

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550204

研究課題名(和文)有機ナノ単結晶の形成制御による機能発現とデバイス化

研究課題名(英文)Functional control by formation control of organic nanocrystals and device development

研究代表者

長谷川 裕之(Hasegawa, Hiroyuki)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：10399537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、独自のデバイス作製法である「ナノ電解法」と独自の材料を融合し、新機能の発現とデバイス化を目指した。電子機能デバイスについては、各種材料で有機ナノ単結晶電界効果トランジスタの作製に成功した。特性評価では通常とは異なる特性が得られ、更なる機構解明が求められる結果を得た。磁気機能デバイスでは、有機ナノ単結晶で初めて負の磁気抵抗効果を確認した。光機能デバイスについては、光照射のみで電荷移動錯体結晶が得られることを新たに発見し、低環境負荷なデバイス材料作製法として今後発展が期待される結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this research, we tried to find novel functions and to fabricate devices using our original method, the nanoscale electrocrystallization, and materials. In a case of electronic devices, we succeeded to fabricate organic nanocrystal based novel field-effect transistors using various materials. We also observed unusual characteristics whose mechanism have to be clarified continuously. In another case of magnetic devices, we first observed negative giant magnetoresistance in a nanocrystal. In the other case of photonics devices, we found a phenomenon of a crystal growth of a charge transfer complex by photoirradiation only. Our results will lead to a eco-friendly nanodevice fabrication in the future.

研究分野：物性化学・ナノテクノロジー

キーワード：ナノ電解法 電解結晶成長法 有機導電体 ナノ単結晶

## 1. 研究開始当初の背景

現代の情報通信基盤技術として電子デバイスは不可欠である。近年、情報処理量の増加に伴い、地球環境への負荷が問題となりつつある。特に喫緊の課題として、デバイスの省電力化は勿論、デバイス作製の低環境負荷化などエネルギーや資源の消費削減に加え、CO<sub>2</sub>排出量の削減義務に見られるようなクリーンエネルギーの高効率な創出も求められている。

研究代表者はこれまでの研究で、ソース、ドレインの両電極間（ギャップ）にのみナノ単結晶を選択的に作り込むことの出来る独自の手法「ナノ電解法」を開発した。電解結晶成長法を基にしたこの手法は、電気化学的手法であるため、液中、大気圧下で材料作製が可能で、作製時の電力も僅かな低環境負荷プロセスである。

一方、研究分担者らは、伝導経路中に局在スピンを導入した有機金属錯体による導電性バルク単結晶の開発に成功した。この材料は、分子内の伝導電子( $\pi$ 電子)と局在スピン(d電子)との間の強い相関(p-d相互作用)に由来する大きな負の磁気抵抗効果を示す。また、この材料系では、分子の光吸収に対応した電気伝導性の変調も観測されており、電気・磁気・光特性が互いに強く相関した魅力的な材料系である。

そこで本課題では、これらの新しい発見を融合し、新機能の発現とデバイス化を目指した。具体的には、①電子機能デバイス(有機FETなど)、②磁気機能デバイス(GMR素子など)、③光機能デバイス(有機太陽電池など)の3つのデバイスをターゲットに、ナノ単結晶の成長制御、配向制御を基盤として、これらのデバイスの高機能化、もしくは新機能デバイスの創出を目指した。

規則構造を持つナノスケール単結晶を利用することで、粒界等の影響のないスムーズな電子移動を可能とし、デバイス自体の省電力化を目指した。また、これらのナノ単結晶をナノ電解法のような電気化学的手法で作製することにより、低環境負荷型プロセスでのデバイス作製を実現する。スピン機能が導入可能な独自の有機金属錯体でナノ単結晶を作製することによって、電気、磁気、光の3つの特性を制御可能な材料、デバイスの創出を目標とした。

## 2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ、本課題では新機能の発現とデバイス化を行った。ナノ単結晶の成長制御、配向制御を基盤として、以下の3つのデバイスの高機能化、もしくは新機能デバイスの創出を目指した。

