

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

小林 速男

(岡崎国立共同研究機構、分子科学研究所 教授)

「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」

1. 研究実施の概要

分子は設計可能な物質機能の最小単位であり、複数の機能性分子を組み合わせ、集積させることにより、異なる分子機能間の協奏的作用により新規な高次機能を発揮する分子システムを構築することが可能である。本研究では、機能性分子を設計・合成・集積することにより、新規な電子機能性分子物質の開発を行うとともに、分子物質の材料化、デバイス化を目指した研究を展開している。本年度の主な研究結果は、①同一分子が集積してできた単一分子性金属結晶にフェルミ面が存在することを実証すると同時に新たな単一分子性金属を開発し、そのナノ分子材料としての可能性を見いだしたこと、②強磁性を示す新規分子性伝導体の開発、③分子ナノ置換による分子性物質の金属化およびフェリ磁性の発現、④非常に高いキャリア移動度を持つ分子性導体の可能性の発見、⑤微少電極間を架橋した分子ナノワイヤーの構築、⑥分子物質のナノドット構造、ナノワイヤ構造の構築および分子ナノパターンニングの検討、などである。また、当初の研究計画に掲げたナノポーラス構造を持つ分子物質を利用した機能性分子ナノ構造体の開発や自己集積能を用いた高次な機能分子のネットワークの構築にも務めている。

2. 研究実施内容

研究目的

本研究は、機能性分子を設計・合成し、集積させることにより、分子ナノ構造材料となりうる電子機能性分子物質を開発することを目的としている。また、分子物質のデバイス化をも目指している。

具体的な研究の課題と成果

本研究では、「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」を目指して、以下の主な3つの課題、(1)協奏的電子機能を持つ分子物質の開発、(2)微小分子物質系の物性評価技術の検討、(3)分子物質の材料化、デバイス化に向けた研究、を遂行している。

(1)の課題に関しては、①新規な単一分子性金属の開発、②磁性金属・磁性超伝導体の開発と物性、③機能性ナノ分子の形成および置換による新規電子物性の創出、④

超分子相互作用を利用した電子状態制御による機能性分子システムの開発、⑤ナノポラス分子物質を用いた新規機能性分子物質の開発、などの研究を行っている。

①に関しては、私たちが共同研究者とともに開発した初めての単一分子性金属結晶の構成分子であるNi(tmdt)₂の中心金属をAuに換えたAu(tmdt)₂の微結晶を得た。この結晶は、分子性金属としては初めて、窒素温度より高温で反強磁性転移を示した。転移温度としては100Kに転移温度を持つ無機反強磁性金属Mnに匹敵する。また、この結晶はナノサイズの厚さを持つ板状晶であり、球状の金微粒子などとは異なり、単一分子から出来たナノ金属板である事が発見されたことを意味する(図1)。今後、新しい分子ナノ材料としての特性を調べて行く予定である。

また、この研究と関連し、(2)の課題に関して、マイクロカンチレバーとフロリダ州立大学の強磁場施設を利用して、従来の磁気測定では不可能であった微小結晶の磁気測定を行った。すなわち、Ni(tmdt)₂の100 μmサイズの微少単結晶の磁化(磁気トルク)測定に初めて成功し、一連のdHvA振動を観測した。この実験により、単一分子からできた結晶で、確かにフェルミ面を持つ金属結晶が存在することが厳密に証明された。

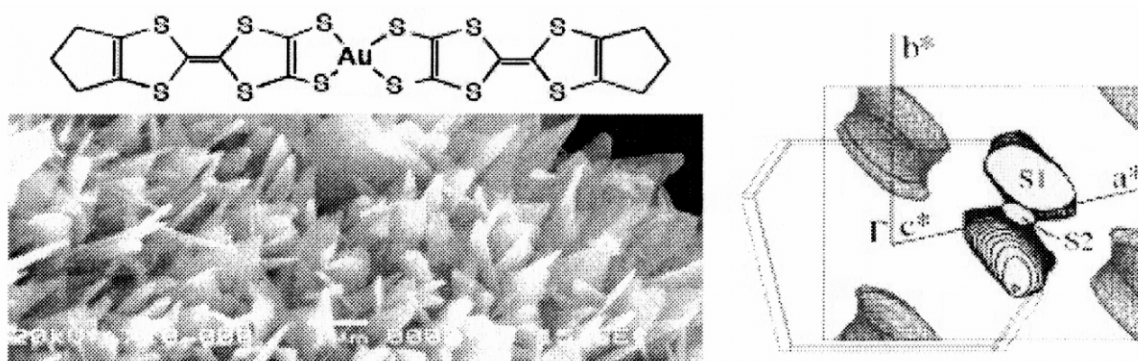


図1 (左) Au(tmdt)₂の分子とナノ金属結晶、(右) Ni(tmdt)₂のフェルミ面と外部磁場(H//c*)に対する極値断面積(ホール)

