

「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

中嶋 敦

(慶應義塾大学理工学部 教授)

「次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御」

1. 研究実施の概要

本研究では、多元的な化学組成の制御を通じて、電子構造をデザインした複合ナノクラスターを創成し、このクラスターを機能単位とする二次元系ナノクラスター物質を、選択的なソフトランディングによって構築することを目指している。前年度までに複合有機金属ナノクラスターの生成法の開発、および表面構造の分光学的解析手法の開発を行ない、今年度は、気相孤立系、ソフトランディング蒸着系、薄膜系について、電子物性を中心とした定量的な測定を進めるとともに、分光学的解析手法の高度化を行なった。クラスターの捕捉状態に注目した研究では、(1)気相有機金属ナノクラスターのナノワイヤー化、(2)ソフトランディングされた有機金属クラスターの表面挙動、(3)銅フタロシアニン(CuPc)薄膜の顕微光電子分光、(4)ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測、という成果を、また新しい分光学的手法として、(5)四次ラマン分光法による界面選択的テラヘルツ振動分光の開拓、などの成果を挙げた。(1)は、米国アルゴンヌ国立研究所との国際共同研究成果で、(2)は、田中一義チームと田博一助教授との共同研究として、種々の基板へのクラスターのソフトランディングへと発展している。さらに、試料基板の搬送システムを利用して、慶大神戸大間で複合クラスター修飾基板の走査型顕微測定(NC-AFM)を行ない、基板搬送の課題抽出をすすめるとともに、金属ナノ粒子と電子線描画法とを組み合わせて、(6)基板上に展開した金属ナノ粒子の周期制御、について新たな知見を得た。今後、走査型顕微鏡観察と電子物性評価を軸に据えて、国内外での共通試料の複眼的な測定を通じて、新しいナノデザイン制御されたクラスター2次元物質による次世代光磁気材料への展開を図る。

2. 研究実施内容

(1) 気相有機金属ナノクラスターのナノワイヤー化

気相反応を用いると、ユウロピウム(Eu)とシクロオクタテトラエン(C_8H_8 ; COT)を組み合わせたサンドイッチ錯体は、多層化が20層にまで及ぶナノワイヤー化が起こることを見出した。この質量スペクトルから(n, n+1), (n, n), (n, n-1)といった特定の三種の組成をもつクラスターの選択的生成が確認され、これらの組成は $Eu_n(COT)_m$ ク

クラスターが一次元多層サンドイッチ構造であることを示しており、Eu原子、COT分子が交互に積層して逐次プロセスによって反応が進行していると考えられる。また、このクラスターでは極めてイオン結合性が高いことが知られているので、生成反応ではEuからCOTへ電荷移動が起こっていると考えられる。その電荷移動の起こりやすさを電子供与体のIEおよび電子受容体のEAによって定量的に議論するために、光イオン化分光法、光電子分光法により、各クラスターのIE、EAを求めたところ、いずれの反応においても比較的長距離で電子移動が起こり、多層化反応はポテンシャル障壁無しに際限なく進行することを明らかにした。

(2) ソフトランディングされた有機金属クラスターの表面挙動

鎖長の異なる様々なアルカンチオール SAM 基板表面上に $V_n(Bz)_{n+1}$ ($n = 1, 2$) をソフトランディングし、熱力学的安定性や脱離過程について検討を行なった。各基板における $V(Bz)_2$ (蒸着量: 4.0×10^{13} 個) の昇温脱離 (TPD) スペクトルを測定すると、SAM の鎖長が長くなるにつれ、脱離しきい温度が高温側にシフトした (図1)。しきい値付近の挙動から各基板上での $V(Bz)_2$ 脱離の活性化エネルギーを求めると、C4-, C8-SAM では約 60.0 kJ/mol で、Au(111) での 57.6 kJ/mol と同程度であった。これに対して、C16-SAM では活性化エネルギーが 124 kJ/mol と顕著に増大していることがわかった。さらに、

