

戦略的創造研究推進事業  
ERATO  
追跡評価用資料

「中嶋ナノクラスター集積制御」  
プロジェクト  
(2009.10～2016.3)

研究総括：中嶋 敦

2022年3月



## 目次

要旨	1
プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図)	3
第 1 章 プロジェクトの概要	4
1.1 研究期間	4
1.2 プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景	4
1.2.1 科学技術の背景	4
1.2.2 社会の背景	5
1.3 プロジェクトのねらい	5
1.4 研究体制	7
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義	8
1.5.1 機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積(精密大量合成グループ)	8
1.5.2 精密ナノクラスター集積物質の物性計測と機能解析(物性機能計測グループ)	20
1.5.3 機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成(ナノデバイス応用グループ)	40
第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況	57
2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ	57
2.1.1 調査方法	57
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況	59
2.1.3 論文の発表状況	60
2.1.4 特許の出願・公開・登録状況	64
2.1.5 招待講演	64
2.1.6 受賞状況	65
2.1.7 ベンチャー企業の設立状況	65
2.2 プロジェクト終了後の発展状況	66
2.2.1 超原子ナノクラスターの合成とその化学的特性評価	66
2.2.2 有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明	71
2.2.3 精密合成されたナノクラスターの触媒効果	76
2.2.4 精密合成されたナノクラスターのデバイス応用	80
2.3 プロジェクト参加研究者の活動状況	86
2.4 第 2 章まとめ	87
第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望	88
3.1 科学技術への波及と展望	88

3.1.1	学術的な新発見や発明による科学技術の波及.....	88
3.1.2	新規な理論や概念の提唱.....	88
3.1.3	新たな研究領域や研究の潮流の形成.....	89
3.1.4	表面・界面分析技術の進展.....	90
3.1.5	共同研究(国内・海外).....	91
3.1.6	科学技術への波及のまとめと展望.....	91
3.2	社会経済への波及と展望.....	91
3.2.1	資源・エネルギー分野への応用.....	91
3.2.2	エレクトロニクス分野への応用.....	92
3.2.3	化学合成分野への応用.....	92
3.2.4	医療・生物分野への応用.....	92
3.2.5	世界の研究事情.....	92
3.2.6	社会への貢献.....	93
3.2.7	メディアを介した研究成果の発信.....	93
3.2.8	社会経済への波及のまとめと展望.....	94
3.3	第3章のまとめ.....	94

## 要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業の ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御」プロジェクト(2009年10月～2016年3月)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、科学技術振興機構(JST)事業および事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものである。

数個から数百個の原子・分子が集合したナノクラスターの科学は物理、化学、生物の融合領域として発展し、従来の物質では生じ得ない様々な新奇な現象を誘起している。中嶋研究総括による有機金属ナノクラスターでは、従来の常識を超えて強磁性スピン配列が実現し、また、シリコンやアルミニウムの複合化された原子集団が、「超原子」として新たな化学種単位を形成する。これらのナノ構造に特有の物性は、量子閉じ込めエネルギーが原子間結合エネルギーに匹敵するほど大きくなるところで顕在化し、電子スピンを含めた電子物性と配列構造の競合を背景として、新たな物質の階層性を生み出している。本資料はこのナノクラスターに、「作る」「観る」「使う」の視点からアプローチし、将来の可能性を議論したものである。

第1章では、本プロジェクト期間中の研究成果をまとめた。「作る」の視点で、気相法では高出カイオンマグネトロンスパッタリング法によるサブミリグラムスケール合成法の確立、液相法ではマイクロリアクターの細密化による高度化を進め、サイズおよび構造の揃った精密ナノクラスターの合成法を確立した。「観る」の視点では走査型プローブ顕微鏡、顕微光電子手法、2光子光電子分光法を応用して、ナノクラスターを担持した表面の新機能・新物性を探索し、自己組織化単分子膜を利用したナノクラスターの高度化を実験と理論の両面から進めた。また、タンタル原子内包シリコンケージクラスターをフラーレン上に担持し、アルカリ様の超原子性を持つこと、熱的・化学的安定性を示すことを明らかにした。「使う」という面では、ナノクラスターを電子素子や光応答性デバイスに応用することを目指し、嫌気条件下でのデバイス化、その物性評価法を確立し、ガスバリア材を用いた波長変換素子、環境セルを開発した。さらにチオール単分子膜で保護された金属クラスターによるフローティングゲートメモリーナノデバイスへの応用転換などを進めた。

第2章では、本プロジェクト終了後から現在に至るまでの研究成果の発展についてまとめた。本プロジェクトの研究は終了後もいくつかの科研費プロジェクトとして継続され、大きく発展した。「作る」面では気相法を直接液体中に打ち込む技術と組み合わせ、100 mgレベルの大量合成法を確立、NMRの応用を通じ超原子構造を明白にした。「観る」視点では、アントラセン単分子膜の結晶化と電荷分離の明確化、各種ナノクラスターの電子構造解析を進めた。ナノクラスター担持効果の重要性が認識され、担持相手の金属表面や、有機単分子膜自体に関する研究も進展した。「使う」面では、白金やパラジウムナノクラスターの触媒効果のサイズ依存性を明らかにし、より効率の高い触媒の創製の道筋を示した。また、フローティングゲートメモリーや半導体膜への応用の追求、そして今後、光電変換デバイスの

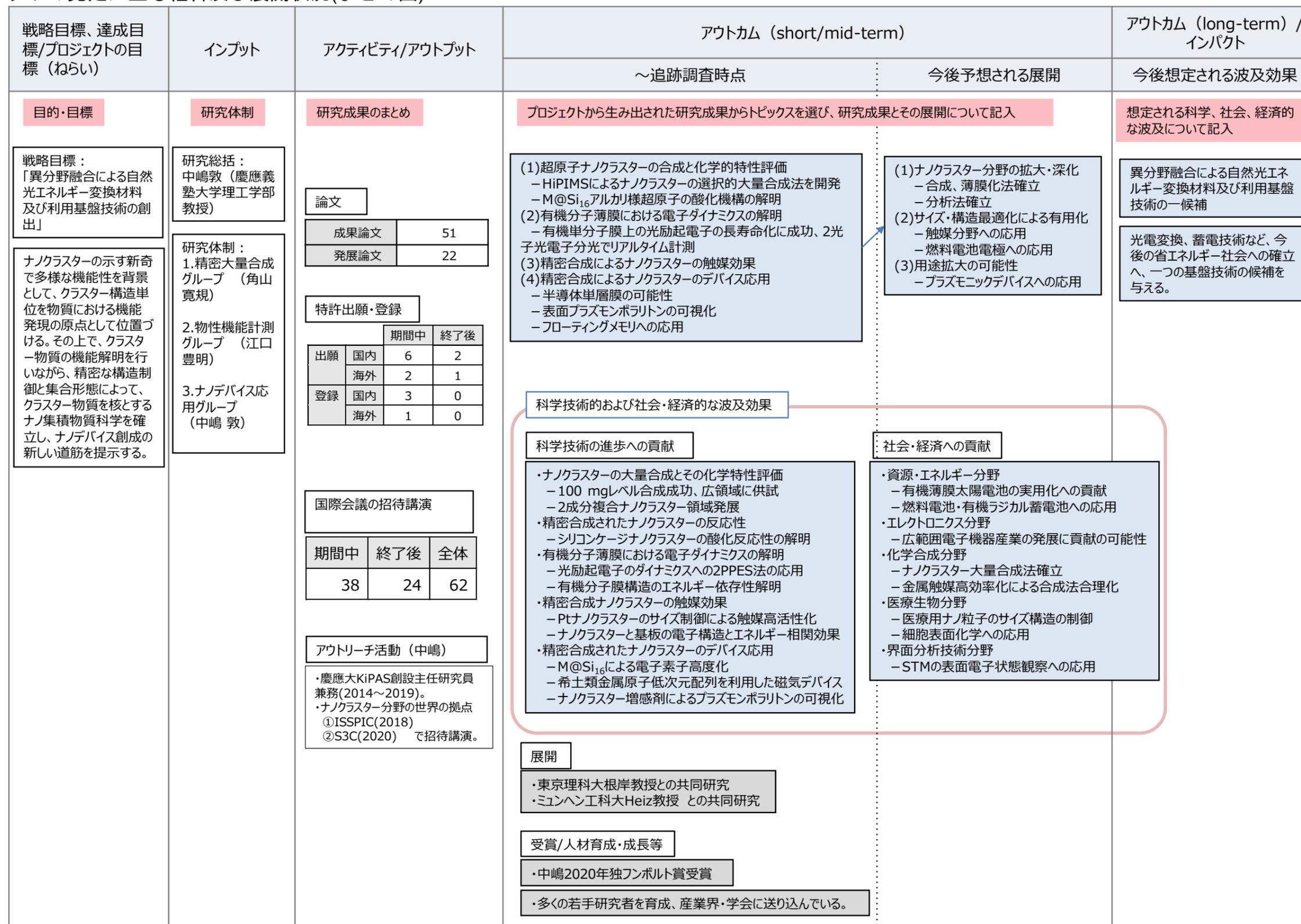
高効率化に期待される表面プラズモンポラリトンの伝播の可視化への応用の可能性を示した。

これらの研究成果は、著名な国際学術誌を含めて ERATO の成果の論文 51 報、ERATO 成果の発展波及の論文 22 報の合計 73 報の論文投稿に繋がり、特許としても国内外に 11 件出願された。また、研究グループは多くの若手研究者を育て、人材育成としての役割も大きい。さらに、海外の研究者との共同研究も多く、国際協調についても貢献を果たしている。

第 3 章では、科学的・社会的・経済的な観点から、本プロジェクトが与えた波及効果についてまとめた。ナノクラスターを巡る研究は広い分野へと広がってきているが、本資料で紹介されている各種の分析手法、解析手法の応用によって、基礎的知見が拡大し、応用可能な分野も広がっている。本プロジェクトからの波及も、まず金属ナノクラスター触媒の実用化、そして新型メモリー、新光電変換デバイスへと拡大していくことが期待される。

総括すると、本分野も実用化まで見据えると、機能と需要に対する可能なコストのバランスとなる。また、ナノ物質全般についても、どこまでの制御された極小さが求められるかがポイントで、それによる付加価値がどこまで期待できるかにかかってくる。

プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図)



## 第 1 章 プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御」プロジェクト(以後、本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

### 1.1 研究期間

研究期間は 2009 年 10 月～2016 年 3 月。ただし、最後の 1 年(2015 年 4 月～2016 年 3 月)は特別重点期間として、どう仕上げるか、できなかった部分を対象にどう展開するかに限定し、研究が継続された。

### 1.2 プロジェクト発足に至る科学技術や社会の背景

#### 1.2.1 科学技術の背景

ナノ物質<sup>1</sup>の科学は、世界各国で目覚ましい進展を見せている。とりわけ、ナノ物質の探索とその機能発現に関するナノ科学研究は、物理、化学、生物の融合領域として発展し、フラーレン<sup>2</sup>C<sub>60</sub>の発見、巨大磁気抵抗効果や生体酵素科学の著しい成果は、化学、物理学、生命科学を包括するナノ物質科学の多様性と豊かさを明確に示している。バルクで常磁性を示す金属パラジウムがナノサイズ(8 nm)で強磁性化する物理現象では、新たな表面構造が磁性の担い手である。金ナノ粒子(2～5 nm)が一酸化炭素の酸化触媒作用を示す現象では、担持状態に加えてナノ粒子の構造揺らぎが活性の原因となっている。中嶋敦研究総括は有機金属ナノクラスター<sup>3</sup>(1～5 nm)では、従来の常識を超えて強磁性スピン配列が実現し、また、シリコンやアルミニウムの複合化された原子集団が、「超原子<sup>4</sup>」として新たな化学種単位を形成することなどを明らかにしていた<sup>5</sup>。

これらのナノ構造に特有の物性は、量子閉じ込めエネルギー<sup>6</sup>が原子間結合エネルギーに匹敵するほど大きくなるところで顕在化し、電子スピンを含めた電子物性と配列構造の競合を背景として、新たな物質の階層性を生み出している。この大きさはサイズにして 1～10 nm、原子数にして数十から数千個であり、構成原子の組成と数で静的にも動的にも変化する構造に由来して、従来の物質では生じ得ない様々な新奇な現象が誘起される。したがって、1～10 nm のサイズで次々に見出されつつある特異な現象や効果を基礎学理の視点から解明

---

<sup>1</sup> ナノ物質：1～100 ナノメートル(nm)の粒子状の物質や構造体をもつ物質。

<sup>2</sup> フラーレン：閉殻空洞状の多数の炭素原子のみで構成されるクラスターの総称。数十個の原子からなる構造を単位とする炭素の同素体。C<sub>60</sub>は炭素原子 60 個で構成されサッカーボール状の構造を持つ。

<sup>3</sup> クラスター：原子や分子が数個から数千個程度集まった集合体。

<sup>4</sup> 超原子：数個以上の原子の集合体で、球状構造を持つことを特徴とし、1 個の原子の電子構造と類似した電子状態を持つことによって、あたかも 1 個の原子であるかのように振る舞うナノクラスター。

<sup>5</sup> Akutsu M. et al., *J. Phys. Chem. A.*, 10, 12073(2006).

