

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24310083

研究課題名(和文) 錯体分子超構造膜の構築と量子効果発現

研究課題名(英文) Fabrication and quantum effect of complex molecular layers

研究代表者

石田 敬雄 (Ishida, Takao)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究グループ長

研究者番号：40281646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では金属錯体分子や電荷移動錯体で超格子多層膜構造など量子性機能発現可能な構造構築を行い、新規な光吸収や長距離電子移動やより高い電気伝導等の量子機能の発現と検証を目指した。当初はすでに長距離電子移動能が確認されているルテニウム2核錯体を中心に研究を行い、特に新たに鉄イオンを錯形成用イオンとして用いて作製した多層膜において長距離電子移動能が生じることを見出した。また電荷移動錯体TTF-TCNQ薄膜では、溶媒種としてN,N-Dimethylformamideを用いた場合、ウエット法で形成できる多結晶膜としては非常に大きい160 S/cm近い導電率を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we fabricated layered super structures using metal complex or charge transfer complex molecules, in order to observe interesting quantum effects such as long-range electron transport ability, higher electrical conduction and optical adsorption due to the super lower dimensional structures. First, we fabricated Ru complex multilayers using several metal cations. We found that the electron transport properties of the multilayers containing Fe cations exhibited increased electron transport. In addition to the Ru complex multilayer, we fabricated TTF-TCNQ thin film which can be expected a larger electrical conduction. We found that N,N-Dimethylformamide is effective to increase the electrical conduction. We obtained highly conducting TTF-TCNQ films with ca 60 S/cm by a simple casting technique using N,N-Dimethylformamide.

研究分野：分子エレクトロニクス 表面科学

キーワード：分子エレクトロニクス 錯体 超分子 導電性

### 1. 研究開始当初の背景

分子エレクトロニクス分野では近年金属錯体分子の長距離電子移動能が注目されてきた。長距離電子移動能がある分子系ではこれまでの分子エレクトロニクスの対象である単一分子接合体より大きなサイズでの明確なデバイス応用の見える分子集合体構築が可能となる。また様々な有機分子のデバイス応用を考えると電子移動能だけでなく光学特性も含めた物性の創出が必要である。よって錯体系の低次元構造体を構築し、物性を調べることで新しい有機分子デバイス例えば分子メモリー、光電変換素子や熱電変換素子などへの展開が考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では上記の背景の元、金属錯体分子や電荷移動錯体で低次元性や興味深い物性創出の考えられる、例えば超格子多層膜構造を作っていくことを検討した。金属イオンや異なった分子種を介した錯体多層膜、低次元性を持つ電荷移動錯体薄膜などである。そしてその構造からのブロードな光吸収や電気伝導等の量子機能の発現と検証を目指す。

### 3. 研究の方法

当初はすでに長距離電子移動能が確認されているルテニウム金属錯体を中心に研究を行った。またルテニウム錯体を様々な錯形成金属イオンを用いて多層化させその光学特性や電子移動能を評価することとした。ルテニウム金属錯体を絶縁性分子と混ぜた単分子膜で相分離構造を作ったり、異種分子を混合させて量子ドット化させることも検討した。またルテニウム金属錯体以外には高い電気伝導性の期待できる電荷移動錯体 TTF-TCNQ にも着眼して将来的なナノ構造体形成を念頭に置きつつ薄膜化を行った。

### 4. 研究成果

まずルテニウム金属錯体膜について代表的な成果を報告する。ルテニウム金属を2つの核として持つルテニウム2核金属錯体(図1)を本研究の中心材料として用いた。ITO基板上にルテニウム金属錯体単分子膜を形成して、その上に錯形成金属イオンを変えた種々の多層膜を形成した。多層膜形成用に従来まで用いられてきた Zr イオン以外に新たに Fe、Ir、Sn、などのイオンを検討した。基本的に5層膜まで形成した。

図2にこれら多層膜の紫外可視スペクトルを示す。Ir や Sn イオンで形成した薄膜は Zr イオンで多層化した膜と同等の厚さを持つと考えられ光学吸収特性も非常に似ていた。一方 Fe イオンで作製した多層膜は光学吸収も強く、Zr イオンの時より配向性の高い膜が形成されたことが示唆された。錯形成イオンを変えることで光学吸収を変化させることができた。この知見は光学デバイ

