

秩序と物性」研究領域 領域活動 評価報告書

- 平成 15 年度終了研究課題 -

研究総括 曾我 直弘

1. 研究領域の概要

物質の低次元化、非晶質化、ハイブリッド化などにより生じる構造や組織上の秩序性の変化と物性との関連を原理的に明らかにして、高性能・新機能の金属・無機・有機・複合材料の創出に結びつけようとするものである。例えば、秩序・無秩序の制御と物性評価、種々の物性と秩序性との相関の定量的評価、構造・組織秩序性と外場応答性、電子・原子・分子の相互作用と機能発現などに関する研究、およびこれらの応用研究を含む。

2. 研究課題 研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

1) 選考は「秩序と物性」研究領域で設けた選考委員会 (総括および領域アドバイザー)で行う。

2) 選考方法は書類選考、面接選考および総合選考とする。

書類選考で約 20 名選出し、面接選考を実施する。

3) 研究総括の基本的な考え方

人物、研究課題、研究計画の 3 側面から判断し、独創性、発展性、研究規模を勘案する。

独創性(新規性、独自性)および発展性 (将来、分野)に富むこと。

理論と実験にバランスがとれていること。

(例えば、シミュレーションのみというのは、余程の場合を除いて歓迎しない。)

3年間で実施可能であること。

4. 選考の経緯

書類選考は、研究総括が応募内容を研究分野別に仕分け、その分野を専門とする領域アドバイザーに査読を依頼した。一課題につき領域アドバイザーが A, B, C の評価を行い、研究総括は全員の書類を評価する。領域アドバイザーが選考方針を考慮して、責任を持ってフォローしたい研究課題を A 評価とする。

面接選考は、1 人当たり 30 分 (発表 15 分、質疑 15 分)で行い、3段階評価を実施した。評価点と同レベルの候補者については、全員で議論を行い総括が順位付けを行った。

選考	書類選考	面接選考	採用者数
対象者数	177 名	22 名	11 名

5. 研究実施期間

平成 12 年 10 月～平成 15 年 9 月

注 :11 人を採択したが、研究開始半年後に渡辺裕一研究者逝去のため、研究終了者は 10 名となった。

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議 6 回開催 (年 2 回)

異分野の研究者間交流を実現できる絶好の機会ととらえ会議を運営した。

内容は、研究計画・進捗の紹介、領域アドバイザーコメント、研究者の紹介コーナー(課題にかける夢、研究への取り組み方、・・・)、領域アドバイザーの特別講演等である。

隔回ごとに英語による発表、質疑を実施した。

(2) 研究総括の研究実施場所訪問：

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究進捗状況の確認、研究環境の整備や安全対策のチェック、組織の責任者への協力依頼を行った。

7. 評価の手続き

研究総括が個人研究者からの報告・自己評価をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行った。また、領域会議での研究進捗発表、外部発表の内容、特許出願実績等を考慮した。さらに一般公開の研究報告会において、産学官の参加者から研究成果に対する意見・評価を受け、それらを参考にした。

(評価の流れ)

平成 15 年 9 月	研究終了
平成 15 年 10 月	研究報告会開催
平成 15 年 12 月	研究報告書提出および自己評価提出
平成 16 年 2 月	研究総括による評価

8. 評価項目

(1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通しての新たな知見の取得などの研究成果状況

(2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 研究結果

既存の材料設計指針が物質の組成に重きがかかっている懸念から、物質の構造に軸足を移して、新規な物性を評価し、組成と構造の関連性を把握し、そこから新しい材料設計指針の基盤づくりをしたいという思い入れがあり、領域名を「秩序と物性」とした。さらに研究者には、従来の研究会や学会とは異なる色々な材料分野の研究者が集まる機会を活かして、研究方法、着眼点、考え方、研究への取り組み方などを学び、研究の世界を広げていくことをお願いした。

個々の研究者の進捗結果については、研究課題別評価に記載されているので、ここでは 1 期

生全体について述べる。

1 期生には「秩序と物性」領域が新たな発想による秩序(構造)と物性との関係解明への挑戦と新材料への足掛かりを見出すことを軸にした研究を期待した。無機材料、金属、有機、複合材料など様々な分野から選考を突破した研究者には、分野の垣根を越えて、研究手法や取り組み方を学び、多くの仲間を得ること、研究結果は世界に受け入れられるべきで、そのためには語学力を向上されることを特にお願した。研究者が一堂に会する領域会議は、絶好の機会であるため、研究進捗結果だけでなくそれらの努力を垣間見たり、動機付けとして意義深いものにするべく運営した。特に、測定専門の研究者がモノ造りの分野にも入り込み、面白さや難しさを経験した結果、特許出願に結びつけたり、自分の研究には関係が薄いと思われる研究者のアプローチが大いに参考になったり、研究進捗発表時の質問で抜け落ちていた点を自覚できたりした話を伺うと、各研究者が自分の殻を破り、成長のきっかけを掴んでいただいたのではないかと思います。

たとえば幾原雄一は自他ともに認める電子顕微鏡の使い手であり、その評価の専門家である。一方モノ造りの方面では経験がなかった。そこでこの方向での課題挑戦をお願いした。結果として高密度転位を一次元配列させた単結晶材料の作製に成功(nature materials)した。長尾忠昭はシートプラズモンの測定の専門家であるが、多くの創意工夫を取り入れた測定装置を組み上げ、世界に先駆けて諸特性の測定成功への道を拓いたし、新規なデバイスの発明提案を行うなど自分の殻を破りつつある。彼らは測定だけでなく、モノ造りの観点から現象を捉えていく面で大きな成長があった。また北川宏は有機-無機水素吸蔵ポリマーの研究過程で、現象面の解明以外に、この結果がセンサーやデバイスに役立たないかとの発想に心がけた結果、特許出願の経験が無かったにもかかわらず、5件の特許出願を行った。宮崎英樹は独自のアイデア「光アンテナ」について、そのモデルの具体化を実施していく過程で、実験・測定・解釈等を単独で実施していくには計画が過大であったが、近接場光学との関連性の面からヒントが得られ、軌道に乗り始めた。

3年間の期間内でこれという成果は当初から期待はしていない。むしろさきがけ研究期間を充電期間として、研究課題や研究に対する姿勢、他の研究者から何かを学ぶこと等々を期待していた。その結果全研究者がこの期待に応えてくれたものと感じている。特に特許については、半数の研究者が特許出願の経験が無かったにもかかわらず、25件余の国内出願申請できたことは、さきがけ研究に前向きに取り組んでいただいた証しであると思う。

10. 評価者

研究総括 曾我 直弘 独立行政法人産業技術総合研究所 理事

領域アドバイザー氏名(五十音順)

相澤 龍彦	東京大学国際・産学協同研究センター 教授
安藤 健*1	GE 東芝シリコン株式会社技術研究所 所長
伊藤 節郎	旭硝子(株) 中央研究所 特別研究員
遠藤 忠	昭栄マテリアル(株) 常務取締役
奥居 徳昌	東京工業大学有機・高分子専攻 教授
河本 邦仁	名古屋大学大学院工学研究科物質化学専攻 教授
春田 正毅	(独)産業技術総合研究所環境調和技術部門 部門長
板東 義雄*2	(独)物質・材料研究機構物質研究所 グループ長

松重 和美 京都大学大学院工学研究科 教授

三友 護*3 (独)物質・材料研究機構物質研究所 主幹研究員

*1 平成 14 年 3 月 31 日まで参画

*2 平成 13 年度より参画

*3 平成 12 年度参画

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	6	82	88
口頭	180	115	295
その他	17	2	19
合計	203	199	402

(2)特許出願件数

国内	国際	計
25	1	26

(3)受賞等

・フルラス賞 (2002)

・BCS賞 (2002)

他 6 件

(4)予算執行額

618 百万円

別紙

「秩序と物性」研究領域 研究課題名および研究者名

研究者名 (参加形態)	課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
幾原 雄一 (兼任)	セラミックスの超微細秩序構造と機能発現 (東京大学工学部総合研究機構)	東京大学工学部総合研究機構 教授 (東京大学工学部附属総合試験所 助教授)	55
石田 謙司 (兼任)	強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性 (京都大学ベンチャービジネスラボ)	京都大学大学院工学研究科 電子物性工学専攻 講師 (同上 助手)	62
大場 正昭 (兼任)	二元金属集積体の異成分挿入による磁気光学特性の制御 (九州大学大学院理学研究院)	京都大学大学院工学研究科 助教授 (九州大学大学院理学研究院 助手)	62
北川 宏 (兼任)	有機-無機ハイブリッド型水素吸蔵ポリマーの創製 (筑波大学化学系)	九州大学大学院理学研究院 教授 (筑波大学化学系 助教授)	73
田畑 仁 (兼任)	秩序・無秩序人工格子による新規誘電性の発現 (大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター)	大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジーセンター 教授 (大阪大学産業科学研究所 助教授)	57
長尾 忠昭 (兼任)	低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン (東北大学金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 助教授 (東京大学大学院理学研究科 助手)	52
中西 和樹 (兼任)	ゾル・ゲル系における階層的多相秩序構造と担体機能 (マイコンテクノハウス)	京都大学大学院工学研究科 助教授 (同上)	62
宮崎 英樹 (兼任)	光波アンテナによる輻射場の制御と発光特性 (物質・材料研究機構 材料研究所)	物質・材料研究機構 材料研究所 主任研究員 (東京大学先端科学研究センター 専任研究員)	51
柳 久雄 (兼任)	分子配列制御した低次元秩序構造による有機発光素子の高機能化 (神戸大学工学部応用化学科)	神戸大学工学部応用化学科 機能性材料化学講座 助手 (同上)	57
米澤 徹 (兼任)	制御されたナノ粒子の秩序配列と磁気特性 (東京大学大学院理学系研究科)	東京大学大学院理学系研究科 化学専攻 助教授 (九州大学大学院工学研究院 助手)	56
渡辺 裕一 (兼任)	酸化物ガラスにおける欠陥・微量成分の秩序性と高機能化 (東京理科大学基礎工学部)	東京理科大学基礎工学部 材料工学科 助教授 (平成13年4月逝去)	31

研究課題別評価

1. 研究課題名 :セラミックスの超微細秩序構造と機能発現

2. 研究者氏名 :幾原雄一

3. 研究の狙い :

セラミックスの機能特性は超微細秩序構造と密接に関係している。本研究では、特に粒界性格および転位配列を制御した超微細秩序構造と機能特性の相関性を明らかにし、新しい高機能セラミックス材料を設計することを目的として行った。試料としては、構造材、機能材の典型的なセラミックスとしてジルコニア系およびアルミナ系セラミックスを対象にした。まず、形成可能な超微細組織全体を把握するために、プロセス要素すなわち組成や熱処理条件を系統的に変えたモデル材の作製を行った。さらに人工的に格子欠陥を導入するために、バイクリスタルを用いた粒界性格制御試料、高密度転位を含む高温加圧試料など特殊試料の作製をあわせて行った。また、モデル試料、特殊試料ともイオン伝導度や電気抵抗を評価し、プロセス要素や導入欠陥と機能特性との関係を把握した。さらに、サブナノ電子プローブを用いた局所組成分析(エネルギー分散型X線分光法)、状態分析(電子エネルギー損失分光法)、高分解能電子顕微鏡法による評価を行い、各試料の粒内秩序構造、粒界電子状態を系統的に解析した。これら微細構造解析について得られた結果を、分子軌道法、分子動力学法を駆使して定量的に解釈し、格子欠陥を含む超微細秩序構造と機能特性との相関性を明らかにした。これより、プロセス要素による超微細秩序構造の設計指針を得るとともに、粒内秩序構造および粒界原子・電子構造を制御した新規な高機能セラミックデバイス創出への展開をはかった。

4. 研究結果 :

本研究の主な成果は、粒界性格制御技術、転位配列制御技術とイオン伝導特性、転位配列制御技術と高密度量子細線の形成の3つに分けることができる。

粒界性格制御は、c-ZrO₂のバイクリスタルを作製することによって行った。バイクリスタルの作製は高温加圧接合法を用いて行い、[110]および[100]軸を有する傾角粒界を系統的に作製した。さらに作製した全ての傾角粒界の原子構造解析を高分解能電子顕微鏡法と像シミュレーションを用いて解析した。また、格子静力学と分子軌道法を併用して各粒界の原子構造を定量的に評価・解析した。その結果、粒界の原子構造は幾つかの種類の構造ユニットで構成されること、粒界偏析は粒界に沿った配位数欠損密度と相関性があること、小角粒界では部分転位が形成されることなど新しい知見を得た。さらに、粒界エネルギーは構造ユニットのひずみによって決まること、粒界に沿ったイオン伝導度は構造ユニットのサイズと粒界の自由体積および配位数欠損密度のバランスによって決まることなどをはじめ明らかにした。これら一連の結果より、3粒界が最もイオン伝導度が高いこと、すなわち3粒界においてそのバランスが最も良くなることを見出した。これより、薄膜中やバルク中に3粒界を多数導入することによって、低温高イオン伝導体の作製可能なことを示した。

転位配列制御技術とイオン伝導特性の研究については、高温圧縮試験法により一次元配向高密度転位を導入したc-ZrO₂の単結晶を系統的に作製し、その構造評価とイオン伝導特性を評価

した。高温圧縮条件を検討することで、転位密度 $6 \times 10^8 / \text{cm}^2$ の転位を一方向に導入した c-ZrO₂ 試料を得た。本試料は、転位導入前の c-ZrO₂ に対して約 20% のイオン伝導度の向上を示した。また、そのイオン伝導機構を詳細に解析した結果、転位線が酸素に対する高速イオン拡散経路として有効に作用することが判明した。さらに、 $10^8 / \text{cm}^2$ オーダーの転位密度では 10 ~ 20% のイオン伝導度の向上が最大であるが、転位密度を 10^{12} 程度まで高めた場合、そのイオン伝導度は約 300 倍となることが予測された。これはセラミックスイオン伝導体の新しい設計指針を提案したものであり、高密度転位の導入により低温高イオン伝導体の作製が可能であることをはじめて示したものである。

転位配列制御技術と高密度量子細線の研究については、高密度量子細線の作製を意図して、転位芯にそって種々の金属元素の拡散を行った。本研究の 2 年目までに $10^9 / \text{cm}^2$ の高密度転位をサファイヤ中に導入したが、さらに 2 段階高温圧縮法を開発しその 3 倍の $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$ の高密度転位を導入することが可能となった。さらにこの転位束にそってチタンを拡散することによってこれまで最高の密度を有する高密度量子細線の作製に成功した。AFM を用いた電気特性評価の結果、サファイヤ中に埋め込まれた量子細線においてはサファイヤの約 10^{15} 倍の顕著な電気伝導を示すことが確認された。また、HREM およびナプロープ EELS 計測を行い、量子細線の原子構造と電子状態を定量的に評価し、高密度の量子細線が固体中に形成可能なことをはじめて示した。この結果は、Nature Materials 誌に掲載されるとともに国内外の多数の報道機関で大きくとりあげられた。

5. 自己評価 :

本研究では、粒界性格および転位配列制御といった新しい着眼点から高機能セラミックス材料の設計および開発を行った。特に、粒界原子構造、エネルギー、偏析挙動と粒界性格の相関性の解明は「粒界工学」という新しい分野に基礎的知見を与えることができたと考えている。また、これまでは構造解析を主として行っていたが、本プロジェクトを機会にプロセスの研究に着手し、次元配向高密度転位を導入したセラミックス素子を設計し、実際に開発できたことは大きな意義があるものと思っている。プロセスの研究としては、c-ZrO₂ 次元配向高密度転位素子の設計・開発とイオン伝導特性評価、c-ZrO₂ 粒界素子の設計・開発とイオン伝導特性評価、サファイヤ次元配向量子細線束の設計・開発と電気伝導特性評価を行ったが、これを基に高密度転位量子細線束デバイスおよび新機能単一粒界デバイスといったこれまでに無い全く新しいタイプの材料設計指針を提案することができた。これらの手法を用いることで、ナノスケールの超微細構造形成技術やそのプロセスに革新的な展開がもたらされることが期待できる。

本研究において、「高密度転位を次元に直線上に配列させた単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイスおよびそれらの作製方法 (特願 2002-117629)(2002)」の基本的特許を取得することができたことも評価に値するものと考えている。しかし、具体的なデバイス系、工業製品、周辺技術などについては未開拓の領域であり、今後の展開として大いなる製品市場が存在するものと思われる。プロジェクト期間内にこれら周辺技術を全て抑えきれなかったことは悔いが残るが、たとえば、量子細線束を利用した種々の機能デバイス、超高速大容量デバイス、高速イオン伝導デバイスなどの新産業や新製品の創出につながる大きな可能性があるものと考えている。

一方、本研究で得られた一連の成果を基盤として、転位配列や粒界の周期性を積極的に利用した新しい工学・学問大系が近い将来は実現できるものと期待している。すなわち本研究

成果は、デバイスなどのものづくりにおいて、転位工学(Dislocation Technology)あるいは粒界工学(Grain Boundary Engineering)といった新しい分野を切り開く可能性を示したものと考えている。

6. 研究総括の見解：

粒界性格および転位配列制御といった新しい着眼点から高機能セラミックス材料の設計および開発を目標とした研究であり、精力的な実験をもとに定量的評価とシミュレーションを加えて粒界性格制御、転位配列制御とイオン伝導特性、転位配列制御と高密度量子細線の形成に係わる基本的な技術を確認しており、成果が Nature Materials 誌に掲載されるとともに国内外の多数の報道機関で大きくとりあげられたことは高く評価できる。さらに、本プロジェクトを通じてプロセスの研究にも着手し、一次元配向高密度転位を導入したセラミックス素子を設計し、開発している。これらは転位工学あるいは粒界工学といった新しい分野を切り開いていく先駆的な挑戦であって、今後の活躍が大きく期待できる。

7. 主な論文等：

発表論文

1. A.Nakamura, K.Matsunaga, J.Tohma, T.Yamamoto and Y.Ikuhara, "Conducting nanowires in insulating ceramics", Nature Materials, Vol.2., July, 453-456 (2003)
2. N.Shibata, F.Oba, T.Yamamoto, T.Sakuma and Y.Ikuhara, "Grain-boundary faceting at a $\theta=3$, $\{110\}/\{112\}$ grain boundary in a cubic zirconia bicrystal, Phil.Mag., Vol.83 No.19, 2221-2246 (2003)
3. Yuichi Ikuhara, Hitoshi Nishimura, Atsutomo Nakamura, Katsuyuki Matsunaga, Takahisa Yamamoto and K. Peter D. Lagerlof, "Dislocation Structures of Low-Angle and Near- $\theta=3$ Grain Boundaries in Alumina Bicrystals", J.Am.Ceram.Soc., Vol.86, No.4, 595-602 (2003)
4. Hitoshi Nishimura, Katsuyuki Matsunaga, Tomohiro Saito, Takahisa Yamamoto and Yuichi Ikuhara, "Atomic Structures and Energies of $\theta=3$ Symmetrical Tilt Grain Boundaries in Alumina Bicrystals", J.Am.Ceram.Soc., Vol.86, No.4, 574-580 (2003)
5. K.Matsunaga, H.Nishimura, H.Muto, T.Yamamoto and Y.Ikuhara, "Direct measurements of grain boundary sliding in yttrium-doped alumina bicrystals", Appl.Phys.Let., Vol.82, No8, 1179-1181 (2003)
6. Kazuya Otsuka, Akihide Kuwabara, Atsutomo Nakamura, Takahisa Yamamoto, Katsuyuki Matsunaga and Yuichi Ikuhara, "Dislocation-enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia", Appl.Phys.Let., 82, 877-879 (2003)
7. Y.Ikuhara, N.Shibata, T.Watanabe, F.Oba, T.Yamamoto and T.Sakuma, "Grain Boundary Characters and Structures in Structural Ceramics", Ann. Chim. Sci. Mater., 27, S21-30 (2002)
8. A.Kuwabara, J.Katamura, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Influence of Interaction between Neighboring Oxygen Ions on Phase Stability in Cubic Zirconia", J.Am.Ceram.Soc., 85, 2557-2561(2002)
9. N.Shibata, F.Oba, T.Yamamoto, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Atomic structure and solute segregation of a $\theta=3$ $\{110\}/\{111\}$ grain boundary in an yttria-stabilized cubic zirconia bicrystal,

- Phil.Mag.Let., 82, 393-400 (2002)
10. Tsuyoshi Watanabe, Hidehiro Yoshida, Yuichi Ikuhara, Tateto Sakuma, Hiroyuki Muto and Mototsugu Sasaki, "Grain Boundary Sliding and Atomic Structures in Alumina Bicrystals with [0001] Symmetric Tilt Grain Boundaries "; Mater.Trans., 43, 1561-1565 (2002)
 11. Yuichi Ikuhara, "Towards New Transmission Electron Microscopy in Advanced Ceramics "; J.Ceram.Soc.Jpn., 110, 139-145 (2002)
 12. A.Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct Observation of Basal Dislocation in Sapphire by HRTEM "; Acta. Mater., 50[1], 101-108 (2002)
 13. N.Shibata, M.Morishige, T.Yamamoto, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Stacking-fault formation in [001] small-angle symmetric tilt grain boundaries in cubic zirconia bicrystals "; Phil.Mag.Let., 82, 175-181 (2002)
 14. Naoya Shibata, Takahisa Yamamoto, Yuichi Ikuhara and T.Sakuma, "Structure of [110] tilt grain boundaries in zirconia bicrystals, "J.Electro.Microscopy., 50, 429-433 (2001)
 15. Y.Ikuhara, H.Yoshida and T.Sakuma, "Impurity effects on grain boundary strength in structural ceramics "; Mater.Sci.Eng., A3190321, 24-30 (2001)
 16. Y.Ikuhara, T.Yamamoto, A.Kuwabara, H.Yoshida and T.Sakuma, "Structure and chemistry of grain boundaries in SiO₂-doped TZP "; Sci.Tech.Adv.Mater., 2, 411-424 (2001)
 17. Y.Ikuhara, "Grain Boundary and Interface Structures in Ceramics "; J.Ceram.Soc.Jpn., 109, S110-120 (2001)
 18. N.Shibata, J.Katamura, A.Kuwabara, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "The instability and resulting phase transition of cubic zirconia "; Materials Science & Engineering A, Vol.312, 90-98 (2001)

特許

1. 幾原雄一、山本剛久 特願2002-117629 高密度転位を一次元に直線上に配列させた単結晶材料、該単結晶材料を用いた機能デバイスおよびそれらの作成方法 (2002)

招待講演 (国際会議)

1. Y.Ikuhara, "Grain boundary character and atomic structures in oxide ceramics "; The 11th Internatinal Symposium on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), Tokyo (2003.5.19-23)
2. Y.Ikuhara, "Bicryatal Studies on Oxide Ceramics "; Annual Meeting & Exposition, The American Ceramics Society, Nashville, TN, USA (2003.4.27-30)
3. Y.Ikuhara, "Grain boundary quantum structures in oxide bicrystals "; First Kyoto Workshop on Computational Materials Science "; Kyoto (2003.3.2-4)
4. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Character and Structures in Oxide Ceramics "; The 2nd Inter.Symp.Adv.Ceram.(2nd ISAC), Shanghai, China (2002.11.19-22)
5. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Structures and Properties in Ceramics "; Korea Ceramics Society, Suncheon, Korea (2002.10.18)
6. Y.Ikuhara, "Grain Boundary Characters and Atomic Structures in Oxide Ceramics "; Annual Meeting & Exposition, The American Ceramics Society, St.Louis, USA (2002.4.28-5.1)

7. Y.Ikuhara, "HREM and AEM Characterization of Grain Boundaries in Ceramics ", Formal Seminar of National Center for Electron Microscopy, Lawrence National Lab., Berkeley, USA (2002.4.25)
8. Y.Ikuhara, "Atomic Structures in Alumina Bicrystals ", International Symposium on "Science and Technology of Alumina ", Max-Planck-Institute, Stuttgart , Germany (2002.3.17-22)
9. Y.Ikuhara, "HREM and AEM Characterization in Ceramics ", 7th International Symposium on Advanced Physical Fields (APF-7), Tsukuba (2001.11.12-15)
10. Y.Ikuhara, "High Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Zirconia Bicrystals ", Pac Rim IV: An International Conference on Advanced Ceramics and Glasses, , The American Ceramics Society, Wailea, Maui, Hawaii(2001.7.11)