### (i) 電子機能デバイス

ナノ単結晶を利用したトランジスタ構造を

作製し、基礎電子特性評価を行った。ナノ電解法では3つの電子状態(高伝導性部分酸化型、完全酸化型 Mott 絶縁体、バンド絶縁体)を持つナノ単結晶の作製が可能であり、対象となるデバイスに最適な電子状態の材料を作り分けた。

### (ii) 磁気機能デバイス

スピンを持つ金属原子を有する有機金属錯体を用いることで、伝導電子と金属の局在スピンの相互作用を利用した有機ナノ単結晶による磁気効果デバイスを開発した。これまでの研究成果を発展させ、デバイス構造を作製し、電場、磁場双方の電子特性への効果を評価した。

### (iii) 光機能デバイス

有機ナノ単結晶を利用した太陽電池、光応答素子の開発を行った。ナノ電解法によってバンド構造が制御されたナノ単結晶を作製し、これらを複合的に組み合わせた素子の光電変換特性の評価を行った。一方、金属的なバンド構造を持つナノ単結晶も作製可能であることから、増感型太陽電池の増感成分としての適用を検討した。これらの結果を基に光応答素子の構築を目指した。

## 3. 研究の方法

本課題の研究計画は、④材料設計・合成、⑤ナノ単結晶形成条件の検討、⑥電子・磁気・光機能評価に大別される。電子特性に優れた有機導電体材料における指針を基に分子設計を行い、本課題の特徴であるナノ電解法に適した電気化学的条件を検討し、デバイス作製と機能評価を行った。

各項目の実施については、相互に連携しながら進めたが、大まかな役割分担は右表の通りである。研究全体のマネジメントは研究代表者の長谷川が行った。

### ④材料設計・合成

ナノ電解法では、絶縁体から金属・超伝導まで多様な電子特性を持つ有機導電体材料の中から希望する電子特性の材料を選び、ナノ単結晶の作製が可能である。本課題においては、利用する物理現象を勘案しつつ、有機金属錯体を中心に出発物質の設計・選定を行い、適宜各種有機ドナー、アクセプタ分子にも拡張した。

### ⑤デバイス作製に適したナノ単結晶形成条件の検討

電子・磁気機能デバイスでは位置選択型の、光電変換素子のような光機能デバイスには平面均質型の相対する成長様式が求められる。そこでそれぞれの成長様式に適した電気化学条件を検討した。

#### (i) 位置選択型成長条件の検討

電子・磁気機能デバイスでは、電場・磁場によるチャンネルの電流制御を狙うため、2電極間のギャップへのナノ単結晶の選択的作製を行った。リソグラフィによって基板上に間隔 $5\mu\text{m}$ のギャップ電極を作製した。交流の電解によってナノ単結晶による架橋構造を形成させるため、材料毎に最適な電解条件を検討した。

#### (ii) 平面均質型成長条件の検討

光電変換素子のような光機能デバイスにはITO基板を主とした透明導電性基板を用いた。基板表面に均質な結晶成長が必要であるため、直流の電解も利用し電解条件の検討を行った。得られたナノ単結晶は電子顕微鏡を用いて成長状態を確認した。また、制限視野電子線回折を行いナノ単結晶中の分子配列を確認した。

#### ③ デバイスの電子・磁気・光特性評価

電子・磁気機能デバイスでは、電気分解時の電極をソース・ドレイン電極として用いた。まず、電流-電圧特性等の評価を行い、材料の基礎電子物性を明らかにした。磁場効果についてはスピンの特性に与える効果について検討を行った。一方、光機能デバイスでは、基礎光学物性評価を行った後、光電変換あるいは光スイッチング素子構造を作製し機能評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (i) 平成24年度

本年度は、①材料設計・合成、②ナノ単結晶形成条件の検討、③電子・磁気・光機能評価について実験を行った。

①材料設計・合成：本年度は基準物質となるジシアノコバルト(III)フタロシアニンを合成した。シアン化カリウムとの反応でジシアノコバルト(III)フタロシアニンのカリウム塩を得た。これと有機カチオンとの複分解でジシアノ金属フタロシアニンの有機カチオン塩を得た。その他材料については市販品を調達し用いた。

