のパターン形成の観察を行う。
- ・導電性高分子の構造創発に伴う熱起電力(熱刺激応答)の測定や導電性高分子の構造やキャリア移動度等の測定を行う。
- ・下地としてのニオブドープ酸化チタン透明電極の作製と導電性の最適化を行う。

4. 研究成果

- (1) ルテニウム錯体多層膜の長距離電子移

動能とその機構

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ルテニウム錯体分子のITO基板上での多層化が予想外の結果として見出された。

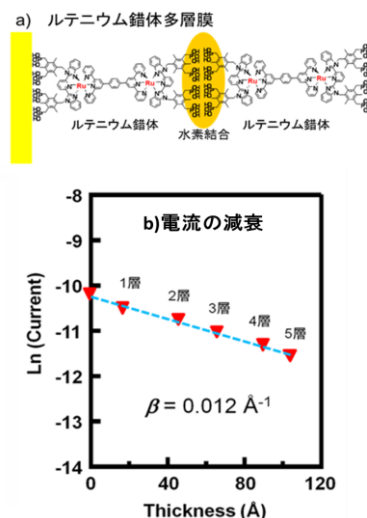


図 1 (a)ルテニウム錯体多層膜の概念図と (b)固体セルの電流の膜厚依存性

これは自己組織化プロセスとしても興味深いため、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 β 値 0.01 \AA^{-1} 程度の非常に高い長距離電子移動能が確認された(図1)。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(図2)。

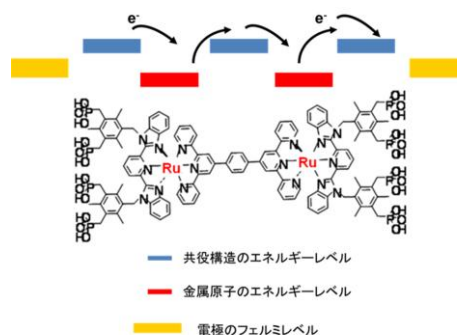


図 2 ルテニウム錯体中を流れる電子移動の(飛び石機構)の模式図。

- (2) ルテニウム錯体分子膜へのC60誘導體の内包により高い光電流増幅

ルテニウム錯体分子膜には自己組織化膜形成過程で生じる分子間相互作用による分

子レベルでの規則的且つ微小な空孔が形成されるので、この空孔と種々の物質を組み合わせるによる表面機能が可能である(図 3)。この微小な空孔にアクセプター分子であるアルコール可溶性 C60 誘導体を挿入した混合分子膜の場合、従来のルテニウム錯体分子膜のみでは得られない光電流増大及び分光感度の拡張が観察された(図 4)。また酸化チタン多孔質体にこの混合分子膜を形成し色素増感型太陽電池の試作も試みた。

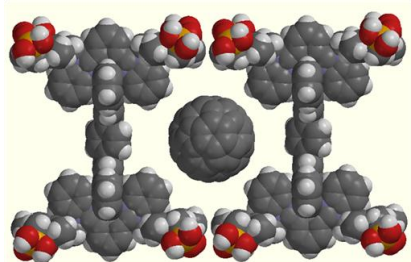


図 3 ルテニウム錯体を最密にパッキングした状態の模式図。C60 などの小さな分子が内包可能である空孔が存在する。

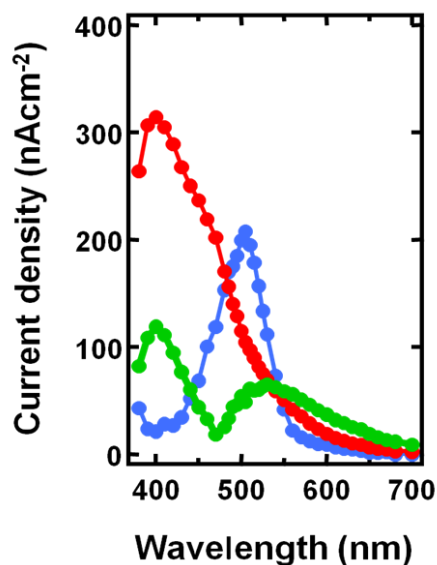


図 4 電気化学環境でのアクションスペクトル：青 ルテニウム錯体；赤 C60 内包単分子膜 緑 C60 キャスト膜

(3) 錯体分子膜の酸化還元能を利用した液晶分子のパターン形成

酸化還元可能な錯体分子やアゾベンゼンなどは電圧で液晶分子の配向を変えることはよく知られている。また液晶相が電圧印加などで様々なパターンを形成することはよく知られているが、分子膜の微細な構造と液晶分子の織り成す様々なパターンとの系統