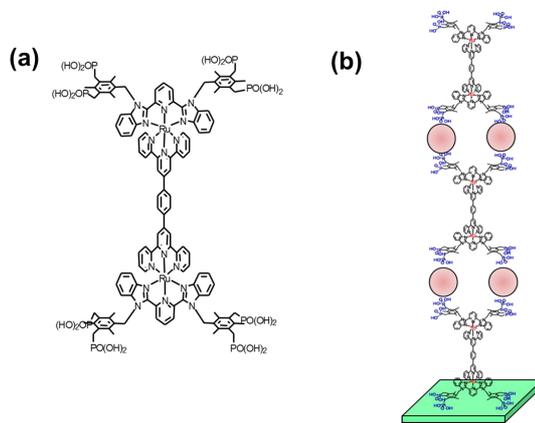


図1 (a)用いたルテニウム2核錯体の構造式と(b)多層膜の概念図。

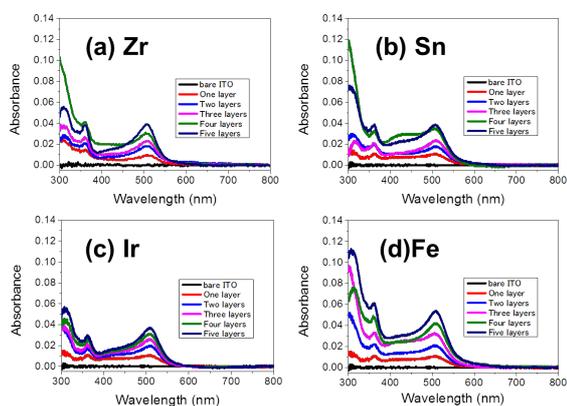


図2 種々の金属イオンを用いて作製したルテニウム2核錯体多層膜の紫外可視吸収スペクトル:(a)Zr イオン ; (b) Sn イオン ; (c) Ir イオン ; (d) Fe イオン

ス応用にとっても重要である。続いてこれらの多層膜の電子移動能を固体サンドイッチセルで計測した(図3)。

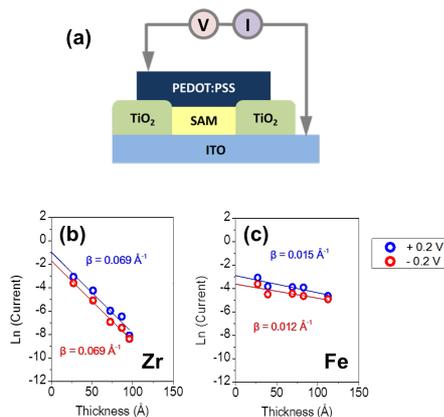


図3 (a)電子移動能評価用のサンドイッチセルの概念図;(b)Zr イオンで作製した多層膜の電流値の膜厚依存性;(c) Fe イオンで作製した多層膜の電流値の膜厚依存性。

これらの多層膜のうち、電子移動能が高い、すなわち 値が小さかったのは Fe イオンを

用いて形成した多層膜であった。特に Fe イオンで形成した多層膜についてこの高い電子移動能の理由について電気化学計測で調べたところ、ルテニウム錯体分子膜の層間にイオンとの結合によって新しい電子準位が形成されていることが示唆された(図 4)。このことから電子準位を介することで電子移動能が促進されているものと結論した。

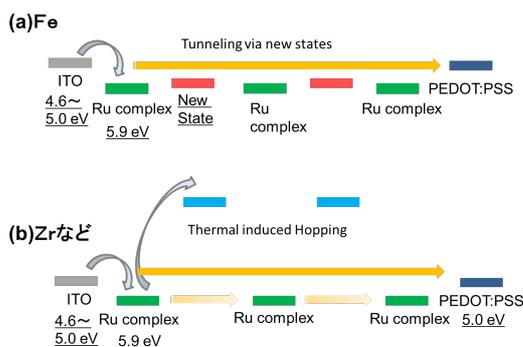


図 4 ルテニウム 2 核錯体の電子移動能の模式図: (a) Fe イオンで作製した多層膜; (b) そのほかのイオンで作製した多層膜の場合。

このほか単分子膜への C 6 0 誘導体導入による光学特性変化や絶縁性単分子とルテニウム錯体分子の混合単分子膜による液晶パターンの情報変換、基板となるナノギャップ電極についても研究を行い、それぞれルテニウム錯体が光学特性や液晶のパターンの大きさを決めるものであることも明らかにした。

これらの結果からルテニウム錯体分子膜は面直方向に高い電子移動能をもたせることが可能であり、膜内へのドーピングなどで光学特性もチューニングできることなどが示唆され、光電変換素子などの光学素子への応用が期待できることが分かった。ルテニウム 2 核錯体に関連して 3 報の論文を発表した。

またルテニウム 2 核錯体はその構造から N 型有機半導体になることが期待できる。熱電変換素子として使うためにはできれば面内の導電性を高めたい。面内方向導電性の情報を得るためには現在は電気伝導性が低いので FET などで電流を増幅する必要がある。このためにイオン液体ゲート FET による 3 端子素子の構築も行ったがルテニウム錯体分子膜が想像以上に多孔質的なため十分な電界効果を得ることが得られなかった。実際に計測していたのはルテニウム錯体膜ではなくイオン液体によるリーク電流であった。

この目的の研究を継続するため、面内方向導電性がありかつ N 型と期待できる分子膜を検討した。その結果、電荷移動錯体 TTF-TCNQ(図 5)が有望であると考えた。