(1)の②に関しては分子性のスピントロニクスのための材料の開発を目指し、新しいドナー分子、テトラシアフルバレンキノン(チオキノ)-1,3-ジチオールメチドを合成し、FeBr₄⁻イオンとの1:2 CT塩を作成した。このCT塩は170 K以上で金属的であるが、170 K以下では活性化エネルギーの小さい半導体的に変化する。一方磁気的性質については、FeBr₄⁻イオンのFe(III) d スピン間の相互作用は15 K以上では直接的に相互作用し弱い反強磁性的であったが、15 K以下ではドナー分子のカラム上のπ電子との相互作用を介して強磁性的となり、さらに1K付近で強磁性秩序化を起こす事を見いだした。π電子と局在dスピンの相互作用をもつ強磁性の分子半導体あるいは金属を作製し得る可能性に示唆が得られたものと考えられる。

③に関しては、ナノ分子置換による系統的なバンドフィリング制御を行い、β'-ET₃(MCl₄²⁻)_{2-x}(M'Cl₄¹⁻)_xにおいてその電子状態を半導体から金属的挙動に変化させること

ができた。さらに置換した分子導体を加圧することにより、ヘリウム温度まで金属性を保つことができた。また、機能性ナノ分子として磁性を持つナノ分子を置換し β' - $\text{ET}_3(\text{CoCl}_4^{2-})_{2-x}(\text{FeCl}_4^{1-})_x$ を合成したところ、フェリ強磁性が出現した。これは、ドーピングしたキャリアを介して、置換した磁性ナノ粒子間にフェリの相互作用が生まれた結果と考えられる。このように、分子性物質のナノ分子置換により、金属伝導性とフェリ磁性という電子物性を創出することができた。

④に関しては、分子デバイスに向けて興味深い知見が得られつつある。分子システムのデバイスへの応用を考えた場合、キャリア移動度は重要なパラメータである。有機ドナー分子BETSの新規カチオンラジカル塩 $(\text{BETS})_5[\text{Te}_2\text{I}_6]$ は、 $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ アニオンが分子間ヨウ素・・・・ヨウ素相互作用を介して2次元シート状の超分子を形成し、BETSはこれに沿って配列して2次元伝導層を形成すると言う特徴的な結晶構造を持っている。この物質の特筆すべき点は、室温から明瞭に磁気抵抗が観測されることで、分子性導体では初めての例である。これは、この物質が室温ですでに高いキャリア移動度を持つことを示唆しており、実際、磁気抵抗から求めたキャリア移動度は、従来の分子性導体の移動度より約2桁大きい値を示している。また、図2に示すように、 $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ は超分子被覆電線構造を持つ分子性伝導体である。本年度、電解成長によってこの分子性伝導体結晶を500nmの金電極間を配線することに成功した。結晶の幅は約100 nmである。現在電気伝導を検討中であり、今後の進展が期待される。

またこの他、誘電性や磁性に注目し、⑤に掲げた機能性ナノポーラス分子物質の開発を試みている。

(3) に関しては、上記の①④でも関連した研究の萌芽が見られるが、分子の持つ自己組織化能を利用した分子物質の材料化について以下のような系統的な検討を行っている。

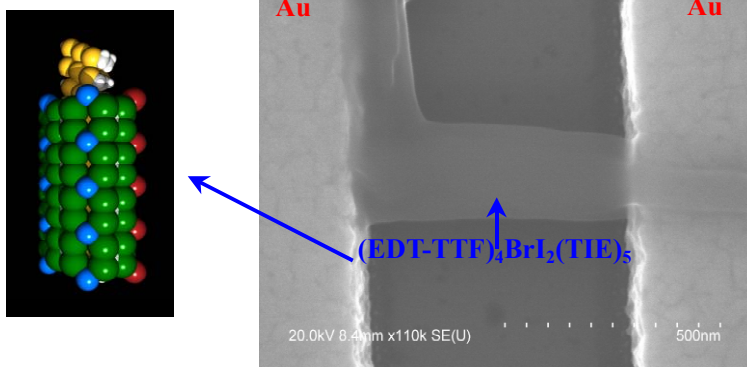


図2 被覆ナノワイヤー構造を持つ $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ とその微小結晶が0.5 μ mの電極間を橋渡しして成長している様子

1) 両親媒性マクロサイクリックTTF分子が有する酸化還元活性、イオン認識、超薄膜形成能を利用することで、TCNQ誘導体をアクセプター分子とした電荷移動錯体を作製し、固体基板上に分子集合体ナノワイヤ構造を作製した。さらに、ヨウ素を用いた酸化を行うことで、ナノドット構造の作製にも成功した。材料化に際しての基本的な構成要素である0次元および1次元ナノ構造を実現した。