<sup>6</sup> 量子閉じ込めエネルギー：非常に小さなサイズに物質を切り刻む時に得られる、バルクエネルギーとの差。

しつつ、精密合成手法の確立と併せて、ナノ集合体の機能創出を行うことが、階層性に根ざした新たな物質観を切り拓くと期待される。

しかしながら、本プロジェクト以前に応用の対象として開発がなされようとしていたナノ物質は、C<sub>60</sub> およびカーボンナノチューブにほぼ限定されていた。その原因は、ナノ物質の機能を十分に予測できないこと、機能実証のために十分な量を精密合成するのが困難であること、さらにはナノ物質を分離・固定する手法がボトムアップ、トップダウン両アプローチの狭間にあるために未開発であることなどであった。とりわけ、原子数のわずかな違いで構造が大きく変化するナノ物質においては、原子配列と集合構造を精密に制御した上で、物性との相関を評価する取り組みが必須である。このサイズ領域の精密制御はナノ物質科学の根源的理解に貢献するものであり、この研究領域の進展でナノサイエンスとナノテクノロジーを両輪とする、新しい物質科学の潮流が生まれると期待された。

### 1.2.2 社会の背景

我が国では超微粒子や炭素系材料に関連した優れたプロジェクト研究が展開され、基礎科学に根ざした本質的な理解で世界を先導している。日本の物理学と化学を融合したナノ材料研究の展開は国際的な優位性を背景に、欧米の物理学を中心とするナノ物質の物性研究も盛んになりつつある。原子クラスター、金属ナノ粒子、金属錯体、界面接合、磁性人工格子の人工構築の研究が進展し、複合ナノ物質への関心が世界中の研究者の間で、物理学、化学、工学のあらゆる分野を通して急速に高まってきた。

この新興分野における優位性を確たるものにするには、既存の学問分野の枠に収まらない新しい科学的な知識体系の構築こそが重要で、本プロジェクトはクラスター物質のナノサイエンスを具体化する意義がある。すなわち、これらがナノサイエンスの真価として基礎科学に根つき、かつ、ナノテクノロジーの実効的な応用に結びつくためには、精密に原子配列されたナノ物質の創成と、精密かつ系統的な解析が必須である。さらに精密ナノ物質を均一環境下に集積させた物質系は、従来の『固体表面上の物質系は不均一系』との枠組みを越えて、『固体表面上の均一系の物質科学』へと新展開する。精密ナノ物質の精密構造化と機能解析において独創的かつ重要な貢献をしてきた先見的知識と技術を融合し、その高まった活力をクラスター科学に集中することによって、新しいサイエンスの創出へと展開させることができると期待された。

### 1.3 プロジェクトのねらい

本プロジェクトでは、ナノクラスターの示す新奇で多様な機能性を背景として、クラスター構造単位を物質における機能発現の原点として位置づける。その上で、クラスター物質の機能解明を行いながら、精密な構造制御と集合形態によって、クラスター物質を核とするナノ集積物質科学を確立し、ナノデバイス創成の新しい道筋を提示することを目的とする。

この目的の実現のために、(1)機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積(ナノクラスターを「作る」)、(2)精密ナノクラスター集積物質の物性計測と機能解析(ナノクラスターを「観る」)、(3)機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成(ナノクラスターを「使う」)、の3つの研究課題を推進する。これら3つの研究課題は、相互に発展段階を構築し、それぞれ以下のような要素的目的をもち、上記の目的にシステマティックに連動する(図1-1)。

### (1)機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積

単一構造のクラスターを大量合成する。物質を構成する原子の種類と数に依存する結合の強さ、あるいは反応性の違いを利用して、単一組成クラスター物質を精度良く生成、単離し、しかも大量に合成する手法を確立する。さらに、有機単分子膜による固定基板の均一化を図り、大量合成されたナノクラスターを同一環境で均一に固定できる集積方法を確立させる。対象には、これまでの一連の研究の中から、クラスター

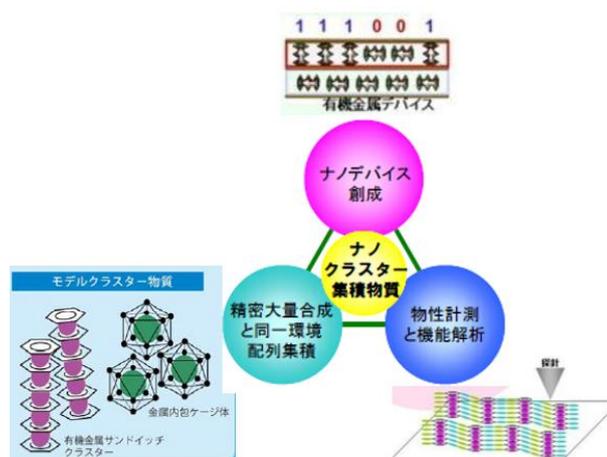


図1-1 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトの構成

デバイスへの発展性を期待でき、極めて特徴的な構造を有する、(A)金属内包シリコンケージクラスターと(B)有機金属サンドイッチクラスターの2つを選択し重点的に取り組む。

### (2)精密ナノクラスター物質の物性計測と機能解析

単一組成のクラスター物質を精密集積体として結晶化あるいは固体表面に担持し、原子配列と物性の相関を透過型電子顕微鏡(TEM)、走査トンネル顕微鏡(STM)<sup>7</sup>、光電子分光(PES)<sup>8</sup>、高輝度X線回折(XRD)<sup>9</sup>等により原子レベルで正確に測定する。単一構造のクラスター物質を精度良く作ることによって、幾何構造と電子状態の協同性によってもたらされる物性の特異化を評価し、クラスター物質に現れる特徴的な現象を解析する。とりわけ、ナノスケール領域での電子物性の評価計測法の高度化を図り、クラスター構造単位を原子間の様々な結合様式を駆使して精度良く作り、物性を正確に測定することによって、多様な物質系が示す固有の機能的特性を電子物性の点から明らかにする。

<sup>7</sup> 走査トンネル顕微鏡(STM)：非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測する。

<sup>8</sup> 光電子分光(PES)：固体に一定エネルギーの電磁波をあて光電効果によって外に飛び出してきた電子(光電子)のエネルギーを測定し、固体の電子状態を調べる方法。

<sup>9</sup> X線回折(XRD)：結晶や粉末にX線を照射し、そこで起きるX線の回折像やパターンを解析する。

### (3)機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成

高精度に作られたナノクラスター物質を精密に集積化し、特性を飛躍的に高めた素子やデバイスの構築を展開する。単一のクラスター物質を配列化、超格子<sup>10</sup>化し、有機無機分子との複合体、内包体を精巧に組み上げることによって、集積高機能化、散乱や揺らぎを制御した電子の弾道伝導に基づく機能素子や非線形光学素子などを構築する。金属内包シリコンケージ体の超原子では、内包金属原子の電荷制御によって、p型、n型、中間層の作り分け、さらには HOMO-LUMO<sup>11</sup>ギャップに基づく可視光全域の吸収が起こるので、従来の原子ドープによる物質創成を、真にボトムアップによる要素構築へとつなげて、新しい太陽電池電子デバイス創成を提案する。また、電子スピンを用いた高密度磁気メモリーの創成に取り組む。さらに、有機金属サンドイッチクラスターのナノ物質では、希土類金属原子の低次元配列を利用した磁気光学デバイスを提案する。

## 1.4 研究体制

研究体制、組織は年々変化していった。特に 2015 年度は特別重点期間としてどう仕上げるか、できなかった部分を対象にどう展開するかに限定し、具体的には蒸着プロセスの最適化を中心に、本プロジェクトを継続した。

表 1-1 研究グループと人員および実施場所(2014 年 3 月時点)

グループ名	精密大量合成グループ	物性機能計測グループ	ナノデバイス応用グループ	事務所
実施場所	慶應義塾大学先端科学技術研究センター	かながわサイエンスパーク/慶應義塾大学先端科学技術研究センター	かながわサイエンスパーク	かながわサイエンスパーク
リーダー	角山 寛規 (慶應義塾大学大学院 理工学研究科 専任講師(兼務))	江口 豊明 (常勤)	中嶋 敦 (総括兼任)	
研究員(常勤)	1 名	3 名	1 名	技術参事 事務参事 事務員
技術員(常勤)	1 名	—	—	
研究補助員(時給制)	6 名	2 名	—	
研究補助員(派遣)	2 名	—	1 名	
計	11 名	6 名	3 名	3 名
総計	23 名			

<sup>10</sup> 超格子：複数の種類の結晶格子の重ね合わせでその周期構造が基本単位格子より長くなった結晶格子。

<sup>11</sup> HOMO-LUMO：HOMO(最高占有分子軌道)と LUMO(最低非占有分子軌道)の軌道エネルギー差。

## 1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

プロジェクト期間中は、1.3 項のプロジェクトのねらいに述べた、(1)機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積、(2)精密ナノクラスター集積物質の物性計測と機能解析、(3)機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成、の 3 つの研究課題について、(1)精密大量合成グループ(以下、第 1G)、(2)物性機能計測グループ(以下、第 2G)、(3)ナノデバイス応用グループ(以下、第 3G)の 3 つの研究グループで管理・運営・協力・情報交換等が進められた。グループ毎に成果をまとめる。

### 1.5.1 機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積(精密大量合成グループ)

精密大量合成グループ(第 1G)では、気相反応からのみ生成されるナノ構造体群の 1 つとして、金属原子内包シリコンケージクラスターの創成に成功していた<sup>12</sup>。理論予測が先行していたが、電子殻構造の形成が新たな指導原理であることを見出した。これらはシリコン(Si)原子 16 個のケージに内包されて幾何的に安定化するとともに、電子的な安定性を併せて有する 3 種の金属原子内包ケージ体、負イオン  $\text{Sc}@\text{Si}_{16}^-$ 、中性  $\text{Ti}@\text{Si}_{16}$ 、正イオン  $\text{V}@\text{Si}_{16}^+$  である(図 1-2)(記号“@”は内包を示す)。さらに、アルミニウム(Al)原子 12 個では、13 族のホウ素(B)、14 族のケイ素(Si)、15 族のリン(P)をそれぞれ中心に内包して正 20 面体構造体を形成し、負イオン  $\text{B}@\text{Al}_{12}^-$ 、中性  $\text{Si}@\text{Al}_{12}$ 、正イオン  $\text{P}@\text{Al}_{12}^+$  を見出した(図 1-2)。これら 3 種の  $\text{MSi}_{16}$  (M=Sc, Ti, V) および  $\text{Al}_{12}\text{X}$  (X=B, Si, P) は、原子集団のハロゲン、希ガス、アルカリ金属と見なすことができ、超原子(スーパーアトム)として振舞う新たな化合物群である。これらの  $\text{MSi}_{16}$  (M=Sc, Ti, V) および  $\text{Al}_{12}\text{X}$  (X=B, Si, P) は、いずれもドライプロセスで見出された化学種であるが、それぞれの特徴に合わせた大量合成法が求められていた。

有機金属サンドイッチクラスターはナノクラスター蛍光体、ナノクラスター光磁気機能物質として期待される低次元構造のナノ物質群である。このうち、希土類金属の一次元有機金属クラスターでは、有機配位子シクロオクタテトラエン( $\text{C}_8\text{H}_8$ ; COT)分子の平面 8 員環の上下だけに希土類金属原子が配位して、一次元構造が形成されることを見出してきた。また、気相反応を用いると、ユウロピウム(Eu)と COT 分子を組み合わせたサンドイッチ錯体は、多層化が 30 層にまで及ぶナノワイヤー化が起こる(図 1-3)。大量合成法には、マイクロリアクターの利用を推進した。マイクロチャネルの作成技術は、有機分子の重合反応を利用した電子線・フォトリソグラフィ技術によって多様化が図られ、化学反応プロセスの効率化が図られている。特に、マイクロリアクターによる反応領域の微細化は、反応の均一性が格段に高く、従来のフラスコ内で反応物を混合するバッチ法に比べて、微視的な濃度むらが極端に小さく、厳密なサイズ制御をした有機金属ナノクラスターの液相合成を可能にする。その上、マイクロリアクターでは、反応物の濃度を高くできるので、溶媒の量を低減させて目的物を効率よく合成できる環境負荷低減のメリットも併せもつ。

<sup>12</sup> Koyasu K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 4998(2005).