受賞

1. 2002年4月 :フルラス賞 (米国セラミックス学会)
2. 2001年3月 :日本金属学会功績賞
3. 2001年5月 :日本セラミックス協会学術賞

研究課題別評価

1. 研究課題名 強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性

2. 研究者氏名 石田謙司

3. 研究の狙い：

本研究では、有機分子の発現する強誘電特性に注目し、その効率的な機能発現を促す"秩序場"の開発と有機強誘電特性の微視的メカニズムの解明を目的とした。特に、研究目的に特化した有極性材料として低分子量体(オリゴマー)を用いることで、従来行われてきた高分子量体(ポリマー)では困難であった高い秩序制御と物性探索にチャレンジした。具体的な研究項目として(1)強誘電性発現を促す秩序構造の探索、(2)構造特性(結晶相 配向性、コンフォメーションなど)と強誘電物性の相関、(3)ナノスケール分極ドメインの形成と最小化、に関する実験的研究を行ない、それら結果から有機分子の構造特性と電子物性の相関性、及びナノスケール領域での物性発現の可能性について検討した。

4. 研究結果

1) 強誘電性発現を促す秩序構造の探索

本研究では、フッ素と水素の電気陰性度差に由来する電気双極子を分子構造に内包したビニリデンフルオライド・オリゴマー(VDF オリゴマー; $\text{CF}_3-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-\text{I}$, $n=12,15,17,21,22,29$)を有極性分子として選択した。低分子系材料を用いることで不純物混入かつ熱分解のない真空成膜が可能となる一方、VDF オリゴマー薄膜の構造 配向は、成膜時の基板温度(T_s)、基板種類などに大きく依存して変化した。成膜パラメータを変化させて強誘電性発現のための最適条件を探索した結果、(1)アルカリハライド単結晶基板上に作製したエピタキシャル成長膜、(2)低温基板(-120 度以下)に成膜したクエンチング膜、において分子鎖が平行配向した強誘電相 I 型膜を形成できる事を明らかとした。膜の結晶性のみを考えれば、物性発現にはエピ成長法による成膜が有利であるが、膜表面の平坦性、金属基板上への直接成膜が可能である、という観点からはクエンチング法が有利である。

2) 構造特性(結晶相 配向性、コンフォメーションなど)と強誘電物性の相関

上記2手法により構造制御した VDF オリゴマー膜を対象として従来全く報告されていないフッ素系鎖状分子の強誘電物性の発現と強誘電材料としての基礎データ収集、メモリーデバイスへの応用可能性を探った。その結果、VDF オリゴマー($n=17$)膜にて非常に矩形的な D-E ヒステリシス曲線の観測に成功し、VDF オリゴマー材料の強誘電性を電氣的に初めて証明した。特に、周波数 15mHz にて測定された残留分極量(Pr)は約 130mC/m²、抗電界(E_c)は約 120MV/m を示し、Pr 値は VDF ポリマー膜 (60mC/m²) の約 2倍であった。これは工業応用されている P(VDF/TrFE) (約 100mC/m²) と比較しても高く、有機材料の中でも最高レベルである。ポリマー体ではアモルファス部の存在によって消失している成分が、高結晶性のオリゴマー材料では有効に働いていると考えられ、低分子系の特性を生かし秩序制御を行った成果である。また、メモリーデバイスとしての耐久性を示す Pr 値の疲労測定(分極反転回数依存性)では、10 万回以上の疲労特性を示すサンプルも存在し、ディスプレイなメモリー応用の可能性が示唆された。

3) ナノスケール分極ドメインの形成と最小化

SPM の導電性カンチレバーを可動式の上部電極と見なし、外部電圧を印可することによって分極ドメインの形成を試みた。導電性カンチレバーから $\pm 10V$ のパルス電圧を印可してポーリング(分極処理)を行ない、その逆圧電応答信号を観測した。表面形状像では薄膜表面の形状変化は観測されないものの、圧電応答像において印可した電圧極性に応じた信号が検出されたことからメモリーの基本動作である書込み(R)、消去(E)、再書込み(RW)が可能であることが示唆された。また、II型結晶薄膜(常誘電相)ではI型結晶薄膜(強誘電相)の約2倍の分極反転電圧を必要とする実験結果から、ポーリング初期電圧低減のためにも薄膜構造をI型結晶相へ制御する重要性が示された。

SPM 技術を用いることでナノスケールでの分極ドメイン形成が可能となる。そこで、局所ポーリングのパラメータ条件(電圧値、印可時間)を変化させ、分極ドメインの微細化を試みた結果、最小分極ドメインサイズ(直径約 65nm @V, 0.02sec)を達成した。分極ドメインの更なる微細化には、SPM 探針の先端曲率を小さくすると共に、表面電荷の挙動を制御する必要がある。今後、有機材料、デバイス構造、測定系などを最適化し、分子レベルでの分極制御を目指していきたい。

5. 自己評価

本研究では、強誘電性低分子の秩序構造と電子物性の相関探索、及びナノ領域における機能発現の可能性を探ることを主題とした。目的達成のため、低分子系材料を用いたことは、秩序構造を形成する上で非常に有効であり、結晶相、配向、表面荒さなどを効果的に制御できた。強誘電物性の探索は、膜厚 数百? 数十 nm である「薄膜デバイス」、そして膜厚 数十 nm 以下の「分子ナノエレクトロニクスデバイス」、という2方向から適した測定機器を選択、開発、改良しつつアプローチした。強誘電性薄膜デバイスの研究では、秩序制御の効果が強誘電物性に強く反映され、有機材料中で最高の残留分極値(Pr)の発現できたことは、非常に意義深いと感じている。その後、実デバイスへの応用に向けた検討も行ない、克服すべき課題が多いことも分かったが、VDF 低分子の有用性・応用展開の可能性を強くアピールできたと考えている。また、分子エレクトロニクスを指向した局所電子物性評価では、低分子膜の表面形状が高分子膜に比較してスムーズであることから実験再現性は向上したものの、ナノ領域での強誘電特性には大きな差異は観測されなかった。この結果が測定手法の問題なのか、材料の本質なのか、切り分けて議論するには、測定系の更なる高精度・高分解能化が必要であり、分子レベルでの物性発現メカニズムの探究と共に、今後の検討課題としたい。

6. 研究総括の見解：

強誘電性低分子の秩序構造と電子物性の相関探索、及びナノ領域における機能発現の可能性を探ることを主題とした。低分子系高結晶性のオリゴマーの特性を生かして秩序制御を行うことで10万回以上の疲労特性を示すサンプルを得ており、メモリー応用の可能性を示唆している。強誘電性薄膜デバイスの秩序制御の効果を明らかにし、有機材料中で最高の残留分極値(Pr)を発現させるなど優れた成果を得ている。分子エレクトロニクスを指向した局所電子物性評価については測定系の更なる高精度・高分解能化が必要なことから、今後の研究課題としているものの、研究全体としては期間終了時にほぼ目標を達成している。VDF 低分子の有用性・応用展開の可能性を示し、分子レベルで分極を制御する技術の糸口をつかんだ研究として、非常に意義深いと感じ

じている。

7. 主な論文、学会、紹介記事、特許等：

(論文)

1. 白色 X線 を用いた薄膜構造解析装置の応用と展望, KEK Proceedings 2001, Vol.25, p59-60(2001)
2. Remanent Polarization of Evaporated Films of Vinylidene Fluoride Oligomers, Journal of Applied Physics, Vol.93, No.5 (2003) pp. 2866-2870, Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
3. Investigation Of Ferroelectric Properties Of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, Material Research Society Proceedings, Vol.748(2003) p217-222, Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige

(学会)

1. Formation of Nanoscale Poled Domains in Epitaxially -Grown Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, 平成 12 年度分子科学研究所 COE 国際シンポジウム「分子集合体の電子物性-分子固体から単一分子まで-」(2002 年), Kenji Ishida, Kei Noda, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
2. 低温基板を用いた VDF オリゴマー蒸着薄膜の強誘電相制御, 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会, (2002 年 10 月) 野田 啓, 石田謙司、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
3. VDF オリゴマー蒸着膜における分極スイッチング電流測定, 春季第 49 回応用物理学関係連合講演会, (2002 年 3 月) 野田 啓, 石田謙司、久保野 敦史(京工繊大繊維)、堀内 俊寿、松重 和美
4. Electrical Properties of ferroelectric vinylidene fluoride oligomer, 2002 Material Research Society Fall Meeting, (2002 年 12 月) Kenji Ishida, Kei Noda, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
5. Investigation of Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, 2002 Material Research Society Fall Meeting, (2002 年 12 月) Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
6. フッ化ビニリデンオリゴマー蒸着膜の誘電特性, 秋季第 63 回応用物理学会学術講演会, (2002 年 9 月) 望月和之、野田啓、石田謙司、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
7. 分子系ナノテクを用いた強誘電性デバイスの開発, 第 3 回全国ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーフォーラム, (2002 年 12 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
8. 低分子系材料を用いた有機強誘電性メモリーの試作, 第 3 回京都大学ナノ工学セミナー, (2003 年 1 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美]
9. 京大ナノテク総合支援の概要と関連基盤研究「強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性」, 第 1 回九州大学ナノ物質合成・解析支援プログラム講演会, (2003 年 1 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美

10. 強誘電性 VDF オリゴマー薄膜における分極反転の疲労特性, 春期第 50 回応用物理学関係
連合講演会, (2003 年 3 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、桑島修一郎、久保野敦史、堀内
俊寿、山田啓文、松重和美
11. Effect of Heating and Poling Treatment on Molecular Structure in Ferroelectric VDF Oligomer
Thin films, Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics,
(2003 年 3 月) Kenji Ishida, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa
Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
12. Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, Second International
Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, (2003 年 3 月) Kei Noda, Kenji Ishida,
Shuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi
Matsushige
13. VDF オリゴマー分子薄膜の構造・電気特性, 第 52 回高分子学会年次大会, (2003 年 5 月) 石
田謙司、野田啓、望月和之、桑島修一郎、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
14. 強誘電性有機材料を用いた次世代デバイスの開発, 知的クラスターフォーラム, (2003 年 5
月) 石田謙司、野田啓、小林圭、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
15. 分子メモリー創製にむけたナノスケール分極制御への試み, 高分子計算機科学研究会、(平
成 15 年 7 月), 石田謙司、望月和之、野田啓、桑島修一郎、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
16. VDF オリゴマーにおける強誘電性の鎖長効果, 秋季第 64 回応用物理学学会学術講演会,
(2003 年 8 月) 桑島修一郎, 野田啓, 望月和之, 石田謙司, 久保野敦史, 堀内俊寿, 山田啓
文, 松重和美
17. Novel Ferroelectric Properties of well-ordered Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, The
5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5), Kenji Ishida, Kei Noda,
Kazuyuki Mochizuki, Shuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi
Yamada and Kazumi Matsushige, 平成 15 年 9/29-10/2
18. Effect of Chain Length for Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer, 7th International
Conference on Atomically controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7),
Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Kei Noda, Kazuyuki Mochizuki, Atsushi Kubono, Toshihisa
Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige

(紹介記事)

4. 日経サイエンス, 21 世紀の担い手達 『ひらめきの時』, Vol.36(2003)
5. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信, 第 4号(2003)

(特許)

1. 分子デバイス及びその製造方法, 特願 2002-55072, 特開 2003-258336

研究課題別評価

1. 研究課題名 :二元金属集積体の異成分挿入による磁気光学特性の制御

2. 研究者氏名 :大場 正昭

3. 研究のねらい :

金属錯体や有機ラジカルなどの分子を基に合成した磁性体は、一般の合金や金属酸化物磁性体と区別して「分子磁性体」と呼ばれている。無機イオンと有機分子のハイブリッド体である金属錯体をモジュールとした分子磁性体は、立体構造・電子構造の合理的設計、組成や相互作用の制御が可能である。さらに結晶性の磁性体を「有色透明磁性体」と見なすことができ、いわゆる磁石の性質の他に、磁化によって偏光応答性が変化する磁気光学効果が期待される。本研究では、構造秩序を有する有色透明磁性体に反磁性成分を挿入し、磁気秩序状態から磁氣的無秩序状態を作り上げ、マクロの構造秩序を保持したままで磁気中心配列を無秩序化して磁区を分断することによりバルクの磁気特性及び磁気光学特性の制御を提案した。高機能性磁気光学材料開発を目指して、反磁性成分挿入による組成変化と磁性の相関を検証し、磁気相転移現象の定性的理解、並びに構成成分の多元化や外場摂動による磁気及び磁気光学特性の制御を試みた。

4. 研究結果 :

(1)反磁性成分挿入による三元金属集積体の磁気及び磁気光学特性

強磁性を示す二次元 Fe(III)Ni(II) 集積体の Fe(III) のサイトを反磁性の Co(III) に部分的に置き換えることで、 $\text{Fe(III)}_x\text{Co(III)}_{1-x}\text{Ni(II)}$ 三元金属集積体を合成し、磁区の分断による磁気及び磁気光学特性の制御を試みた。 Co(III) の割合を $x = 0$ から 1 まで変化させ、全ての割合における単結晶 X線構造解析、IR、磁気測定の結果から、 Co(III) が同一の構造を保持したままで二次元構造内に平均分散されていることを確認した。

磁気特性においては、 Co(III) の比率の増加とともに磁区構造が分断された結果、磁気相転移温度 T_c の低下及び交流磁化のピークの尖鋭化が観測された。バルクの磁気挙動は Co(III) の増加に伴い、強磁性 - スピングラス - 常磁性と変化した。自発磁化の消滅する臨界点は、 $x = 0.76$ と見積もられた。二次元格子系のボンドパーコレーションによる理論的臨界値は $x = 0.5$ であるが、この系は二次元格子内に常磁性の Ni(II) が常に存在しているために、臨界値が上がったものと解釈した。

磁気光学特性においては Co(III) の挿入により、反磁性成分の増加と磁区の分断による磁化の減少と吸光係数の大きな Fe-CN の LMCT の減少のため、ファラデー楕円率は著しく減少した。 $x = 1.00$ のファラデー楕円率の最大値は、 $x = 0.00$ と比べて一万分の一以下となった。

Co(III) の挿入による磁気及び磁気光学特性の変

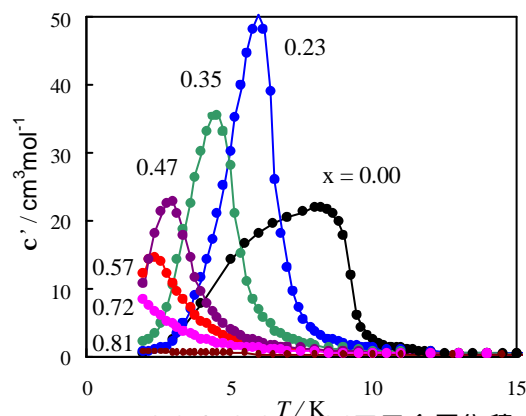


Fig. 1 $\text{Fe(III)}_x\text{Co(III)}_{1-x}\text{Ni(II)}$ 三元金属集積体の c' vs. T プロット

化は確認できたが、 T_c が低いため、クライオスタットの最低到達温度 6.0 K では磁場依存などのデータが取れず、スピングラス的挙動を示す領域での外場応答性など詳細な検討については課題が残った。

(2) 脱水 / 吸湿による磁気及び磁気光学特性変換

二次元グリッド型 Fe(III)Ni(II) 集積体のシート間に存在する格子水の除去により、バルクの磁性を強磁性からメタ磁性 (反強磁性) へと変換した。TGA, XRD, IR より加熱脱水処理により二次元グリッド構造は保持されたまま、脱水によりシート間距離が縮むことを確認した。この脱水による磁気変換に対応して、脱水後はファラデー楕円率の強度が3桁以上減少した。

一次元鎖が配位水と水素結合で連結した構造を形成している擬二次元型 Fe(III)Ni(II) 集積体では、加熱処理により配位水が外れ新たな結合を形成し二次元グリッド構造へと変化することを TGA, XRD, IR より確認した。この構造変化により、バルクの磁性はメタ磁性から強磁性へと変化した。またファラデー楕円率においては、脱水後は磁化の増加を反映した強度の増加に加えて、Fe(III) 周りの配位環境の変化を反映した符合の反転も観測された。脱水サンプルは、容易に吸湿して初期状態に戻った。分子磁性体の柔軟な構造を利用して、脱水 / 吸湿による磁気及び磁気光学特性の可逆的変換が達成できた。

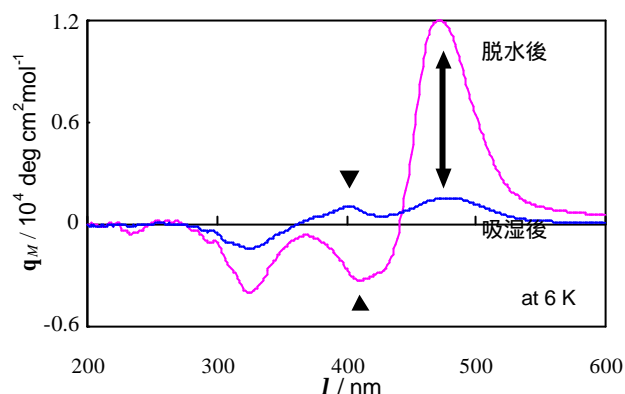


Fig. 2 脱水/吸湿によるファラデースペクトルの可逆的変換

(3) 圧力による磁気及び磁気光学特性変換

二次元グリッド型 Fe(III)Ni(II) 集積体を用いて、圧力によるシート間距離 (シート間相互作用) の変化をトリガーとする磁気特性制御を検討した。クランプ式圧力セルを用いて静水圧をかけることで、6 kbar 付近から磁化曲線に変曲点が現れ、9 kbar ではほぼ完全にメタ磁性的挙動へと変化した。圧力を開放すると構造を保持したまま元の強磁性体に戻り、可逆的な磁性変換を達成できた。

メタ磁性へと変化する臨界圧力は、シート間に挿入するアニオンにより構造を調整することで制御できた。三次元 Cr(III)Mn(II) フェリ磁性体を用いた場合は、13.6 kbar までの加圧により T_c が 69 K から 102 K まで上昇した。これは、加圧により架橋金属間距離が縮まり、磁気軌道の重なりが増すことで反強磁性的相互作用が増したことに起因する。今後はダイヤモンドアンビルセルを用いて圧力下で構造を決定し、構造変化と相互作用との相関を調べる。高圧下での磁気光学特性評価に関しては装置の構造上の問題があり、今後の課題として残った。

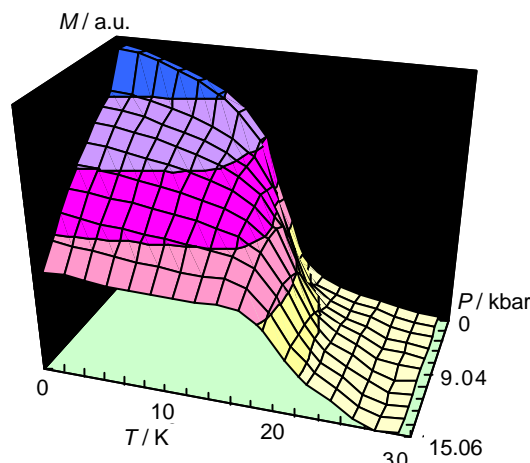


Fig. 3 加圧による磁気特性変換

(4) 新規 M(II)Ln(III)M'(III) 三元金属集積型磁性体

これまでの 3d 金属 (M, M') を用いた磁性系に、磁気異方性が大きく特徴的な f-f 遷移を示

す 4f 金属 (Ln) を挿入して、三元金属集積系への展開を検討した。前駆体として $M_2(II)Ln(III)$ 三核錯体 ($M = Co, Ni, Cu, Zn; Ln(III) = La, Ce, \dots, Yb, Lu$) を系統的に合成し、それを更に集積させることで、一連の $M(II)Ln(III)M'(III)$ 三元金属集積体の系統的合成に成功した。前駆体の磁性評価を踏まえて、集積体の構造決定、磁気及び磁気光学特性評価を行った。三次元型 $Co(II)Ln(III)Cr(III)$ 集積体では、 $Co(II)Cr(III)$ で形成される二次元シート間を $Ln(III)$ が連結しているため、 $Ln(III)$ を換えることでシート間相互作用を制御することができ、その種類によりメタ磁性、フェリ磁性、強磁性が発現した。現在は、 $Ln(III)$ の光学的性質を利用した磁性制御、並びに $M(II)Ln(III)$ 間の相互作用に対する圧力効果を検討している。

(5)キラル磁性体

集積構造内に意図的に光学活性な分子を挿入することで、キラル構造由来の円二色性と磁気由来の磁気円二色性を併せ持つ化合物の合成を目指した。

二次元型 $Fe(III)Ni(II)$ 集積体に 1,2-diaminocyclohexane を挿入して、ラセミ RR-体、SS-体を作り分け構造決定した。全て強磁性を示し、LMCT 由来の吸収帯で大きなファラデー楕円率を示した。キラル体においては、ゼロ磁場下で弱いながらも CD が観測され、両化合物において、その符号は反転した。さらに磁場を印加すると、構造由来の CD が磁気由来の MCD に重なった非対称なスペクトルが得られた。温度を下げていくと、磁化の増加によりファラデー楕円率のみが増加するため、極低温域においては、CD の寄与は観測できなかった。この他にも 1,2-diaminopropane などを用いたキラル磁性体を合成し、磁気及び磁気光学特性を評価した。

キラルな磁性体では円二色性と磁気円二色性に加えて、その交差による磁気不斉二色性 (Magneto-Chiral Dichroism: MChD) の発現が予測されている。しかし、実際に MChD を観測する場合は、光学測定に耐えうる数 mm サイズの安定な単結晶を必要としており、今後は結晶サイズの調整が課題である。

5.自己評価：

本研究では設計性の高い分子磁性体の長所を活かして、様々な化合物を系統的に合成し、その磁気及び磁気光学特性を評価した。合成面では多元スピ集積型分子磁性系への展開、物性面では外場による磁気及び磁気光学特性の制御に成功した。

当初計画による、異成分挿入により磁気及び磁気光学特性を変化させることはできたが、測定温度などの事情で詳細な測定ができず、磁区構造の分断によって生じた磁性相における外場応答性などの評価には課題が残った。統計的解釈については、単純なパーコレーションモデルを適応したレベルでの解析にとどまった。異成分を拡大解釈して、希土類イオンや光学活性有機分子を導入した系では新規化合物群を開拓することができ、それなりの成果を収められたと思う。特に 3d-4f-3d 三元金属集積系は、全ての希土類イオンを用いて数十種類の化合物を系統的に合成・評価することができ、今後有用な基礎的データを蓄積できた。

磁気光学特性評価については、新たに装置を立ち上げノウハウを蓄積して測定技術を上げるのに時間を要したが、媒体を有色透明磁性体とすることで大きなファラデー楕円率の発現、構

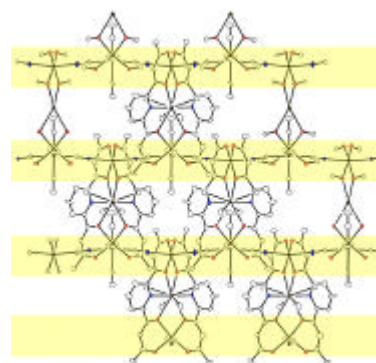


Fig. 4 $Co(II)Cr(III)$ の二次元シートと $Ln(III)$ の交互配列

造変化を伴う磁気変換による、ファラデー楕円率の強度及び符号の変換など、特徴ある結果が得られた。圧力や湿度を外場とすることで磁気及び磁気光学特性の変換と制御も達成できたのは、機能性材料への展開を期待させる結果であると思う。今後は、残った課題を解決しつつ、この3年間で蓄積したデータを踏まえて、光や電場を外部摂動とした磁気及び磁気光学特性変換へと展開していく。