②ナノ単結晶形成条件の検討：電子デバイス特性評価については、電界効果トランジスタ構造で評価を行った。シリコン基板上に電極を2つ作製し、そのギャップは $5\mu\text{m}$ であった。光機能デバイスについては、太陽電池を構成するため、ITO基板を用いた。それぞれのデバイス構造へのナノ単結晶の作製条件を検討した。電界効果トランジスタ構造にはリチウムおよびナトリウムフタロシアニンを材料に用い、ナノ電解セルを用い交流による電解を試みた。振幅電圧や周波数等の最適化により、最終的に上記基板上の2つの電極の間にナノ単結晶を橋渡し形成させることに成功した。一方、太陽電池デバイスにおい

ては、コバルトフタロシアニンをを用い、直流で電解を行った。電位や成長時間の最適化により、最終的に基板上へ均質なナノ単結晶膜を作製することに成功した。双方のデバイスともに得られたナノ単結晶は走査型電子顕微鏡(SEM)によって成長様式を確認し、透過型電子顕微鏡(TEM)によって構造を確認した。

③電子・磁気・光機能評価：リチウム、およびナトリウムフタロシアニンナノ単結晶について、電界効果特性を測定したところ、電場に依存する特性が得られた。また、コバルトフタロシアニンナノ単結晶薄膜については、SPMによる電流電圧特性測定を行った。また、光照射下での電流-電圧特性測定からは光電効果が見出された。

#### (ii) 平成25年度

本年度は昨年度に引き続き、①材料設計・合成、②ナノ単結晶形成条件の検討、③電子・磁気・光機能評価の3項目について実験を行った。

①材料設計・合成：本年度は前年度で得られた手がかりを基に、新たな有機金属錯体として中心金属に局在スピンを持つ鉄(III)フタロシアニンをを用いた。電子構造、光機能については昨年度まで利用した材料を引き続き用いた。

②ナノ単結晶形成条件の検討：電子デバイス、磁気デバイスの特性評価については、昨年度に引き続き電界効果トランジスタ構造を作製し、評価を行った。シリコン基板上にギャップ幅5ミクロンの電極を作製した。光機能デバイスについては、新たな現象が確認されたため、結晶作製のセルを新たに考案し用いた。電界効果トランジスタ構造には昨年度のリチウムおよびナトリウムフタロシアニンに加え、ジシアノコバルト(III)フタロシアニンをを用い、ナノ電解セルを用い交流による電解を試みた。また、磁気デバイスの作製においては、ジシアノ鉄(III)フタロシアニンをを用いた。いずれにおいても上記基板上の2つの電極の間にナノ単結晶を橋渡し形成させることに成功した。得られたナノ単結晶は走査型電子顕微鏡(SEM)によって成長様式を確認し、透過型電子顕微鏡(TEM)によって構造を確認した。一方、光機能デバイスにおいては、光照射による結晶成長の可能性を模索した。材料や照射時間の最適化により、最終的にマイクロスケールの単結晶を作製することに成功した。

③電子・磁気・光機能評価：リチウム、およびナトリウムフタロシアニン、ジシアノコバルト(III)フタロシアニンナノ単結晶について、電界効果特性を測定したところ、電場依存性が確認された。また、ジシアノ鉄(III)フタロシアニンナノ単結晶については、磁場