2) カルコゲンを含む分子をAu(111)面に吸着させ、自己組織化膜を形成し、その構

造、電気物性を明らかにした。また炭化水素を持つ両親媒性分子とフッ化炭素鎖を持つ両親媒性シランカップリング剤からなる混合LB膜の相分離構造を明らかにした。この相分離LB膜を加熱処理した後に溶媒処理し、テンプレートを作製し、このテンプレート上に両親媒性分子の単分子膜をLB法で転写すると、テンプレートの形状に沿って単分子膜が転写された。相分離LB膜を利用したテンプレート作製とそれを利用したパターンニングが可能であることを示している。

3) 自己集積化により結晶中で高次なネットワークを形成することを目的に、2つの金属中心がベンゼンテトラアミンで繋がれた種々の複核金属錯体 ($M=Ni, Pd, Pt$) を設計合成し、これを積層させ、さらに、水素結合で鎖間を連結する架橋分子を導入することで、マトリクス状の構造体へと拡張する方法を検討した。

3. 研究実施体制

小林グループ

- ① 研究代表者：小林 速男（岡崎国立共同研究機構、分子科学研究所、教授）
- ② 研究項目：新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築
 - (1) 磁気・伝導協奏機能を示す分子システムの構築
 - (2) 新規な単一分子性金属の開発
 - (3) 分子物質開拓のためのマイクロ結晶の構造決定
 - (4) 分子ナノポラス構造を用いた多重協奏機能を持つ分子システム

徳本グループ

- ① 研究分担グループ長：徳本 圓（産業技術総合研究所、ナノテクノロジー研究部門、研究グループ長）
- ② 研究項目：分子性金属の開発と物性評価
 - (1) ミクロ結晶試料の物性評価法の検討
 - (2) 新規な機能性分子物質の開発

加藤グループ

- ① 研究分担グループ長：加藤 礼三（理化学研究所、分子物性化学研究部門、主任研究員）
- ② 研究項目：超分子性伝導体の構築と分子間相互作用の制御
 - (1) 超分子構造制御による分子電線構造の構築
 - (2) 超分子結合を利用した新規分子性伝導体の構築と物性制御

森グループ

- ① 研究分担グループ長：森 初果（東京大学物性研究所、助教授）
- ② 研究項目：機能性ナノ分子の形成および置換による新規電子物性の創出

- (1)水素結合ネットワークを有する新規有機超伝導体の物性制御
- (2)バンドフィリングおよびバンド幅コントロールによる有機伝導体の物性制御

杉本グループ

- ① 研究分担グループ長：杉本 豊成（大阪府立大学先端科学研究所、教授）
- ② 研究項目：強磁性分子半導体や金属、および高伝導性の有機金属錯体オリゴマー鎖の創製
 - (1)新規な磁性分子性伝導体の開発
 - (2)高伝導性遷移金属中性分子錯体ポリマーの開発

中村グループ

- ① 研究分担グループ長：中村 貴義（北海道大学電子科学研究所、教授）
- ② 研究項目：分子性ナノワイヤおよび分子メカニカルデバイスの構築
 - (1)分子性ナノワイヤの構築とデバイス展開
 - (2)分子ハイブリッドシステムの構築と機能開拓
 - (3)表面三次元ナノ構造の構築とデバイス構築および新規自己組織化膜の構造と電気物性（分担者：松本睦良（産総研、研究グループ長））
 - (4)集積型金属錯体デバイスの開発（分担者：武井文雄（富士通研究所）、主任研究員）

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

整理番号：160201001

著者氏名：田嶋尚也，今久保達郎，加藤礼三，西尾豊，梶田晃示

論文題名：Uniaxial Strain Effects on Transport Properties of a Supramolecular Organic Conductor θ -(DIETS)₂[Au(CN)₄]

書誌事項：Journal of the Physics Society of Japan, Vol. 72, No. 5, P. 1014-1017 (2003)

発表日付：20030500

整理番号：160202004

著者氏名：藤原秀紀, Lee Ha-Jin, 小林速男, 藤原絵美子, 小林昭子

論文題目：A Novel TTP Donor Containing a PROXYL Radical for Magnetic Molecular Conductors

書誌事項：Chemistry Letters, Vol. 32, No. 6, P. 482-483 (2003)

発表日付：20030506

整理番号 : 160204011

著者氏名 : E. S. Choi, E. Jobilong, A. Wade, E. Goetz, J. S. Brooks, 山田順一,
水谷 敏幸, 木下タツエ, 徳本 圓

論文題名 : Fermiology and superconductivity studies on the non-
tetrachalcogenafulvalenestructured organic superconductor β -(BDA-
TTP)₂SbF₆