性はいまだに不明である。我々は酸化還元能を持つ先のルテニウム錯体分子(図 1a 参照)をもとに絶縁性の分子との混合 SAM を作り、分子膜の微細構造を変えることでの液晶パターン形成の系統性を調べた。ルテニウム錯体分子溶液中に ITO 基板を浸漬し、浸漬時間を変えることで錯体の被覆量を制御し、この後、酸化還元能と導電性のないアルキル基を有する分子の溶液に浸漬し、混合分子膜を作製した。これらの ITO 基板と未修飾 ITO 基板とで 5CB (4,4'-pentyl cyanobiphenyl)(図 5a) 液晶分子をはさんだサンドイッチセル(図 5b) に電圧を印加し、偏光顕微鏡を用いて、液晶パターン変化の動画を撮影した。均一なルテニウム錯体の分子膜、また錯体分子と絶縁性分子との混合分子膜で分子比率を変えたもので様々な液晶パターン形成の様子をとらえることに成功した(図 6)。現在偏光顕微鏡を利用して詳細な機構について調べ、酸化還元能の総和が混合比で変化し対流の大きさを決めるものと考えている。

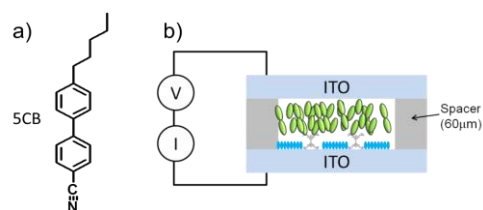


図 5 (a)液晶分子と(b)サンドイッチセルの模式図

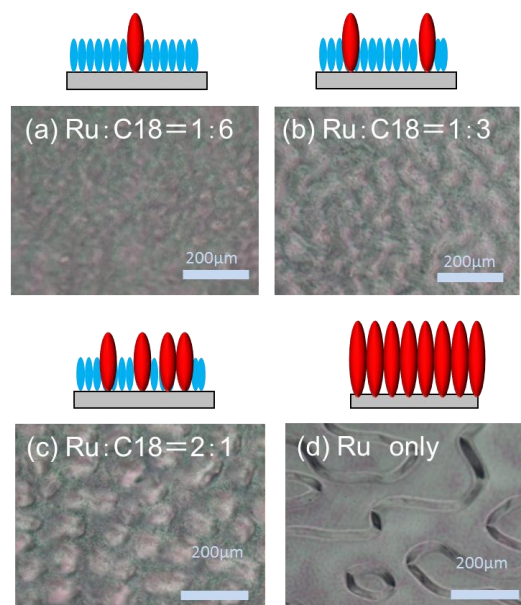


図 6 表面濃度比の変化による液晶パターンの変化(a) Ru:C18=1:6; (b) 1:3; (c) 2:1; (d) Ru 錯体のみ。

(4) 導電性高分子 PEDOT:PSS の構造創発に伴う熱起電力(熱刺激応答)の変化

錯体分子膜の導電性測定の際により高い導電性を持つ高分子 PEDOT:PSS を固体セルの電極材料として用いていたが、実はこの PEDOT:PSS の構造と導電性の関係は創発科学の視点からも大変興味深い。そこでまず PEDOT:PSS の構造と導電性の関係を X 線回折とイオン液体ゲート FET を用いて調べた。そしてその結果に基づいて PEDOT:PSS の熱電特性について調べた。

PEDOT:PSS の導電性は薄膜の化学処理とアニールによって大きく向上する。通常キャストしただけの膜では 1 S/cm 程度の導電性であるが、キャスト前の PEDOT:PSS にエチレングリコール(EG)を混合させ、キャスト後、さらに 150 °C の温度でアニールすることで導電率が 2~3 桁向上し最大 870 S/cm となった。EG 添加によってこのような非常に高い導電性が得られたのは、X 線回折から EG が蒸発する過程で溶媒に分散している PEDOT:PSS のナノ結晶粒子が、非常に高い秩序をもって配列されるためだと考えられる(図 7)。