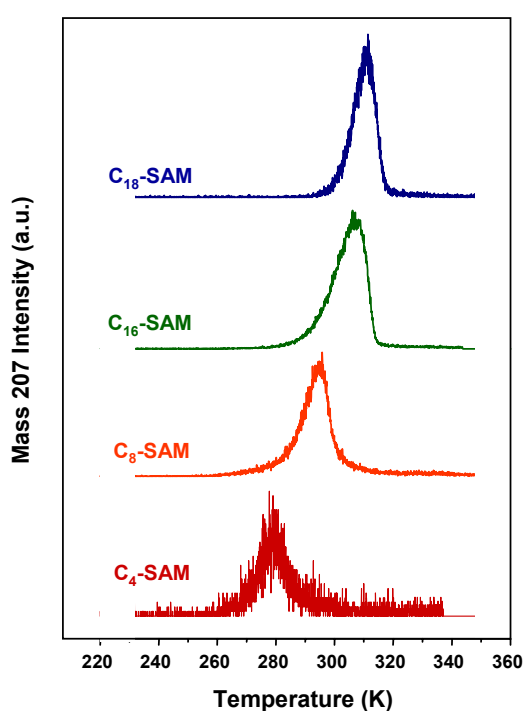


図1. 鎖長の異なるアルカンチオール分子 (C_4 - C_{18}) の自己組織化膜からの昇温脱離スペクトル

この非対称なピーク形状は、一次脱離 (直接解離) を反映していると考えられる。すなわち、Au(111) 表面やC4-SAM の場合には、 $V(Bz)_2$ クラスターは表面に物理吸着しているため、基板温度の上昇とともに基板上で拡散と衝突が起こり、2 次的脱離が進行する。一方、C16-SAM のように鎖長が長い場合には、クラスターは蒸着時にSAM内に入ることによって強く捕捉され、基板温度が上昇しても拡散することなく直接脱離 (一次脱離) したものと考えられる。以上の結果は、SAM の利用によって、一次元構造をもつクラスター種の配向が制御できることを示唆している。

(3) フタロシアニン (CuPc) 薄膜の顕微光電子分光

クラスターを表面に固定して薄膜を作成するとき、薄膜の電子状態は、分子と基板と

の相互作用、分子の集合状態、配向などにより変化する。このため、薄膜の物性の制御には、電子状態の顕微測定が不可欠である。本研究では、独自に開発を進めてきたエネルギー分解能の高い顕微光電子分光法を利用して分子-基板相互作用が薄膜電子状態に与える影響を明らかにすることを目的とした。クラスター薄膜のモデルとして銅フタロシアニン(CuPc)薄膜を取り上げ、顕微光電子分光を行った。その結果、銅多結晶基板上では、(111)微結晶面上とそれ以外の場所とで、CuPcの最高占有軌道(HOMO)由来のピークが0.4 eVシフトすることを見いだした。HOMOのエネルギーは正孔注入障壁と密接に関連しており、薄膜の機能性を利用する際に界面の電子状態を知ることが重要であることを示している。

(4) ケルビンプローブ顕微鏡を用いた界面電荷移動の計測

固体表面の仕事関数を高い空間分解能で計測するケルビンプローブ顕微鏡を用いて、白金ナノ粒子-二酸化チタン基板の界面電荷移動を計測した。本手法は、固体表面に降着した金属微粒子と表面間の電荷移動を単一粒子ごとに計測する手法として広い応用範囲が期待される。

(5) 四次ラマン分光法による界面選択的テラヘルツ振動分光の開拓

界面選択的なラマン分光法として開発した四次ラマン分光器の改造をすすめ、測定対象となる物質を可視光に透明なワイドバンドギャップ半導体まで拡張した。分子修飾基板にソフトランディングさせた遷移金属クラスターの低波数骨格振動を計測する目的で開発してきた本手法が予想を超えて発展し、広く界面一般を対象とした低波数振動分光法に発展する可能性が高くなってきた。電極界面における分子振動や格子振動を検出する手法への展開を進めている。