6. 研究総括の見解：

構造秩序を持つ有色透明磁性体に反磁性成分を挿入して磁気秩序状態から磁氣的無秩序状態を作り上げ、マクロの構造秩序を保持したままでバルクの磁気特性及び磁気光学特性の制御を行おうという極めて挑戦的な研究であった。測定温度などの事情で詳細な測定が遅れ、また新たな装置の立ち上げに時間を要したが、当初計画による異成分挿入により磁気及び磁気光学特性を変化させることができ、大きなファラデー楕円率の発現などで特徴ある結果が得られたことは高く評価できる。目標とする高機能性磁気光学材料開発にはまだ残された課題はあるものの、組成と磁性の相関を検証し、磁気相転移現象を定性的に理解して、構成成分の多元化や外場摂動によって磁気及び磁気光学特性の制御に成功していることから、今後世界的に高い評価を得るようになると思われる。

7. 主な論文等：

論文

1. A Three-dimensional Ferrimagnet with a High Magnetic Transition Temperature (T_C) of 53 K Based on a Chiral Molecule, K. Inoue, H. Imai, P. S. Ghalsasi, K. Kikuchi, M. Ohba, H. ?kawa, J. V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 4242 (2001).
2. Three-Dimensional Bimetallic Ferrimagnets $[Mn(L)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ and Relevance to a Prussian Blue Analogue $Mn_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$, N. Usuki, M. Yamada, M. Ohba, H. ?kawa, *J. Solid State Chem.*, 159, 328 (2001).
3. Structures and Magnetism of Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds: Design and Complex-Based Magnetic Materials, H. ?kawa, M. Ohba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1191 (2002).
4. Magneto-optical Properties of Two-dimensional Cyanide-Bridged $M^{III}Ni^{II}$ Bimetallic Assemblies ($M = Fe, Co$), M. Ohba, T. Iwamoto, H. ?kawa, *Chem. Lett*, 1046 (2002).
5. A Bimetallic Magnetic System Exhibiting Reversible Ferromagnetism/Metamagnetism Modulation, N. Usuki, M. Ohba, H. ?kawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1693 (2002).
6. New 3-D Bimetallic Magnetic Compounds, $[Ni(dipn)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 7H_2O$, M. Ohba, M. Yamada, N. Usuki, H. ?kawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 379, 241 (2002).
7. Synthesis and Characterization of a Tetrahedral and Octahedral Cobalt(II) Alternate Chain Complex, H. Kumagai, M. Ohba, K. Inoue, ?kawa, *Chem. Lett*, 1006 (2002)
8. Structure and Magnetism of a Trinuclear $Cu^{II}Gd^{III}Cu^{II}$ Complex Derived from One-pot Reaction with 2,6-di(acetoacetyl)pyridine, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 15 (2003)
9. Structure and Magnetic Properties of a Chiral Two-dimensional Ferrimagnet with T_C of 38 K, K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. ?kawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4810 (2003)
10. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a Linear $Cu(II)Cu(II)Gd(III)$ Complex, M. Ohba,

- N. Ohtsubo, T. Shiga, M. Sakamoto, H. ?kawa, Polyhedron, 22, 1905 (2003).
11. Hydrothermal synthesis, crystal structure and characterization of a new hexanuclear cobalt(II) complex comprised of octahedral and tetrahedral cobalt ions, H. Kumagai, Y. Oka, S. Kawata, M. Ohba, K. Inoue, M. Kurmoo, H. ?kawa, Polyhedron, 22, 1917 (2003)
 12. A series of Trinuclear $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ Complexes Derived from 2,6-Di(acetoacetyl)pyridine: Synthesis, Structure and Magnetism, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Inorg. Chem., in press (2003)
 13. Heterotrinnuclear $\text{M}^{\text{I}}\text{-Gd}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ complexes: structure and magnetism, T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Eur. J. Inorg. Chem., to be submitted (2003)
 14. A Novel Three-dimensional Trimetallic Ferrimagnet, $[\text{Co}_2\text{Sm}(\text{L})_2][\text{Cr}(\text{CN})_6]_4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{H}_2\text{L} = 2,6$ -Di(acetoacetyl)pyridine), T. Shiga, M. Ohba, H. ?kawa, Angew. Chem. Int. Ed., to be submitted (2003)

解説記事

1. 分子磁性体の円二色性スペクトル(MCD), 大場正昭, Jasco Report, 45, 33, (2003)
2. シアノ架橋二元金属磁性体, 大場正昭, 大川尚士, 集積型金属錯体の科学, 化学同人, 147 (2003)

招待 依頼講演

1. Magneto-optical Properties of Cyanide-bridged Bimetallic Assemblies, 8th Eurasia Asia Chemical Conference, ハノイ (平成 15年 10月 23日)
2. 私の歩んできた道、特別講演会、福岡県甘木市立秋月小学校 秋月中学校、(平成 15年 11月 17日)
3. シアノ架橋二元金属分子磁性体の可逆的フェロ磁性 / メタ磁性変換、日本化学会第 83春季年会、早稲田大学 (平成 15年 3月 20日)
4. 分子性透明磁性体の合成と磁気および磁気光学特性の研究、日本化学会第 83春季年会、早稲田大学 (平成 15年 3月 18日)
5. 外場応答型分子磁石の合成と磁気及び磁気光学特性、京都大学 21世紀 COE シンポジウム、京都大学 (平成 15年 3月 1日)
6. 金属錯体を用いた透明磁石の合理的合成と磁気及び磁気光学特性、名古屋大学 21世紀 COE シンポジウム、名古屋大学 (平成 15年 1月 11日)
7. 透明磁性体の化学的設計と磁気光学特性、2002年日本化学会西日本大会、九州工業大学 (平成 14年 11月 2日)
8. 二次元型分子磁石の秩序磁性相制御と磁気光学特性、第 52回錯体化学討論会特別シンポジウム、東京大学 (平成 14年 10月 1日)
9. 二次元磁性体における磁気秩序相の可逆的変換、研究会イン沖縄 2002、琉球大学 (平成 14年 4月 26日)
10. シアノ架橋多元金属集積体の磁気相及び磁気光学特性、日本化学会第 81春季年会、早稲

田大 (平成 14年 3月 28日)

11. 多元金属集積型錯体の構造と磁気特性、メスバウアー研究会、福岡 (平成 13年 10月 30日)
12. 分子磁性体設計における磁氣的相互作用と構造の制御、錯体化学若手の会夏の学校、京都 (平成 13年 8月 12日)
13. 3d-3d'-4f 三元金属集積体の構造と磁気特性、研究会イン沖縄 2001、琉球大学 (平成 13年 4月 27日)
14. シアン架橋分子磁性体の磁気相変換と磁気光学特性、Condensed Molecular Materials Seminar、分子研 (平成 13年 2月 15日)
15. シアン架橋 3d-4f-3d' 三元金属集積型錯体の構造と磁気特性、分子研研究会 無機金属化学の展望、分子研 (平成 13年 1月 29日)
16. 3-D Bimetallic Ferro- and Ferrimagnets Extended by Cyanide-Bridge、Pacifichem 2000、ハワイ (平成 12年 12月 17日)
17. 三元金属集積体の磁気特性 秩序及び無秩序系からのアプローチ、特定領域研究「金属集積型錯体」シンポジウム、琉球大学 (平成 12年 11月 11日)

出願特許

1. 圧力応答型磁石およびその製造方法、申請準備中

授賞

1. 日本化学会進歩賞、分子性透明磁性体の合成と磁気および磁気光学特性、平成 15年 3月
2. BCSJ 賞 (日本化学会欧文誌賞)、A Bimetallic Magnetic System Exhibiting Reversible Ferromagnetism/Metamagnetism Modulation、平成 14年 8月
3. 九州大学総長奨励賞、 $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A Three-Dimensional Dimetallic Ferrimagnet ($T_c = 69 \text{ K}$) with a Defective Cubane Unit、平成 13年 3月

研究課題別評価

1. 研究課題名 :有機?無機ハイブリッド型水素吸蔵ポリマ?の創製

2. 研究者氏名 北川 宏

3. 研究の狙い :

化学は、情報、エネルギーと並び21世紀を創る材料科学の基礎として極めて重要である。資源の少ない我が国では、環境調和型の物質の創製と高機能性物質の開発が急務の課題となっている。なかでも、触媒機能や生体機能に代表される金属錯体に基盤をおいた材料開発は、現在直面しているエネルギー問題の解決の鍵を握るものである。金属錯体は、多様な触媒機能を有し、活性化エネルギーを下げることによって、反応に必要とするエネルギーを低減化している。また生体系では、多種の機能性錯体分子(イオン)により効率よくエネルギー代謝が行われている。他方、水素は、クリーンなエネルギー源として「環境の21世紀」を担うものと期待されている。材料分野では、水素が固体中に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど、水素が有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素を積極的に利用しようとする科学技術が注目されている。高性能な水素吸蔵合金や固体電解質などの開発は焦眉の課題である。水素の性質に関して、水素の吸放出に伴い結晶構造や組織に大きな変化をもたらすことが希土類永久磁石やTi合金などの機能材料分野で独自に発見された。しかしながら水素吸蔵材料の研究開発の現状では、バルク合金一辺倒の研究が行われており対象物質として金属錯体などの有機?無機ハイブリッド系に着目した研究例は極めて少ない。本さきがけ研究の第一の目的は、有機?無機ハイブリッド系である配位高分子において、水素吸蔵機能を中心として、水素の果たす新機能・新物性の創成を行い、材料特性の向上を目指すことである。本研究の第二の具体的な達成目標は、室温下で 10^{-2} S/cmを超えるプロトン伝導性を示す固体電解質を開発することである。ナフィオン膜に代表される高分子電解質の欠点は、フッ素樹脂が高価なこと、分子間が架橋されていないために水を多く含んだときに強度が落ちるといった欠点がある。本研究ではラボレベルで安価で容易かつ大量に合成できる金属錯体を研究対象として採用し、金属骨格が架橋配位子で強く結合した配位高分子であるため、水を多く含んでも強度が落ちず熱にも強いことが期待される。

4. 研究結果 :

4? 1. 結晶構造とプロトン共役酸化還元特性による水素吸蔵性

ルベアン酸及びその誘導体の銅錯体を研究対象に据えた。これら錯体は、非晶性の配位高分子なので、線幅の広い粉末X線回折パターンを示す。高エネルギー加速器機構の放射光施設(KEK-PF)におけるX線回折実験とSPring-8における広域X線吸収微細構造解析(EXAFS)の実験から、これら錯体は銅ダイマー骨格を基本ユニットとする二次元配位高分子であることがわかった。

ルベアン酸銅錯体におけるプロトン共役酸化還元特性による水素吸蔵性の有無について調べるために、 $R_2dtoaCu$ ($R = -C_2H_4OH$)のアクアゾルに高活性な発生期水素を吸収させ、反応時間に応じた分子構造の変化を、赤外吸収、EXAFS、X線光電子分光(XPS)等により詳細に調べた。配位子と硫酸銅を等モル水溶液として混合し未反応成分を除き解膠してゾルを得た。白金電極、

0.1 mol-KCl 支持電解質でカソード極に水素を発生させ、ゾルと反応させた。1? 20 時間で数点の試料を採取し、遠心分離し減圧乾燥して、ドーピングした水素がどこに吸着しているかを赤外線吸収分光で解析した。水素反応の進行に伴い、赤外吸収で、930, 1050, 1575, 3200-3400 cm^{-1} に明確な変化が見られた。変化が見られた振動モードは、C=S 伸縮振動 (1050 cm^{-1} 付近)、C=N 伸縮振動 (1575 cm^{-1})、OH 伸縮振動 (3220 cm^{-1})、NH 伸縮振動 (3400 cm^{-1}) と帰属でき、配位子が水素イオン (プロトン) 付加に伴い、共役系の組み替えがなされたものと解釈できた。つまり 3400 cm^{-1} に N-H の水素振動が出現し、窒素部位に水素が結合したことがわかった。これに伴う銅イオンの酸化還元の有無を X 線光電子分光により調べた。水素ドーピングに伴い Cu(II) の原子価状態が還元され、Cu(I,II) の混合原子価状態へ移行することがわかった。水素の吸蔵に伴い、Cu²⁺ は水素から電子を受け取り Cu⁺ に還元され、水素はプロトンとなり窒素位に配位する。

4? 2 .水素誘起物性

架橋配位子がルベアン酸 (R = -H) とルベアン酸誘導体 (R = -C₂H₄OH) の 2 種類の銅配位高分子に対して、電気抵抗率の水素ドーピング時間依存性及び 20 時間ドーピング後の試料についての抵抗率の温度依存性を調べた。水素吸蔵に伴って、両試料とも抵抗の非常に高い絶縁体の状態から、抵抗の小さな状態へ移ることがわかった。電気抵抗率の温度依存性には金属的な挙動を示す領域が出現し、特にルベアン酸銅では極低温まで金属の状態が安定化される。水素誘起絶縁体-金属転移の機構を調べる目的で、密度汎関数法による第一原理計算をガウシアン 98 により行った。水素吸蔵前は、最高被占軌道 (HOMO) からなる価電子バンドが完全に満たされており電気伝導性を示さない。水素吸蔵に伴い電子還元されることから、最低空軌道 (LUMO) は、部分的に電子で満たされ伝導バンドの形成に寄与することが期待される。計算結果から、LUMO からなる伝導バンドは銅の 3d_{x²-y²} と配位子の (主に硫黄原子の) p 軌道から形成され、配位子の p 軌道を介した電子の超移動により金属伝導性が発現することがわかった。磁化率の水素ドーピング効果も顕著な結果が得られた。このように、非常にユニークな、水素ドーピングによる連続的なバンド・フィリング制御とスピン濃度制御が出来た。水素は本来、アルカリ金属のように強い還元剤ではないので、一般に分子性物質では水素ドーピングによって大きな物性が変化することは無い。水素の電子供与性がアルカリ金属に比べて格段に劣るにもかかわらず、水素吸蔵による電子ドーピングがなされたのは、まさしくルベアン酸銅配位高分子が持つ「プロトン共役酸化還元特性」によるものと言える。

4? 3 .交換相互作用と電気伝導性との相関

架橋配位子がルベアン酸 (R = -H) とルベアン酸誘導体 (R = -C₂H₄OH) の 2 種類の水素ドーピング前の銅配位高分子について、静磁化率の温度依存性を調べ、その Bleaney-Bowers 式によるフィッティングを行った。求められたスピン交換相互作用 J の値は、-861 K (R = -H) と -594 K (R = -C₂H₄OH) である。電気伝導率の 4 桁程度高いルベアン酸銅 (R = -H) の方が、大きい反強磁性相互作用を有する。銅ダイマー内の反強磁性相互作用は配位子を介する超交換相互作用によるもので、3d 軌道と配位子の軌道の重なりの積分が大きいほど反強磁性相互作用は強くなる。R₂dtoa は対称な配位子であるので、反強磁性相互作用 J の大きいほどダイマー間のフロントティア軌道の重なりが大きいことになり、ひいてはバンド幅の増大につながる。EXAFS による銅(II)イオンまわりの局所構造はほぼ同じである。J = t²/U (t:電子移動積分、U:オンサイトクーロン反発エネルギー)

ー)であるので、 μ は両者でほぼ同じだと考えられ、ルベアン酸銅 ($R = -H$)の方がよりバンド幅 δ が広く、大きいスピン交換相互作用と高い伝導性を示すものと考えられる。ルベアン酸銅 ($R = -H$)の方がよりバンド幅が広い原因として、置換基 ($R = -C_2H_4OH$)の立体障害や電子供与性の増加に起因して、 $R = -C_2H_4OH$ の場合銅(II)イオンと配位子との mixing (重なり積分)が小さいことが考えられる。

4? 4 .プロトン伝導性

対象試料のプロトン伝導性を調べるために、ガス圧 温度可変クライオスタット及びインピーダンス測定装置を立ち上げた。プロトン伝導率は、複素平面インピーダンス法 (加圧成型ペレット、擬似四端子法、40Hz-4MHz、金ペースト、金線)により調べた。具体的には、複素平面インピーダンス・プロットを行い、円弧の半径から抵抗率を求めた。相対湿度制御は、各種無機塩の飽和溶液を用いた。 $R_2dtoaCu$ ($R = -H, -C_2H_4OH, -C_3H_7, -C_3H_6OH$)の4種類の配位高分子について調べた。プロトン伝導度測定に先立って、各試料の電子伝導率を直流法で求め、湿度依存性が無く値が低いことを確認した。 $R = -C_3H_7$ を除く3種類の配位高分子は、著しい相対湿度依存性を示した。相対湿度上昇に伴い、プロトン伝導率は4? 5桁上昇し、ルベアン酸銅においては、RH=100%下で、極めて高いプロトン伝導率 $\sigma_p = 10^{-2} \text{ S cm}$ を示し、固体高分子型燃料電池の固体電解質として実用化されているナフィオン膜の値に匹敵するものである。すべての試料において、イオン輸率はほぼ1であった。 $R = -C_3H_7$ の配位高分子は、湿度依存性を示さないが、 $\sigma_p = 10^{-8} \text{ S cm}$ の値を示し、代表的なプロトン伝導体である水の値とほぼ同じである。プロトン伝導性と水の含有量の関連を調べる目的で、熱重量分析と示唆熱分析を行った。熱重量分析から、 $R = -C_3H_7$ の配位高分子以外は、相対湿度 (RH)に応じて水分子を吸収・放出することがわかった。常温、RH? 100%においては、多量の水 (ダイマー当たり3分子)を含む。また、水分子が抜けるにもかかわらず、155 まで粉末X線パターンが変化しないことから、配位高分子の骨格構造は保たれていることがわかった。したがって、プロトン伝導率の上昇は配位高分子中に含まれる水分子の量に依存しており、本配位高分子中で発現されるプロトン伝導性は少なくともポリマー中に含まれる水分子を媒介していると考えられ、燃料電池の固体電解質であるナフィオンにおけるプロトン伝導の機構に類似しているものと推察される。他方、 $R = -C_3H_7$ の配位高分子は水分子を全く含有しないことがわかったが、氷と同程度のプロトン伝導性を示すことから、配位高分子の骨格構造自体にもプロトン伝導性があることが推測された。 $R = -C_2H_4OH$ の試料では、290 K付近で活性化エネルギーが大きく変化する。固体 NMR の測定により、配位高分子中に含まれる水分子の運動の自由度の凍結が関与していることが示唆された。プロトン伝導機構の詳細な解明の手掛かりとなることが期待される。

5 .自己評価 :

有機-無機ハイブリッドポリマーを用いることにより、プロトン共役酸化還元特性に基づき、他に例をみない、水素吸蔵特性、水素ドーピングによる連続的な物性制御、電子・プロトン伝導性などの新奇な現象、機能性を見出すことができた。また、プロトン交換膜のナフィオンに匹敵するプロトン伝導性を達成することができた。プロトン伝導の拡散機構は、配位高分子の層骨格と高分子中に含まれる水分子を媒介としたものであることがわかった。架橋配位子の置換基効果が明らかとなり、今後の物質開発の指針を得ることができた。今後は、架橋配位子置換基の改良により、ナ

フイオン膜を凌駕する超プロトン伝導体の開発を目指したい。また、各ポリマー試料は通常微粒子(粒径 < 0.3 μm)として得られる。そこで微粒子の光触媒プロセスによる水の光分解と水素吸蔵の可能性を追求したい。また最近では、結晶の大きさをナノメートルサイズでコントロールできるようになり、ナノ粒子はバルクのもつ水素吸蔵特性とは異なる特徴を示すことが明らかになりつつある。今後、基礎・実用の両方の見地から、水素とナノ粒子に関わる新しい物性や新機能の発現を目指して、果敢に挑戦していきたい。

6. 研究総括の見解：

ルベアン酸及びその誘導体を用いて水素吸蔵特性、水素ドーピングによる連続的な物性制御を探索することで、電子・プロトン伝導性などの新奇な現象、機能性を見出したことは評価できるが、有機・無機複合ポリマーのプロトン共役酸化還元特性を利用して非合金系水素吸蔵物質を創製するという当初の目標を達成するための材料特性を持たせるまでには至っていないので、今後取り組みもうとしている微粒子の光触媒プロセスによる水の光分解と水素吸蔵の可能性やナノレベル制御の成果に期待したい。一方、当初は想像しなかったナフイオンに匹敵するプロトン伝導性が発現することを途中で見出し、伝導機構を明らかにしたことは極めて新規性があり、ナフイオン膜を凌駕する超プロトン伝導体の開発に新たな展開を与えるものと期待される。

7. 主な論文等：

主な論文

1. "Electronic State of A Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer: catena- μ -N,N'-bis-(hydroxyethyl)dithiooxamidatocopper(II), $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{dtoaCu}$ ", M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379, 223-228 (2002)
2. "Complex-Plane Impedance Study on A Hydrogen-Doped Copper Coordination Polymer: N,N'-bis-(2-hydroxy-ethyl)dithiooxamidatocopper(II)", Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, and H. Kitagawa, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 379, 89-94 (2002)
3. "Highly Proton-Conductive Copper Coordination Polymers", Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 133-134, 431-432 (2003)
4. "Substituent Effect on the Magnetic Properties of Copper Coordination Polymers with Dithiooxamide and N,N'-bis-(hydroxyethyl)dithiooxamide" M. Fujishima, Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 133-134, 433-435 (2003)
5. "Highly Proton-Conductive Copper Coordination Polymer, H_2dtoaCu (H_2dtoa = Dithiooxamide Anion)" H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, Inorg. Chem. Commun., 6, 346-348 (2003)
6. "A Study on Hydrogen Adsorption of Polymer-Protected Pt Nanoparticles", Y. Isobe, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Synth. Met., 135-136, 757-758 (2003)
7. "Ab initio Calculations of Copper Coordination Polymers: H_2dtoaCu and $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{dtoaCu}$ (dtoa = dithiooxamide)" M. Fujishima, R. Ikeda, T. Kawamura, H. Kitagawa, Synth. Met., 135-136, 411-412 (2003)
8. "A New Proton-Conductive Copper Coordination Polymer $(\text{HOC}_3\text{H}_6)_2\text{dtoaCu}$ (dtoa = dithiooxamide)" Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, Synthetic Metals, 135-136, 283-284 (2003)
9. "Structural and Electronic Properties of $\text{Ce}@C_{82}$ " K. Shibata, Y. Rikiishi, T. Hosokawa, Y. Haruyama, Y. Kubosono, S. Kashino, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Kitagawa, T. Takano, Y. Iwasa, Phys. Rev. B 68, 094104 (2003)
10. "水素吸蔵能力ならびに高水準プロトン伝導性を併せ持った高分子複合材料" 北川 宏, 山内美穂, 実用化に向けた水素利用の最前線, 330-348, エヌ・ティー・エス社 (2003)

招待講演

1. The 35th International Conference on Coordination Chemistry, Heiderberg, Germany, July 21-26, 2002.
2. The Fourth China-Japan Joint Symposium on Organometallics and Metal Cluster Complexes, Fuzhou, China, Oct. 17, 2001.
3. 39th IUPAC Congress, Ottawa, Canada, Aug. 10-15, 2003.
4. NEDO Europe-Japan Meeting "Intelligent CT Materials ", Rennes, France, Oct. 26-29, 2002
5. 日本物理学会第 59 回年次大会、招待講演
6. 日本化学会第 84 春季年会、特別企画講演

特許

1. 水素ガスセンサ及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186931)
2. フロトン交換膜及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186932)
3. 燃料電池用アノード電極及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186933)
4. 湿度センサ及びその製造方法 』特許出願番号 (2002-186934)
5. 水素吸蔵体 』特許出願番号 (2002-189756)

研究課題別評価

1. 研究課題名 秩序 無秩序人工格子による新規誘電性の発現

2. 研究者氏名 :田畑 仁

3. 研究の狙い :

双極子分極が生み出すマクロ物性としての強誘電性は、不揮発性メモリとして ICカードやテレビゲームメモリとして、現在広範囲な応用に利用されている。双極子を起源とする現象の中で、相共存と揺らぎが引き起こすユニークな物性の一つに“リラクサー”がある。これは強誘電性を担う双極子にランダムネスとフラストレーションの因子が加味されることにより発現した双極子ガラス状態であり、散漫な相転移現象と大きな誘電率を特徴としている。