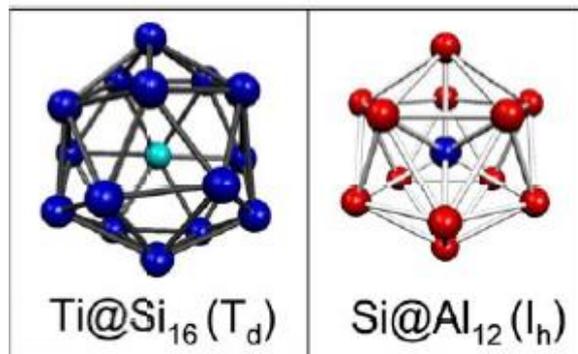


図 1-2 Ti@Si<sub>16</sub>(T<sub>d</sub>)と Si@Al<sub>12</sub>(I<sub>h</sub>)の超原子

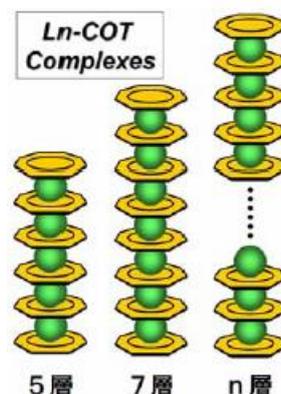


図 1-3 希土類金属-有機分子多層サンドイッチクラスター

本研究では、合成対象に、金属内包シリコンケージナノクラスター、有機ランタノイド低次元ナノクラスターに加えて、有機配位子制御による複合機能化を視野に、有機分子保護遷移金属ナノクラスターを対象として、サイズ・組成が均一なナノクラスターを精密かつ大量に合成する手法の開発を行った。ナノクラスター合成の従来の方法として、レーザーアブレーション<sup>13</sup>法と直流電源マグネトロンスパッタリング(MSP)法<sup>14</sup>が知られているが、レーザー蒸発による生成量の激しい経時変化、生成源の温度上昇の制約によるスパッタ効率の限界、クラスター成長とイオン量の限界などの問題があり、広く利用されるまでには至っていなかった。第1Gは、気相法を基盤とする方法では、ナノクラスターの原材料と不活性ガスだけの“クリーンな反応場”で溶媒などの環境因子による複雑な副反応が起こらないという利点を活かし、従来法の課題であった生成量の少なさを克服することで、気相ナノクラスターのサブミリグラムスケールの大量合成法の構築を推進した。一方、液相法では反応のスケールアップが容易であり、ミリグラムからグラムスケールの大量合成ができるという利点を活かして、先端的微細加工技術に基づくマイクロリアクターの世界最高精度の超細密化をはじめとする合成手法の高度化によって、有機保護金属ナノクラスターの精密大量合成法の開発を進めた。さらに、気相生成における反応機構の考察に基づき、有機金属サンドイッチナノクラスターの液相精密大量合成を達成し、その光物性・磁性評価を進めた。

<sup>13</sup> レーザーアブレーション：固体あるいは液体の表面にレーザー光を照射したとき、プラズマの発生とともに固体表面の構成物質が爆発的に放出される現象。この際、プラズマや衝撃波の発生、荷電粒子や原子分子、クラスターなどさまざまな粒子や光の放出など、各種の物理現象が伴う。

<sup>14</sup> マグネトロンスパッタリング(MSP)法：マグネットを用いて磁場の中に電子を囲い込むことで濃いプラズマ領域を作り、アルゴン原子がターゲットに衝突する確率を高め、基板に付着するスピードを上昇させる方法。

## (1) 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法<sup>15</sup>に基づく高強度・サイズ選択ナノクラスターイオン源の開発

パルスレーザー蒸発法や直流マグネトロンスパッタリング (DC-MSP) 法と質量分析器を組み合わせることで、原子数単位でサイズ選別したナノクラスターを得ることが可能であり、従来からこの方法でナノクラスター研究が進められてきた。しかし、生成できる単一サイズのナノクラスターは、イオン電流で見ると数 pA～数 10 pA、物質量で見ると  $10^6\sim 10^8$  個/秒 (=0.01～0.1 fmol/sec) 程度と微量であり、この方法によってナノクラスターの集積体を作製し、応用展開を図ることは困難であった。第 1G では、高い放電電力によってスパッタリング率およびターゲット原子のイオン化率が向上でき、質量選別に必要な荷電粒子の生成量を増加できる高出力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法に基づくナノクラスター源を新たに開発した。その結果、イオンレンズ系を含めた質量分析計部分の改良による搬送・質量選別中のイオン損失の低減も合わせて行うことで、サイズ選別されたナノクラスターを数 nA 程度 ( $10^{10}$  個/秒=10 fmol/sec) の高強度で生成することに成功した<sup>[1],[2]</sup>。また、本ナノクラスター源に関する特許を株式会社アヤボと共同で出願した。本ナノクラスター源は nanojima<sup>®</sup>として商標登録されている。

図 1-4 に開発した HiPIMS 装置の概略図を示す。液体窒素で冷却したナノクラスター成長セル内に 2 インチのマグネトロンスパッタリング源を設置し、ターゲット近傍からアルゴン (Ar) ガスを導入し、直流 (DC) もしくはパルス放電させて  $\text{Ar}^+$  イオンを生成し、ターゲットをスパッタリングすることで中性原子およびイオンを生成する。液体窒素で冷却した He ガスを成長セル内に導入することで、冷却しながら原子状の正・負イオンと中性原子を反応させ、ナノクラスターへと成長させた。生成したナノクラスターイオンをイオンガイドによって差動排気された質量分析計部分に導いた。四重極イオン偏向器によって特定の電荷状態を選別し、さらに質量分析器によってサイズ選別し、ファラデーカップ<sup>16</sup>イオン検出器によってイオン電流を測定した。

<sup>15</sup> 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) 法：MSP 法の高度なもの。マグネトロンスパッタ堆積に基づく薄膜の物理蒸着のための方法。短パルス、高出力密度。

<sup>16</sup> ファラデーカップ：金属製 (導電性) のカップで帯電した粒子を真空中で捕捉する装置。荷電粒子や電子を検出する時に使用する。

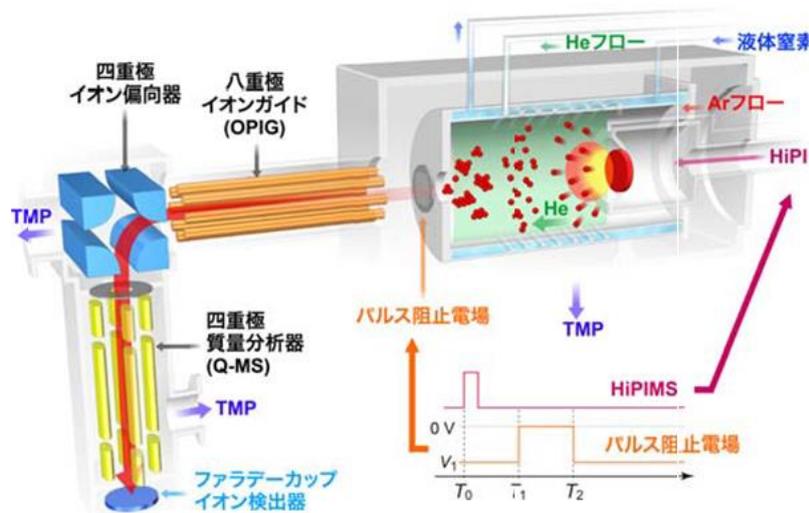


図 1-4 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング型高強度・サイズ選択ナノクラスターイオン源 (nanojima<sup>®</sup>) の概略図

#### ①HiPIMS 法による銀ナノクラスターの合成と評価

銀 (Ag) ナノクラスターを対象として、開発したナノクラスターイオン源の性能を評価した。DC-MSP 法および HiPIMS 法のそれぞれにおいて、イオン強度が最大となるように生成条件を最適化して得られる銀ナノクラスター負イオンの質量スペクトルを図 1-5 に示す。いずれの場合にも、銀ナノクラスター  $Ag_n^{-(n=2-76)}$  の系列が連続的に観測された。HiPIMS 法において最大強度を与えた  $n=19$  イオンの生成量は  $1.9 \text{ nA}$  であり、DC-MSP 法によって得られた同イオンの生成量 ( $0.9 \text{ nA}$ ) の約 2 倍の強度が得られた。生成したナノクラスターの全イオン強度も、2 倍程度に増加した。これは、HiPIMS 法によって、プラズマ密度が増加するとともにイオン化率が高まり、イオン量が増加したためである。同様のイオン強度増加は、Ag ナノクラスター正イオン、シリコン (Si) ナノクラスター負イオン、アルミニウム (Al) ナノクラスター負イオンでも観測されており、HiPIMS 法は、強いイオン強度が達成できるナノクラスター生成法と結論できる。さらに、HiPIMS 法において放電電力および繰り返し周波数を変化させることで、ナノクラスターのサイズを制御できることを明らかにした。パルス放電電力による生成サイズの変化を図 1-6 に示す。放電電力を増加させると、平均サイズが高質量側にシフトする (図 1-6(a)→(e))。繰り返し周波数の増加に対しても、同様に平均サイズが高質量側にシフトする。この平均サイズの変化は、MSP 法におけるナノクラスターの成長機構と密接に関係していることから、阻止電場法による時分割質量分析システムを構築し、パルス放電によって生成した荷電粒子の単一束内におけるサイズ分布の時間変化を測定し、成長機構を明らかにした。パルス放電によって生成した荷電粒子束が成長セル内を移動する際に要した時間を測定した結果、実験室系での荷電粒子束の移動速度 ( $5 \text{ m/s}$ ) は、導入した He および Ar ガスの群速度 ( $4.8 \text{ m/s}$ ) とほぼ等しく、生成したナノクラスターが十分

に熱平衡に達していることがわかった。1 ms 程度の時間幅のパルス放電によって生成した荷電粒子は、300 mm 下流の成長セル出口において 100 ms 程度までの時間幅に広がっているものの、10 Hz 以下の繰り返し周波数では、各パルスの荷電粒子束が独立して生成源から噴出していることがわかった。MSP 法では、ターゲットのスパッタリングからナノクラスターが直接生成する過程はほとんどなく、主に中性原子もしくは原子イオンが生成していると考えられる。したがって、ナノクラスターの成長過程は、原子イオンを核として中性原子が結合していく、逐次反応による過程であると考えられる。10 Hz 程度の荷電粒子束が独立に存在する条件でも生成分布が放電電力に依存し、電力の増加によって荷電粒子束内の密度が高まると、平均サイズが増大する。一方、繰り返し周波数を増加させても、荷電粒子束間の重なりが大きくなり、粒子密度が高められることによって平均サイズが増大する。このようなサイズ制御は、連続的に粒子が生成する DC-MSP 法では難しく、電力や周波数で容易にサイズが制御できる点は、HiPIMS 法の特徴である。

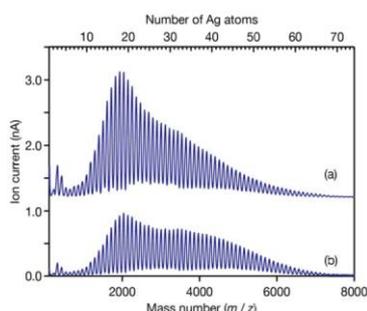


図 1-5 HiPIMS 法 (a) および DC-MSP 法 (b) によって生成した Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトル

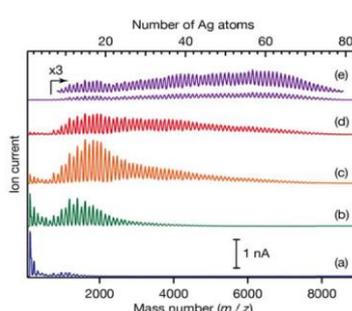


図 1-6 HiPIMS 法におけるピーク電力による Ag ナノクラスター負イオンのサイズ制御  
それぞれピーク電力は  
(a) 220 W、(b) 290 W、(c) 350 W、  
(d) 380 W、(e) 560 W

HiPIMS 法の特徴を明確にするために、ナノクラスターの生成過程の理解に基づくナノクラスターの生成分布を微視的に解明した。具体的には、成長空間内での成長過程をイオン分子反応速度論に基づいてモデル化し (Smoluchowski モデル)、生成するナノクラスターサイズのシミュレーションを行った。従来から知られているナノクラスターの成長モデルは、原子イオンを核として中性原子が結合する逐次反応 ( $M_n^{+/-} + M^{(0)} \rightarrow M_{n+1}^{+/-}$ ) によってナノクラスターのサイズが増加するモデルである。確かにこのモデルは、HiPIMS 法においてピーク電力および繰り返し周波数の低い領域で支配的であった。しかし、HiPIMS 法の特徴であるピーク電力および周波数を高めた場合 (200 W 以上 500 W 未満) には、生成するナノクラスターの密度が高くなるために、ナノクラスター間の衝突による成長過程 ( $M_n^{+/-} + M_m^{(0)} \rightarrow M_{n+m}^{+/-}$ ) が支配的になることが明らかになった。さらにピーク電力を高めて 500 W 以上になると、ナノクラスターイオンの密度が従来にないほどに、時間的、空間的ともに局所的に増加する結果、正・負イオン間の衝突によって中性化され ( $M_n^+ + M_m^- \rightarrow M_{n+m}^{(0)}$ )、生成されるナノクラスターイ