(6) 基板上に展開した金属ナノ粒子の周期制御

ドライプロセスによる金属ナノ粒子を保護膜なしで生成させる技術を、金属ナノ粒子生成源とすることに加えて、電子線描画装置によってパターンニング基板を固定化基板に用いることにより、特定の場所に金属ナノ粒子を位置制御して生成させることができる(ナノスケールパターンニング)ことを可能とした。さらに、金属ナノ粒子の大きさとパターンニング径を調節することにより、配列点の中に收容される金属ナノ粒子の個数を制御することがわかった。実験では、レジストを塗布したシリ

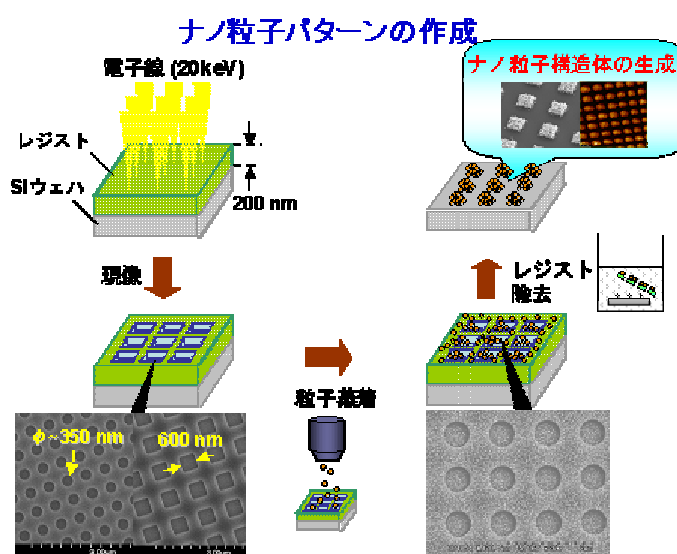


図2. 基板上に展開した金属ナノ粒子の周期制御

コンウェアに対して電子線描画により微細加工を施した基板に粒径選別した金ナノ粒子を蒸着後、レジストを余分な粒子とともに基板から剥離した。得られた基板は走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。図2右上に示したSEM像のような金ナノ粒子の高次ナノ構造体を得ることができた。この構造体は粒径選別時のサイズおよび形状を保持した金ナノ粒子で構成され、粒子同士が結合することで強固な高次構造体が形成されていることがわかった。

(7) ソフトランディング基板の極低温STM観測

シカゴ大において開発を進めている極低温STM装置を用いて、金基板上に真空蒸着によって生成させた自己組織化膜のSTM像を測定し、C10のアルカンチオール分子では、低被覆率の時には2量化した周期構造をとることを明らかにした。今後、有機金属クラスターの自己組織化膜上への固定を、アルゴン国立研と進めてSTM観測を進める上での有用な装置開発が進められた。

3. 研究実施体制

「クラスター機能単位の創成とナノ制御クラスター蒸着基板の作成・評価」グループ

- ① 研究分担グループ長：中嶋 敦 (慶應義塾大学理工学部、教授)
- ② 研究項目：クラスター機能単位の創成とナノ制御クラスター蒸着基板の作成・評価

「周期デザイン基板の創成とクラスター修飾基板の評価」グループ

- ① 研究分担グループ長：大西 洋 (神戸大学理学部、教授)
- ② 研究項目：周期デザイン基板の創成とクラスター修飾基板の評価

「気相クラスターおよびクララスター修飾基板の磁性評価」グループ

- ① 研究分担グループ長：Steven J. Sibener, Prof. (University of Chicago)
- ② 研究項目：気相クラスターおよびクララスター修飾基板の磁性評価

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

- 著者氏名：Seung H. Huh, and Atsushi Nakajima
タイトル：Magnetic Trapping of CocoreCoOshell Nanoparticles Produced by Gas Phase Reaction
書誌事項：Chemistry Letters, Vol. 33, No. 4, P. 428-429 (2004).
01132整理番号：160602046
- 著者氏名：安藤直人, 小久保慎, 三井正明, 中嶋敦
タイトル：Photoelectron spectroscopy of pyrene cluster anions, (pyrene)_n, (n=1-20)
書誌事項：Chemical Physics Letters, 389(3,4) 279-283 (2004).
01133整理番号：160602047