これまでに、リラクサー現象が報告されている物質群は、 $\text{Pb}(\text{Mg}^{2+}, \text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Sc}^{3+}, \text{Ta}^{5+})\text{O}_3$ 等の、含 Pb 系ペロブスカイト(ABO_3)で、かつ B サイトイオンが複数の価数を有する化合物のみであった。例えば、 $\text{Pb}(\text{Mg}^{2+}, \text{Nb}^{5+})\text{O}_3$ においては、Mg と Nb のイオン半径、価数の違いから $\langle 111 \rangle$ 方向に 1:2 の比で秩序配列する傾向がみられ、この配列秩序の仕方(度合い)により、リラクサー特性や、純粋な強誘電性を示すことが知られている。しかし、リラクサー発現機構については、未解明な部分が多い。

本研究では、構成原子の多価性がリラクサー発現に果たす役割を明らかにするために、バルクではリラクサー現象を示さない同価イオンから構成される $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$: 代表的な強誘電体 BaTiO_3 と常誘電体 BaZrO_3 の組み合わせを選定し、人工格子による B サイトイオン配列制御を行い、秩序度(0~100%)と誘電物性との相関を検討した。原子層スケールで結晶成長制御の可能なレーザー-MBE を用いた人工格子法による結晶構造制御技術を適用して、この秩序配列の度合いを人為的に 0~100%まで制御し、併せて物性と比較することにより、リラクサー発現メカニズムの解明を試みた。原子配列の規則性(秩序性)を制御において、従来の規則周期を持つ人工格子ではなく、無秩序性を人為的に制御導入した秩序-無秩序人工格子という新しい発想によるリラクサー人工格子により、価数やサイズの異なるイオンの 3次元配列を原子層単位で制御し、秩序-無秩序性とリラクサー(散漫相転移)現象との関係を解明に迫ることを目指した。

4. 研究結果 :

人工格子手法により、原子配列の規則性(秩序性)を人為的に制御して新しい材料の創出、新機能の発現を目指した研究を行ってきた。特に ペロブスカイト型(ABO_3)構造を有する代表的な強誘電体 BaTiO_3 と常誘電体 BaZrO_3 を組み合わせた BaTiO_3 - BaZrO_3 人工格子において、B サイトイオン組成制御をすることにより、B サイトが同一価数のペロブスカイト系でもリラクサー現象が観察されることを見いだした。

4-1. バルクと薄膜におけるリラクサー現象

薄膜化による誘電物性の変化を調べるため、まず強誘電体 BaTiO_3 バルクと薄膜の誘電率の温度特性を比較した。バルクで観察された明瞭な構造相転移(強誘電性キュリー温度)が、薄膜では高温側にシフトし、かつプロートな散漫相転移を示した。前者はエピタキシャル成長した薄膜

と基板界面での格子ピンングによるもの、後者は酸素欠損に代表されるランダムポテンシャルの導入により、リラクサー現象に類似した特性となって観察されたと考えられる。

次に Ba(Ti,Zr)O₃ 固溶体薄膜の誘電特性 温度変化を測定した。Vogel-Fulchar 則を適用した解析により、2種類の活性化エネルギー (0.96 ~ 1.05eV、1.33 ~ 1.51eV) の存在が分かった。前者は酸素欠損のホッピングエネルギーに対応し、これまでの報告された値とも合致している。

後者のメカニズムはおそらく、酸素欠陥を補償するため生じた Ti³⁺, Ti⁴⁺ の混合電子価イオン間の電荷揺動に対応するものと思われる。

さらにこれら試料の誘電分散の温度特性を Deby 型分散モデルにより解析した。

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \sum_{n=1}^i \frac{\epsilon_m}{1 - w^2 t_{0n}^2} \quad \cdot (1)$$

(1)式により複数の誘電率と誘電緩和定数を有する分極クラスターの存在が示唆された。双極子モーメントの秩序構造である強誘電相と、無秩序の常誘電相の共存によるフラストレーション、および緩和時間の異なる複数のドメインが存在するランダムネスによりリラクサー現象が発現したと解釈される。

このように、電気的計測に於けるリラクサー的な振る舞いは、本質的な要因と、欠陥等 (酸素欠損、リーク電流による誘電損失など) の別の要因とが共存しており、この区別を明確に付けることが極めて重要であることが明らかになった。

そこで、リラクサー誘電体と判断するための指標として、

(a)散漫相転移を持つこと、(b)誘電分散に周波数シフトがあること。

これら従来から認知されている2点の指標に、

(c)誘電損失が5%以下であること。という新しいクライテリアを追加することを提案した。

このクライテリアに従って識別したところ、これまでリラクサーであると報告されていた物質の中の1部分は、酸素欠損のようなランダムポテンシャルの導入によりリラクサー状態のように見える現象であったことが、クライテリア(c)により明確となり、リラクサー判定基準として極めて有効であることが分かった。

4-2. 人工格子法による A(B'^xB''^{1-x})O₃ 結晶の配列秩序制御

図1に A(B'^xB''^{1-x})O₃ 型複合ペロブスカイト化合物の構造を示す。この図では、(111)方位のある面内 (図中波線で示した面) には B' イオン、その隣の面内 (図中実線で示した面) には B'' イオンのみが配置している。つまりある B' イオンの最近接 B サイトには 100% の確率で B'' イオンが存在していることになる (その逆の B'' イオンについても同じ)。我々はこの状態を秩序度 100% と定義した。この様なイオン配置をもつ結晶は、人工格子法により AB'O₃ 層と AB''O₃ 層を(111)方位に交互積層することで実現可能である。一方、固溶体のように x=0.5 のとき、ある B' サイトの最近接 B サイトに B'' イオンがいる確率が最小 (50%) となり、この状態を配列秩序度 0% (無秩序度 :100%) と定義した。このとき重要なことは、結

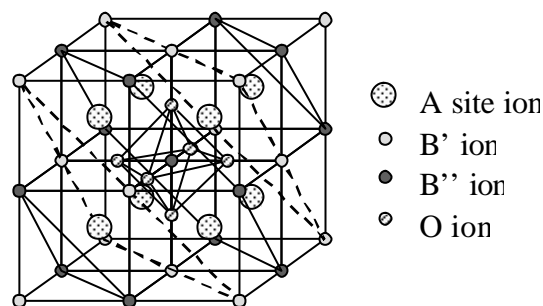


図1 : A(B'B'')O₃ 型複合ペロブスカイト化合物の結晶構造。B サイトイオンの配列秩序度が 100% の状態を示す。

晶の配列秩序度が変化しても、結晶全体の B サイトイオンの組成比は変化しない点である。以上に示した定義を任意の B サイト組成の $A(B'_x B''_{1-x})O_3$ に拡張する。このとき組み合わせる組成は、 $A(B'_y B''_{1-y})O_3$ と $A(B'_{2x-y} B''_{1-2x+y})O_3$ で表される。y 組成の値は配列秩序度 α を選ぶと一意的に決定される。この設計指針のもとに、同一の価数 (Zr^{4+} , Ti^{4+}) で構成されている $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ の B サイトイオンの配列制御を試みた。

実験ではまず、100/100 層の超格子ユニットをもつ BZT:x=0.2 配列秩序制御超格子を作製した。図 2 (a)~ (d)に秩序度がそれぞれ 100、75、50、25%の超格子薄膜の(222)面反射 XRD スペクトルを示す (図 2 (e)は、固容体のものである)。図 2 (a)~ (d)の各秩序度の薄膜のスペクトルに置いて、組み合わせたターゲット組成をもつ各層からの反射がそれぞれ観測され、2種類の組成の層をもつ薄膜結晶が形成されていることが解る。また、それぞれのメインピークの周りに、超構造に起因するサテライトピークが観測された。メインピークの回折角を θ_L 、メインピークより低角側に現れる第一サテライトの回折角を θ_{L-1} とすると、ブラッグの式 (4) よりその周期が求まる。

$$d = \lambda / 2(\sin \theta_L - \sin \theta_{L-1}) \quad (2)$$

ここから求められたこの超格子薄膜の周期は、各層それぞれ 100/100 層周期となり 作製条件と一致した。また、図中矢印で示したそれぞれのメインピークの 2θ 角度差は、(a)から(d)にむけて小さくなり (e)の個溶体のメインピークに近づいていることが解る。これは、各層の格子定数の差 (組成の差) が小さくなっていることを示しており B サイトイオンの秩序度が変化していることを示している。これらの結果より、我々が意図した通りの周期構造と秩序度を有している薄膜が得られた。

次に各層の積層周期 20/20 層、秩序度 75%、50%、25%の超格子薄膜をそれぞれ作製した。図 3 (a)~ (c)にそれぞれの秩序度をもつ薄膜の XRD スペクトルを示す。20/20 層の超格子薄膜のメインピークは、BZT:x=0.2 固容体薄膜とほぼ同じ角度に観測された。その 2θ 角は、秩序度が減少するにつれて広角側に移動する、つまり格子定数が短くなっていることが解る (インセットの図)。格子定数の大きく違う組み合わせである 75%のものでは、それぞれの格子間で大きな面内歪みを生じ軸方位に格子が伸ばされる。その歪み

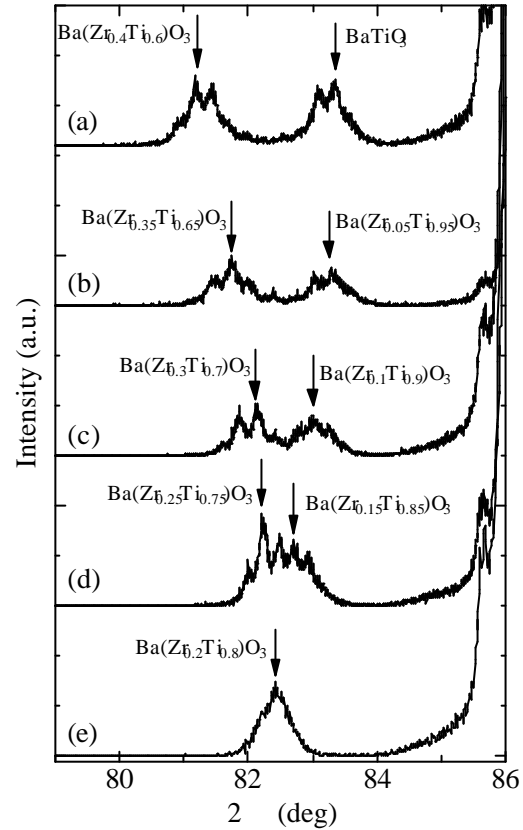


図 2. X線回折パターン

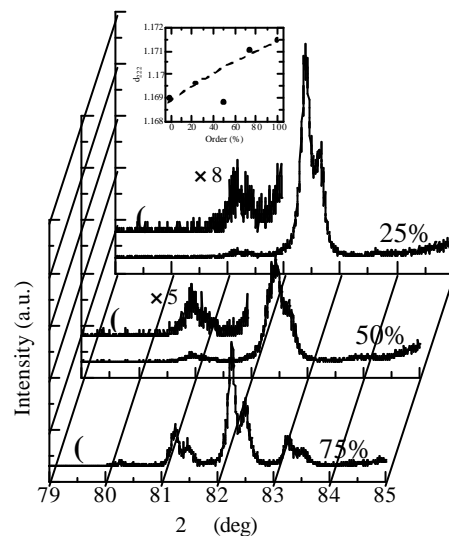


図 3: 秩序度と XRD パターン変化

は秩序度の減少とともに緩和し、秩序度の低い超格子薄膜では固容体の格子定数に近い値を示していると考えられる。メインピークの周りには、超格子反射に起因するサテライトピークが観測された。このサテライトピークとメインピークの回折角度よりブラッグの式 (2) を用いて超格子周期を計算すると、その値は約 20 層周期となり、作成条件と一致する。また超格子反射のピーク強度も、秩序度の減少とともに小さくなる。これは、それぞれの層の組成が近づくことによるものであると考えられる。

次に得られた積層周期が 20/20 層の超格子薄膜の誘電物性測定を行った。図 4 (a)~ (c) に、秩序度がそれぞれ 75%、50%、25% のものの誘電率 温度曲線を示す。図 4 の秩序度 75%、50% の誘電率 温度曲線が約 60 付近に変曲点を持つことから、それぞれの秩序度の超格子薄膜はこの温度付近で常誘電相から強誘電層へ相転移を起こしていると考えられる。一方で、秩序度 25% のものでは、明らかに誘電率 温度曲線の形状が他の秩序度のものとは異なる。その誘電率 温度曲線は緩やかな山形を描いており、極大値 T_m は周波数に依存して高周波になるほど高温側にシフトして、周波数分散を示す。また、 T_m の温度は、75%、50% の相転移点よりも低温側にシフトしている。このような特長は、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ のイオン配列秩序に依存してリラクサー強誘電体から通常強誘電体へ転移する際に見られる現象と類似している。1000/ T と温度の関係を考察する。測定周波数は 100Hz である。このとき、常誘電体相においてキュリー-ワイス則からはずれる温度を T_{dev} とすると、そのブロードニングの偏差 T_m は、次の式で表される。

$$T_m = T_{\text{dev}} - T_m \quad (3)$$

これより、秩序度 25% の薄膜のこの値は約 $T_m = 90$ であり、先に報告されている $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ バルクの $T_m = 92$ とよく一致する。また、誘電損失の値は 5% 以下と、バルクで報告されている値 (10% ~) と比較して、圧倒的に小さい値

である。このことから、薄膜のもつ損失成分 (抵抗成分) が小さい良好な薄膜が得られていることが解る。ここで秩序度 25% の超格子薄膜のみが顕著な周波数分散を示していることがわかる。そのときの緩和周波数と温度の関係をプロットしたのが、図 5 である。Vogel-Fulcher 則よりエネルギー値を計算した。

$$f = f_0 \exp(-E/k_B(T - T_{\text{VF}})) \quad (4)$$

ここで、 f_0 は周波数無限大の緩和周波数、 T_{VF} は Vogel-Fulcher 温度である。フィッティング直線より

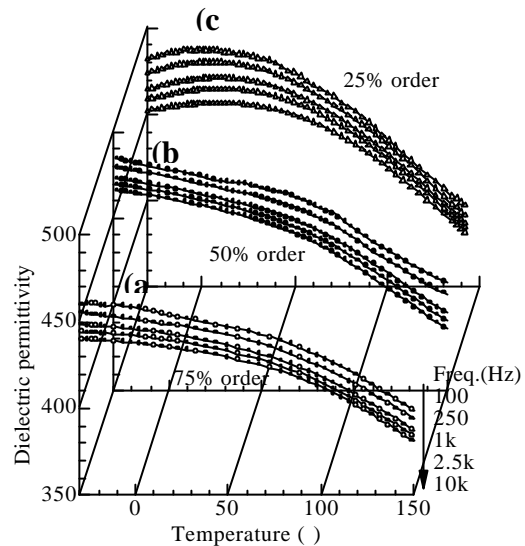


図 4：人工格子の誘電特性の温度変化

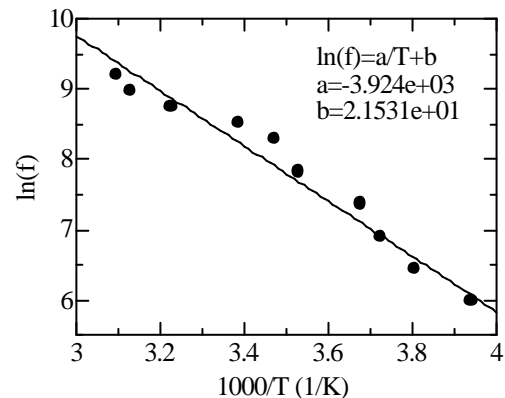


図 5. Vogel-Fulcher 因子の温度依存

$E=0.34\text{eV}$ となる。これらの値は酸素欠損が原因で生じる周波数分散のエネルギー値($E=1.0\text{eV}$)と比較して、明らかに小さいものであり、また典型的なリラクサー誘電体が持つ分極クラスターの反転エネルギーとほぼ一致する。以上の実験事実より、我々は、B サイトに価数揺動を持たない BZT はその B サイトイオンの配列秩序に依存して、通常強誘電体からリラクサー強誘電体へ転移していること明らかにした。このことは、リラクサー現象の起源は、その結晶中イオンの配列に応じて変化するものが、影響していることを意味している。

4-3. 拡張イジングモデルによるリラクサー現象のシミュレーション

次に我々は、以上の実験結果の解釈を得るために、モンテカルロ法により相転移のシミュレーションをおこなった。ランダムな系を表すモデルとして次元イジングモデルを用いた。ここで格子点に B' と B'' イオンを規則的な状態からランダムな状態に変化させながら配置し、それぞれの格子点が持つ分極がどのようにそろえられるかを調べた。特に我々は、擬スピンの動的に振る舞う情報から誘電率の振る舞いを計算し、それが相転移点においてどのように振る舞うかを調べた。我々は、BZT の B サイトに含まれる2種のイオンがそれぞれ異なった相互作用をもっていると考えた。そのとき考えられる相互作用の組み合わせは、Zr-Zr、Ti-Ti、Zr-Ti の3つになり、イジングモデルにおいて系の状態エネルギーは、J の相互作用が BZT 系ではそれぞれのイオン間で異なると考えると、次の式で表される。

$$H = -J_{B'B'} \sum_N S_i S_j - J_{B''B''} \sum_N S_i S_j - J_{B'B''} \sum_N S_i S_j - \mu E \sum_N S_i \quad (5)$$

ここで、J は相互作用のパラメータ(ここで $B' = \text{Zr}$ 、 $B'' = \text{Ti}$ を意味する)、s は ± 1 をとるスピン変数、 μ は外場応答数、E は外場、N は格子点数を表す。ある系の達成確率は次の式で表される。

$$f = \frac{\exp(-H/k_B T)}{\sum \exp(-H/k_B T)} \quad (6)$$

ある格子点一点に注目したとすると、その格子点のイオンが持つ分極が反転する確率は、その分極が上の状態と下の状態の確率比で決まる。その確率は、以下となる。

$$r = f_{\uparrow} / f_{\downarrow} = \exp\left(\frac{-H_{\uparrow} + H_{\downarrow}}{k_B T}\right) \quad (7)$$

ここで、系のエネルギーに影響するのは、現在注目しているサイトとその最近接のみとなるので、

$H = -H_{\uparrow} + H_{\downarrow}$ は、その注目サイトのイオン種に依存する。

もし、サイトに B' イオンが有る場合は、

$$\Delta H = -2s_{ij}(J_{B'B'}g_{B'} + J_{B'B''}g_{B''} + \mu E) \quad (8)$$

B'' イオンならば、

$$\Delta H = -2s_{ij}(J_{B''B''}g_{B''} + J_{B''B'}g_{B'} + \mu E) \quad (9)$$

となる。ここで $g_{B'}$ と $g_{B''}$ は最近接の B' 及び B'' イオンのスピン変数の足しあわせである。このとき取りうる B サイトイオンの最近接状態は 10 種類の g 値で表される。もし系が(111)方位に完全に秩序化した状態をとると、分極間のインタラクションは $J_{B'B'}$ の値にのみ決定されることになる。つまり

ある1つの温度で分極がそろえられ、強誘電体相に転移すると考えられる。一方で秩序度が乱れた場合は、複数の J 値の混合状態を生じる。これにより系は局所的に様々なエネルギー状態を生じ、緩慢な相転移を示すと考えた。シミュレーションから、分極率 P_L と誘電率は各々次式で表される。

$$P_L = \left(\sum s_i / m \right) / N \quad (9)$$

$$e = \frac{\sum (s_i^2 / m) - \left(\sum s_i / m \right)^2}{T} \quad (10)$$

ここで、N は格子点数、T は温度である。 P_L 及び e は、系が熱平衡に達したのち m 回系のスピン状態を計算することで得られる。計算は、 20×20 層の格子で Zr 及び Ti イオンの配列を(111)方位に 1:1に秩序化した状態から完全にランダムな状態まで変化させて行った。このときそれぞれの J パラメータは、 $J_{Zr-Zr}=40$ 、 $J_{Ti-Ti}=160$ 、 $J_{Zr-Ti}=100$ と仮定し、最近接の力のみをとりいれた。図 6(a) に $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$ で 1/1 層周期の超格子について秩序度を 100% (BZ-BT 超格子) から 0%

(solid solution) まで変化させたものの P_L を計算した結果を示す。全格子点における分極がそろっている割合を示している。全格子点と同じ方向の分極を持っているときは 100%になり、全格子点の半分が上向き、半分が下向きのときは、0%になる。秩序度 100%のものでは 260K 付近で急峻に相転移を起こし、秩序度が減少するに従って相転移点近傍での変化がなだらかになることが示唆された。また 100%から 60%までの間で、傾きが急に変化していることが解る。 P_L のパーセンテージが低い状態から高い状態へ急峻に変わるということは、結晶内で長距離秩序が狭い温度幅のなかで急に発達していることを意味する。すなわち傾きが急なほど、通常強誘電体であることを意味する。一方でスロープがなだらかになるほど長距離秩序の発達に妨げられ、緩慢な相転移 (DPT)を示すことを意味する。図 6(b)に、データの分散を示す。秩序度 100%のものには、データ点にほとんど分散は見られないのに対して、秩序度が低下するほど、データ点のばらつきが大きくなっていることが解る。このことは、秩序度が低下するほど、局

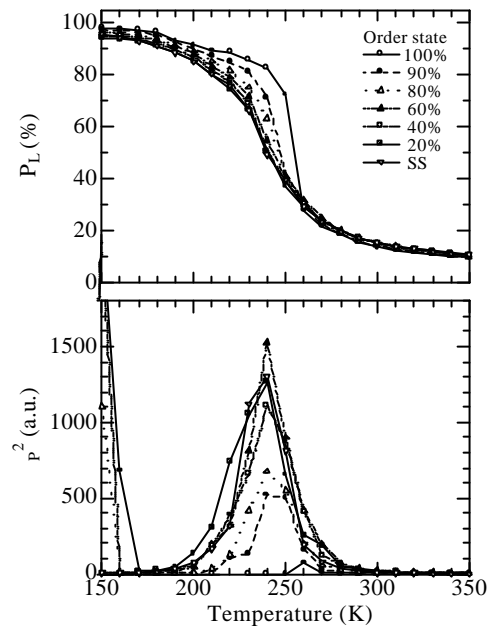


図 6. 分極、分散の計算結果

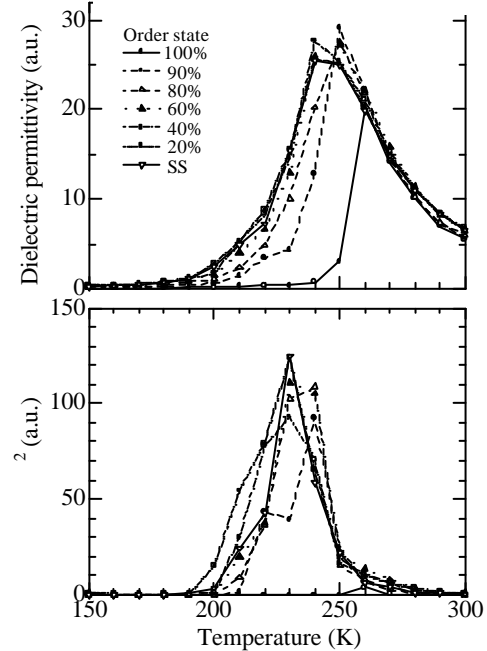


図 7. 誘電率の計算結果

所的な結晶構造が様々なエネルギー状態を取っていることを意味する。本計算では、相互作用 J の値のばらつきに対応する。

続いて図 7 に誘電率の計算結果を示す。誘電率の挙動も秩序度に応じて明らかに異なることが解る。高温側から 260K 付近までにかけてそれぞれの秩序度の結晶では、キュリーワイス則に従った誘電率の増大が見られる。秩序度 100%の結晶では、260K で急峻に誘電率の値が減少し、あたかも通常強誘電体の相転移の様な振る舞いを示した。秩序度が低下するに従い、結晶はブロードな相転移を示すことが解る。とくに、分極率同様、100~60%にかけて誘電率 温度曲線の形状が劇的に変化した。このとき T_m は低温側にシフトし、その誘電率は 100%のものと比較して相対的に増大した。ここで興味深いのは、ランダムな状態は完全に秩序化した状態 ($Zr-Ti$ の相互作用しか持たない状態)とことなる温度に誘電率の極大点を持つということである。さらに秩序度が 40%以下になると、誘電率 温度曲線は T_m からさらに低温側に向かってブロードになる傾向が示唆された。誘電率値の分散 (平均値の分散で周波数分散ではない)において、100%の結晶ではその値にほとんど分散を示さないのに対して、秩序度の低い結晶は大きな分散値を示した。特に低温側への広がりが顕著に見られる。この様な振る舞いは、一般的なリラクサー強誘電体である PST の挙動と非常に類似している。本計算の結果は、B サイトに価数の揺動を持たない BZT の緩慢相転移現象をうまく説明することができる。結晶の配列秩序が高いときは、 $Zr-Ti$ 間のインタラクションのみによって相転移温度は決定される。つまり、ある温度に達すると瞬時に分極間のインタラクションが働き長距離秩序を生じる。一方で秩序度が低下すると、結晶内で J のパラメータにばらつきが生じる。それによって分極間のインタラクションが弱いインタラクションによって分断される。このことによって局所的に分極がそろった状態、つまり分極クラスターが生成されると思われる。またクラスターの大きさは、組成のむらによって無作為に決定されることが示唆された。