オンのサイズが減少することをシミュレーションによって定量的に明らかにした。この生成機構の解明は、HiPIMS 法によってナノクラスターの新たな成長モデルを提示しただけでなく、ナノクラスターイオンを制御性良く高密度で生成させるためには、必要とする荷電状態のナノクラスターイオンを成長過程で分離、選択することが必要であることを示している<sup>[3]</sup>。

## ②HiPIMS 法の金属内包シリコンケージナノクラスターへの応用

本方法を  $M@Si_{16}$  (M:Ta, Ti) クラスターの合成へ応用した。本プロジェクト終了後も開発を継続し、高強度ナノクラスター源(図 1-4)と液相精製技術を組み合わせた、新規合成プロセスを構築した。主な結果とその応用は本プロジェクト終了後に発表されており、第 2 章(2.2.1(1))にまとめる。

### (2)有機金属サンドイッチナノクラスターの液相精密大量合成と光物性・磁性評価

#### (気相反応ナノクラスター生成の知見に基づく液相大量合成法の構築と物性解明の達成)

有機ランタノイド化合物は、ランタノイド(Ln)イオンの 4f 電子に起因した、磁気および光学特性を示し、有機配位子を介して Ln 原子を相互に接続することで、協同的な物性変化が期待できる。特に+2 価で  $(4f)^7$  半閉殻電子配置となるユウロピウム(Eu)は、Ln の中でも最大の磁気モーメントをもつとともに、 $(4f)^6(5d)^1 \rightarrow (4f)^7$  遷移に基づく可視発光を示すことが知られている。この  $Eu^{2+}$  を有機配位子と複合化させて有機ユウロピウムナノクラスターを生成させ、その物性を制御するためには、サイズ(Eu 原子数)の制御に加えて幾何構造の制御が重要である。有機分子のシクロオクタテトラエン(COT)は、2 電子還元されることでヒュッケル則<sup>17</sup>を満たし、平面 8 員環構造をとることで、多点で金属に配位できる有機配位子である。この COT 有機配位子を用いて、希土類金属-COT ナノクラスターを生成させると、金属原子が COT 配位子にサンドイッチされ、1 次元の多層構造体が得られる。研究者らは、本プロジェクト開始までに、気相中においてパルスレーザー蒸発法によってランタノイド金属原子(Ln)を蒸発させて COT を反応させると、多層サンドイッチ構造の Ln-COT ナノクラスターが効率的に生成し、特に、Eu-COT ナノクラスターでは、最大 18 層(8 nm)の 1 次元多層サンドイッチ構造を有する  $Eu_n(COT)_{n+1}$  を得られることを明らかにしている<sup>18</sup>。さらに気相中の高感度磁性測定から、この Eu-COT ナノクラスターの磁気モーメントが、積層数(Eu 原子数)に対して直線的に増加する磁気的性質を明らかにしている<sup>19</sup>。一方、希土類金属-COT の錯体は液相法で合成され、2 つの COT を含む 2 層構造および 3 つの COT を含む 3 層構造の

<sup>17</sup> ヒュッケル則：平面環状分子について  $\pi$  電子の数が  $4n+2$  ( $n$  は 0 を含めた正の整数) であれば芳香族性を有するというもの。

<sup>18</sup> Hosoya N. et al., *J. Phys. Chem. A*, 109, 9(2005).

<sup>19</sup> Miyajima K. et al., *J. Phys. Chem. A*, 112, 366(2008).

Ln-COT サンドイッチ錯体が得られているものの、固体状態における磁性(分子間の Eu-Eu 相互作用の有無)や光学応答をはじめとした物性については、未だ明らかにされていない。

第 1G では、この 1 次元多層サンドイッチ Eu-COT ナノクラスターのサイズを揃えた精密大量合成を目指し、液相法に基づく合成法を開発した。バーチ還元<sup>20</sup>型の直接酸化還元反応を用い、合成方法を精密化することで、Eu-COT 1:2 ナノクラスターおよびサイズの大きい (EuCOT)<sub>n</sub> (n>8) ナノクラスターを数 10 mg 単位で得ることに成功した。得られた Eu-COT ナノクラスターが可視域に発光を示すこと、常磁性を示すこと、そして 1:2 ナノクラスターが単分子磁石的な振る舞いを示すことを明らかにした<sup>[4], [5]</sup>。また、これらの合成物質をナノデバイス応用第 3G に物質供給し、光学応答材料の創成に結び付けた<sup>21, [18]</sup>。

### ①直接還元に基づく合成法の開発

液体アンモニア中において、Eu 金属を導入すると、溶媒和電子の生成を伴って Eu<sup>+</sup>もしくは Eu<sup>2+</sup>が生成する。この系中に COT(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)を導入し、溶媒和電子を介した 2 電子還元によってシクロオクタテトラエニルアニオン [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>を生成し、Eu<sup>2+</sup>と反応させることで、Eu<sub>n</sub>(COT)<sub>m</sub> ナノクラスターを合成した。Eu および COT とともに、末端 COT に結合する Li 原子を電荷補償のために加え、その仕込み比を制御することで、サイズの異なる Eu-COT ナノクラスターを合成することができた(図 1-8)。有機配位子には、すべて水素原子で無置換の COT に加え、1,4 位をトリメチルシリルで置換した 1,4-bis(trimethylsilyl)-cyclooctatetraene(COT<sup>〃</sup>)を使用した。Li:Eu:COT(もしくは COT<sup>〃</sup>)=2:1:2 のモル比で反応させることで、Li<sub>2</sub>[Eu(COT)<sub>2</sub>](1)および Li<sub>2</sub>[Eu(COT<sup>〃</sup>)<sub>2</sub>](2)を合成した。モル比を Li:Eu:COT(もしくは COT<sup>〃</sup>)=0:1:1 に変化させると、ほぼすべての有機溶媒に不溶な Eu<sub>n</sub>(COT)<sub>n</sub> (n≫8) (3) および Eu<sub>n</sub>(COT<sup>〃</sup>)<sub>n</sub> (n≫8) (4)を合成できた。

<sup>20</sup> バーチ還元：ベンゼン環に対し液体アンモニア中で金属ナトリウムを作用させると 1,4-シクロヘキサジエンに還元できる反応。

<sup>21</sup> 特開 2013-41910

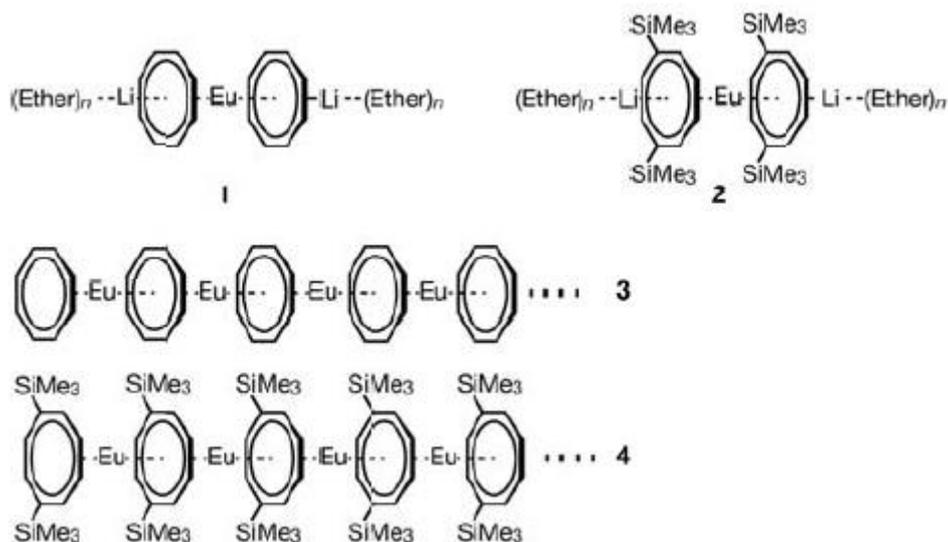


図 1-8 合成した Eu-COT(1、3)、Eu-COT''(2、4) ナノクラスターの構造  
(1, 2 の末端 Li には、ジメトキシエタンもしくはテトラヒドロフランが複数配位している)

## ②構造・電荷状態評価

赤外およびラマン分光から、図 1-8 の 1 から 4 すべての化合物の COT および COT'' 配位子が -2 価の電荷状態であり、平面構造を有していることがわかった。また、EuL<sub>β</sub> 端の X 線吸収分光から、すべての化合物において Eu の電荷状態が +2 価であることがわかった<sup>[20]</sup>。さらに元素分析の結果より、1 および 2 は、溶媒に用いたジメトキシエタン (DME) もしくはテトラヒドロフラン (THF) が複数配位した (L)<sub>n</sub>Li<sub>2</sub>[Eu(COT)<sub>2</sub>] (L=DME or THF) であることを確認した。これらの結果に加えて、Li<sub>2</sub>[Eu(COT'')<sub>2</sub>] (2) の質量スペクトル (図 1-9) を測定すると、Li [Eu(COT'')<sub>2</sub>]<sup>+</sup> に加えて Li [Eu<sub>2</sub>(COT'')<sub>3</sub>]<sup>+</sup> が観測された。したがって、液相合成法においても気相法で明らかにした逐次機構に沿って生成反応が進行し、3 および 4 は Eu<sup>2+</sup> と COT<sup>2-</sup> が交互に積層した構造体を形成し、多層化が一定以上進行して溶媒に不溶となった生成物と考えられる。

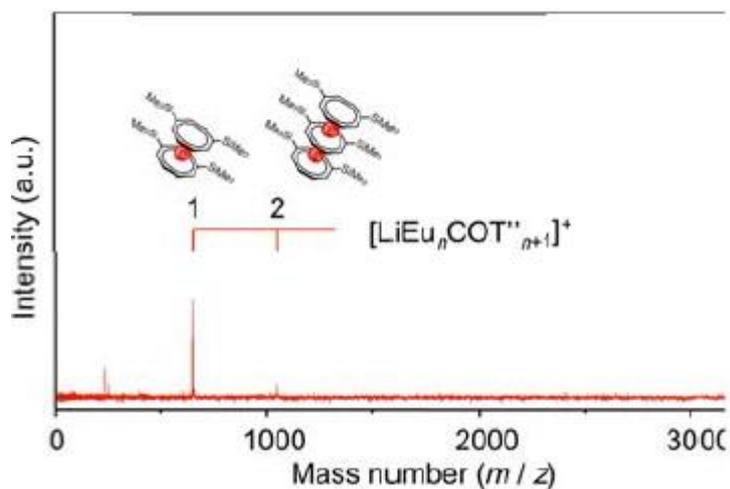


図 1-9 Li<sub>2</sub>[Eu(COT'')<sub>2</sub>] (2) ナノクラスターの質量スペクトル

### ③光学特性と磁気特性

図 1-8 の 1 から 4 すべてのナノクラスターは、600-630 nm 付近に発光を示し、特に 1、2 が強い発光を示した。1 および 2 の発光波長は、それぞれ 623 nm、608 nm であった(図 1-10)。この発光はブロードであり、Eu が+2 価の電荷状態であることから、 $\text{Eu}^{2+}$  の  $(4f)^6(5d)^1 \rightarrow (4f)^7$  遷移に帰属できる。2 の発光ピークが 1 に比べてブルーシフトしていることは、TMS 基による電子供与によって COT 環の電子密度が増大し 5d 軌道のエネルギー準位が変化する電子的な要因によると考えている。興味深いことに、1、2 の固体状態での発光量子収率はどちらも 24% 程度であるのに対して、トルエン溶液中では 2 は 1 の 10 倍程度の発光量子収率(20%)を示した。これは、TMS 基を導入したことで溶媒分子へのエネルギー移動による無輻射緩和が阻害されたためと考えられる。1、3 および 2、4 の比較から、サイズ増加による、有意な発光波長の変化は観測されなかった。これは、 $\text{Eu}^{2+}$  イオン間の相互作用が少なく、5d 軌道が Eu 上に局在化しているためと考えられる一方、固体状態において、4 は 3 の 11 倍程度の発光量子収率を示した。粉末 X 線回折の結果から、3、4 の 1 次元  $\text{Eu}_n(\text{COT})_m$  ナノクラスター内の小さい構造変化に対して、4 では TMS 基の導入によってナノクラスター間の距離の伸長が見られた。このことから、サイズの大きい 1 次元サンドイッチナノクラスターでは、置換基の導入による立体的な効果によって、ナノクラスター間の無輻射失活過程が抑制されたと考えられる。加えて、3、4 ともにエチレンジアミンを加えることで、発光極大がそれぞれ 560 nm、549 nm にシフトし、発光強度が 50.4 倍程度増加した。このことは、ナノクラスターの対称性が低下して、遷移モーメントの大きさが増大するとともに、ナノクラスター間の距離が伸長することによって無輻射失活過程が抑制されたためと考えられる。以上の結果は、サンドイッチナノクラスターの光学特性を変化させるには、 $\text{Eu}^{2+}$  を取り囲む配位環境の制御が重要であることを示しており、次節で述べる新たな有機配位子の Eu サンドイッチ化合物へと展開する基礎的知見を得た。