ナノメートルオーダーの薄膜形成やナノ粒子化は非常に困難であったため、まずキャスト法によるミクロンオーダーの薄膜での電気伝導性を評価した。当初の目的であった

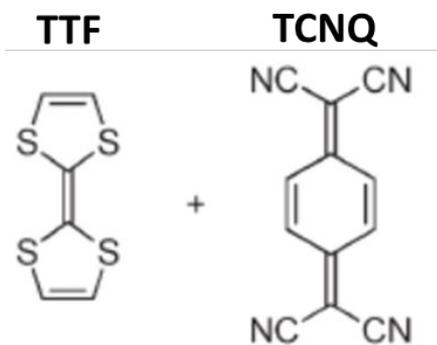


図 5 電荷移動錯体 TTF-TCNQ の構造

ナノ構造化による量子効果発現ではないものの溶媒の組成を変えることでこれまでキャスト法などで作製されてきた TTF-TCNQ の導電率の従来値 (5 ~ 20 S/cm) を大きく超える最大 60 S/cm 程度の値を得ることに成功した(表 1)。溶媒の種類を変えることで TTF と溶媒の相互作用でイオン化が促進され、多結晶膜ながらも大きな導電率が達成されたものと考えられる。

溶媒種、組成	導電率(S/cm)
アセトニトリルのみ(0 vol%)	29.5
ジメチルアセトアミド 5 vol%	32.0
ジメチルアセトアミド 10 vol%	34.8
ジメチルアセトアミド 20 vol%	40.1
ジメチルアセトアミド 50 vol%	40.8
ジメチルアセトアミド 100 vol%	58.0

表 1 種々の組成の溶媒で作製した TTF-TCNQ 薄膜の導電率

今後はナノ構造化を図りつつ新しいデバイス用途(たとえば熱電変換素子)への応用も含めて研究期間終了後も継続して発展させていく予定である。

#### 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 4 件)

Effects of Fe Cations in Ruthenium-Complex Multilayers Fabricated by Layer-by-Layer Method M. Oyama, H. Ozawa, T. Nagashima, M. Haga and T. Ishida Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 9005-9012.

DOI: 10.1039/C5CP07970E

Dynamic Pattern Formation of Liquid Crystals Using Binary Self-Assembled Monolayers on an ITO Surface under DC Voltage

T. Ishida M. Oyama, K. Terada and M. Haga, Phys. Chem. Chem. Phys.16(45)(2014) 25008 – 25013.  
DOI: 10.1039/C4CP03622K

Self-Aligned Formation of Sub 1 nm Gaps Utilizing Electromigration during Metal Deposition

Y. Naitoh, T. Ohata, R. Matsushita, E.Okawa, M. Horikawa, M. Oyama, M. Mukaida, D. F. Wang, M. Kiguchi, K. Tsukagoshi, and T. Ishida  
ACS Applied Materials & Interfaces 5 (2013) , 12869-12875.  
DOI:10.1021/am403115m

Photoresponse Enhancement by Mixing of an Alcohol-soluble C 60 Derivative into a Ruthenium Complex Monolayer

K. Terada, M. Oyama, K. Kanaizuka, M. Haga, and T. Ishida  
Phys. Chem. Chem. Phys.15 (2013) 16586-16593. DOI:  
10.1039/C3CP52373J

[学会発表](計 8 件)

金属イオンを介したルテニウム錯体分子膜の長距離電子移動能 大山真紀子 永嶋 匠 小澤寛晃 芳賀正明 石田敬雄 2014年3月14日 第62回応用物理学会春季学術講演会 神奈川県平塚市 東海大学 湘南キャンパス

Ru 錯体分子膜を利用した液晶パターン形成 石田敬雄 大山真紀子 寺田恵一 芳賀正明 2014年11月25日 第5回分子アーキテクニクス研究会 大阪 大阪大学基礎工学部

Long-range electron transport of Ru Complex Multilayer Made by Layer by Layer Technique T. Ishida M. Oyama, H Ozawa and M. Haga 2014年9月22日 KJF-ICOME2014 つくば市 つくば国際会議場

ITO 基板上の Ru 錯体多層膜の光学吸収特性：錯形成イオンの違いによる変化 石田敬雄 大山真紀子 小澤寛晃 芳賀正明 2014年3月19日 第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大 相模原キャンパス

分子配列をプログラミングした Ru 錯体ヘテロ積層膜のダイオード特性

小澤寛晃 永嶋 匠 大山真紀子 石田敬雄 芳賀正明 2014年3月18日 第61回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大 相模原キャンパス

ルテニウム錯体多層膜の形成とその電子移動能 石田敬雄 大山真紀子 小澤寛晃 芳賀正明 2013年11月27日 2013年真空・表面学術合同講演会:第33回表面科学学術講演会・第54回真空に関する連合講演会、つくば・つくば国際会議場

Ru 錯体多層膜の錯体種と錯形成法による電子移動能の違い 石田敬雄 大山真紀子 小澤寛晃 芳賀正明 2013年9月17日 第74回応用物理学会秋季学術講演会 京都 同志社大学田辺キャンパス

Electron Transport of Ru Complex Multilayer Made by Layer by Layer Technique T. Ishida M. Oyama, H Ozawa and M. Haga, 12<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME2013) 2013年9月3日 イギリス ロンドン インペリアルカレッジ

[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

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石田 敬雄 (ISHIDA TAKAO)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・研究グループ長  
研究者番号：40281646

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 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

内藤泰久 (NAITOH YASUHISA)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員  
研究者番号：10373408