以上、イジングモデルを用いたモンテカルロシミュレーションより、価数揺動を持たないペロブスカイト化合物 BZT の DPT の現象を説明することが可能であることが分かった。これは、人工格子の実験で得られた結果 (B サイトが同一価数で構成される誘電体で、秩序を人為的に制御することで初めてリラクサー現象制御した結果)とコンシステントな結果であり、B サイトイオンの配列秩序性がリラクサーの本質であることが明らかになった。

4-5. まとめ

リラクサー人工格子により、リラクサーの本質が B サイトイオンの秩序 無秩序性であることを初めて実験的に明らかにすることができた。基礎的には、擬スピンの動的に振る舞う情報から誘電率の振る舞いを計算し、それが相転移点においてどのように振る舞うかを調べ、散漫相転移現象の秩序度や温度依存性が、実験結果と比較的良好一致が見られ、Ferro と Para の相共存の仕方 (秩序 無秩序性)が、重要な因子であることが明らかになった。

またこれは応用的見地からすると、非 Pb 含有系でリラクサー現象を示す物質であり、環境問題の視点からも大変有望な材料を創り出すことが出来た。2006 年から電化製品への Pb 使用が全廃される欧州 (電子セラミックスは除く)の例にもみられるように、環境にやさしい誘電材料としても大変有望な材料であるといえる。

5. 自己評価 :

磁性体において、その物性発現の基本単位である“スピン”の無秩序性 (ランダムネス)とフラス

トレーションが引き起こす現象は、“スピングラス”として知られ、これまで多くの研究がなされてきた。一方、双極子配列の秩序 無秩序状態 (ランダムネス) とフラストレーションが起源となる、“双極子ガラス”とも言うべき“リラクサー現象”は、現象論的な議論に止まり、そのメカニズムの本質に関しては未解決の状態であった。

本さきがけ研究において、これまで培ってきた技術である、原子層制御の薄膜結晶成長 (人工格子) 技術と基板面方位制御により、原子配列の規則性 (秩序性) の人為制御を試みた。これまでの人工格子の常識であった、「自然界にない原子配列秩序を構築する手法」としての利用ではなく、「人為的に秩序性を乱す (秩序 - 無秩序性制御)」という“逆転の発想”を初めて導入し、誘電体材料設計 作製における新しい方向性を示すことができた。

特にペロブスカイト構造を有するリラクサー誘電体において、価数やサイズの異なるイオンの3次元配列を原子層単位で制御し、秩序 無秩序性とリラクサー (散漫相転移) 現象との関係を調べることで、異なる価数イオンの存在が本質ではなく、イオン配列の秩序度 (相共存による揺らぎ) がその本質であったことを明らかにした。本研究成果により、これまで曖昧であったリラクサー発現機構に1つのモデルを提案することが出来た。つまり、リラクサー誘電体においては、双極子ガラスともいべきFerro相とPara相との相共存 (ヘテロ構造揺らぎ) 状態が実現しており、外部からの摂動 (電界) に対する敏感応答 (巨大誘電物性) が鍵であった。

この研究成果を今後、類似の物理モデルの適用が期待できるスピングラス (ferromagnetic と anti-ferromagnetic とのランダムネス vs. フラストレーション) 、マルテンサイト変態 (Ferroelastic) など併せて考察することにより、Ferroic 材料に共通の物理として発展させていきたい。

共通の物理に基づく物質設計は、現在の磁性材料、誘電体材料といった単一機能に留まらない、新しい材料 (マルチフェロイック材料) の創成への道を拓くものであると思われる。

6. 研究総括の見解：

研究者が培ってきた原子層制御の薄膜結晶成長 (人工格子) 技術と基板面方位制御を駆使して原子配列の規則性 (秩序性) の人為的な制御を行い、非Pb含有系でリラクサー現象を示す新しい物質を創出するに至ったのは環境の面からも高く評価できる。特に、強誘電体と常誘電体を組み合わせ、人工格子によるイオン配列制御を行い、秩序度と誘電物性との相関を検討して、これまで不明であった、リラクサーの本質がBサイトイオンの秩序 無秩序性であることを明らかにすることができたのは世界的な成果といえる。さらに人工格子の常識とは違う人為的に秩序性を乱す秩序 - 無秩序性制御を導入して、誘電体材料設計 作製における新しい方向性を示すことができたことは、新しいマルチフェロイック材料の創成への道を拓くものといえる。

7. 主な論文等：

1. 「Artificial control of order degree of B-site ions in Ba(Zr,Ti)O₃ by a superlattice technique.」Y.Hotta, G.W.J.Hassink, T.Kawai and H.Tabata :Jpn.J.Appl.Phys., 42 (2003) 5908-8912
2. 「Control of the Oedered-Disordered State of B-site Ions in Ferroelectric Relaxor Superlattices.」H.Tabata, Y.Hotta and T.Kawai :J.Kor. Phys.Soc., 42(2003)1199-1202
3. 「Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices」O.Nakagawara, T.Shimuta, T.Makino, S.Arai, H.Tabata, T.Kawai :

Vaccum, 66 (2002) 397-401

4. 「Enhancement of remanent polarization in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices with “asymmetric ” structure」T.Shimuta, O.Nakagawara, T.Makino, S.Arai, H.Tabata and T.Kawai : J.Appl.Phys., 91 (2002) 2290-2294
5. 「Effects of light-irradiation on spin-glass state and magnetoresistive properties of Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄ spinel ferrite films」Y.Muraoka, H.Tabata and T.Kawai :Solid State Commun., 120 (2001)255-258
6. Control of magnetic properties in LaCrO₃-LaFeO₃ artificial superlattices」K.Ueda, H.Tabata and T.Kawai :J.Appl.Phys., 89 (2001) 2847-2851
7. Atomic ordering in the LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ solution film」K.Ueda, Y.Muraoka, H.Tabata and T.Kawai : Appl.Phys.Lett., 78 (2001) 512-514

解説、総説

1. 「極限界面制御による機能性材料 - シリコン インテグレーション」田畑 仁、川合 知二 : Semiconductor FPD World、5 (2002) 63-65
2. 「遷移金属酸化物人工格子によるスピン制御」田畑 仁、川合 知二 :応用物理、70(2001) 285-290

著書

1. 薄膜工学」田畑 仁 (分担執筆)(金原 繁 監修)白木 靖寛 / 吉田 貞史 編著)) :丸善、(2003) 231-243 (総ページ数 310)
2. 「イオン工学ハンドブック」田畑 仁、川合 知二 (分担執筆) :共立出版、(2002) 933-937

出願特許

1. 薄膜結晶の形成方法とそれを用いた半導体素子」, 2001.5.8, 特願 2001-136987
田畑 仁、川合 知二

学会発表 (主な招待講演のみ記載)

1. The 7th International Workshop on Oxide Electronics, 2000.10.11-13 (スイス) 「Low Dimensional Quantum Spins in SrRuO₃/SrTiO₃ Superlattices」
2. Korean-Japanese International Workshop on Strongly Correlated Electron Systems 2001.9.2-4 (兵庫) 「Three dimensionally spin control in the artificial superlattices」
3. The 4th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2002.8.21-23 (大阪) 「Control of the ordered-disordered state of B-site ions in ferroelectric relaxor superlattices」
4. International Symposium on Scientific and Industrial Nanotechnology 2002(ISSIN-2002) 2002.12.12-13 (大阪) 「Functionally Harmonized Superlattices of Transition Metal Oxides and Their Hetero Epitaxy on Si Wafers」
5. IUMRS-ICAM2003, 2003.10.8-13 (横浜) 「Relaxor-type Ferroelectric Superlattices. -Ordered/disordered control of B-site ions-」

6. 204th Meeting of The Electrochemical Society(ECS) , 2003.10-12-17 (米国) 「Ordered-disordered control of B-site ions in the BaTiO₃-BaZrO₃ relaxor superlattices」

国内会議

6. 社団法人 日本金属学会 2000年秋期(第127回)大会, 2000.10.1-3(名古屋) 「遷移金属酸化物人工格子におけるスピン制御と情報伝達」
7. JST 異分野研究者交流フォーラム, 2001.1.6-8(那須) 「強誘電体 強磁性体機能調和材料人工格子」
8. 電気学会 誘電体薄膜材料調査専門委員会, 2001.4.26(東京) 「強誘電体薄膜 / シリコンの原子層制御ヘテロ界面とその薄膜物性」
9. 2002年春季第49回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム講演 2002.3.27-30(神奈川) 「極限界面制御による機能性酸化物 - シリコンインテグレーション」
10. 科学技術振興事業団 新技術説明会, 2003.1.31(東京) 「導電性材料、導電性薄膜、複合膜、及び導電性材料の製造方法」
11. 2003年(平成15年)秋季第64回応用物理学学会学術講演会 強誘電体薄膜の物性制御と次世代メモリデバイス」シンポジウム講演, 2003.8.31(福岡) 「人工格子による原子配列秩序と誘電物性制御」

受賞

1. 2000.12.22(財)丸文研究交流財団 研究奨励賞 「レーザー-MBE法による強誘電体 / 強磁性体機能調和人工格子の創成」

研究課題評価

1. 研究課題名 :低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン

2. 研究者氏名 :長尾 忠昭

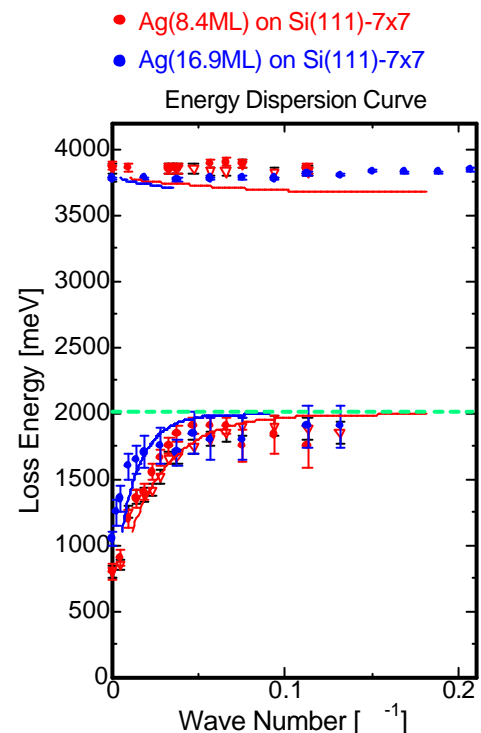
3. 研究の狙い :

1次元や2次元空間におけるプラズモンは通常の3次元空間内のプラズマ振動であるバルクプラズモンや表面プラズモンとは全く異なった性質を持つ。本プロジェクトでは、低次元型のプラズモン測定に最も敏感・直接的な手法である高波数分解型電子エネルギー損失分光装置を製作・高性能化し、プラズモンのエネルギー分散関係を中心に低次元空間でのプラズモンの挙動を詳細に研究する。プラズモンのエネルギー分散関係や寿命には、次元性の違い、閉じ込め効果、電子間の相互作用、統計性に関する情報、などが含まれており「波数-エネルギー空間」における低次元プラズマの挙動を詳細に追跡することにより、実験的には未開拓の原子レベルの電子ダイナミクス情報を得てゆく。このような研究によって物質中の原子層レベルの誘電応答を制御した半導体ヘテロ構造、金属-半導体ヘテロ層、半導体-低次元有機導体ハイブリッド人工格子などによる新しい動作原理の電子素子、光学素子開発の基礎を築く上での基礎的知見を蓄積してゆく。

4. 研究結果 :

低次元導電性物質中を伝播するプラズモンは、通常の3次元空間内のバルクプラズモンや表面プラズモンとは全く異なり、ゼロエネルギーから急峻に立ち上がる特異な波数依存性を持つ。そのため、通常の電子分光・回折実験に比べ高い角度分解能が必要とされる。まず、本プロジェクトでは、波数分解能 0.005 ^{-1} (FWHM)の高波数分解型電子エネルギー損失分光装置を製作し、研究基盤を整えることから開始した。装置の自動制御化、分光器本体内の電子軌道の安定性を改良することにより、研究終了時には低速電子エネルギー損失分光装置としては世界最高の波数分解能である 0.005 ^{-1} (FWHM)程度の性能で安定して稼働させることができるようになった。

測定対象としては、古くからプラズモン研究のパラダイムシステムとして研究されてきたAgを測定対象に選び、次元性を変化させながらプラズモンにおける次元性変化の影響を調べた。まず、低温蒸着法により、Ag超薄膜の厚さを17層から1層まで変化させながら次元性を擬2次元から2次元へと変化させEELS測定を行った。本研究で新たに観測した2.0eV以下の低エネルギー側の強く分散する分枝は、薄膜の2次元性を反映した擬2次元的なモードであり、かつSi-Ag界面に誘起電荷が集中した「界面プラズモン」でもあることを明らかにした。局所応答理論による解析において、バルクのAgとSiの誘電関数と厚さのみを代入することで観測した分散関係が非常によく再現できることが判った。このことは、例えば、Agとシリコンを用いたフォトニックデバイス構築の際、バルクAgの誘電定数とデバイスのサイズ効果を考慮することで、そのパフォーマンスがかなりの精度で事前評価できることを意味している。このような知見はSiテ

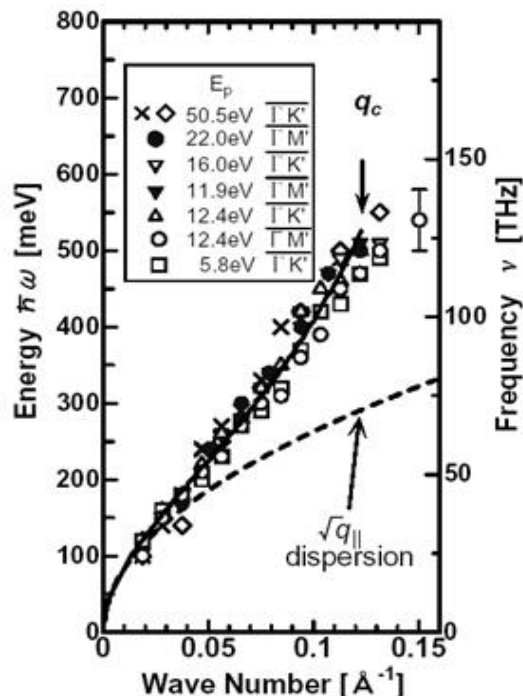


Plasmon dispersion curve of 8.4 and 16.9 monolayers of Ag nanofilm. Solid curves are simulated curves for each thickness.

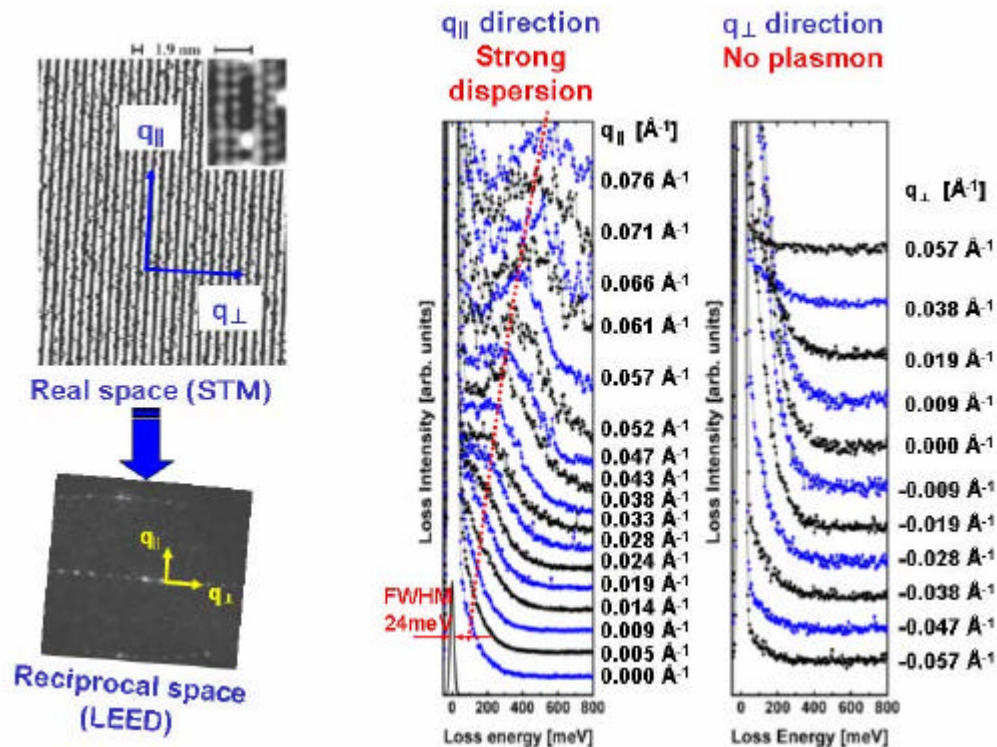
クノロジにおいて金属超薄膜のプラズモンを利用したオプトエレクトロニクスデバイス創製に関連して有益な知見となりうると考えている。さらに、Ag 以上にシリコンテクノロジーとの融合性の高いAuの平坦ナノ薄膜もSi上に製作し、同様の界面モードを観測し、同様の解釈が可能であることを見出した。

上記の結果はナノスケールの厚さを持つ金属超薄膜のシートプラズモン分散を世界で初めて観測した例であった。一方、単原子層程度の厚さをもつ金属膜にも理想的な2次元縮退電子系のシートプラズモンが存在することが予想できた。Ag単原子層を吸着させたシリコン表面(Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag構造)の表面電子バンドは典型的な金属電子バンドであることが知られており、この電子系の純粋な2次元集団運動であるシートプラズモンを世界で初めて観測することに成功した。プラズモン振動振幅の深さ方向依存性、分散曲線の形状、理論解析による電荷密度と有効質量などの情報を詳細に調べた結果、観測したプラズモンは、その電子系の密度の高さから予想されるように自由電子プラズモンに非常に近いことが明らかになった。本実験で検出された表面電子バンド中のプラズモンは表面最外層にのみ存在する電子系のプラズマ振動であり、理論解析の結果から表面電子バンドの電子密度、有効質量など最外原子層の性質が選択的に強く反映されることを実際に明らかにした。そのため、これまでの3次元型プラズモンである表面プラズモンの実験とは一線を画した、より微視的な低次元電子ダイナミクスに関する新しい物性研究ができたと考えている。一方、プラズモンの寿命については、既存の理論の範囲内では説明できない挙動を検出したため、これについて、理論家との議論を繰り返し、問題解決のための実験を幾つか示唆いただいた。また、電子相関効果については、その効果は無視できるとする私自身の解析・解釈の結果とは異なり、少なからず含まれるはずである、との理論が研究機関後半に発表され、この点についても今後より精度を上げた実験を行い詳細な議論を進めてゆく必要性が明らかとなった。

最終年度には、ナノ構造を制御した低次元伝導構造を製作し、それらの構造物性とプラズモン物性との対応関係の研究に着手した。例えばSi、高指数表面やステップ表面Au、Agを蒸着させた1次元ナノワイヤー構造に対する1次元プラズモン(ワイヤープラズモン)の測定を試み、試験的データを取り始め、現在解析と論文作成を進めている。また、ステップ表面にテラスサイズで決まる有限幅をもつ変調2次元電子系を構築することに成功し、シートプラズモンの閉じ込め効果を調べる上での有望な測定対象を幾つか見出した。また、有機低次元伝導性固体のエピタキシャル成長にもトライし、例えばSi(111)- 7×7 表面上に成長したBi超薄膜をサーファクタント層とした、結晶性の高いアセン系有機半導体超薄膜の成長にも成功した。閉じ込め効果に関しては、特に、プラズモンとナノ構造との相互作用が電気特性や光学特性に及ぼす影響について興味があり、欠陥構造・ナノ構造を制御することによる低次元キャリアダイナミクス制御と物性探索の研究へと準備を進めている。例えば、今後はその場光学反射率測定などと相補的に組み合わせ、ナノ薄膜のプラズモンと光学特性・電気特性などの巨視的物性との対応関係を解明してゆき、本研究を自然な形で発展させてゆきたいと考えている。



Dispersion curve of the sheet plasmon at the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface



Angle-resolved EELS from the array of Au nanowires self-assembled on Si high-index surface. Strong dispersion along the wire-parallel direction indicates that plasmon can only propagate along the nanowires and not across the wires.

5. 自己評価：

これまでの材料科学では空間分解能・エネルギー分解能に関心が偏り、波数空間(運動量空間)における高分解能化は立ち遅れていた。しかし、プラズモンや光学応答など電荷の集団運動が関与する物理現象では、小波数領域の電子ダイナミクスが重要であり、また原子スケールよりはむしろ数十ナノメートルスケールの中距離構造が物性を大きく左右する場合が多い。本研究では、現在流行の光プローブを主に用いるプラズモン研究の盲点を突き、電子線分光・回折の波数空間における高分解能化を集中して推進し、低次元物質におけるキャリアダイナミクスを調べ、低次元物性の制御に向けた新たな研究領域を開拓してゆくことを目指した。このテーマは、じっくりと研究を行う(仕事の遅い?!)タイプの自分にはマッチしたようで、忙しい研究室に所属しながらも、領域から多大なサポートを頂いた結果、3年間で何とか今後の研究の礎となる装置作りやアイデアの基礎の確立が出来たことには大変満足している。目標とした課題のうち、プラズモンにおける次元性や閉じ込め効果に関しては、1次元、2次元、擬2次元の各次元について、さきがけ研究の申請時に思い描いていた通りの明快なデータが得られた。この結果は、原子層レベルの極微空間における高密度電子系のプラズモンについてのプロトタイプ的な実験結果となりうるものと考えている。一方、所属大学の移動やそれに伴う装置再立ち上げ、磁場環境などの問題で計画が大幅に遅れ、ELS-LEED 装置関連の実験で手一杯となり、発展研究として予定していた電気伝導度や光学伝

導度とプラズモンの関連研究付けに関しては、研究期間内に成果を示すことが出来ず残念である。また、測定対象に関しては、装置製作と並行して新しい物質の探索も試みたが、3年間では足りなく未消化に終わった部分が多い。また、興味深い物質を持つ研究者からの共同研究の申し込みもあったが、時間的な問題もあり冒険をすることが出来ず、手持ちの試料での実験に終始したことは、少し心残りであり今後の可能性に期待したい。

装置開発中心の基礎物性志向の課題にもかかわらず本領域に採択頂いたこと、また、計画・装置設計製作・実験を殆ど全てを自力で遂行しえたことは、自分の研究のアイデンティ確立や今後の研究を展開する上での大きな自信となった。また、研究材料購入において多大な支援と柔軟な対応を頂いたことなど、本プログラムの支援（特に領域事務所の方々）には深く感謝している。研究期間中に上記結果の発表を通して国内外の興味を同じくする理論研究者と意見交換や共同研究する機会に恵まれ、このテーマの実験面での発展が望まれていることを知り、今後の大きな励みとなった。今後の夢としては、数十ナノメートルスケールの中距離構造と低次元型プラズモンとの相互作用に起因するフォトニック効果や光制御の研究を進め、「ナノ構造」と「低次元プラズモン」をキーワードに、極微空間の光物性の研究にも展開してゆきたい。幸い、このテーマに関しては、走査プローブ顕微鏡と組み合わせた実験遂行のチャンスを別予算で得ているので、今後も夢を持ち続けて研究を進めてゆきたい。

6. 研究総括の見解：

ナノ薄膜のプラズモンを利用したオプトエレクトロニクスデバイス創製には、高性能の装置開発と次元性を考慮したプラズモンの挙動の追求と物性との対応が欠かせない。所属大学の移動やそれに伴う装置再立ち上げなどの問題があったにもかかわらず、不休の努力でナノスケール厚さの金属超薄膜のシートプラズモン分散を世界で初めて観測できる低速電子エネルギー損失分光装置を立ち上げ、目標とした課題のうち、プラズモンにおける次元性や閉じ込め効果ではナノ構造を制御した貴金属系の多原子層ナノシートや単原子層シート、1次元ナノワイヤーなどで大きな成果を挙げることができたが、電気伝導度や光学伝導度とプラズモンの関連付けについては研究期間内に取り組む余裕がなかったのは残念である。今後世界最高性能の装置を駆使し、これにチャレンジすることで新しい動作原理の素子開発の基礎を築くことを期待している。

7. 主な論文等

原著論文による発表

1. S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, A. Pucci, Y. Fujikawa, and T. Sakurai, "Surface pre-melting and surface flattening of Bi," Surface Science, in press.
2. K.H. Wu, Y. Fujikawa, T. Nagao et al., "Na Adsorption on the Si(111)-(7×7) Surface: From a Two Dimensional Gas to Magic Clusters," Physical Review Letters, in press.
3. T. Sekiguchi, T. Nagao and S. Hasegawa, "Transformation dynamics in Ca-induced reconstructions on Si(111) surface", e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 1, p.26-32 (2003).