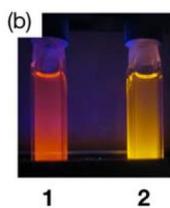
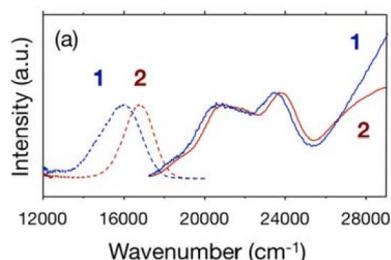


図 1-10 (a)  $\text{Li}_2[\text{Eu}(\text{COT})_2]$  (1) および  $\text{Li}_2[\text{Eu}(\text{COT}^*)_2]$  (2) の発光スペクトル(破線) および励起スペクトル(実線)、(b) UV 光照射時の発光の様子

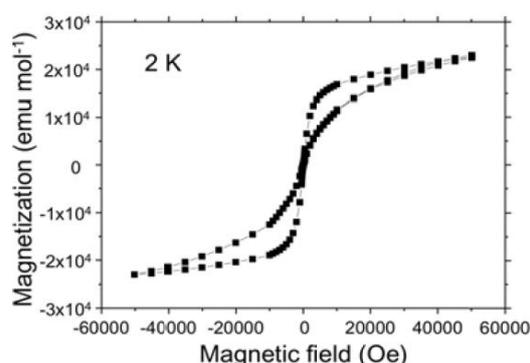


図 1-11  $(\text{THF})_n\text{Li}_2[\text{Eu}(\text{COT})_2]$  (1) の磁気ヒステリシス特性 (2 K)

図 1-8 の 1 から 4 の磁性測定を行ったところ、すべてにおいて Eu イオンが  $^8S_{7/2}$  の電子状態をとり、+2 価の電荷状態であることがわかった。1、2 については 2-300 K の範囲で、3、4 については 150-300 K の範囲で常磁性的に振る舞い、多層サンドイッチ構造体間における Eu-Eu 磁気相互作用はほとんどないことがわかった。1、2 については、2 K において磁気ヒステリシス<sup>22</sup>が現れ(図 1-11)、それぞれのナノクラスターが単分子磁石として振る舞うことが期待された。しかし、試料の固定方法を変えて磁化率測定を行った結果、図 1-11 の再現性が乏しいことがわかった(図 1-12)。試料をエイコサン<sup>23</sup>に包埋すると、上記のヒステリシスは出現せず(図 1-12(a))、同じサンプルを粉砕するとヒステリシスが確認された(図 1-12(b))。この結果は、試料の形状や固定方法の違いによって常磁性体でもバタフライ状のヒステリシスが観測される可能性を示唆している。これは、Eu サンドイッチナノクラスターの単分子磁性については、試料の固定化方法の改良や結晶を用いた測定により、再現性を高める工夫が必要であることを意味する。

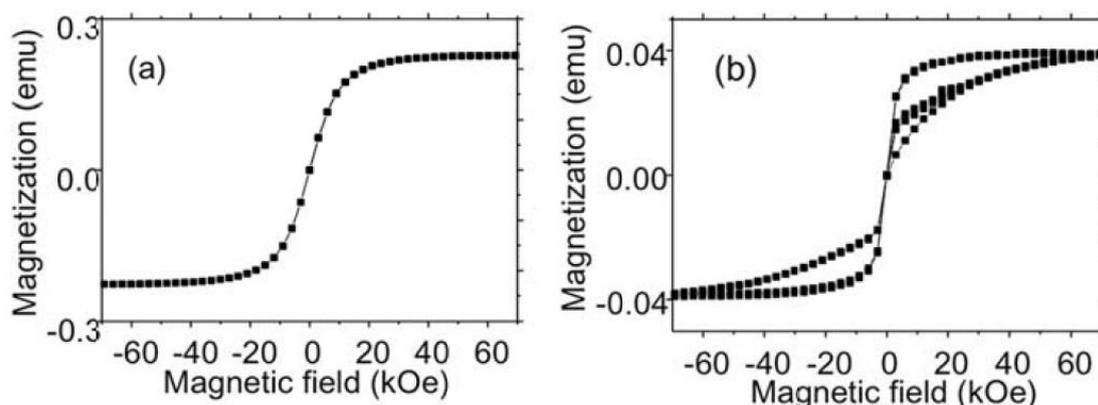


図 1-12 (THF)<sub>n</sub>Li<sub>2</sub>[Eu(COT)<sub>2</sub>](1) の磁気ヒステリシス特性  
(a) エイコサンマトリックスを用いて 1 を固定した場合、(b) 同サンプルを粉砕した場合

#### ④配位子の構造・電荷による光学特性制御

前節の配位子環境による光学特性の変化の結果を踏まえて、構造および電荷状態の異なる平面配位子を合成し、新規サンドイッチナノクラスターの合成を試みた。シクロノナテトラエニル(CNT; [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup>)は、一電子還元状態でヒュッケル則を満たし、平面 9 員環構造をとることで、多点で金属に配位できる有機配位子である。これを配位子とした Eu(CNT)<sub>2</sub> サンドイッチナノクラスターを配位子交換法によって合成した。単結晶 XRD の結果から、2 つの CNT 配位子が平行に Eu に配位しており、Eu と CNT 環の中心の距離(2.09 Å)が、Eu-COT(2.15 Å) に比べて 3%程度短くなることがわかった(図 1-13)。Eu(CNT)<sub>2</sub> は、390 nm の紫外光励起によって、516 nm に発光を示した(図 1-14)。この発光波長は、COT を配位子とする図 1-8 の 1、2 に比べて短波長シフトしており、COT 配位子への置換基の導入による電子状態の変

<sup>22</sup> ヒステリシス：物質や系の状態がそれまでたどってきた経過に依存する現象。履歴現象ともいう。

<sup>23</sup> エイコサン：炭素数が 20 の飽和炭化水素。引火点が高くて燃料には不適。

化に比べて大きな発光波長の変化を誘導できた。この変化は、2つの平面配位子の中心に位置する  $\text{Eu}^{2+}$  が受ける静電ポテンシャルの大きさに起因することが量子化学計算からわかった。CNT では、環状配位子のサイズが大きくなるとともに、余剰電荷が減少したことにより、中心における静電反発が減少する。この反発の影響は、空間分布の大きい 5d 軌道に比べて、収縮した 4f 軌道で大きいいため、1 に比べて  $\text{Eu}(\text{CNT})_2$  では 4f 軌道が相対的に安定化し、大きく青方向にシフトした。

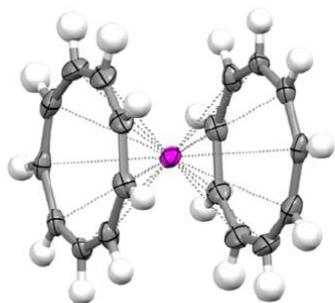


図 1-13  $\text{Eu}(\text{CNT})_2$  の分子構造

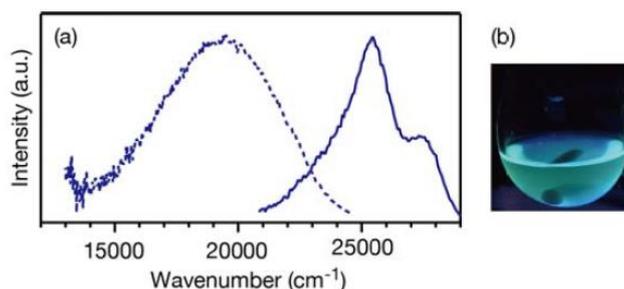


図 1-14 (a)  $\text{Eu}(\text{CNT})_2$  の発光スペクトル(破線)および励起スペクトル(実線)、(b) UV 光照射時の発光の様子

### (3) 超精密マイクロリアクターの微小反応場を利用した有機保護金属ナノクラスターの液相精密合成

液相法によれば、金属ナノ粒子(数~数 10 nm)をミリグラム~グラムスケールで物質合成することが可能であり、反応条件を精密に制御することによって単分散( $\sigma$ =数~数 10%)の金属ナノ粒子を得ることができる。しかし、構成原子数という尺度で見ると、依然として非常に広いサイズ分布を有しており、特に数量体から数 100 量体程度のナノクラスターのサイズ特異的な物性を活かした物質科学を展開する上では、このサイズ分布を如何に狭くするかが大きな課題である。最も研究が進んでいるチオラート<sup>24</sup>保護 Au ナノクラスター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) では、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  や  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  といったナノクラスターの単離に成功している。しかしながら、反応条件の制御だけでこれらを選択的に合成することは難しく、ナノクラスターの生成反応後にサイズを絞り込む方法やカラムクロマトグラフィー<sup>25</sup>による分離なしには、単一成分のナノクラスターを得ることはできない。

ナノクラスターの生成反応中にサイズ分布が生じる一つの要因として、従来のバッチ式混合法における反応場の不均一性があり、反応場を微視的に均一にすることでサイズ選択性が高められると期待した。そこで第 1G では、超細密構造を有するマイクロリアクターを東芝機械株式会社と共同で開発し、有機分子で保護した遷移金属ナノクラスターの精密合成に取り組んだ。AuPd 合金および Co ナノクラスターの合成について検討し、超精密マイク

<sup>24</sup> チオラート：チオール(RSH)の金属塩。

<sup>25</sup> カラムクロマトグラフィー：筒状の容器に充填剤をつめ、そこに溶媒に溶かした反応混合物を流し、化合物によって充填剤との親和性や分子の大きさが異なることを利用して分離を行う方法。

ロリアクターを用いた均一・迅速混合によって、従来のバッチ法では困難であった 1 nm 領域のナノクラスターの精密合成に成功した<sup>26, [6]</sup>。

開発したマイクロリアクターの外観とフローの概略図を図 1-15 に示す。混合部は ZrO<sub>2</sub> 製のマイクロチャネル(幅 15 μm×高さ 200 μm)からなり、耐腐食性金属容器内に設置してある。2 つの反応液を流量制御して対向方向から導入し、幅 30 μm 程度の層流群を形成させる。層流群は、上部に設けた三角形のスリット内で、4 ms 以内に幅 0.5 μm まで圧縮する(図 1-15 (b))。層流間では分子拡散によって物質が混合され、混合に要する時間は数 ms 程度である。この時間は、金属前駆体の還元およびナノクラスター生成に要する時間に比べて十分短いことから、分子レベルで均一な混合状態が実現される。

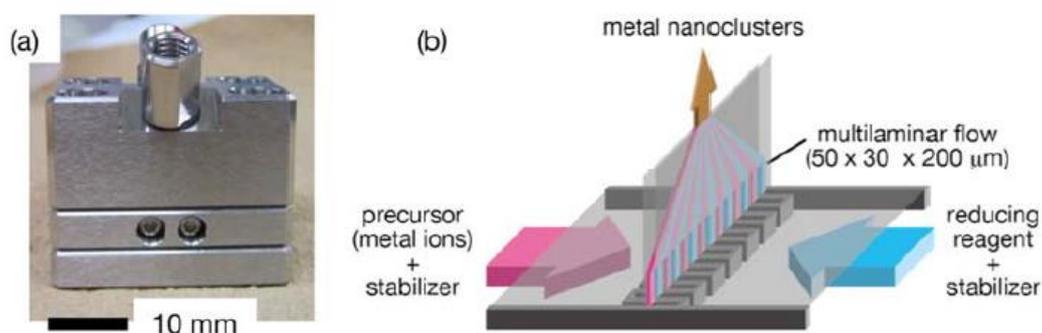


図 1-15 超精密マイクロリアクターの (a) 外観と (b) フローの概略図

### ①高分子保護合金ナノクラスターの合成

ポリマー(ポリ N-vinylpyrrolidone)で保護した AuPd 合金ナノクラスターを対象として、マイクロリアクターを用いた精密合成を試みた。図 1-16 に合成したナノクラスターの電子顕微鏡像を示す。従来のバッチ法では、2~5 nm 程度の粗大な粒子が観測され、Pd 比の増加に伴って平均粒径が増大したが、マイクロリアクターを用いることでサイズ分布は狭まり、高 Pd 比においても、1.7 nm 程度の微細ナノクラスターの合成に成功した。以上の結果は、マイクロリアクターによって均一かつ迅速な混合をすることで、サイズ分布を抑制できることを示している。粉末 XRD の解析から、本手法によって合成した AuPd ナノクラスターは、すべて固溶体型構造を有することがわかった。新たなマイクロリアクターによって、サイズおよび構造の同一な AuPd ナノクラスターを広い Au/Pd 混合比において合成できた結果、AuPd 合金ナノクラスターの酸化触媒反応における組成依存性を明らかにし、Pd 混合比と平均粒形は直接関係しないという、従来からの議論に明快な結論を得た (図 1-17)<sup>[6]</sup>。