中での電流・電圧特性を調べたところ、低温で負の磁気抵抗効果が見られた。一方、照射の結晶成長においては、X線結晶構造解析とともに電子特性測定を行った。

(iii)平成 26 年度

最終年度である本年度は、研究計画調書における②ナノ単結晶形成条件の検討、③電子・磁気・光機能評価を中心に実験・検討を行った。

②ナノ単結晶形成条件の検討：新たに有機ドナー、有機アクセプタ分子を用いてナノ単結晶の作製を試みたところ、テトラチアフルバレン(TTF)、テトラメチルテトラセレナフルバレン(TMTSF)、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)においてナノ材料の作製に成功した。TTF, TMTSF においてはこれまでのナノ単結晶と同様の形態であり、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた制限視野電子線回折から、これらのナノ単結晶の構造を明らかにし、ソース・ドレイン電極方向にπスタックが形成されていることが分かった。一方、TCNQ はナノファイバー状の形態であり、制限視野電子線回折からも明確な回折ピークは得られなかった。いずれの材料においても電解条件を最適化し、5 ミクロンギャップの電極基板を用いて電極間への選択形成を実現した。これによって、2 端子デバイスとして特性測定を可能とした。一方、光機能デバイスについては、前年度に照射による結晶成長の可能性が見出され、本年度現象の再現性を確認する一方、電子特性測定に向けたサンプル作製を行った。照射のみで電荷移動錯体結晶が得られることから、低環境負荷なデバイス材料作製法として今後発展が期待される結果を得た。

③電子・磁気・光機能評価：電界効果特性の測定においては、酸化膜付シリコン基板を用いたため、バックゲートによる電界効果特性測定が可能であった。上記 TTF, TMTSF ナノ単結晶について、電界効果特性を測定したところ、期待される特性とは逆の効果が得られた。これについては今後更に検討が必要ではあるものの、結晶中に含まれる対イオンに欠損や配向の乱れがあることから、これが何らかの影響を及ぼしている可能性があると考えられる。また、TCNQ ナノファイバーにおいてはスイッチング特性が見られ、簡便な手法によるナノスケールスイッチングデバイス作製の可能性を見出した。また、光機能デバイスについては、照射で得られた微小結晶について電子特性を測定したところ、良好な導電性を示すことが明らかとなり、今後のデバイス応用の上で重要な結果が得られた。

## 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 9 件)

- ① Soichiro Nozoe, Nobuaki Kinoshita, Masaki Matsuda  
Fabrication and Measurement of Electroluminescence and Electrical Properties of Organic Light-emitting Diodes Containing Mott Insulator Nanocrystals  
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Accepted, 査読有
- ② Hiroyuki Hasegawa  
Site-selective Electrochemical Fabrication of Lithium Phthalocyanine Nanocrystals  
Science of Advanced Materials, 6, 1548-1552 (2014), 査読有  
DOI: 10.1166/sam.2014.1802
- ③ Miki Nishi, Masaki Matsuda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa  
Crystal Structure of bis(tetraphenylphosphonium) bis-(cyanido-κC)(29*H*,31*H*-tetra-*benzo*[*b,g,l,q*]porphinato-κ<sup>4</sup>*N*<sup>29</sup>,*N*<sup>30</sup>,*N*<sup>31</sup>,*N*<sup>32</sup>)ferrate(II) acetone disolvate  
Acta Crystallographica, E71, m48-m49 (2015), 査読有  
DOI: 10.1107/S2056989015001735
- ④ Miki Nishi, Masaki Matsuda, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa  
Comparison of Structural and Electrical Characteristics between Tetrabenzoporphyrin and Phthalocyanine-based Charge-Transfer Complexes  
Chemistry Letters, 44, 390-392 (2015), 査読有  
DOI: 10.1246/cl.141123
- ⑤ Masaki Matsuda, Miki Nishi, Shoko Koga, Mika Fujishima, Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Hiroyuki Hasegawa  
Novel Method for the Fabrication of a Charge Transfer Complex Crystal by Photoirradiation  
Chemistry a European Journal, 20, 11328-11321 (2014), 査読有  
DOI: 10.1002/chem.201402644
- ⑥ Masaki Matsuda, Nobuaki Kinoshita, Mika Fujishima, Shukichi Tanaka, Hiroyuki Tajima, Hiroyuki Hasegawa  
Electrochemically Fabricated Phthalocyanine-based Molecular Conductor Films and Their Potential Use in Organic Electronic Devices  
Applied Physics Express, 6, 21602 (2013), 査読有  
DOI: 10.7567/APEX.6.021602