書誌事項 : Physical Review B, Vol.67, No.17, 174511 1-8 (2003)

発表日付 : 20030521

整理番号 : 160201002

著者氏名 : 田村雅史, 細越裕子, 塩見大輔, 木下實, 中澤康浩, 石川征靖, 澤博, 北
澤孝史, 江口淳, 西尾豊, 梶田晃示

論文題名 : Magnetic Properties and Structures of the a- and d-Phases of p-NPNN

書誌事項 : Journal of the Physical Society of Japan, Vol.72, No.7, P.1735-1744
(2003)

発表日付 : 20030714

整理番号 : 160205017

著者氏名 : 宮田秀人, 芥川智行, 長谷川達生, 中村貴義, Christensen, Christian.A,
Becher Jan

論文題名 : Langmuir-Blodgett films of bis-tetrathiafulvalene substituted
macrocycle and TCNQ derivatives

書誌事項 : Thin Solid Films(Elsevier Science), Vol.438-439, P.1-6 (2003)

発表日付 : 20030822

整理番号 : 160202005

著者氏名 : 崔亨波, 大塚岳夫, 小林昭子, 武田直也, 石川征靖, 御崎洋二, 小林速男

論文題名 : Structural, electrical and magnetic properties of a series of
molecular conductors based on BDT-TTP and lanthanoid nitrate
complex anions [BDT-TTP=2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-
tetrathiapentalene]

書誌事項 : Inorganic Chemistry, Vol.42, No.19, P.6114-6122 (2003)

発表日付 : 20030823

整理番号 : 160203003

著者氏名 : 松本拓也, 鎌田洋輔, 杉本豊成, 多田俊治, 野口悟, 中澄博行, 城始勇,
吉野治一, 村田恵三

論文題名 : Electrical Conducting and Magnetic Properties of
(Ethylenedithiotetrathiafulvalenothioquinone-1,3-
diselenolemethide)₂ · FeBr₄(GaBr₄) Crystals with Two Different
Interlayer Arrangements of Donor Molecules

書誌事項 : Inorganic Chemistry, Vol.42, No.17, P.5192-5201 (2003)

発表日付 : 20030912

整理番号 : 160205015

著者氏名 : 芥川智行, 内瀉昌則, 長谷川達生, 中村貴義, Nielsen, Kent A.,
Jeppesen, Jan O.,
Brimert Thomas, Becher Jan

論文題名 : Langmuir-Blodgett Films of Charge-Transfer Complexes between an
Amphiphilic Monopyrrolo-TTF and TCNQ Derivatives

書誌事項 : The Journal of Physical Chemistry B, Vol.107, No.50, P.13929-13938
(2003)

発表日付 : 20031119

整理番号 : 160205016

著者氏名 : 芥川智行, 武田定, 長谷川達生, 中村貴義

論文題名 : Proton Transfer and a Dielectric Phase Transition in the Molecular
Conductor (HDABCO⁺)₂(TCNQ)₃

書誌事項 : Journal of the American Chemical Society, Vol.126, No.1, P.291-294
(2003)

発表日付 : 20031212

整理番号 : 160202023

著者氏名 : Akiko Kobayashi, Masaaki Sasa, Wakako Suzuki, Emiko Fujiwara,
Hisashi Tanaka, Madoka Tokumoto, Yoshinori Okano, Hideki Fujiwara,
and Hayao Kobayashi

論文題名 : Infrared Electronic Absorption in Single-Component Molecular Metal

書誌事項 : J. American Chemical Society, Vol.126, No.2, P.426-427 (2003)

発表日付 : 20031220

整理番号 : 160203004

著者氏名 : Takuya Matsumoto, Yohsuke Kamada, Toyonari Sugimoto, Toshiji, Tada,
Satoru Noguchi, Hiroyuki Nakazumi, Takashi Kawakami, Kizashi
Yamaguchi, and Motoo Shiro

論文題名 : One-Dimensional CuBr_4^{2-} Ion Array and CuBr^{3-} Ion Chain Included in
the π Conducting Framework Composed of
Bis(methylthio)tetrathiafulvalenothioquinone-1,3-
dithiocarbonatodithiolemethide Molecules

書誌事項 : Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 26, P. 8638-8645 (2003)

発表日付 : 20031229

整理番号 : 160202017

著者氏名 : Emiko Fujiwara, Akiko Kobayashi, Hideki Fujiwara, and Hayao
Kobayashi

論文題名 : Syntheses, Structures, and Physical Properties of Nickel
Bis(dithiolene) Complexes Containing Tetrathiafulvalene (TTF) Units

書誌事項 : Inorganic Chemistry, Vol. 43, No. 3, P. 1122-1129 (2004)

発表日付 : 20040225

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 3件 (CREST研究期間累積件数 : 3件)