4. T. Inaoka, T. Nagao, S. Hasegawa, T. Hildebrandt, and M. Henzler, "Two-dimensional plasmon in a metallic monolayer on a semiconductor surface"; Exchange-correlation effects"; *Physical Review B* 66 (24), art. no. 245320 (2002).
5. V.U. Nazarov, S. Nishigaki, and T. Nagao, "Nonlinear mechanism of plasmon damping in electron gas"; *Physical Review B* 66 (9), art. no. 092301 (2002).
6. Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. Nagao, T. Sakurai, M.G. Lagally, T. Hashimoto, Y. Morikawa, and K. Terakura, "Origin of the stability of Ge(105) on Si: A new structure model and surface strain relaxation"; *Physical Review Letters*, 88, art. no. 176101 (2002)
7. Y. Fujikawa, J.T. Sadowski, K.F. Kelly, K.S. Nakayama, T. Nagao, and T. Sakurai, "Fluorine etching on the Si(111)-7x7 surfaces using fluorinated fullerene"; *Surf Sci.* 521 (1-2), 43-48 (2002).
8. X. Tong, S. Ohuchi, N. Sato, T. Tanikawa, T. Nagao, I. Matsuda, Y. Aoyagi, and S. Hasegawa, "Electronic structure of Ag-induced root 3x root 3 and root 21x root 21 superstructures on the Si(111) surface studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and scanning tunneling microscopy"; *Physical Review B* 64 (20): art. no. 205316 (2001).
9. F.X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Electromigration and phase transformation of Ag on a Cu-precovered Si(111) surface," *Surface Science* 493 (1-3), 331-337 (2001).
10. T. Sekiguchi, F. Shimokoshi, T. Nagao, and S. Hasegawa, "A series of Ca-induced reconstructions on Si(111) surface," *Surface Science* 493 (1-3), 148-156 (2001).
11. Tanikawa, I. Matsuda, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Growth mode and electrical conductance of Ag atomic layers on Si(001) surface," *Surface Science* 493 (1-3), 389-398 (2001).
12. S. V. Ryjkov, T. Nagao, V.G. Lifshits, and S. Hasegawa, "Surface roughness and electrical resistance on Si(100)2 x 3-Na surface," *Surface Science* 493 (1-3), 619-625 (2001).
13. I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum," *Surface Science* 493 (1-3), 633-643 (2001).
14. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, "Two-dimensional plasmon in a surface-state band"; *Surface Science* 493/1-3, 680-686 (2001).
15. S. V. Ryjkov, T. Nagao, V. Lifshits, and S. Hasegawa, "Phase transition and stability of Si(111)-8x 2'-In surface phase at low temperatures," *Surface Science* 488, 15-22 (2001).
16. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, "Dispersion and damping of a two-dimensional plasmon in a surface-state band"; *Physical Review Letters* 86, 5747-5750 (2001).
17. I. Matsuda, H.W. Yeom, T. Tanikawa, K. Tono, T. Nagao, S. Hasegawa, and T. Ohta, "Growth and electron quantization of metastable silver films on Si(001)," *Physical Review B* 63, 125325-(1-9) (2001)
18. T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, "Observation of two-dimensional plasmon in a metallic monolayer on silicon surface"; *Proceedings of 25th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS25)*, 875-876 (2000).

19. I. Shiraki, T. Nagao, S. Hasegawa, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, and F. Grey, "Micro-Four-Point Probes in a UHV-Scanning Electron Microscope for In-Situ Surface Conductivity Measurements," *Surface Review and Letters* 7 (Nos. 5&6) 533-537 (2000).
20. T. Nagao, T. Doi, T. Sekiguchi, and S. Hasegawa, "Epitaxial growth of single-crystal ultrathin films of bismuth on Si(111)," *Japanese Journal of Applied Physics* 39, 4567-4580 (2000).
21. T. Nagao, and S. Hasegawa, "Construction of an ELS-LEED: an electron energy loss spectrometer with electrostatic two-dimensional angular scanning," *Surface and Interface Analysis* 30, 488-492 (2000).
22. F.X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Diffusion anisotropy of Ag and In on Si(111) surface studied by UHV-SEM," *Ultramicroscopy*, 85 (1), 23-33, (2000).
23. F. X. Shi, I. Shiraki, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Substrate-structure dependence of Ag electromigration on Au-precovered Si(111) surfaces," *Japanese Journal of Applied Physics* 39, 4438-4442 (2000).
24. S. Hasegawa, K. Tsuchie, K. Toriyama, X. Tong, and T. Nagao, "Surface electronic transport on silicon; Donor- and acceptor-type adsorbates on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag substrate," *Applied Surface Science* 162/163, 42-47 (2000).
25. S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Boggild, T. M. Hansen, T. Nagao, and F. Grey, "Surface-State Bands on Silicon - Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface superstructure," *Japanese Journal of Applied Physics* 39, 3815-3822 (2000).

原著論文以外による発表 (レビュー等)

1. 長尾忠昭, 高波数分解 LEED-EELS 法と低次元ナノ物性計測, 電子顕微鏡 Vol 37, No.2 103-108(2002).

招待講演等

1. 長尾忠昭, 無機材料に関する最近の研究成果発表会, 東京, 蔵前工業会館, 2001年1月18日.
2. 長尾忠昭, Dynamics of atoms and electrons in 2D metallic systems on silicon surface superstructures, Juelich 研究所, 薄膜・界面科学研究グループセミナー, 2001年3月8日.
3. 長尾忠昭, Dynamics of atoms and electrons in 2D metallic systems probed by highly collimated slow electrons, イリノイ大学工学部 材料マイクロアナリシスセンター 招待講演会, 2001年6月18日.
4. 長尾忠昭, 高波数分解型低速電子回折/分光法による単一金属原子層の原子ダイナミクス、電子ダイナミクスの研究, ナノテクノロジー研究会第二回講演会 (播磨 :Spring-8), 2001年8月16日.
5. 長尾忠昭, 「高波数分解 LEED-EELS による表面電子バンド中のプラズモン測定」, 金属材料研究所第102回秋季講演会 (東北大学 金属材料研究所), 2001年11月30日.
6. 長尾忠昭, 高波数分解 LEED-ELS, 立命館大学草津キャンパス, 日本物理学会 春季講演会 シンポジウム 電子回折の新展開, 2002年3月24日.

7. 長尾忠昭, 「Collective motion of atoms and electrons in reduced-dimensional metals probed by highly collimated slow electron beams」,ハーバード大学、工学部セミナー(Cambridge, USA), 2003年3月11日; IBM ワトソン研究所 物理学セミナー
8. 長尾忠昭, 「Growth mechanism and properties of atomically flat metallic nanofilms」,東京大学山上会館,研究会 表面低次元ナノ構造機能物質の創製と物性,2003年7月8日.
9. 長尾忠昭, 「低速電子でプローブするナノ薄膜の成長ダイナミクスと物性」,KKRホテル金沢,分子工学若手夏の学校,2003年8月8日.
10. 長尾忠昭,柳沼晋,桜井利夫,「Plasmons in Quantum Nanofilms Detected by Highly Collimated Slow Electron Beam」The 23rd Werner Brandt Workshop on Electronic Excitations of Solids, 2003年6月5日, Playa del Carmen, Cancun, Mexico.

特許等出願等

1. 平成, 「低次元プラズモン発光装置」,長尾忠昭,科学技術振興事業団,特開 2002-270891

その他

1. 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター発行 Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 「低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン」,2001年5月27日.
2. 東北大学学報、東北大学情報科学推進部情報課発行, 「表面界面の低次元ナノ構造とその物性」,2003年7月1日.
3. IMR ニュース KINKEN, 「表面・界面ナノ構造の評価・構造制御と物性探索」,2002年5月31日.

研究課題別評価

1. 研究課題名：ゾル - ゲル系における階層的多相秩序構造と担体機能

2. 研究者氏名：中西和樹

3. 研究の狙い：

化学反応による無限網目構造の形成によって過渡的構造を凍結することのできるゾル - ゲル系においては、様々な形態および次元における多相秩序構造を発現させ、構造発展と構造凍結との競争的な過程を制御することによって、広い化学組成および構造スケールにわたって、高度に制御された内部界面を有する多相系あるいは多孔性物質を作り上げることができる。さらにゲル網目への付加的な化学反応を用いて、多孔性物質の内部表面を高効率な分離・反応サイトとして利用することが可能となるため、各々に適した空間スケールの構造中で物質輸送と界面化学反応を引き起こす、階層的な多孔材料が作製される。本研究においては、このような階層的な多相秩序構造の特徴を最大限に発揮させる、材料構造的・表面化学的条件を明らかにすることを目的として、下記の3項目を主要なテーマとして研究を行った。

- ・有機無機ハイブリッドにおける多相秩序構造の形成
- ・超分子鑄型法による階層的な多孔構造の形成
- ・レーザー共焦点顕微鏡による多孔構造の3次元観察

4. 研究結果

有機無機ハイブリッドにおける多相秩序構造の形成

テトラメトキシシランを化学量論比未満 ($H_2O/Si < 2$) の水を用いて酸性下で加水分解すると、未反応アルコキシ基を比較的多くもつシロキサンオリゴマーが生成し、極性溶媒の共存下では、極性の低いシロキサンオリゴマーが溶媒相に対する相分離を起こし、スピノーダル分解の過渡状態を多孔構造として凍結したゲルを得ることができる。しかし構造形成過程が相分離とゾル - ゲル転移の競争によるため、凍結される構造は出発組成や反応温度の違いを敏感に反映する。極性溶媒としてホルムアミドを含む系では、極めて限られた出発組成でのみ、スピノーダル分解に特徴的な共連続構造を得ることができる。重合体の側鎖に非極性基を含むため、ケイ素 - 炭素結合を含む3官能アルコキシドも同様の相分離を起こす。炭素鎖の最も短いメチルトリメトキシシランを上記と同様な条件で加水分解すると、ドーム状に広がったテトラメトキシシランの場合よりも広い組成領域で共連続構造が得られることがわかった。ビニルトリメトキシシランとテトラメトキシシランの混合系を用いた場合には、100%ビニル基のシロキサゲルでは非常に狭い組成範囲においてしか共連続マクロ構造は得られないが、ケイ素原子のうちの80%がビニル基を含む条件においては、メチルトリメトキシシラン系と同様な、ドーム状の広い組成範囲で共連続構造が得られた。相分離の起源が、重合体と溶媒相の極性差であるため、疎水性の高いビニル基の場合には、ある程度4官能アルコキシドによるシラノール基が混合することにより、重合体の「平均極性」がメチルトリメトキシシラン系と同等になった場合に、類似した組成範囲で相分離とゾル - ゲル転移が並行して起こるようになる結論づけた。同様な結果を炭素を3つ含むアリル修飾のゾル - ゲル系についても確認した。アルコキシドの混合組成では、成分間の相対的な加水分解速度の違いや、準安定

なオリゴマー形成傾向など、複雑な要素が相まって相分離傾向が決まると考えられるが、少なくとも比較的短い炭素鎖をもつ有機修飾シロキサンでは、「平均極性」の考え方によって、モルフォロジー制御の容易な条件を推測することが可能となった。

超分子鑄型法による階層的多孔構造の形成

無定形シリカのマクロ多孔性ゲルにおいては、溶解再析出に基づいたメソ孔の制御法が確立されているが、この方法によっては細孔のサイズ分布や形状に関する精密な制御は困難である。さらに秩序の高いメソ孔を付与する方法として、超分子鑄型作用のある添加成分を利用して、秩序の高いマクロ孔を生じる相分離を誘起し、これをゲル化によって凍結することを試みた。CTAB あるいはポリオキシエチレン鎖を両末端にもつポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドトリブロック共重合体の共存下において、比較的限られた組成範囲ではあるが、相分離による連続マクロ孔を再現性良く得ることができた。乾燥・熱処理ゲルのメソ孔領域のサイズ分布は非常に狭く、しかも界面活性剤濃度に対応した細孔容積が得られた。湿潤、乾燥、熱処理の各段階のゲルの中性子散乱測定より、狭い分布のメソ孔に対応する構造は少なくとも湿潤ゲルの状態から存在しており、このゲルにおけるメソ孔が超分子鑄型作用によって形成されていることがほぼ確認された。実験の範囲内では X 線回折で高次のピークを与えるほどのメソ孔の長距離秩序は、塊状マクロ多孔性ゲルとして得ることはできなかった。メソ構造に長距離秩序を与えるためには、ミセル間の短距離の相互作用力やその異方性を保存しながらゲル網目が形成されなければならないが、比較的短時間に発達する過渡的なマイクロメートル領域の相分離構造を凍結するためには、ランダムな 3次元網目構造が短時間に完成されることが必要である。したがって、少なくとも純シリカ系マクロ多孔性ゲルにおいては、界面活性剤の超分子鑄型効果によるメソ構造は、その短距離範囲の相関（隣接するミセルとの距離）の分布は制御することができるが、微粒子や薄膜で見られるような長距離秩序を兼ね備えさせることは困難であると判断される。しかしながら、鑄型分子の形態をできるだけ忠実に転写しつつ、鑄型分子との相互作用を弱める熟成過程の後に熱処理することにより、ミクロ孔の除去と大きい細孔容積を実現できれば、階層的マクロ孔およびメソ孔制御の新手法として利用可能である。

前節でも用いたメチルトリメトキシシラン系では、界面活性剤によるメソ孔の鑄型効果は非常に限定されている。これは主に重合体表面のシラノール基と有機基の分布が、純シリカ系の場合とは大きく異なることに起因している。他方、エチレン基によって 2つのトリメトキシシリル基を架橋した構造を有するビス(トリメトキシシリル)エタンは、ケイ素あたりの炭素数はメチルトリメトキシシランと同じであるが、炭化水素鎖が重合体の主鎖中に存在するために、重合体表面の極性はメチルトリメトキシシラン由来のゲルよりも高くなる。この系のゲルにおいては、ポリエーテル構造を有するノニオン系界面活性剤を用いることによって、純シリカ系と同様なメソ孔の鑄型効果が確認された。

レーザー共焦点顕微鏡 (LSCM)による多孔構造の 3次元観察

多孔性物質や多相構造をもつ材料では、内部表面や相間界面の構造を明らかにすることが、様々な物性を制御し材料設計にフィードバックするために必須である。レーザー光源を用いるピンホール型共焦点顕微鏡では、コントラストマッチングによって透光性を確保した試料を用いて、検出波長程度（約 500nm）の薄い焦点面を厚さ方向にスキャンしながら 2次元画像を多数枚撮影し、これをコンピューターで積み重ねる処理を行って、3次元像の情報を得る。反応溶液の閉じ込められる空間の大きさが、相分離によって自発的に発達する界面構造にどのように影響を及ぼすの

かを明らかにするため、実質上無限大の容器内で作製されたバルク状試料の構造観察に加えて、厚さ方向のディメンションを制限した鋳型内で作製されたゲルの構造についても観察を行った。厚さ方向に制限された空間では、上下面へのゲル骨格の優先的な濡れ現象によって、無限大空間で作られたゲルよりも、容器壁付近のゲル骨格が延伸することが見出された。さらに相分離によって形成される構造の特性長が制限される厚みよりも大きくなると、上下界面への濡れが顕著になり、ついには完全に壁面上だけにゲルの濡れ層が形成されるようになった。これは相分離によって生じた二相構造の界面エネルギーに駆動される粗大化過程が、濡れ転移と競争するために起こる現象であり、微小空間中での多相層構造形成には複数の界面現象が重畳し得ることがわかった。壁面近傍と中央付近に分けてさらに詳細に解析した結果、上下面とも壁面近傍ではゲル骨格は壁面と垂直方向へ円柱状に変形し、これに伴って体積あたりのゲル骨格の分率は低くなった。これはもともと等方的な双曲面からなるスポンジ状のゲル骨格が、壁面近傍では壁面へのゲル成分の流れが生じるために、壁面に垂直な方向へ変形することが原因と考えられた。

5. 自己評価

応募選考時の研究計画においては、既に開発していた多孔体の構造を利用して、新たな付加的機能を持つ材料の開発を系統的に行うことを目的としていた。しかし、さきがけ研究を開始してまもなく、実際の応用に向けてまだまだ基礎的な知見を積み重ねる必要のある現象が数多くあることに気づき、これまでの知見を掘り下げる方向へ若干の計画変更を行った。これに伴う共焦点顕微鏡の購入が認められ、微小空間での構造形成について詳細な観察を行うことができたことは、当初予定外の収穫となった。超分子鋳型による多重細孔の精密な制御は、困難な課題であることは認識していたが、3年間で長距離秩序をもつメソ孔の形成にまであと一步でたどり着けなかったことは残念であった。しかしその過程でこれらの担体材料としての構造制御の精密化に対して、担体機能の評価については、他の研究者との連携で行う形で進めたため、迅速に進めることが難しかった。酵素やラジカル重合触媒の担体として、ユニークな機能を持つ材料となることは確認できたが、担体材料としての化学組成や構造の最適化に踏み込むに至らなかった。研究の範囲を広げることと、自らの技量の範囲内でできる限りの研究をすることを、うまくバランスすべきことを学んだ。

6. 研究総括の見解：

ゾル - ゲル系で作製される多孔材料の階層的多相秩序構造の特徴を最大限に発揮させ新たな付加的機能を持つ材料の開発に必要な材料構造的・表面化学的条件を明らかにすることを目標としていたが、研究の段階で微小空間での構造形成状況の把握が重要という認識でレーザー共焦点顕微鏡 (LSCM) による多孔構造の3次元観察を中心に鋭意研究を進め、階層的多層秩序構造の形成について多くの知見を得たことは高く評価できる。そのため、超分子鋳型による多重細孔の精密な制御についてやや進展が遅れ、長距離秩序をもつメソ孔の形成にまでは至っていないものの、熟成過程後の熱処理でミクロ孔の除去と大きい細孔容積の実現への手がかりを得ており、階層的マクロ孔およびメソ孔制御の新技术として利用可能であるとの見通しがあるので、今後、化学組成や構造の最適化に踏み込むことで材料開発を期待したい。

7. 主な論文等：

新聞 雑誌記事

1. 読売新聞、西日本版、鹿児島支局面 平成 15 年 1 月 24 日 (金) 「シリカ系モノリス型 HPLC カラム ソル - ゲル技術による高性能高速分離とマイクロ化」
2. 日経サイエンス 「ひらめきの瞬間」No.34 「ソルとゲル」平成 13 年 10 月

口頭発表

1. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao, Supramolecular templating of mesopores in phase-separating silica sol-gels, 11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, 16-21 Sept. 2001, Padova, Italy.
2. K. Nakanishi, T. Yamato and K. Hirao, Phase Separation in Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Sol-Gel Systems, 2002 MRS Spring Meeting, 1-5 April 2002, San Francisco, USA.
3. 中西和樹：「共連続マクロ多孔性ハイブリッドの作製と分離媒体への応用」第 51 回高分子討論会、平成 14 年 10 月 1-3 日、九州工業大学
4. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, Three-dimensional Observation of Phase-separated Siloxane Sol-gel Structures in Confined Spaces Using Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM), Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters, 23-25 June 2003, Princeton NJ, USA.
5. K. Nakanishi, Structure Design of Oxides and Organic-Inorganic Hybrids with Hierarchical Pore Structure, PacRim 5 (The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies), 29 Sept – 2 Oct 2003, Nagoya, Japan

招待講演

1. 中西和樹、水口博義：「シリカ系モノリス型分離媒体の作製とその微小化」第 2 回コンビナトリアル・バイオエンジニアリングシンポジウム、平成 14 年 1 月 18 日、神戸大学
2. 中西和樹、水口博義：「ハイスループット分離分析を実現するモノリス型 HPLC 分離媒体」近畿化学協会バイオ部会「ポストゲノム時代の新バイオ分子創出の戦略」、平成 14 年 2 月 4 日、大阪科学技術センター
3. 中西和樹：「ソル - ゲル法による階層的多孔構造の制御」(社)ニューガラスフォーラム「ガラス科学技術研究会」、平成 14 年 3 月 15 日、ニューガラスフォーラム (東京)
4. 中西和樹：「シリカ系モノリス型 HPLC カラム “Chromolith™”」千葉地区触媒講演会、平成 14 年 6 月 18 日、千葉大学
5. 中西和樹：「階層的多孔構造を制御した有機・無機ハイブリッド」平成 14 年度高分子学会九州支部「有機材料研究会セミナー」、平成 15 年 3 月 7 日、熊本大学
6. K. Nakanishi, SILOXANE-BASED GELS WITH HIERARCHICAL NANO- AND MACROPORES -APPLICATION TO SEPARATION MEDIUM-, U.S.-Japan Joint Seminar NANO 2003 –Nanotechnology Hybrids, 11-15 May 2003, Mishima, Japan.
7. K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Hirao and H. Jinnai, THREE-DIMENSIONAL

CHARACTERIZATION OF PHASE-SEPARATED ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS IN CONFINED SPACES BY LASER SCANNING CONFOCAL MICROSCOPY, XIX Conference on Applied Crystallography, 1-5 Sept 2003, Krakow, Poland.