<sup>26</sup> 特許第 5864236 号・特許第 6006969 号

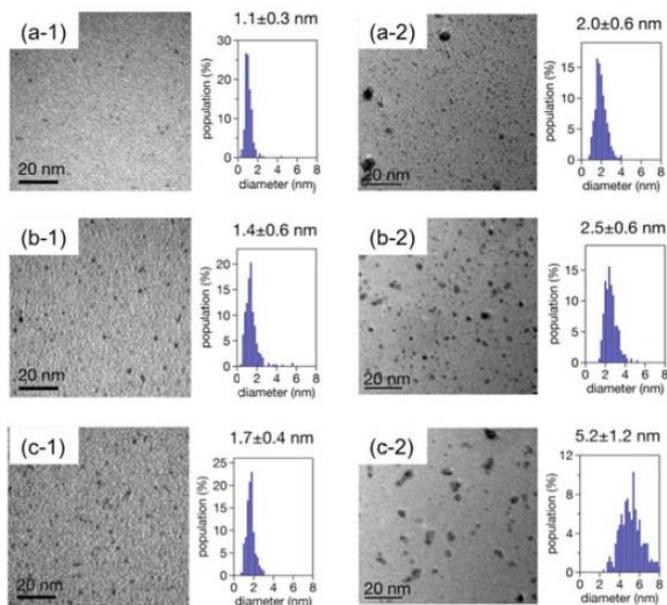


図 1-16 超精密マイクロリアクター(1)およびバッチ法(2)によって合成した高分子保護 AuPd ナノクラスターの電子顕微鏡写真。(a)Au100%、(b)Au50%Pd50%、(c)Pd100%

引用文献 6 の Fig. 5

図 1-17 AuPd ナノクラスターによるアルコールの空気酸化触媒活性における組成の影響

## ②有機分子保護コバルトナノクラスターの合成

3d軌道に価電子をもつ 3d遷移金属前駆体は、還元されにくく、容易に大気中の酸素と反応して酸化物となり凝集することから、一般的なバッチ法において 1 nm 程度の微細ナノクラスターを合成することが難しい。そこで、本研究で開発したマイクロリアクターを用いた嫌気下合成法を構築し、フェニルアセチレン(PhCCH)を保護分子として Co ナノクラスターの合成を行った。その結果、直径  $1.4 \pm 0.2$  nm (50-80 量体程度)の Co ナノクラスターの合成に成功した。このナノクラスターのサイズ分布は、有機分子保護 Co ナノクラスターに比べて非常に狭く、極めてサイズの揃ったナノクラスターが合成できた。合成した Co ナノクラスターを薄層クロマトグラフィーによって精製したところ、主成分である最も極性の低い成分が、350 nm の紫外光照射によって青色(450 nm)発光を示した。収量が少ないものの、より極性の高い成分には、緑色や橙色の発光を示す成分が存在した。これは、超精密マイクロリアクターを用いることによって、微小な Co ナノクラスターを制御性良く合成できた結果、初めて単離に成功したものである。この成果は、サイズおよび構造と発光波長との相関が議論できる段階になったことを示すもので、これらの相関について解明が進むものと考えられる。

### 1.5.2 精密ナノクラスター集積物質の物性計測と機能解析(物性機能計測グループ)

物性機能計測グループ(以下、第 2G)は、ナノクラスターを担持した表面の新たな機能と物性の探索のために、第 1G が開発した単一構造のナノクラスターを精度良く作るためのマ

グネトロンスパッタリング源を生成源として、精緻な形態観察と局所物性評価の観点から走査型プローブ顕微鏡<sup>27</sup>(SPM)を、詳細な電子物性計測と電子ダイナミクス評価の観点から顕微光電子手法(PEEM)<sup>28</sup>と2光子光電子分光法(2PPES)<sup>29</sup>を、それぞれナノクラスター生成源と融合した測定装置を設計・製作した(図 1-18)。これらの融合装置の製作では、精密測定手法の能力を最大限に引き出すために、ナノクラスター特有の機能を発現させる舞台となる基板表面も原子レベルで清浄、かつ明確に規定されることに重点をおき、いずれの装置も超高真空( $10^{-8}$  Pa 以下)環境下で試料調製・測定が行えるよう配慮した。

まず、導入した物性解析評価装置を用いて、ナノクラスターのソフトランディング法<sup>30</sup>との連携を念頭に、自己組織化<sup>31</sup>有機単分子膜(SAM)の構造・電子物性を対象として研究を進めた。走査トンネル顕微鏡(STM)/分光法(STS)<sup>32</sup>により、有機単分子膜の表面構造を高分解能観察しつつ、その局所電子状態を幾何構造と直接対応づけて評価した。2PPES では、金属-有機分子界面で形成される新たな表面電子物性を明らかにするとともに、単分子膜上で励起電子が長い寿命をもって存在でき、かつその長さを制御できることを見出した。さらに、量子化学計算では、ソフトランディング法によって表面担持した有機金属ナノクラスターの構造と電子状態を評価し、実験結果との対比から電子スピン状態、配向性を含めて有機金属ナノクラスターの担持状態を解明した。このように、一つの測定対象に関して、複数の評価手法を組み合わせた多面的なアプローチができる評価体制を確立した。

---

<sup>27</sup> 走査型プローブ顕微鏡：先端の尖った探針を用いて物質の表面をなぞるように動かして表面状態を拡大観察する顕微鏡。

<sup>28</sup> PEEM: シンクロトロン放射光を試料に照射して拡大投影する顕微鏡。

<sup>29</sup> 2光子光電子分光法(2PPES)：レーザー光照射で表面の励起状態を生成し、さらにもう一つの光で励起状態からの光電子放出を観測する方法。

<sup>30</sup> ソフトランディング法：気相中で生成したクラスターをサイズや組成を選別して基板上に非破壊的に蒸着する表面ナノ構造構築技術。

<sup>31</sup> 自己組織化：分子同士の相互作用により基板表面に分子レベルで高い配向性を有する膜形成をすること。

<sup>32</sup> 走査トンネル分光法(STS)：走査型トンネル顕微鏡の探針を使用して試料の表面の状態を分析する手法。原子スケールの分解能で試料の局所的な電子状態密度に対応したトンネルスペクトルが得られる。

これと並行して、ナノクラスターを合成し、所望のサイズ(質量)のみを選別して、基板表面上に蒸着するためのシステムを作製し、上記評価システムとの融合に取り組んだ。本システムではマグネトロンスパッタリング法により気相合成されたナノクラスターを、四重極質量フィルター<sup>33</sup>を用いて選別することで、原子数を規定したナノクラスターを、運動エネルギーを制御しつつ基板表面に蒸着することが可能である(図1-19)。これまでに、銀(原子量 107.8)を用いて原子質量 8000 程度(構成銀原子数 70 個以上)の大きなクラスターが作成可能であるとともに、シリコン(原子量 28)を用いて十分な質量分解能をもって構成原子数を規定した選別が可能であることを確認した。さらに、本蒸着システムと評価システムとは真空環境を保って接続されており、ナノクラスターの生成から物性評価までを、試料を大気

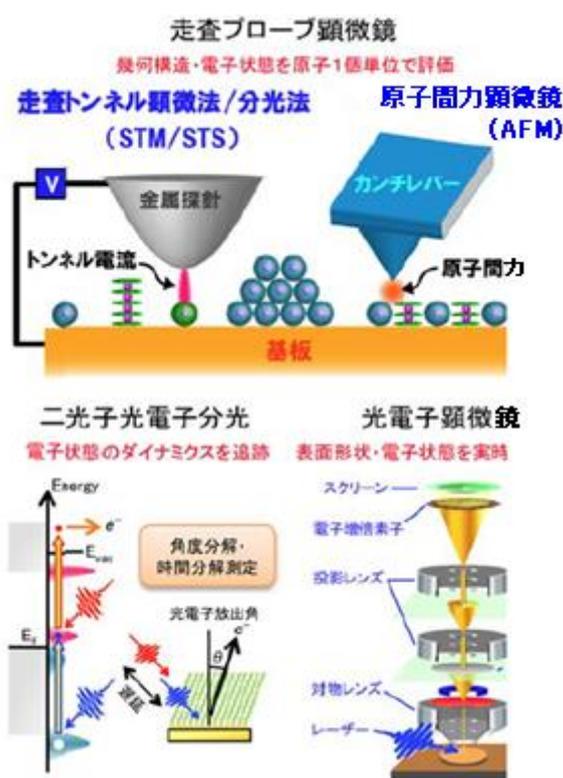


図1-18 ナノクラスター物性解析評価手法

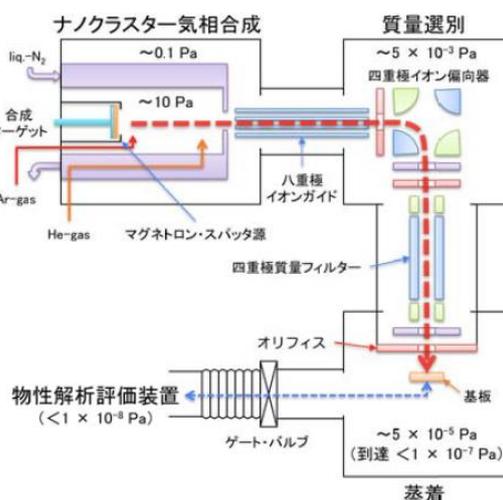


図1-19 MSP法を用いたナノクラスター合成・選別・蒸着システム

に曝すことなく超高真空中で一貫して行うことが可能である。これにより、質量選別したナノクラスターを清浄表面上に蒸着し、その清浄度を保ったまま、ナノクラスター由来の物理的、化学的情報を検出することに成功した。

また、液相にて大量・精密合成したナノクラスターを基板表面上に展開し、その物性を評価する試みも進めた。原子数を規定して精密合成されたチオール保護金クラスターの単層

<sup>33</sup> 四重極質量フィルター：4本の電極ロッド(四重極)に直流電圧と交流電圧を与えることで、ある特定の質量(m/z値)のイオンだけがはじき飛ばされずに通過できる電場を形成させる。

膜を、ラングミュアー・プロジェクト (LB) 成膜法<sup>34</sup>にてグラファイト基板表面上に作成し、光電子分光法によりその電子状態を幾何構造と直接関連づけて評価することに成功した。さらに、エレクトロスプレー法<sup>35</sup>の導入も進めており、対象物や目的に応じた新たなナノクラスター担持方法を構築した。

これら実験に基づく物性評価に加え、量子化学計算を用いてナノクラスター物質の新奇物性探索を併せて行った。シリコン (Si) 原子 16 個が遷移金属原子 1 個を内包したシリコンケージナノクラスター ( $M@Si_{16}$ :  $M=Sc^-, Ti, V^+$ ) が気相中で特異的な安定性を有することが見出され、その原子集団が原子であるかのように考えられる「超原子」としての振る舞いから、ナノメートルスケールにおける集積制御の構成要素として注目を集めている。第 2G では、これらのナノクラスターに加えて、アルミニウムケージ ( $X@Al_{12}$ :  $X=B^-, Si, P^+$ ) および金ケージ ( $M@Au_{12}$ :  $M=Pt^-, Au, Hg^+$ ) からなるヘテロ多量体の界面構造と電子物性を調べ、異なる種類のクラスターによる集積構造の光・電子デバイスへの応用可能性を示した。

さらに、 $C_{60}$  上に孤立担持したタンタル内包シリコンケージクラスター ( $Ta@Si_{16}$ ) の幾何構造・電子状態を STM/STS により詳細に調べ、 $C_{60}$  上における  $Ta@Si_{16}$  が、気相中と同様、アルカリ原子様の超原子性を有していることを明らかにするとともに、被覆量や基板加熱に伴う吸着形態の変化から吸着構造の安定性について議論した。また、グラファイト (HOPG)<sup>36</sup> 表面上に蒸着した  $Ta@Si_{16}$  は、凝集体を形成するものの、ケージ構造を維持しており、その超原子性に由来して熱的・化学的に高い安定性を有することを X 線光電子分光法 (XPS)<sup>37</sup> により明らかにした。これにより、固体表面上に固定化された  $M@Si_{16}$  超原子ナノクラスターの基礎的物性を明らかにするとともに、 $M@Si_{16}$  を構成単位とする新たな機能材料や機能デバイスの作製に向けた重要な知見を得た。以下にこれらの成果の概要について述べる。