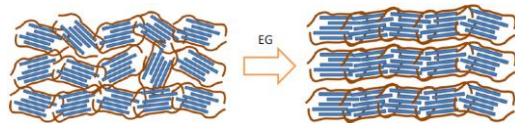


図 7 PEDOT:PSS の構造変化(左) EG なし(右)EG3%

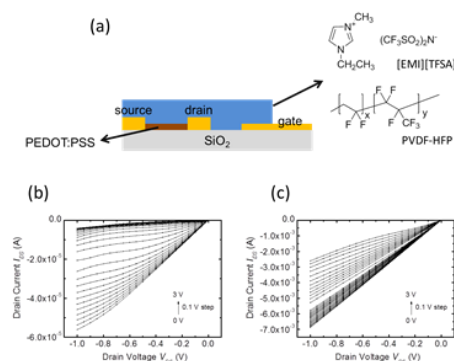
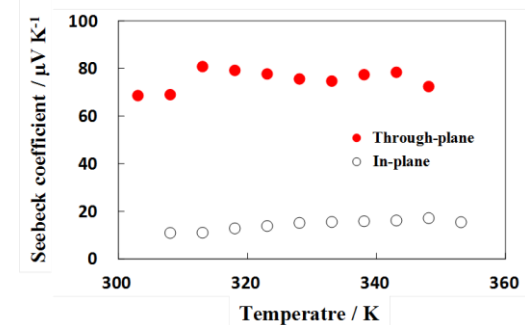


図 8 イオン液体ゲート FET の構造と電界特性 (a) FET 構造 (b) EG なし (c) EG3%。

またこれまで導電性高分子のキャリア濃度、移動度の測定は困難であったが我々はイオン液体ゲート FET によって測定することを考案し、EG 添加膜での移動度の向上を確認した

(図 8)。熱電特性は有機物として非常に高く、熱電性能指数 $ZT \sim 0.27$ が得られた。また熱起電力は PEDOT 膜の構造異方性に起因し、縦方向において有機材料として高い $80 \mu\text{V/K}$ というゼーベック係数を得た(図 9)。横方向の 4 倍以上の熱起電力が発生している。またこれらの PEDOT 膜を集積化しモジュールとし LED を点灯させることにも成功した。

図 9 PEDOT:PSS の構造に起因するゼーベック係数の温度変化: 赤丸 縦方向 白丸 横



方向 縦方向のゼーベック係数は横方向の 4 倍以上の値となった。

(5) 低抵抗な導電性ニオブドープ酸化チタン膜の作製

分子膜の基板として用いる低抵抗な導電性ニオブドープ酸化チタン膜の作製にマグネトロンスパッタ法を用いて成功した。導電性としては ITO の一桁落ちの $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 程度の抵抗率が得られた。電子デバイス応用に重要な仕事関数測定を初めて行い、5.0–5.4eV の値を得た。赤外光等の吸収が ITO に比べて低いことなどがわかったものの、超分子膜デバイス用基板としては本研究においては ITO と比較して十分な平坦性などが得られなかった。将来的に ITO なみの性能向上、酸素欠損の消失等を抑制して安定性向上が図れば超分子膜デバイス用の基板となりえるだろう。

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 3 件)

① Q. Wei, M. Mukaida, Y. Naitoh, and T. Ishida Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT:PSS by Adding Co-Solvents 査読有 Adv. Mater. 25 (2013) 2831–2836.
DOI: 10.1002/adma.201205158

② K. Terada, H. Nakamura, K. Kanaizuka, M. Haga, Y. Asai, and T. Ishida, Long

Range Electron Transport of Ruthenium-Centered Multilayer Films via Stepping Stone Mechanism, 査読有 ACS Nano 6 (3) (2012) 1988-1999. DOI:10.1021/nn300126m

③ 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, 査読有 Thin Solid Films 519(6) (2011) 1934-1942. DOI:10.1016/j.tsf.2010.10.008

[学会発表] (計57件)

① 有機導電性高分子材料の有機導電性高分子材料の熱電特性とモジュール試作, 石田敬雄、向田 雅一、衛 慶碩、桐原 和大、内藤 泰久日本溶接協会ろう部会 技術委員会 先端材料接合委員会, 東京 秋葉原、2013/03/22. (招待講演)