- 著者氏名：鈴木淳一，細谷夏樹，長尾諭，三井正明，中嶋敦
タイトル：Electronic Structures of Exohedral Lanthanide-C60 Clusters
書誌事項：Journal of Chemical Physics/American Institute of Physics, 121(6), 2649-2654 (2004).
Selected for issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology -- August 2, 2004, Volume 10, Issue 5 Section "CARBON NANOTUBES, C₆₀, AND RELATED STUDIES"
01134整理番号：160602048
- 著者氏名：許勝憲，中嶋敦，茅幸二
タイトル：Fabrication of Ferromagnetic Nano-cluster Rods by Magnetic Trapping
書誌事項：Journal of Applied Physics/American Institute of Physics 95(5), 2732-2736 (2004).
01145整理番号：160602059
- 著者氏名：三井正明，小久保慎介，安藤直人，松本由生乃，中嶋敦，茅幸二
タイトル：Coexistence of two different anion states in polyacene nanocluster anions
書誌事項：Journal of Chemical Physics/American Institute of Physics, 121(16), 7553-7556 (2004).
01147整理番号：160602061
- 著者氏名：宮島謙，中嶋敦，藪下聡，Mark B.Knickelbein，茅幸二
タイトル：Ferromagnetism in One-Dimensional Vanadium-Benzene Sandwich Clusters
書誌事項：Journal of American Chemical Society (American Chemical Society), 126(41), 13202-13203 (2004).
01148整理番号：160602062
- 著者氏名：小久保慎介、安藤直人、小安喜一郎、三井正明、中嶋敦
タイトル：egative ion photoelectron spectroscopy of acridine molecular anion and its monohydrate
書誌事項：Journal of Chemical Physics/American Institute of Physics, 121(22), 11112-11117 (2004).
01167整理番号：160602081
- 著者氏名：許勝憲，中嶋敦
タイトル：Electron beam-induced surface quasimelting of Co granular nanowires
書誌事項：Applied Physics Letters/American Institute of Physics, 85(25), 6149-6151 (2004).

01168整理番号：160602082

- 著者氏名：竹上竜太，細谷夏樹，鈴木淳一，中嶋敦，藪下聡
タイトル：Geometric and Electronic Structures of Multiple-Decker One-End Open Sandwich Clusters：Eun(C₈H₈)_n⁻ (n=1-4)
書誌事項：Journal of Physical Chemistry A (American Chemical Society), 109 (11), 2476-2486 (2005).

01171整理番号：160602085

- 著者氏名：細谷夏樹，竹上竜太，鈴木淳一，矢田啓蔵，小安喜一郎，宮島謙，三井正明，Mark B. Knickelbein，藪下聡，中嶋敦
タイトル：Lanthanide Organometallic Sandwich Nanowires: Formation Mechanism
書誌事項：Journal of Physical Chemistry A (American Chemical Society), 109(1), 9-12 (2005).

01172整理番号：160602086

- 著者氏名：杉山武晴，T. Masuda，M. Aida，上野信雄，宗像利明
タイトル：High-energy resolution photoemission microscopy: (111) domains featured by Shockley and image-potential states at the polycrystalline Cu surface
書誌事項：J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 137-140, 193-197 (2004)

- 著者氏名：宗像利明，杉山武晴，T. Masuda，M. Aida，上野信雄
タイトル：Inhomogeneous electronic structure of copper phthalocyanine film measured with microspot photoemission spectroscopy
書誌事項：Appl. Phys. Lett., 85, 3584-3586 (2004).

- 著者氏名：園田康幸，宗像利明
タイトル：Unoccupied electronic states of high-temperature superconductor Bi₂212 measured with two-photon photoemission
書誌事項：Phys. Rev. B 70, 134517-134521 (2004).
Selected for issue of Virtual Journal of Applications of Superconductivity November 1, 2004.

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：6件）