### (1) 自己組織化単分子膜の電子物性評価

自己組織化単分子膜 (SAM) は、高い配向性をもつ良質な分子層として固体表面上に簡易に形成できることや、末端官能基を選択することにより膜表面の物理・化学的性質を設計・制御することができるため、様々な分野で広く研究されている。この SAM の機能性を評価するためには、その幾何構造・電子状態を原子レベルで明らかにするだけでなく、電荷の注入・蓄積といった電子ダイナミクスに関する理解が不可欠である。そこで、 $Au(111)$ <sup>38</sup> 基板上に作製した  $n$ -アルカンチオール ( $CH_3(CH_2)_{n-1}SH$ : 炭素鎖長  $n=8-18$ ) SAM を対象に、いまだ未解明な

<sup>34</sup> ラングミュアー・プロジェクト法 (LB 法) : 単分子累積膜 (LB 膜) を凝縮相の状態に保ったまま固体基板上に移し取る。

<sup>35</sup> エレクトロスプレー法 : 質量分析におけるサンプルのイオン化法の一つ。水と揮発性の有機化合物の混合物を溶媒として微細なエアロゾルへと分散する。高分子をフラグメント化することなくイオン化する。

<sup>36</sup> HOPG : 高配向性熱分解グラファイト。個々のグラファイト微結晶の向きが互いによく一致している。

<sup>37</sup> X 線光電子分光法 (XPS) : 試料表面に X 線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態を分析する手法。

<sup>38</sup>  $Au(111)$  :  $Au$  の単結晶をミラー指数が (111) となる格子面に沿って切断した切断面。

部分の多い非占有電子状態、さらにはそれらを介した励起電子のダイナミクスを、STM/STS および 2PPES を用いて調べた。

#### ①走査トンネル顕微鏡/分光法による自己組織化単分子膜の構造・電子状態評価

SAM は超高真空中でスパッタ・アニール処理により清浄化した Au(111) 単結晶基板を n-アルカン(Cn)チオールのエタノール溶液(～2 mM)に 20 時間浸すことで作製した。作製した試料は、速やかに超高真空中に導入し、測定を行った。Au(111)表面上に形成されるアルカンチオール SAM には、アルキル鎖が基板表面に寝た“lying-down”(臥伏)構造とアルキル鎖が密に詰まって立った“standing-up”(立位)構造の二種類が存在することが知られており、本研究では溶液のチオール濃度を制御することでそれぞれを作り分けた。また鎖長の異なる分子を用いることで、SAM の膜厚制御も可能である。いずれの表面でも不純物などはほとんど見られず、大気中処理であっても、十分に均質かつ平坦な SAM が作製できていることが確認された。

SAM の表面構造は、超高真空中で基板に適切な加熱処理を施し、表面から吸着分子を脱離させることでさらに精密な制御が可能である。図 1-20 に、加熱に伴う表面構造変化を示す。80°C で加熱すると、ドメイン境界やエッチピット<sup>39</sup>などの表面欠陥が減少し、数 100 nm にわたる“standing-up”構造の広い均質なドメインが形成される(図 1-20(a))。その後、温度を上昇させるにつれて、“lying-down”構造を経て“lattice-gas”構造へと変化する(図 1-20(b)、(c))。“lattice-gas”構造では、吸着分子は表面上を高速で拡散しているため、STM 像中に明確な周期構造は現れない。さらに高温(550°C)で加熱すると、全ての吸着アルカンチオール分子が脱離し、基板の Au(111)表面に特有な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成構造が観察されるようになる(図 1-20(d))。

図 1-21 には、それぞれの表面上で測定した STS スペクトルも併せて示している。“standing-up”構造と“lying-down”構造のいずれにおいても、 $\pm 1.5$  V 付近に明瞭なピークが観察されている。これらのピークは、基板である Au(111)表面上では観察されないことから、SAM に由来した電子準位であると言え、さらに、“lattice-gas”構造においては観察されないことから、SAM と Au 基板の界面に安定に形成されている Au-S に起因するものであることがわかった。通常の STS では、探針-試料間距離を固定しトンネル電流(I)の電圧(V)依存性を調べる I-V 測定が一般的であるが、高電圧領域では探針直下の電界強度が大きくなり、有機材料などでは試料改質を引き起こすといった問題点がある。そこで、今回は、トンネル電流を一定に保ちつつ探針-試料間距離(z)の変化を調べる z-V 測定を併用することで、フェルミ準位<sup>40</sup>( $E_F$ )近傍  $E_F \pm 6$  eV の広いエネルギー領域に渡る測定に成功した。条件を変え

<sup>39</sup> エッチピット：固体の表面を化学腐食や電解研磨や真空中での高温加熱など、各種の方法で腐食するときに出来るくぼみ。

<sup>40</sup> フェルミ準位：絶対零度において、有限個の電子をエネルギーの低い量子状態から順番に詰めていき、電子が満ちる最大エネルギー値のエネルギー準位（熱平衡の状態にある物質中のエネルギー準位を考えたときに、電子がもつエネルギーの上限値の準位）。

た測定や理論計算との比較などから、+4.3 V と+2.9 V のピークはアルキル鎖に非局在化した準位に、±1.5 V 付近のピークは Au-S 界面に局在した分子膜由来の準位に、さらに-4.5 V 付近のピークは表面上に形成された鏡像準位<sup>41</sup>に、それぞれ帰属した。同様の測定を、SAM の他の周期構造上でも行うことにより、SAM の電子状態をその幾何構造と対応づけて明らかにすることができた<sup>[7]</sup>。

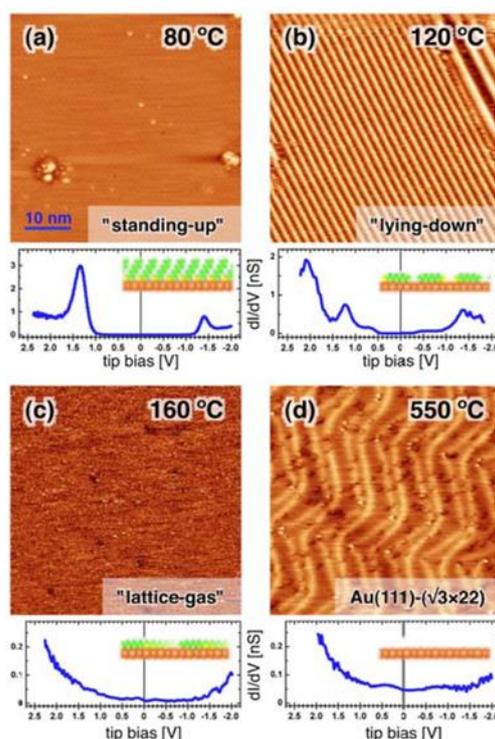


図 1-20 C8-SAM 表面の加熱による構造変化と、それぞれの表面上で得た STS(dI/dV) スペクトル (加熱温度: (a) 80°C、(b) 120°C、(c) 160°C、(d) 550°C)

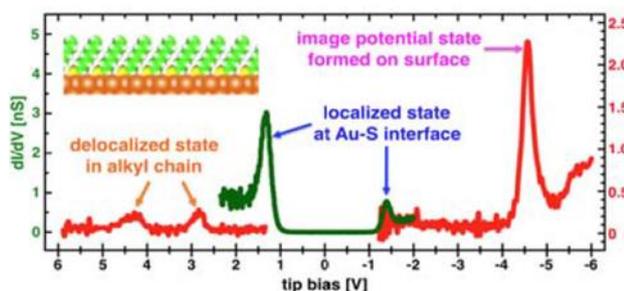


図 1-21 C8-SAM "standing-up" 構造から得た dI/dV (緑) および dZ/dV (赤) スペクトル

## ②2 光子光電子分光法による自己組織化単分子膜の電子状態評価

次に、同じくアルカンチオール SAM の電子状態を、2PPES により調べた。2PPES は、1 光子目で非占有準位に励起した電子を、2 光子目で光電子放出させることで、占有・非占有の両準位を高分解能で測定する手法である。さらに、2 つの光子間の遅延時間を変化させることで励起電子の経時変化を追跡することが可能である。

図 1-22 に、Au(111) 表面とドデカンチオール(C12)、オクタデカンチオール(C18)およびドコサンチオール(C22) SAM の "standing-up" 構造から得た 2PPE スペクトルを示す。横軸はフ

<sup>41</sup> 鏡像準位: 光励起された電子が表面上でその鏡像電荷を感じることで形成される電子状態。鏡像準位に励起された電子は、鏡像電荷により表面垂直方向に力を受けるものの、表面平行方向には力を受けないため、表面上に広がって滞在する電子として振る舞う。原子レベルで平坦性のある表面において形成される。

フェルミエネルギー $E_F$ を基準とした始状態のエネルギーを表している。SAMの形成により-3 eV付近に状態A、Bが、-0.6 eV付近に状態Cが新たに観測された。スペクトルの光子エネルギー依存性から、図1-22右に示したようにAとCはそれぞれ $E_F+1.23$  eV、 $E_F+3.68$  eVに位置する非占有準位、Bは $E_F-2.83$  eVの占有準位と帰属でき、先のSTSによる測定結果とも矛盾しない。これらのSAM由来の準位のうち、Au-S界面に局在化した非占有準位の状態CはSAMの温度変化に対してエネルギー位置がシフトし、アルキル鎖が短いほど変化が顕著になった(図1-23)。この温度範囲では、SAMのアルキル鎖の配向角は温度上昇とともに表面垂直に近づき、その変化量は鎖長が長いほど小さいことが知られていることから、実験で観測されたシフトの原因は、アルキル鎖の配向角の変化に伴って、界面における隣接S原子間の化学的相互作用の大きさが変化したためであると考えられる。さらにC18-SAMでは、ピーク位置シフトの割合が240 K付近で変化しており、この温度付近でSAMが構造相転移を起こすことを反映していると考えられる。

以上のように、2PPESを用いると有機薄膜の電子状態を、基板温度に依存した構造変化と対応づけて評価することができることがわかった<sup>[8]</sup>。

引用文献8のFig.1

引用文献8のFig.4, Fig.5

図1-22 (左)Au(111)清浄表面およびC12-, C18-, C22-SAMの2PPEスペクトル、(右)C18-SAMのエネルギー準位図

図1-23 (上)準位Cのエネルギー位置の温度依存性、(下)温度変化に伴う構造変化の模式図

### ③自己組織化単分子膜上における光誘起電荷分離の観測と制御<sup>42</sup>

アルカンチオール分子は最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー差が大きいので、そのSAMは単分子膜絶縁層としての利用が期待されている。先に示したSTSおよび2PPESによる電子状態測定でも、フェルミ準位近傍に見られるのはSAM-金属基板界面に由来した準位であり、SAM膜自身は大きなエネルギーギャップをもっていることがわかっている。こうした絶縁性有機薄膜を介した電荷の注入・蓄積機構を明らかにするために

<sup>42</sup> JST・慶大プレスリリース：2012年3月27日

[https://www.keio.ac.jp/ja/press\\_release/2011/kr7a43000009jpgd-att/120327\\_1.pdf](https://www.keio.ac.jp/ja/press_release/2011/kr7a43000009jpgd-att/120327_1.pdf)

2PPES による時間分解測定を行いアルカンチオール SAM における励起電子のダイナミクスを追跡したところ、この膜が電荷分離層としての優れた機能を有することを見出した。

図 1-24 はドデカンチオール(C12)SAM 上に形成された鏡像準位を観測した角度分解 2PPE スペクトルである。励起直後(ポンプ-プローブ遅延時間  $\Delta t=0.27$  ps)には放物線上のエネルギー分散をもった状態が観測されており、鏡像準位が表面平行方向に非局在化し自由電子的に振る舞うことと良く対応している。励起電子は、時間が経過すると鏡像準位の底(emission angle=0 deg)へとバンド内遷移により安定化し( $\Delta t=10$  ps)、数十 ps 経過した後でも鏡像準位内に留まる様子が観測された。励起電子の緩和時定数は、一次の指数減衰を仮定すると、低温(90 K)において 49 ps と推定された。これは過去に報告されている分子薄膜のそれと比較して 2~3 桁も長い値であり、ps オーダーの光誘起電荷分離状態を実現できることを意味している。鏡像準位は表面外部の真空中に形成されるため、その波動関数は金属基板とは SAM を介して空間的に隔てられている。また、アルカンチオール SAM は良好な電気絶縁性をもつため、鏡像準位中の励起電子の金属基板への緩和が著しく抑制され、数十 ps オーダーで励起状態を保つことができると考えられる。この結果は金属基板表面上に稠密な自己組織化単分子膜を形成することで ps オーダーの光誘起電荷分離状態を実現できることを意味している。励起電子の寿命は、アルキル鎖長を長くして SAM 膜を厚くし、基板温度を低くすることで長くなり、これらを変えることで 10~100 ps の間で精密に制御することが可能であることを示した(図 1-25)。さらに、励起電子寿命の膜厚依存性から SAM の電気伝導性パラメータ( $\beta$ )の大きさを定量的に求められることから、2PPES は電子励起ダイナミクスを含めた電子物性を詳細に明らかにする上での、新しい物性計測法として期待される<sup>[9]</sup>