② Thermoelectric Properties of Thermoelectric Properties of Ordered PEDOT:PSS films, 衛 慶碩、向田 雅一、桐原 和大、内藤 泰久、石田 敬雄 The 2nd International Workshop on Green Innovation, 山口 山口東京理科大、2013/03/11. (招待講演)

③ 有機熱電材料の現状と今後の戦略, 石田敬雄 新化学技術推進協会 (JACI) エネルギー・資源技術部会, 東京、新化学技術推進協会 2012/12/18 (招待講演)

④ Dynamic Pattern Formation of Liquid Crystals Caused by Mixed Self-Assembled Monolayer of Ru Complex on ITO, 石田 敬雄、大山 真紀子、寺田 恵一、芳賀 正明 Workshop Dresden-Japan JADE 2012, ドイツ・ドレスデン、2012/12/13 (招待講演)

⑤ 自己組織化分子膜の電気伝導: 錯体から導電性高分子膜の自己組織化と熱電素子への展開, 石田 敬雄 JIEP e-テキスタイル公開研究会, 東京 秋葉原、2012/11/12 (招待講演)

⑥ Long-Range Electron Transport of Self-Assembled Ru Complex Molecular Layer

and its Transport Mechanism, 石田 敬雄、寺田 恵一、中村 恒夫、浅井 美博、角 拓夢、大山 真紀子、金井塚勝彦、芳賀正明, 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14), パリ、2012/07/11

⑦ 有機分子・錯体分子自己組織化膜の基礎物性: 分子エレクトロニクスへの挑戦 石田敬雄 旭硝子中央研究所内研究会神奈川県横浜市 旭硝子中央研究所 2011/11/7 (招待講演)

⑧ 分子エレクトロニクスのブレイクスルー: 次元制御分子エレクトロニクスへ 石田敬雄 新化学技術推進協会 (JACI) 電子情報技術部会 次世代エレクトロニクス分科会 東京 新化学技術推進協会 2011/7/6 (招待講演)

⑨ 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)

⑩ 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)

⑪ 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

⑫ 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 13th International Conference on Organized Molecular Films カナダ ケベックシテイ Univ. of Laval、2010/07/19

⑬ 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.

⑭ Self-Assembled Molecular Layer Formation using Redox-active Ru Complex with Phosphonic Acids on Various Oxide Surface and Their Photocurrent Generation 石田 敬雄 寺田恵一 中野 美紀 芳賀 正明, European Conference on Molecular Electronics 2009 (ECME2009) コペンハーゲン・デンマーク 2009/09/11

〔図書〕(計1件)

① 透明導電膜の仕事関数:ITO表面を中心に, 石田敬雄 寺田恵一, 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2件)

①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

②名称: Thermoelectro Materials using Organic Semiconductor
発明者: Q. Wei, M. Mukaida, T. Ishida and Y. Naitoh
権利者: (独)産業技術総合研究所
種類: 特許
番号: 61/695.026
出願年月日: 2012/08/30
国内外の別: 国外

〔その他〕

報道等

① 産総研ホームページ 主な研究成果
「金属錯体分子膜の新しい電子移動機構—
実験と理論計算との連携による成果—」
http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120718/nr20120718.html

② 日刊工業新聞 (朝刊) 平成 24 年 9 月 3 日
「産総研、有機化合物の熱電変換材料で世界最高性能を達成」

③ 化学工業日報 (朝刊) 平成 24 年 9 月 3 日
「熱電変換性能高い導電性高分子薄膜」

ホームページ等

<http://staff.aist.go.jp/t-ishida/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 連携研究者

芳賀 正明 (HAGA MASA-AKI)
中央大学・理工学部・教授
研究者番号: 70115723

佐々木 信也 (SASAKI SHINYA)
東京理科大学・工学部第一部・教授
研究者番号: 23360077

黒田 雅治 (KURODA MASAHARU)
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・主任研究員
研究者番号: 60344222

(3) 研究協力者

寺田 恵一 (TERADA KEI-ICHI)
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・特別研究員
(現 KST ワールド株式会社)

大山真紀子 (OYAMA MAKIKO)
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・テクニカルスタッフ

衛 慶碩 (WEI QINGSHUO)
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・特別研究員