

識別番号	P 2 6
研究課題	高機能表面デバイス創製のためのルテニウム均一分散システムの構築
研究代表者	橋本 剛 (理工学部・物質生命理工学科)
共同研究者	内田 寛 (理工学部・物質生命理工学科)
Summary	This project was proposed to construct chemical deposition system for uniform dispersion of ruthenium (Ru) -based materials on solid substrates. In the field of modern industry, Ru and related materials are frequently utilized for various applications (e.g., chemical, optic, magnetic, electronic devices, etc.) because of their unique and attractive properties. Whereas these devices are generally fabricated by chemical or physical deposition system which produces objective materials with shape of particles or thin film on solid substrates, it suffers from the lack of candidate compounds for precursor of material synthesis. This project includes evaluation and designing for chemical/physical properties of Ru complexes aiming for uniform material dispersion and deposition, as well as device fabrication consisted of Ru-based materials.

## 1. 研究の背景および目的

ルテニウム (Ru) は白金族に含まれる遷移金属元素である。その身近な用途としては、オスミウム (Os) との合金が万年筆のペン先に利用されるなど、白金族材料の強度向上のための添加物としての利用が有名であるが、近年、Ru 単体ならびにその化合物が有する特異的な触媒活性や光・磁性・電氣的性質を利用した高機能材料としての応用が注目されている。例えば、Ru 原子に種々の配位子が配位結合した Ru 錯体は不飽和炭化水素の水素化反応や光エネルギー変換反応を促進する触媒としての積極的に利用されている。また、Ru 酸化物 ( $\text{RuO}_x$ ) ならびにその複合酸化物 ( $\text{MRuO}_3$ ; M = Sr, Ca, etc.) は優れた電気伝導性を有しており、半導体デバイス加工時の高温熱処理や長時間駆動においても特性劣化の無い高機能電極材料として注目されている。Ru 元素の地殻表面付近での存在量は 0.001 ppm 程度と極めて少なくその産出量は年間数トンと希少である。それにも関わらず現在においても工業的な応用が盛んに検討され続ける理由は、上述されるような Ru 化合物の魅力的な材料物性が他元素では代替し難いということに尽きる。

資源節約の観点のみならず、デバイスの集積化・複合化を念頭に置いた材料利用のアプローチとして、基板 (担体) 上にごく微量の材料を堆積させる手法が現在主要な風潮である。具体的には、Ru を含有する原料化合物を気体 (ガス) あるいは液体 (溶液) の状態で基板表面へ均一分散堆積し、化学反応や物理的相変化を経由することで基板上に薄膜や微粒子の形態で Ru 材料を形成するという手法である。このような材料利用のアプローチを採択することにより、わずかな原料利用のみで Ru 材料の様々な機能性を基板表面に付与することが可能となる。しかしながら、本手法においては原料化合物の物性 (主として揮発性や溶解性など) が原料供給や材料合成の可否に大きな影響を与えるにも関わらず系統的な物性の解明は未着手であり、材料合成に適う物性の確認された原料化合物はごく少数の候補のみに限られている。Ru 元素における同分野の研究は材料の重要性に相反して立ち遅れていることから至急の調査進行が求められる。

本研究では、基板表面での容易な均一分散が可能な Ru 含有原料化合物の探索ならびに分子設計と、それらを利用した機能性デバイスの創製を主な目的とする。原料化合物の候補として種々の配位子を有する Ru 錯体を対象とし、Ru 材料の均一分散に適する原料化合物を検証するための系統的な物性調査を実施する。あわせて、それらの化合物を利用した材料の分散・堆積挙動 (ガス・溶液状態) を評価したのち実デバイスの製作を行なう予定である。

## 2. 研究の方法

本研究では、研究対象として主にβ-ジケトン系の配位子を有した種々の Ru 錯体に注目する。代表的なβ-ジケトン Ru 錯体の分子構造を図 1 に示す。錯体の諸物性に対しては配位子種が支配的な影響を及ぼすものと予想され、配位子置換等によりそれらの効果を明らかにすることができれば目的とする物性を有した Ru 錯体の設計・創製が実現できるものと期待する。

Ru 材料の分散システムとして以下二種類の手法を念頭に置き (図 2)、それらを効率的に実現するために求められる原料化合物の物性を示す。

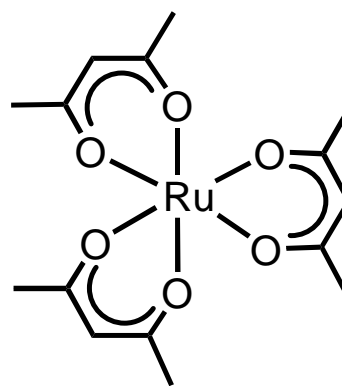
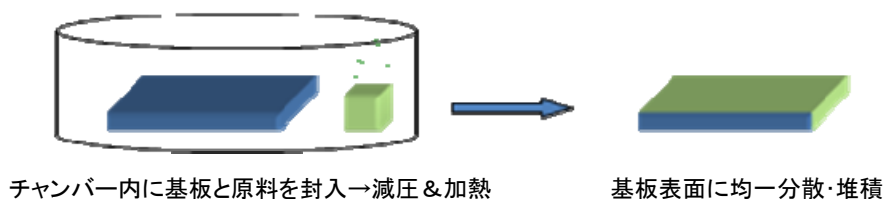


図 1 Ru 錯体 [Ru(acac)<sub>3</sub>] の分子構造

① 気体輸送 (ガス) による Ru 材料の堆積 : 化合物を蒸発あるいは昇華させることで気体の原料を得たのち、これらを基板表面に堆積 (吸着→反応) させることで目的の材料を合成する。原料化合物には高い揮発性 (低沸点/昇華点、高蒸気圧など) が要求される。

② 液体輸送 (溶液) による Ru 材料の堆積 : 化合物を有機溶媒等に溶解させることで溶液の原料を得たのち、これらを基板表面に堆積 (塗布→反応) させることで目的の材料を合成する。原料化合物には溶媒に対する高い溶解性が要求される。

### ① 気体輸送による材料堆積



### ② 液体輸送による材料堆積

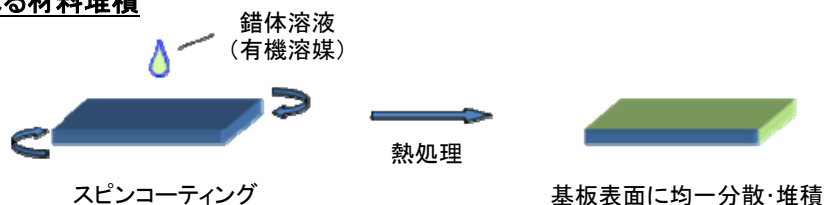


図 2 Ru 材料の分散・堆積手法

ここで注目される原料化合物の物性 (揮発性および溶解性) は主として分子-分子間の相互作用に従属するパラメーターであるため、前述する配位子置換に基づく錯体の構造設計によりそれらの物性は任意に制御できると推察される。本研究では Ru 錯体の物性評価・設計とあわせて、上記手法による Ru 材料の堆積ならびに応用 (Ru 酸化物電極など) についても評価検討を実施する予定である。

## 3. 研究計画における役割分担

本研究計画では共通の対象物である Ru 錯体に対して分子構造の評価設計 (橋本) および材料応用 (内田) といった異なる観点から研究に取り組むことになる。Ru という魅力的な元素の利用に関して、理学および工学的視点からの多角的なアプローチにより基礎から応用に渡る幅広い知見を得ることができると期待される。