- ⑦ Hiroyuki Hasegawa  
Site-selectively Fabricated Phthalocyanine  
Neutral Radical Nanocrystals: Structure and  
Electrical Properties  
Journal of Materials Chemistry C, 1,  
7890-7895 (2013), 査読有  
DOI: 10.1039/c3tc31690d
- ⑧ Hiroyuki Hasegawa, Masaki Matsuda,  
Hiroyuki Tajima  
Giant Negative Magnetoresistance in an  
Organic Nanocrystal: Site-selective Device  
Fabrication by Nanoscale  
Electrocrystallization  
Journal of Materials Chemistry C, 1,  
6416-6421 (2013), 査読有  
DOI: 10.1039/c3tc30991f
- ⑨ Hiroyuki Hasegawa  
Fabrication of Sodium Phthalocyanine  
Nanocrystals Using Nanoscale  
Electrocrystallization  
New Journal of Chemistry, 37, 2271-2274  
(2013), 査読有  
DOI: 10.1039/c3nj00416c

[学会発表] (計 20 件)

- ① 西美樹, 松田真生, 池田光雄, 花咲徳亮,  
星野哲久, 芥川智行  
新規  $\pi$ -d 系鉄(III)テトラベンゾポルフィ  
リンを用いた分子性導電体の開発  
日本化学会第 95 春季年会  
2015 年 3 月 26 日~2015 年 3 月 29 日  
日本大学船橋キャンパス (千葉県船橋  
市)
- ② 長谷川裕之  
ナノ電解法による位置選択的ナノ単結  
晶作製 ~有機アクセプタ分子への展  
開~  
応用物理学会春季学術講演会  
2015 年 3 月 11 日  
東海大学湘南キャンパス (神奈川県平塚  
市)
- ③ Hiroyuki Hasegawa  
Site-selective Fabrication of  
Nanocrystalline Electromagnetic Devices  
Using Nanoscale Electrocrystallization  
The 11th International Conference on  
Nano-Molecular Electronics  
2014 年 12 月 18 日  
神戸国際会議場(兵庫県神戸市)
- ④ Miki Nishi, Masaki Matsuda, Norihisa  
Hoshino, Tomoyuki Akutagawa, Mitsuo  
Ikeda, Noriaki Hanasaki  
Constructing a Molecular Conductor

Composed of Dicyano  
iron(III)tetrabenzoporphyrin with Exploring  
the Giant Magnetoresistance Effect  
5th International Meeting on Spin in  
Organic Semiconductors  
2014 年 10 月 13 日~2014 年 10 月 17 日  
イーグレ姫路 (兵庫県姫路市)

- ⑤ 西美樹, 松田真生, 池田光雄, 花咲徳亮,  
星野哲久, 芥川智行  
ジシアノ鉄(III)テトラベンゾポルフィ  
リンからなる分子性導電体の作製  
第 8 回分子科学討論会  
2014 年 9 月 21 日~2014 年 9 月 24 日  
広島大学 (広島県東広島市)
- ⑥ 長谷川裕之  
ナノ電解法による位置選択的ナノ単結  
晶作製 ~有機ドナー分子への展開~  
応用物理学会秋季学術講演会  
2014 年 9 月 17 日  
北海道大学 (北海道札幌市)
- ⑦ 西美樹, 古賀翔子, 藤嶋美加, 松田真生,  
星野哲久, 芥川智行, 長谷川裕之  
光照射を用いた電荷移動錯体単結晶の  
新規作製法  
第 23 回有機結晶シンポジウム  
2014 年 9 月 15 日~2014 年 9 月 17 日  
東邦大学習志野キャンパス (千葉県船橋  
市)
- ⑧ Hiroyuki Hasegawa  
Electromagnetic Device Fabrication  
Using Nanoscale Electrocrystallization  
The 7th International Meeting on Molecular  
Electronics  
2014 年 8 月 28 日  
Strasbourg (France)
- ⑨ Masaki Matsuda, Miki Nishi, Mitsuo Ikeda,  
Noriaki Hanasaki, Norihisa Hoshino,  
Tomoyuki Akutagawa  
New  $\pi$ -d system based on low-spin iron(III)  
macrocyclic complex  
International Conference on Science and  
Technology of Synthetic Metals  
2014 年 6 月 30 日~2014 年 7 月 5 日  
Turku (Finland)
- ⑩ Miki Nishi, Shoko Koga, Mika Fujishima,  
Masaki Matsuda, Norihisa Hoshino,  
Tomoyuki Akutagawa, Hiroyuki Hasegawa  
Development of a Novel Single Crystal  
Fabrication Method for a Molecular  
Conductor: Crystal Growth by  
Photoirradiation  
International Conference on Science and  
Technology of Synthetic Metals  
2014 年 6 月 30 日~2014 年 7 月 5 日