8. K. Nakanishi, T. Yamato, Y. Kobayashi and K. Hirao, Macroporous Silica and Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Gels with Templated Nanopores, 1-5 Dec 2003, 2003 MRS Fall Meeting, Boston MA, USA

他、学会発表計 43 件

投稿論文

1. N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi and N. Ishizuka, Monolithic LC Columns, *Anal. Chem.*, 73(15), 2001; pp 420 A-429 A.
2. K. Nakanishi, T. Yamato and K. Hirao, Phase Separation in Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Sol-Gel Systems, *MRS Proceedings Symposium Q; Organic/Inorganic Hybrid Materials—2002*, Eds: R.M. Laine, C. Sanchez, S. Yang, C.J. Brinker vol. 726, Q9.7.1-6, 2002 (Materials Research Society)
3. D. Lubda, K. Cabrera, K. Nakanishi and H. Minakuchi, Monolithic HPLC silica columns, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 23(2), 185-187, 2002.
4. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao, Supramolecular Templating of Mesopores in Phase-Separating Silica Sol-gels Incorporated with Cationic Surfactant, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 2003, 567-570.
5. A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao, Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-functional Alkoxysilanes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 153-156, 2003.
6. K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems in a Small Confined Space, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 157-160, 2003.
7. Y. Shintani, X. Zhou, M. Furuno, H. Minakuchi, K. Nakanishi, Monolithic silica column for in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 985, 351-357, 2003.
8. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai, Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Silica-Based Gels Confined between Parallel Plates, *Langmuir*, 19, 5581-5585, 2003.
9. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai, Interface-Directed Web-to-Pillar Transition of Microphase-Separated Siloxane Gels, *Langmuir*, 19, 9101-9103, 2003.
10. D. Lubda, K. Cabrera, K. Nakanishi, W. Lindner, Monolithic silica columns with chemically bonded beta-cyclodextrin as a stationary phase for enantiomer separations of chiral pharmaceuticals, *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY* 377 (5): 892-901, 2003.
11. V.V. Tolstikov, A. Lommen, K. Nakanishi, N. Tanaka, O. Fiehn, Monolithic silica-based capillary reversed-phase liquid chromatography/electrospray mass spectrometry for

plant metabolomics, Anal. Chem., 75(23), 6737-40, 2003.

総説 解説

1. 中西和樹：「マクロ多孔性シリカのメソ孔制御と分離媒体への応用」セラミックス (日本セラミックス協会) 36 巻、940-942、2001
2. 中西和樹：「多重細孔シリカによる一体型液体クロマトグラフィーカラム」セラミックス (日本セラミックス協会) 37 巻、173-175、2002
3. 中西和樹：「有機無機ハイブリッド多孔体」ニューガラス (ニューガラスフォーラム) 17 巻、27-31、2002
4. 中西和樹、水口博義：「シリカ系モノリス型 HPLCカラム - カラム構造の革新による高性能高速分離の実現 - 」化学と工業 (日本化学会) 55(6), 653-656, 2002
5. 中西和樹、大和貴充：「架橋ポリシルセスキオキサン系多孔体」ニューガラス 17 巻 p.25-29 2002

書籍

1. コンビナトリアル・バイオエンジニアリング 情報から機能の創造をめざして (化学同人) 26 章 モノリスカラムによる超高速高性能分離の実現 (石塚紀生、水口博義と共著) 2003年1月15日

特許

1. 無機系多孔質体の製造方法 (超分子鑄型) 科学技術振興事業団 特願 2001-197717
2. 無機系多孔質体の製造方法 (超分子鑄型) 科学技術振興事業団 PCT/JP02/06536

研究課題別評価

1. 研究課題名 光波アンテナによる輻射場の制御と発光特性

2. 研究者氏名 宮崎 英樹

3. 研究の狙い：

物質の発光特性とは、決して原子固有の人間に制御できない性質ではない。原子や分子の電子構造と、それを取り巻く輻射場の結合により発現する物性である。輻射場の状態密度は、光の波長程度の微小な幾何学的構造により改変される。従って、微小構造物を用いて、発光の遷移確率そのものを制御し、発光の著しい増強や著しい抑制を実現することが可能である。

本研究のねらいは、数個の微小な ($0.1 \sim 1 \mu\text{m}$) 散乱体を配列して製作した光波アンテナを利用して、物質の発光特性を人為的に制御できることを実証し、さらに光波アンテナ工学の基礎となる設計原理を明らかにすることである。

具体的には、走査電子顕微鏡観察下のマイクロマニピュレーション技術を用いて、直径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の金属または誘電体微粒子数個を配列し、光波に対する半波長アンテナや八木アンテナを製作する。さらにその場で、微粒子そのものや表面吸着分子を電子ビームあるいは光で励起し、アンテナからの発光 (蛍光・ラマン散乱・高調波発生) の強度・指向性・スペクトルを測定する。粒子の材質・サイズ・相互配置と発光特性の関係の系統的な測定および理論計算により、アンテナの形態依存共鳴が輻射場を改変する様子を明らかにし、効率よい発光のための光波アンテナの設計論を確立する。さらに、無数のアンテナをパターンニングした基板上での単一分子計測実験により、金属表面の微細な凹凸が偶然示す共鳴を利用してきた従来の表面増強高感度光計測法が、最適に制御された形で実現できることを示す。

4. 研究結果：

研究初期に光波アンテナ設計のための基本的な考え方が明確になった段階で、本研究で扱う系を、銀などの金属の直径数 $10 \sim 100\text{nm}$ の微小球を2個近接させた2連球系とし、球間のギャップ付近に吸着した分子からのラマン散乱の増強現象を取り扱うことに限定した。

銀、金などのドルーデ特性の良く成り立つ金属材料を用いれば、電波帯の伝導電流の代わりに変位電流を利用して、電波のアンテナと同様の機能を持つ構造物を光波領域でも作ることがわかった。電波のアンテナは形状を工夫することによりアンテナとしての共鳴を実現しているが、光波領域のドルーデ材料は材料の誘電関数そのものが共鳴に適した性質を持っている。古くから研究されている金属微小球のプラズモン共鳴やそれをを用いた表面増強ラマン散乱現象は、既にアンテナによる効果を見ていたものと解釈できる。特に2個の微小球で2連球系を構成すると、それは電波の半波長アンテナによく対応した性質を持ち、10桁以上のラマン散乱の増強が可能になる。このラマン増強の効果は、一つには励起光の電界強度が分子に近接した散乱体 (アンテナ) により増強される効果、もう一つは、近接する散乱体の存在により分子からの発光効率が増大する効果からなる。後者はアンテナによる輻射場の状態密度の改変によるものである。

実際に、表面にローダミン分子が吸着した銀微粒子が酸化膜を介して結合したクラスタから、最大11桁も増強されたラマン光が観測された。これは蛍光と同程度の明るさを持ち、単一分子のラ

マン検出も可能なレベルの増強度である。しかし、これが光波アンテナの効果であることを明確に示すにはデータが不十分で、さらに検証を進める必要がある。

この他に、研究初期の系の探索の過程で、誘電体 2 連球がアンテナ共鳴の代わりに鏡面共鳴現象という鏡面反射方向への指向性の高い散乱を示すことを再発見した。この現象は 1980 年代にマイクロ波帯での実験で発見されていたものであるが、その起源は明らかにされていなかった。本研究では、系統的な実験と計算により、それが幾何光学的な共鳴現象であることを明らかにした。

5. 自己評価：

現在の心境を一言で言うと、長年の心のつかえが取れてすっきりした、というところである。この心境に至った経緯は以下の通りである。

企業で光パラメトリック発振器の開発に従事していて、マイクロ波領域にも同じ装置が存在することを知った。それ以来、同じ電磁波であるにも関わらず、工学的にはそれぞれ独自の形で利用されてきた電波と光のアナロジーを強く意識するようになった。特に関心を持ったのが、古くからの家庭でも使われている八木アンテナであった。その動作原理はただの多重散乱現象なので、光で同じ現象が起こらない理由は全くないが、光ではそのようなデバイスは存在しない。また、近年の微細加工技術を使えば、そのままの形で縮小して光のアンテナを作るのはそう難しいことではない。けれども、考察が進むにつれて、電波と光では金属の物性が異なるので、設計の根拠になる理屈は異なるはずだし、FM変調のようなコヒーレント通信技術が確立していない光領域では電波と同じ用途を考えても意味がない、ということがわかってきた。つまり、光の八木アンテナが存在しない理由は、単なる技術的な問題ではなく、光波アンテナ工学と呼ぶべき基盤となる考え方の筋道が存在しないことと、開発のモチベーションとなる何の役に立つかということが明らかでないこと、という意外に根の深いものであった。それ (1992 年頃) 以来、光のアンテナはどういう形であるべきか、もしもそれができたら何の役に立つのか、ということがずっと頭から離れなかった。

1994 年に東京大学でマイクロマシンの組立の研究に従事する機会を与えられ、波長サイズの粒子や棒を並べれば光のアンテナを作れるかもしれないと思い転職した。ところが、当時はちょうどフォトニック結晶という分野の興隆期で、多重散乱の計算が可能なのは周期性のお陰で計算の容易な単調無限系だけで、その計算結果も実験と合うかどうかわからない、というのが世の中の状況であった。アンテナについては何からどう手を付ければよいのかまったくわからなかった。目の前の課題にすら貢献できないようでは光のアンテナの研究など自分にはできないと考え、フォトニック結晶を対象にしながら技術を磨き、勉強を進めた。

ようやく光のアンテナに手が出せそうだと感じ始めていた 2000 年にさきがけ研究者に採用していただけた。お陰で、何一つ姿の見えなかった頃に比べると光波アンテナの姿は格段にはっきりした。結局は、表面増強ラマン散乱(SERS)という形で実は我々は古くから光波アンテナを利用していたのだということがわかった。これは予想外の結末で、正直なところ大いに落胆した。けれども、その現象をアンテナ工学と結び付けられるかどうかで、応用への展開は異なるであろう。実際、ラマン増強を効率よく起こす SERS チップは 20 年もの研究にもかかわらず、未だに実用化されていない。おそらく何かポイントを外しているのである。アンテナ工学の助けを借りることで、ポイントを押さえた開発ができるのではないかと期待している。

こうして、なるほど光のアンテナとは例えばこういうものだったのか、と思えるようになった。お陰

で心のつかえが取れた。

個人的には、この3年間に、今後の研究生生活の基盤となる多くのものを獲得できた。高等なものではないが自分の頭で理論を展開できたのは重要な経験であった。数値計算の多少の技術も身に付けることができた。3年前にはとても自分にそのようなことができるとは思わなかった。計画の中でも光波アンテナの設計論の確立という項目が最も困難だと予想していたが、結果的にはこの項目が一番うまく進んだ。本研究で示した電波と光波のアンテナの考え方はあまりに明快なので、成果報告書を読むと、誰もが昔からそんなことはわかっていたような気分になるだろう。けれども、この報告書の他には、少なくとも私はそのような説明を読んだことも聞いたこともない。この点だけはささやかな自負を持っている。また、基盤となる考え方がこれだけ明快であればこそ、ここから大きな質的な飛躍が生まれるのではないかと期待している。また、微小領域の微弱光を測る技術を自分のものにできたことも大きな進歩であった。

しかしながら、実際には、光のアンテナは厳密にどういう形であるべきかという明確な答には到達しなかった。3年間で無数のアンテナをパターンニングした基板上で単一分子検出の実証を計画していたが、どういうパターンを作れば良いかすらわからなかった。微粒子を散布した系からの単一分子レベルのラマン光は検出できたが、それが本当にアンテナの効果であるかどうか、断言できるに至っていない。微粒子配置と発光特性の関係を系統的な実験により明らかにしたかったのだが、得意はずの走査電顕下マニピュレーション技術が本研究ではほとんど役立たなかった。装置の高分解能化により100nm程度の粒子の操作は容易になったが、研究計画時から最大の問題としていた電子ビーム照射による試料汚染の問題を期間中に解決できなかった。今後もしっかり取り組んでいきたい。また、計画では光学特性を走査電顕内でその場計測するとしたが、これも実現しなかった。計測そのものが難しく、まずは光学定盤上で測れるようにするので精一杯であった。今後、その場計測の可能な実験系へと発展させていきたい。

自己評価では計画に対する達成度は1/3程度であろうか。計画が大きすぎたのかもしれないが、推進速度が遅すぎたのも事実で、知力、技術力、構想力など多くの面で自分の未熟さを痛感した。この3年の間に、世の中は猛スピードで進展し、プラズモニクスなる言葉が定着した。光波アンテナはそれに含まれる。採択の瞬間に時代をさきがけていたのは確かだが、終了した現在は、むしろ取り残されていると感じている。すっきりしたと言いつつ、頭の中はむしろ問題や不安でいっぱいである。けれども、この3年の間に自分は背骨になるモデルを獲得できた。光波アンテナは、医療や環境の分野で、微量物質を培養や標識なしに迅速に高感度に検出する技術に重要な役割を果たすと考えているし、それに向けて取り組むべき課題は3年間で明確になった。今後は微細加工や生命科学の専門家と協力しつつ、引き続き当初からの目標に向かって、邁進していく予定である。

本研究では、曾我直弘研究総括および領域アドバイザーの先生方、JSTの皆様にご指導・ご支援いただいたほか、多くの方々に実験・計算両面でご協力・ご指導をいただいた。心よりお礼申し上げます。

6. 研究総括の見解：

電波と光のアナロジーをもとに、銀、金などの微小な散乱体を配列した光波アンテナを作製し、粒子の材質・サイズ・相互配置と発光特性の関係を測定と理論計算から追求するという革新的な研究で、電波のアンテナと同様の機能を持つ構造物を光波領域でも作ることができること、金属

微小球のプラズモン共鳴やそれを用いた表面増強ラマン散乱現象がアンテナによる効果であることなどを示すことが出来た。しかし、当初の目的であった微粒子配置と発光特性の関係についてはまだ不十分で、光のアンテナの具体的な形を示すまでには至っていない。今後の実験で光波アンテナ工学の基礎となる設計原理を確立し、計測分野で広く利用されるようになることを期待したい。

7. 主な論文等：

原著論文

1. H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano, "Resonant light scattering from individual silver nano-particles and particle pairs", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 10, pp. 1826-1828 (Mar. 2002).
2. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, and K. Miyano, "Anomalous scattering from dielectric bispheres in the specular direction", Opt. Lett., Vol. 27, No. 14, pp. 1208-1210 (Jul. 2002).
3. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, and K. Miyano, "Analysis on specular resonance in dielectric bispheres using rigorous and geometrical-optics theories", J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 20, No. 9, pp. 1771-1784 (Sep. 2003).
4. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, N. Shinya, and K. Miyano, "Enhanced light diffraction from a double-layer microsphere lattice", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 18, pp. 3662-3664 (Nov. 2003).
5. H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, Y. Jimba, Y. Kurokawa, N. Shinya, and K. Miyano, "Light diffraction from a bilayer lattice of microspheres enhanced by specular resonance", J. Appl. Phys., submitted.

口頭発表

1. 田丸博晴, 宮崎英樹, 桑田斉, 宮野健次郎, "銀微小構造の散乱の顕微分光", 2001 年春季第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, Vol. 3, p. 1051 (29a-ZH-1) (東京 明治大学, 2001.3.28-31).
2. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎, 新谷紀雄, "誘電体 2 連微小球系の虹散乱の起源", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 606 (18pRF-1) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
3. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎, 新谷紀雄, "2 連微小球系の虹散乱とフォトニック結晶のブラッグ回折", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 625 (19pTB-2) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
4. 桑田斉, 田丸博晴, 宮崎英樹, 宮野健次郎, "尖針の先端部における近接場光学現象の FDTD 電磁界シミュレーション", 日本物理学会 2001 年秋季大会講演概要集, Vol. 4, p. 633 (20aRF-3) (徳島 徳島文理大学, 2001.9.17-20).
5. H. Tamaru, H. T. Miyazaki, H. Kuwata, and K. Miyano, "Spectroscopic Analysis of Light Scattered by Individual Silver Nano-Particles and Structures", 3rd Asia-Pacific Workshop on Near-field Optics (Melbourne, Australia, 28 November - 1 December, 2001).
6. 宮崎英樹, 田丸博晴, 桑田斉, 宮野健次郎, "銀 2 連球における光共鳴の FDTD 電磁界シミ

- レーション", 日本物理学会 2002 年第 57 回年次大会講演概要集, Vol. 4, p.657 (24aWG-1) (草津・立命館大学, 2002.3.24-27).
7. 田丸博晴, 桑田斉, 宮崎英樹, 宮野健次郎, "銀微小構造による光散乱の顕微分光(II)", 2002 年春季第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, Vol. 3, p. 1023 (27p-ZF-4) (平塚・東海大学, 2002.3.27-30).
 8. 宮崎英樹, "銀ナノ粒子系のプラズモン共鳴による増強ラマン散乱", 日本物理学会 2003 年第 58 回年次大会講演概要集, Vol. 4, p. 693 (28pZH-1) (仙台・東北大学, 2003.3.28-31).

招待講演

1. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", 第 6回 3次元マイクロ構造研究会 (大阪大学接合科学研究所, 2001.3.13).
2. H. T. Miyazaki, "Assembly of three-dimensional microstructures in a scanning electron microscope: the technique and its application to the photonic science", Symposium on Advanced Photonic Science, pp. 31-33 (Sapporo, 2001.12.4-5).
3. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", 分子科学研究所研究会「ナノ粒子・クラスター研究の現状と将来への提言」(岡崎・分子科学研究所, 2002.2.13-14).

解説記事

1. 宮崎英樹, "機械的配列法によるフォトニック結晶", 日本結晶成長学会誌, Vol. 28, No. 1, pp. 31-36 (Mar. 2001).
2. 宮崎英樹, "走査電顕下での微粒子 3次元配列 :その技術と光科学への応用", マテリアルイノベーション, Vol. 14, No. 8, pp. 31-35 (July 2001).

出願特許 :

1. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 反射性塗料 物質およびその塗布・固定方法, 特願 2002-237529 (平成 14 年 8 月 16 日).
2. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 光スイッチ, 特願 2002-237530 (平成 14 年 8 月 16 日).
3. 宮崎英樹, 宮崎博司, 宮野健次郎; 回折格子およびそれを用いた装置, 特願 2003-270002 (平成 15 年 7 月 1 日).

研究課題別評価

1. 研究課題名 分子配列制御した低次元秩序構造による有機発光素子の高機能化

2. 研究者氏名 柳 久雄

3. 研究の狙い：

本研究では、有機レーザーダイオード(LD)への応用を念頭におき、有機発光デバイスの高機能化を目的として、低次元異方性をもつ発光性分子の配列を制御した結晶性構造を構築することにより、素子の電気特性を向上をさせるとともに、発光の偏光や指向性の付与による発光増幅の実現を目指した。まず、低次元秩序構造の構築として0次元の分子ドット、一次元の分子ロッド、2次元の分子レイヤーを作製し、それらの励起子や光の閉じ込め効果を利用して、光ポンピング下での発光増幅の発現を試みた。さらに、低次元秩序構造を用いた電界効果型トランジスター(FET)素子を作製してそのキャリア注入・輸送特性を評価し、電流注入励起下での増幅発光の可能性を探った。

4. 研究結果：

- (1) 有機低次元秩序構造の作製 : 発光性 共役系オリゴマーである bis(N,N-di-p-tolylamino-p-styryl)benzene (DADSB)、biphenyl-capped thiophene/phenylene co-oligomers (BPnT, n =1-4)を用いて、真空蒸着法 (PVD)、ホットウォール・エピタキシー(HWE)法および溶液再結晶化法により、マイクロメートルスケールのドット状、ロッド状、レイヤー状の有機低次元構造を基板上に作製した。
- (2) 有機低次元秩序構造の光励起発光増幅 (1)の有機低次元構造をNd:YAG パルスレーザーを用いた光ポンピング下で発光測定した結果、それぞれの構造において自然蛍光スペクトルの発光バンド幅が数 nm に狭線化した Amplified Spontaneous Emission (ASE)を観察した。さらに、BPnT 分子が秩序配列した一次元ロッドおよび 2 次元レイヤー結晶を YAG/OPO パルスレーザーを用いて励起波長を変化させて発光を測定した結果、バンド幅がさらに~0.5 nm にナローイングした複数の発振線が得られた。これらの増幅発光ピークと励起光のエネルギーの差が一定に推移することから、この現象は分子振動準位が関与した誘導共鳴ラマン散乱 (SRRS) に基づくものであると結論づけた。この SRRS 現象は、低次元秩序構造中に生成した集団励起子と発光がコヒーレントに強結合した励起子ポラリトンの生成の可能性を示唆するものと考えられる。
- (3) 有機低次元秩序構造の電流注入・キャリア輸送特性 : 低次元秩序構造中でのキャリア輸送特性を、BPnT の二次元レイヤーと一次元ロッド結晶の FET 素子を用いて評価した。いずれの素子も、p-チャンネル蓄積モードで動作する良好な FET 特性を示した。正孔移動度 (μ_h) は、分子種および BPnT 結晶の異方性構造により最適化でき、より大きなグレインサイズをもつレイヤー構造において $\mu_h = 0.17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、チャンネル間を橋渡しするように配向したロッドにおいて $\mu_h = 0.66 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高いキャリア輸送特性が示された。

5. 自己評価 :

当初計画した低次元秩序構造として、共役系オリゴマーを用いてマイクロメータースケールの0次元ドット、1次元ロッド、2次元レイヤー構造をいずれも作製する技術を確立することができた。また、これらの構造中に発光を閉じ込め、微小共振器効果や自己導波路効果に基づいて、光ポンピング下で発光増幅を得るといった目的は達せられた。さらに、一次元ロッド状結晶を用いて有機FET素子を作製し、非常に高い正孔注入・輸送特性を得ることができた。しかし、本研究で検討した材料はいずれも電子注入・輸送性は示さず、当初の最終目標であった電流注入励起による増幅発光を実現するには至らなかった。以上のことから、今後、有機レーザーダイオードを実現するために、高い電子注入・輸送能をもつ分子材料の探索と、高効率の再結合発光を可能にする素子構造の工夫が重要であるという明確な課題が残された。一方、当初の研究計画では予想していなかったが、低次元構造の成長過程を分子レベルで観察する過程において、分子ワイヤーや二次元分子クラスターの成長が制御できること、配列吸着した分子格子中で単分子スイッチング現象が起こるといった興味深い知見を得た。また、波長可変レーザーを用いた光ポンピング実験において、低次元秩序配列系でのコヒーレントな分子振動に起因すると思われる誘導共鳴ラマン散乱という新しい現象が見出された。これらの結果から、ナノスケールの分子秩序構造が分子ナノオプティクスや分子量子機能デバイス等の新しい研究分野へ発展する可能性をもつことを見出せたことが大きな成果である。

6. 研究総括の見解 :

共役系オリゴマーを用いてマイクロメータースケールの0次元ドット、1次元ロッド、2次元レイヤー構造を作製する技術を確立し、これらの構造中に発光を閉じ込め、微小共振器効果や自己導波路効果に基づいて、光ポンピング下で発光増幅を得るとともに、一次元ロッド状結晶を用いて有機FET素子を作製し、非常に高い正孔注入・輸送特性を得るといった目的を達成するに至ったのは高く評価できる。しかし、電流注入励起による増幅発光を実現するという最終目標には至らなかったが、分子ワイヤーや二次元分子クラスターの成長が制御できることや配列吸着した分子格子中で単分子スイッチング現象が起こるといった新しい知見をえることができたので、これらをもとに今後新しい有機発光デバイスに発展させていくものと期待できる。

7. 主な論文等 :

1. Hisao Yanagi, Takahiro Ohara and Takayuki Morikawa, "Self-Waveguided Gain-Narrowing of Blue Light-Emission from Epitaxially Oriented p-Sexiphenyl Crystals", *Adv. Mater.* 13 (19) (2001) 1452-1455.
2. Hisao Yanagi, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo, Michifumi Nagawa and Yoshio Taniguchi, "Self-Organized Organic Microdots of Fluorescent Diaminodistyrylbenzene Molecules", *Langmuir* 78 (2001) 5491-5495.
3. Hisao Yanagi, Masatoshi Kondo, Naoki Matsuoka, Michifumi Nagawa and Yoshio Taniguchi, "Gain-Narrowed Light-Emission from Self-Organized Organic Microdots", *Chem. Mater.* 13 (12) (2001) 4800-4803.
4. Hisao Yanagi, Hiroko Mukai, Kazuya Ikuta, Tatsuya Shibutani, Toshiya Kamikado, Shiyoshi Yokoyama and Shinro Mashiko, "Molecularly Resolved Dynamics for Two-Dimensional Nucleation of Supramolecular Assembly", *Nano Letters* 2 (6) (2002) 601-604.
5. Hisao Yanagi, Kazuya Ikuta, Hiroko Mukai and Tatsuya Shibutani, "STM-Induced Flip-Flop

- Switching of Adsorbed Subphthalocyanine Molecular Arrays”; Nano Letters 2 (9) (2002) 951-955.
6. Hisao Yanagi and Tatsuya Shibutani, ‘Orientation Dependent Phosphorescence from Nanocrystals of Platinum Tetraphenyl Porphyrin Grown on Alkali Halides ’; Thin Solid Films 438-439 (2003) 33-38.
 7. Atsutoshi Yoshiki, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo and Hisao Yanagi, ‘Electroluminescence from Self-Organized Microdots of Distyrylbenzene Derivatives ’; Thin Solid Films 438-439 (2003) 308-312.
 8. Hisao Yanagi, Yoshito Araki, Takahiro Ohara, Shu Hotta, Musubu Ichikawa and Yoshio Taniguchi, ‘Comparative Carrier Transport Characteristics in Organic Field Effect Transistors with Vapor-Deposited Thin Films and Epitaxially Grown Crystals of Biphenyl-Capped Thiophene Oligomers ’; Adv. Func. Mater. 13 (10) (2003) 767-773.
 9. Hisao Yanagi, Atsutoshi Yoshiki, Shu Hotta and Shunsuke Kobayashi ’; Stimulated Resonance Raman Scattering from Single Crystals of a Thiophene/Phenylene Co-Oligomer ’; Appl. Phys. Lett. 83 (10) (2003) 1941-1943.
 10. Hisao Yanagi, Kazuhiko Yamane, Masanori Fukushima and Teruaki Hayakawa, ‘Fluorescent Crystallization of Isomeric Quinolyne-Capped Thiophene Oligomer in Thin Films Grown by Hot-Wall Epitaxy ’; J. Phys. Chem. B 107 (44) (2003) 12201-12205.