Turku (Finland)

- ⑪ 長谷川裕之  
ナノ電解法によるフタロシアニン中性ラジカルナノ単結晶の作製と電子特性  
応用物理学会春季学術講演会  
2014年3月19日  
青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県相模原市)
- ⑫ Hiroyuki Hasegawa  
Nanoscale Electrocrystallization: a Site-selective Fabrication of Organic Nanocrystalline Devices  
The 3rd Philippine Materials Science Conference (招待講演)  
2014年3月14日  
Manila (Philippines)
- ⑬ 長谷川裕之  
ナノ電解法による位置選択的有機ナノ単結晶作製技術とそのデバイス化  
薄膜材料デバイス研究会  
2013年10月31日  
龍谷大学アバンティ響都ホール(京都府京都市)
- ⑭ 西美樹, 古賀翔子, 藤嶋美加, 松田真生, 星野哲久, 芥川智行, 長谷川裕之  
電荷移動錯体単結晶の新規作製法創出  
第7回分子科学討論会  
2013年9月24日  
京都テルサ(京都府京都市)
- ⑮ 長谷川裕之, 松田真生, 田島裕之  
ナノ電解法による磁場応答デバイス作製と電子特性  
応用物理学会秋季学術講演会  
2013年9月17日  
同志社大学(京都府京田辺市)
- ⑯ Masaki Matsuda  
Coordination Compounds in Molecular Electronics  
The 5th International Symposium on Nano and Spramolecular Chemistry (招待講演)  
2013年8月26日  
Jogjakarta (Indonesia)
- ⑰ Hiroyuki Hasegawa  
Site-selective Fabrication and Electrical Properties of Sodium Phthalocyanine Nanocrystal Using the Nanoscale Electrocrystallization  
10th International Conference on Nano-Molecular Electronics  
2012年12月12日~2012年12月14日  
淡路国際会議場(兵庫県淡路市)
- ⑱ Nobuaki Kinoshita, Masaki Matsuda

Nanocrystals of Phthalocyanine-based Mott Insulator and their Electrical Characteristics  
2012年12月12日~2012年12月14日  
淡路国際会議場(兵庫県淡路市)

- ⑲ Hiroyuki Hasegawa  
Site-selective Fabrication and Electrical Properties of Planar Phthalocyanine Nanocrystal Using the Nanoscale-electrocrystallization  
1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials  
2012年10月22日~2012年10月25日  
Brisbane (Australia)
- ⑳ Nobuaki Kinoshita, Masaki Matsuda  
Preparation of Phthalocyanine Mott Insulator Nano-Crystals and its Current-Voltage Characteristics  
1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials  
2012年10月22日~2012年10月25日  
Brisbane (Australia)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長谷川 裕之 (Hasegawa, Hiroyuki)  
北海道大学・大学院理学研究院・特任助教  
研究者番号: 10399537

### (2) 研究分担者

松田 真生 (Matsuda, Masaki)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 80376649

### (3) 連携研究者

なし