口頭発表

1. 柳 久雄、小原貴裕、森川貴之、 β -6P エピタキシャル成長結晶における自己導波青色発光の Gain Narrowing 」、第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
2. 近藤正俊、松岡直樹、柳 久雄、名川倫郁、谷口彬雄
有機レーザー色素マイクロドットの形成とその発光特性(2) 」、第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
3. 渋谷達也、柳 久雄、 α -6P エピタキシャル成長した白金ポルフィリン配向結晶の発光特性 」、第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
4. 小原貴裕、柳 久雄、Hot Wall Epitaxy 法による有機青色レーザー結晶の成長 」、第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
5. 名川倫郁、柳 久雄、堀田 収、D.-M. Smilgies、市川 桔、谷口彬雄、 β -6P (チオフェン/フェニレン)コオリゴマー単結晶における発光の Gain-narrowing 」、第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 30 日)
6. 柳 久雄、小原貴裕、Hot Wall Epitaxy 法により成長した β -6P エピタキシャル結晶の青色発光の Gain Narrowing 」、電子情報通信学会 :有機エレクトロニクス研究会 (2001 年 9 月 3 日)
7. Hisao Yanagi Takahiro Ohara and Takayuki Morikawa, ‘Gain-Narrowing of Self-Waveguided Light Emission in Epitaxially Oriented β -Sexiphenyl Crystals ’; 3rd International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Los Angeles, September 5, 2001.
8. 生田和也、向井裕子、渋谷達也、柳 久雄、 β -6P/Cu(100)面上に吸着したサブファタロシアニン分子の STM スwitching 挙動 」、第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002 年 3 月 29 日)
9. 柳 久雄、渋谷達也、向井裕子、生田和也、上門敏也、横山士吉、益子信郎、 β -6P/Cu(100)面上に吸着した白金ポルフィリン分子二次元核成長の STM 観察 」、第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002 年 3 月 29 日)
10. Hisao Yanagi, Kazuya Ikuta, Hiroko Mukai and Tatsuya Shibutani, ‘Single-Molecular Flip-Flop Switching of Subphthalocyanines Induced by Scanning Tunneling Microscopy ’; Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, June 4, 2002.
11. 渋谷達也、生田和也、向井裕子、柳 久雄、上門敏也、横山士吉、益子信郎、 β -6P/Cu(100)面上

に吸着したポルフィリン誘導体分子二次元核成長の STM 観察」, 第 63 回応用物理学学会学術講演会 (2002 年 9 月 25 日)

12. 生田和也、渋谷達也、向井裕子、柳 久雄、 $\text{Cu}(100)$ 面上に吸着したサブファロシアニンの STM による単分子スイッチング」, 第 63 回応用物理学学会学術講演会 (2002 年 9 月 25 日)
13. Hisao Yanagi and Tatsuya Shibutani, "Orientation Dependent Phosphorescence from Nanocrystals of Platinum Tetraphenyl Porphyrin Grown on Alkali Halides"; The 5th International Conference on Nanomolecular Electronics (ICNME2002), Kobe, December 12, 2002.
14. Atsutoshi Yoshiki, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo and Hisao Yanagi, "Electroluminescence from Self-Organized Microdots of Distyrylbenzene Derivatives"; The 5th International Conference on Nanomolecular Electronics (ICNME2002), Kobe, December 12, 2002.
15. 柳 久雄、吉識敦章、堀田 収、小林俊介、 [チオフェン/フェニレン] コオリゴマー低次元結晶のラマンレーザー作用」, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003 年 3 月 27 日)
16. 柳 久雄、荒木禎人、小原貴裕、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、 [チオフェン/フェニレン] コオリゴマー蒸着膜と配向結晶の FET 特性」, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003 年 3 月 29 日)
17. 柳 久雄、山根和彦、福島正憲、早川晃鏡、 [チオフェン/キノリン] コオリゴマー蒸着配向結晶の二色性蛍光」, 第 64 回応用物理学学会学術講演会 (2003 年 8 月 31 日)
18. 吉識敦章、柳 久雄、堀田 収、小林俊介、 [チオフェン/フェニレン] コオリゴマー低次元結晶の誘導共鳴ラマン散乱」, 第 64 回応用物理学学会学術講演会 (2003 年 8 月 31 日)

招待講演

1. Hisao Yanagi, Shu Hotta and Yoshio Taniguchi, "Electroluminescence and Amplified Spontaneous Emission from Self-organized Crystals of Organic Semiconducting Oligomers"; 2nd International Symposium on Organic Molecular Electronics, Riken, Saitama, May 16, 2002.
2. 柳 久雄、分子ナノテクノロジーとフォトニクス」, 第 13 回光物性研究会 (2002 年 12 月 7 日、大阪市立大学)
3. Hisao Yanagi, Shu Hotta, Musubu Ichikawa and Yoshio Taniguchi, "Low-Dimensional Structures of π -Conjugating Oligomers Towards Organic Semiconductor Laser"; Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE2), Tokyo, March 7, 2003.
4. 柳 久雄、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、「共役系オリゴマー低次元結晶の発光機能と FET 特性」, 第 50 回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム「有機半導体薄膜結晶化の現状 :どこまでわかっているか」(2003 年 3 月 28 日、神奈川大学)
5. 柳 久雄、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、「共役系オリゴマー低次元結晶を用いた発光デバイス」, 第 34 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(10)有機半導体デバイスの新展開 (2003 年 9 月 9 日、信州大学)

解説記事

1. 柳 久雄、分子ナノエレクトロニクス & フォトニクス - 有機半導体レーザーと単分子スイッチングデバイスの研究開発」, Japan NanoNet Bulletin, Vol. 1, 第 3 号 (2003) p.12.

出願特許

1. 特願平 2001-65540 号、発明の名称 :有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザー材料デバイス、特許出願人 :科学技術振興事業団、発明者 :柳久雄、2001 年 3 月 8 日出願
2. 特願平 2001-130458 号、発明の名称 :有機マイクロドットの形成方法及び有機半導体レーザー

- 一素子、特許出願人 科学技術振興事業団、発明者 柳久雄、谷口彬雄、2001年4月27日出願
3. 特開 2003-243745 号、発明の名称 単分子スイッチングに基づく超高密度情報蓄積デバイス、特許出願人 科学技術振興事業団、発明者 柳久雄、2002年2月20日出願、公開日 2003年8月29日
 4. 特願平 2003-083538 号、発明の名称 レーザー材料、特許出願人 科学技術振興事業団、産業技術総合研究所、産業創造研究所、発明者 柳久雄、吉識敦章、堀田収、小林俊介、2003年3月25日出願

研究課題別評価

1. 研究課題名 制御されたナノ粒子の秩序配列と磁気特性

2. 研究者氏名 米澤 徹

3. 研究の狙い：

目的に応じて新しく合成した保護剤、特にチオール系保護剤を利用し、湿式法によって制御された金属ナノ粒子（磁性・非磁性双方）を大量に調製し、それを有機化学的な手法によって精製して素材として、特に純粋な粉末状態として得ることを目標にし、そうして得られたナノ粒子を、溶媒揮発法、テンプレート法などを利用して特定構造を持つ格子状に 2 次元配列させる。その電気特性や磁気特性などの新規物性を求める。当初は電気特性も狙いであったが、磁気特性に集中するほうがよりインパクトが高いという指摘もあり、そのように展開することを試みる。

テンプレート法としては、シリコンなどの平滑な基板上に形成される自己組織化単分子膜 (SAM) を併用した UV リソグラフィー、AFM リソグラフィーや、高秩序性高分子（ブロック共重合体）などが候補として挙げられる。

4. 研究結果：

4.1 制御されたナノ粒子の調製

制御されたナノ粒子の調製においては、チオール系保護剤（配位子）を用いて、様々なナノ粒子を調製し、その応用を検討した。

単分散で安定な銀ナノ粒子の調製においては、従来、均一な金属塩溶液からのナノ粒子調製が、単分散な粒子を調製するのに重要であるとされてきた常識を覆し、不溶性金属塩である AgCl、AgBr、Ag₂O などや銀単体から、カチオン性のチオール保護剤であるチオコリンプロミドを用いることによって、銀ナノ粒子水分散液が調製できることが分かった。特に AgCl からのナノ粒子調製においては、TEM から得られる粒径の相対標準偏差が 7 %程度と極めて小さく、ほぼ一定粒径のナノ粒子が得られたと理解される。この銀粒子は安定で、水に長期間分散し、凝集などを生じないことが分かっている。カチオン性粒子の調製は、下に述べる AFM リソグラフィーによるナノ粒子配列に有効であることが分かった。

単分散で安定な白金族ナノ粒子の調製においては、同じカチオン性ナノ粒子の調製においても、チオール化合物を直接使用することなくチオエステル化合物を保護剤原料として、直接ナノ粒子が調製できることが分かった。具体的には、チオコリンプロミドに代えて、塩化白金酸、塩化パラジウム酸、塩化ロジウム水溶液にアセチルチオコリンプロミドを添加して、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを導入したところ、安定な白金、パラジウム、ロジウムのナノ粒子が生成した。得られた分散液にアセトンを導入し、ナノ粒子を再沈殿させ、粉末として得られたナノ粒子の IR、NMR を分析したところ、アセチル基は観察されず、チオールとしてナノ粒子表面に配位していることが明らかとなった。白金族イオンが水素化ホウ素ナトリウムによって還元され、ナノ粒子となり、その粒子自体がアルカリ条件下で触媒として作用して、アセチルチオコリンプロミドが加水分解されてチオコリンプロミドとなってナノ粒子を保護したと考えられる。こうして、様々な金属のカチオン性ナノ粒子が調製可能であることが示された。特にアセチルチオ基を持つ化合物から自己触媒的にチ

オールを生成させながら保護するシステムは、アセチルチオ化合物が一般的にチオール化合物合成の前駆体であることや、チオール化合物がもつ強いおいを弱めることができることから、実用としてのチオール保護ナノ粒子調製の手法として有効となる可能性が極めて高い。

4.2 カチオン性ナノ粒子の規則配列および固定化

こうして得られた4級アンモニウムで覆われたナノ粒子は、すべての pH 領域で高い正のゼータ電位を有する。こうした粒子はこれまで報告されておらず、極めて重要な特性を有しているといえる。この粒子の表面には正電荷が密に配置されているため、アニオン性表面に吸着する。これまで多くの研究において、静電相互作用で微粒子を基板などに吸着させる場合には、密に粒子が吸着されない可能性が高いとされてきた。しかしながら、それは密に吸着されないという実験結果から直観的に想像されたものであって実際は誤りである。我々はすでに、たとえば2分子膜や高密度のSAM(自己組織化単分子膜)によって形成される高い正電荷を持つ(大きな正のゼータ電位を持つ)基板表面ではナノ粒子が高密度にほぼ単粒子層として吸着することを示している。また、これらの結果はDLVO理論からも支持されている。それと同様に、粒子表面の電荷密度が非常に高い場合においても、ナノ粒子は反対電荷をもつ基板の上に密に吸着する。つまり、基板もしくは粒子表面の電荷密度が高ければ、ナノ粒子は密に基板上に充填されると考えてよい。

チオコリンプロミドで保護された金ナノ粒子は γ -DNAとの混合によりDNA上に密に吸着することが分かる。興味深いことに、それらの粒子は融合している。このサンプルはDNAとナノ粒子との混合後、直ちにグリッド上に混合液を滴下し乾燥させ、2時間後にはTEM観察したものである。つまり、常温で吸着後2時間でナノ粒子は融合し、DNA上でナノワイヤーとも呼ぶべき物質に変化している。これは金に特徴的な現象であった。

常温での金ナノ粒子の融合は、ナノ粒子表面の不安定性からきているものと考えられる。金属はサイズが小さくなると融点が次第に下がり、ナノサイズになることで急激に低下することが分かっている。しかし、非常に小さなナノ粒子でも常温で融解することはない。実際、チオコリンプロミドよりもさらに長鎖のカチオン性チオールで保護され、粒径もチオコリンプロミド保護金ナノ粒子よりも小さいような金ナノ粒子をDNA上に密に吸着させても、それらの金ナノ粒子は常温では融合を起こさない。つまり、ここで見られる金ナノ粒子の融合は、材質が金であることと、粒子同士の間隔が非常に小さくなっていることに起因するものと理解される。

また、ナノ粒子のシリコン基板上への固定化も高い表面電荷を有するカチオン性ナノ粒子によって容易に行うことができる。まず、シリコン表面上の自然酸化膜上に4級アンモニウム基を末端に持つシランカップリング剤を用いてカチオン性SAMを形成する。このことで自然酸化膜表面は極めて高い親水性を有する表面に変化する。その表面に導電性AFMチップをあてて、通電することによってシリコン基板を部分的に酸化し、シリカに変化させることができる。シリカはアニオン性表面であるため、この基板をカチオン性ナノ粒子分散液に浸漬することによってナノ粒子をアニオン部分にのみ選択的に吸着させることが可能となり、ナノ粒子から金属ナノ細線を構築できる可能性が広がった。

4.3 安定な軽遷移金属ナノ粒子の調製

軽遷移金属のナノ粒子調製は、安定で小さいものを得ることが極めて難しい。それは、表面の酸化が進行しやすく2-3nmサイズのナノ粒子では、完全にイオン状態に戻ってしまうことも多い

からである。それを打破するためには、ナノ粒子表面に酸素を近づけないか、ナノ粒子表面にある原子を酸化されないような電子状態にするかということが必要になってくると思われる。

研究では、銅ナノ粒子をチオール系配位子のうち、フッ素系のものを用いて水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として調製した。比較としてアルカンチオールを保護剤として同様に銅ナノ粒子を調製した。両者とも、調製直後は黒褐色の色を呈し、ナノ粒子が生成したことを示していた。しかしながら、アルカンチオール保護銅ナノ粒子分散液は次第に色が薄くなり、最終的には褐色の色は失われ、青みがかった色になった。これは、銅原子が Cu^{2+} イオンに戻ってしまったことを示唆しており、実際、電子顕微鏡観察をしてもほとんど何も観察されなかった。それに対し、フッ素系チオールで保護した場合には、1ヶ月以上褐色を呈しており酸化が進まない。実際、TEM および HRTEM 観察を行ったところ、銅の結晶格子が観察され、ナノ粒子の酸化がフッ素系チオールで抑制されることが分かる。残念ながら、詳細な酸化抑制機構はまだ明確ではないが、 CF_2 によるなんらかの効果があるものと理解している。

5. 自己評価：

本事業に採択され、ナノ粒子の調製、規則配列形成ならびに固定化について検討することができたことは、私にとって、研究の進展の上で大きな転換点となった。研究は企画を立てていたときに考えていたほど簡単ではなく、途中で2度の異動もあって、目的は達せられたとはいえない。かつ同様なプロジェクトも打ち立てられてしまった。しかし、途中で得られた副産物は意外と多く、カチオン性粒子をアニオン表面上に非常に密に吸着させることができ、細線や Layer-by-layer 構造を形成することができる、シリコン上に共有結合的にナノ粒子を固定化できる、糖化合物をシリコン上に固定化して、タンパク質（ナノ粒子と同程度の大きさ）の認識・固定が可能であることが見出された。また、オリゴペプチドを表面に有するナノ粒子を安定に得ることができ、今後のバイオ材料への応用展開も可能となった。今後は、さらに、規則的なナノ粒子配列、特に特別な格子構造をもつものの構築を目指し、本事業の最終目標であった磁気特性発現を目指していきたいと考えている。

6. 研究総括の見解：

保護剤を利用して、制御された純粋な金属ナノ粒子粉末を作製し、特定構造を持つ格子状に2次元配列させることで磁気特性などの新規物性を求めることを目標とした研究であり、白金族や軽遷移金属などの各種金属の単分散ナノ粒子の新しい調製法を確立したことは今後のナノテクノロジーの発展に大きく寄与すると高く評価できる。しかし、途中で大学を2度移動するという障害もあって、当初の目標であった規則的にナノ粒子を配列した格子構造の構築や磁気特性発現には到達していないものの、ナノ粒子からの細線や積層構造を形成したり、シリコン上へのナノ粒子を固定化できることを見出しており、磁気特性の分野以外への広がりも視野に入れて今後の展開が期待される。

7. 主な論文等：

原著論文

1. Y. Masuda, M. Itoh, T. Yonezawa, and K. Koumoto "Low-dimensional arrangement of SiO_2 particles", *Langmuir*, 18(10), 4155-4159 (2002).

2. S. Nakao, K. Torigoe, K. Kon-no, and T. Yonezawa, "Self-Assembled One-Dimensional Arrays of Gold-Dendron Nanocomposites"; *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(47), 12097-12100 (2002).
3. T. Yonezawa, H. Genda, and K. Koumoto, "Cationic Silver Nanoparticles Dispersed in Water Prepared from Insoluble Salts"; *Chemistry Letters*, 32, 194-195 (2003).
4. T. Yonezawa, S. Onoue, and N. Kimizuka, "Metal Coating of DNA Molecules by Cationic, Metastable Gold Nanoparticles"; *Chemistry Letters*, 2002(12), 1172- 1173.
5. T. Yonezawa, H. Matsune, and N. Kimizuka, "Formation of Isolated Spherical Three-dimensional Nanoparticle Assembly as Stable Submicron-Sized Units by Using an Inorganic Wrapping Technique"; *Advanced Materials*, 15(6), 499-503 (2003).
6. N. Shirahata, T. Yonezawa, Y. Miura, K. Kobayashi, and K. Koumoto, "Patterned Adsorption of Protein onto Carbohydrate Monolayer Immobilized on Si"; *Langmuir*, 19 (22), 9107-9109 (2003).
7. N. Shirahata, T. Yonezawa, W. S. Seo, and K. Koumoto, "Photo-induced Cleavage of Alkyl Monolayers on Si"; *Langmuir*, in press.

解説

1. 米澤 徹,河本邦仁, 無機微粒子・ナノ粒子の配列した集積材料の作成と機能, *マテリアルステージ*, 1(6), 42-46 (2001)
2. 米澤 徹, カチオン性イソニトリル保護剤を用いた貴金属ナノ粒子の調製, *高分子加工*, 51(8), 343-347 (2002).
3. 米澤 徹, 湿式法による制御された金属ナノ粒子の調製と応用 - 規則配列への展開 - , *日本化学会,コロイドおよび界面化学部会 ニュースレター*, 27(4), 2-4 (2002).
4. 米澤 徹, 「自己組織化」で実現する化学分野のナノテクノロジー, *図解 ナノテク活用技術のすべて*, 川合知二監修、工業調査会、東京、pp.211-214、2002年11月
5. 米澤 徹, 「フレッシュマンのための「ナノテク・キーワード」- ナノテク活用技術の流れを読む - 自己組織化/自己集積」, *化学装置*, 45(3), 28-30 (2003).
6. 米澤 徹, ナノ微粒子湿式合成法における問題点と解決方法, 「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」第1章・第5節、技術情報協会、pp. 48-57、東京、2003年5月
7. 米澤 徹, 添加剤(保護剤・安定剤等)効果と最適選定・配合, 「ナノ微粒子の調製および分散・凝集コントロールとその評価」第3章・第3節、技術情報協会、pp. 268-277、東京、2003年5月

招待講演

1. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の多様性」, 宇宙環境利用に関する先導的応用化研究 材料分野ワークショップ ～微粒子・ナノ構造体・自己組織化～、2001年1月(東京・JAビル)
2. 米澤 徹, 「単分散金属ナノ粒子の湿式合成と秩序配列を持った集合体の作成」, ナノ領域分子集合体研究会 第1回研究会、2001年7月(愛知県産業貿易館)
3. T. Yonezawa, Y. Masuda, and K. Koumoto, "Ordered Assembly of Nano- and Micro-Particles by Surface Modification"; Frontiers of Surface Engineering 2001 (FSE 2001), IC-07, 2001.10 (Nagoya Congress Center)
4. T. Yonezawa, "Biomimetic Arrangement of Metal Nanoparticles"; Second International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-2), Toyota Auditorium, 2002.1 (Nagoya University)
5. 米澤 徹, 「ナノ粒子の調製と集積挙動」, 分子研研究会 ナノ粒子・クラスター研究の現状と将来への提言」, 2002年2月(愛知県岡崎市・岡崎コンファレンスセンター)
6. 米澤 徹, 「金ナノ粒子の低次元集積」, 日本化学会第81春季年会、特別企画 金ナノ粒子の新領域」, 3S7-09、2002年3月(東京・早稲田大学)
7. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子の湿式調製と物性ならびに集積挙動」, 第55回 コロイドおよび界面化学討論会、1A06、2002年9月12日(仙台市・東北大学)
8. 米澤 徹, 「金属ナノ粒子のさまざまな表面保護剤と配列構造」, 第8回3次元マイクロ構造の研究会、2002年3月(名古屋市・名古屋大学)
9. 米澤 徹, 「貴金属ナノ粒子の湿式調製法と構造・物性」, 分子研研究会「クラスター・ジャイアントクラスター・ナノ粒子の分子科学」, 2003年2月18日(愛知県岡崎市・岡崎コンファレンスセンター)
10. 米澤 徹, 「クラスターから微粒子まで:なぜ、何をどう作るか」, 第19回現代コロイド・界面化学基礎講座、日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 主催、2003年5月15日(東京・化学会館)
11. 米澤 徹, 「湿式法によるナノ粒子調製と構造、その固定化」, 学振公開シンポジウム 機能性ナノマテリアルとその実用化に向けて」, 日本学術振興会 未踏・ナノデバイステクノロジー-第151委員会 主催、2003年7月25日(東京・東洋大学白山キャンパス)
12. 米澤 徹, 「ナノ構造を作る - 金属微粒子:何をどう作るか」, 2003年度第1回ナノ高分子ワークショップ「ゆっくりナノテク 全容がわかるワークショップ」, 高分子学会、新エネルギー・産業技術総合開発機構 共催、2003年8月29日(静岡県三島市・東レ研修センター)

出願特許

1. 「撥水・撥油表面の作製方法と該表面を有する構造体」 特願 2001-069908

2. 金属ナノサイズ粒子とその製造方法」特願 2001-337283
3. 銀ナノ粒子の製造方法」特願 2002-61538
4. シリコン上の有機単分子膜の光パターニング」特願 2002-115642
5. シリコン基板上への無機物の固定」特願 2003-026906
6. 「S基板上への単分子膜の形成方法」特願 2003-026871
7. 「アニオン性基板上へのナノ細線の形成」特願 2003-170620
8. 表面保護された無機ナノ粒子およびその製造方法」特願 2003-306501