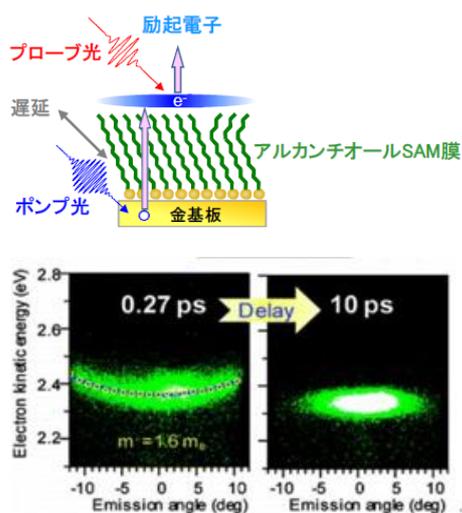


図 1-24 C12-SAM 上に形成された鏡像準位の時間分解 2PPES による観測<sup>43</sup>

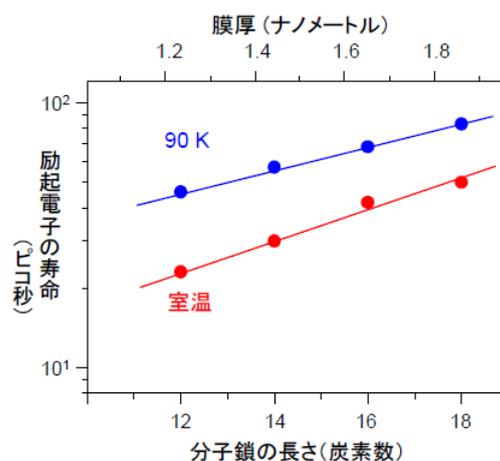


図 1-25 励起電子寿命のアルキル鎖長依存<sup>44</sup>

<sup>43</sup> JST・慶大プレスリリース：2012年3月27日の図1

<sup>44</sup> JST・慶大プレスリリース：2012年3月27日の図4

先の図 1-24 からわかるように、アルカンチオール SAM 上に形成された鏡像準位は 2PPE スペクトルにおいて極めて明瞭に観察され、金属基板から鏡像準位への電子励起が高い確率で生じていることがわかる。これは一見すると、アルカンチオール SAM が介在することで、鏡像準位と金属基板とが空間的かつ電子的に十分隔てられていることと矛盾するようにも思われ、その励起機構に興味を持たれる。

励起光のエネルギーを細かく変化させつつ、異なる偏光で 2PPE スペクトルを調べた。 $p$  偏光と  $s$  偏光で得たスペクトルの違いは、表面方向にのみ束縛された鏡像準位が  $p$  偏光でのみ励起されることに依っている。これにより、フェルミ準位 ( $E_F$ ) から +3.7 eV 高いエネルギーに位置している鏡像準位を十分な強度で検出するには 4.1 eV 以上の励起光エネルギーが必要であることがわかる。スペクトルには、SAM 内に形成された界面共鳴準位 (IR) に由来する空準位が  $E_F + 4.1$  eV に観測されており、鏡像準位強度の光子エネルギー依存性は、この界面共鳴準位が鏡像準位への電子励起に関与していることを強く示唆している。界面共鳴準位は SAM 膜内に形成されるため Au 基板に空間的に近く、基板からの電子励起確率も大きいと考えられる。界面共鳴準位は鏡像準位よりもエネルギー的に高いところに位置しており、Au 基板から励起された電子は界面共鳴準位を経て鏡像準位へ緩和することが可能である。したがって、界面共鳴準位が、金属基板から共鳴準位への電子励起を媒介し、大きく促進させていると考えられる。次に、鏡像準位へ励起された電子の金属基板への緩和機構を、2PPE スペクトルの SAM 膜厚依存性から調べた。室温 (293 K) と低温 (90 K) で得た鏡像準位電子の減衰率の SAM 膜厚依存性は膜厚 10 Å (炭素数 10) を境として減衰率が大きく変化した。これは、膜が薄い場合には、鏡像準位と Au 基板の電子準位、特に、Au-S 結合に由来する界面準位 (C) との重なりが大きく、励起電子の主な緩和経路となっているが、その寄与は膜厚の増加とともに急速に小さくなり、膜厚 10 Å 以上では、SAM を通した電子トンネリングによる緩和が支配的になっていることを意味している。先に述べた界面共鳴準位は、鏡像準位よりも高いエネルギーに位置するため、鏡像準位に励起された電子の緩和には関与しない。したがって、SAM 末端基の化学修飾などにより鏡像準位のエネルギー位置を Au-S 結合由来の界面準位よりも低くすることで、表面上での励起電子の更なる長寿命化が可能であると考えられ、光誘起反応の高効率化や光応答デバイスの高性能化にもつながると期待される。

## (2) 有機金属ナノクラスターのソフトランディングによる機能表面の創成

### ① 自己組織化単分子膜への有機金属ナノクラスターのソフトランディング

気相ナノクラスターを機能単位としたナノ構造体の創製に向けて、サイズ選別したクラスターを固体表面上に非破壊的に蒸着 (ソフトランディング) させ、表面に担持されたクラスターの光学応答性・磁気特性・触媒特性を評価する研究が、クラスター科学と表面科学の複合領域の最先端として盛んに行われている。第 2G では、気相中にて新奇な電子構造・磁

気特性を有する有機金属サンドイッチクラスターのソフトランディングを試みており、固体基板上でのクラスターの吸着形態を自在に制御することを目的として、SAM 基板とクラスター間で化学的相互作用(化学結合)を介した新たなクラスター担持法を提案した。

配位子としてアニリンを導入した有機金属サンドイッチクラスターをカルボキシル基で表面修飾した SAM 基板へソフトランディングさせ、担持クラスターの吸着構造・熱的安定性を昇温脱離法 (TPD)<sup>45</sup>および赤外反射吸収分光法 (IRAS) を用いて評価するとともに、SAM 表面とクラスター間における化学的相互作用についても検証した。図 1-26 に  $\text{Cr}(\text{aniline})_2^+$  を 240 K に冷却した COOH-SAM 基板へ  $2.0 \times 10^{14}$  個ソフトランディングした後の IRAS スペクトル(蒸着前の SAM 基板をバックグラウンドとした)を、COOH-SAM 基板へ吸着させたアニリン分子の IRAS スペクトルとともに示す。蒸着後のスペクトルにおいて、1448、1529  $\text{cm}^{-1}$  に観測された 2 本のピークは密度汎関数<sup>46</sup>法による基準振動解析から  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスタ由来の振動モードに帰属され、それぞれアニリン配位子の CH 変角、 $\text{NH}_2$  はさみ振動に対応している。また IRAS スペクトルにおいて、1717、1736  $\text{cm}^{-1}$  に負の吸収ピークが観測されている。これは COOH-SAM の C=O 伸縮振動に帰属される波数であり、クラスター蒸着とともにその吸収強度が減少していることを示している。このような負のピークはベンゼンを配位子とした  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  を COOH-SAM 基板へソフトランディングさせた際は顕著に観測されないことから、この C=O 伸縮に由来する負のピークは、 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスタの  $\text{NH}_2$  基と COOH-SAM 基板の COOH 基における化学的相互作用を反映していると考えられる。また、クラスター蒸着後に基板温度を 320 K まで昇温させても、 $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスタのピークは波数、強度ともに大きな変化を示さず、室温以上の温度領域においても  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  クラスタがサンドイッチ構造を保持したまま COOH-SAM 基板上において安定に担持されていることが分かった。このように本研究では、気相合成した有機金属クラスターの有機配位子と SAM 基板表面の双方に化学修飾を施し、ソフトランディング法を介することでクラスターと SAM 基板間にて強固な化学結合を形成した新たなクラスター担持法の実現に成功した(図 1-27)<sup>[10]</sup>。

<sup>45</sup> 昇温脱離法 (Temperature-Programmed Desorption ; TPD) : プローブ分子 ( $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等) を吸着させた固体試料層の温度を連続的に上昇させ、生じる脱離ガスを測定する方法。

<sup>46</sup> 密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) : 原子、分子、凝集系などの多体電子系の電子状態を調べるために用いられる量子力学の手法で、電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論。

引用文献 10 の Fig. 5

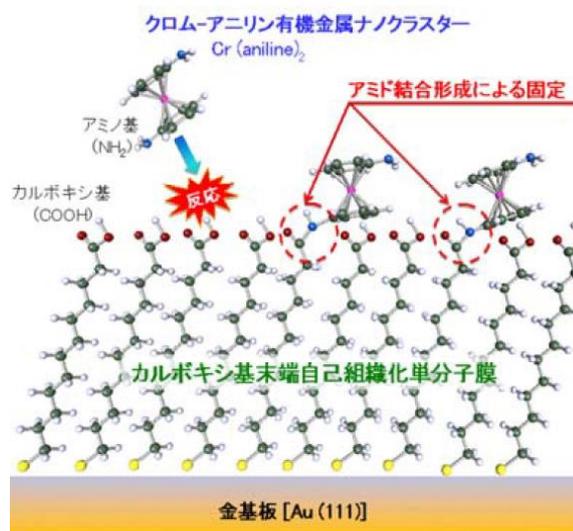


図 1-26 COOH-SAM にソフトランディングした  $\text{Cr}(\text{aniline})_2$  および  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  の IRAS スペクトル

図 1-27 反応性ソフトランディング技術を用いた有機金属ナノクラスターの有機薄膜最表面への選択的蒸着

上に述べたように、有機金属クラスターを基板へ固定化する手段として、SAM へのソフトランディングが有用であることを見出してきた。例えば、 $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  クラスターの場合、末端がメチル基の C18-SAM では、クラスターはアルキル鎖内部に保持され、非破壊的に単離することができる。一方、末端がカルボキシ基である COOH-SAM では、 $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  は SAM の外部にて保持されることが明らかとなっている。このように SAM 末端の化学修飾によりクラスター担持状態が変化する要因を探るために、C16-SAM の末端をカルボキシ基 (COOH)、メチルエステル基 (COOMe)、エチルエステル基 (COOEt) で置換し、それらにソフトランディングした  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  ナノクラスターの担持形態を調べた。

従来、SAM を作製する際には、化学処理した Au 多結晶薄膜を基板として用いていたが、作製条件の詳細な検討を行ったところ、超高真空中で  $\text{Ar}^+$  スパッタリングとアニーリングを繰り返すことで清浄化した Au(111) 単結晶を基板として用いることで、より秩序性の高い SAM が作製できることを見出した。例えば、新しい方法で作製した COOH-SAM では、末端基の水素結合ネットワークがより広範囲に形成されており、これは、原子レベルで平坦な表面を用いることで SAM 形成時に COOH 末端部分の高さが原子レベルで揃えられたことによると考えられる。図 1-28(左)は、 $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  を作製した COOH-、COOMe-、COOEt-SAM にそれぞれ  $2 \times 10^{14}$  個吸着させた際の IRAS スペクトルである。いずれのスペクトルにも  $\text{Cr}(\text{benzene})_2$  由来のピーク ( $A_{2u}$ :  $972 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1u}$ :  $996, 1429 \text{ cm}^{-1}$ ) が現れており、それらを比較すると、それぞれの SAM で強度比が異なっている。これは、 $A_{2u}$  は分子軸に平行、 $E_{1u}$  は分子軸に垂直な成分であることから、それぞれに SAM で担持されたクラスターの配向が異なっていることを示している。また、図 1-28(右)に示す TPD スペクトルでは、いずれの SAM においても脱離ピークが 265 K 付近に 1 本だけ観測されており、各 SAM 上におけるクラスターの吸着形態

は1種類であることがわかる。TPD スペクトルを用いた脱離過程における反応次数および脱離の活性化エネルギーの見積もりから、Cr(benzene)<sub>2</sub>は、COOH-SAM および COOMe-SAM では表面上に、COOEt-SAM では SAM 内部に担持されていることが分かった。IRAS スペクトルでは、クラスターのソフトランディング後もアルキル鎖の由来のピークに大きな変化が見られないことから、クラスターは末端官能基付近に留まっており、内部担持される COOEt-SAM においても、アルキル鎖内部に深く侵入せず末端官能基の間に挟まれた状態にあると考えられる。IRAS スペクトル中の A<sub>2u</sub>成分と E<sub>1u</sub>成分の強度比から、Cr(benzene)<sub>2</sub>は、COOH-SAM 上では分子軸が表面垂直方向に、COOMe-SAM 上では表面平行方向に近い配向を取っていることが分かり、それぞれ、Cr(benzene)<sub>2</sub>を構成するベンゼン環のπ電子と SAM 末端のカルボキシ基との OH-π相互作用、末端のメチル基との CH-π相互作用によるものと考えられる。一方、COOEt-SAM 上のクラスターは、嵩高い末端官能基に埋もれてしまうため、特定の配向を取らないものと思われる。これらの結果は、SAM の末端官能基を変えることで、クラスターの担持形態を制御することが可能であることを示している<sup>[11]</sup>。

引用文献 11 の Fig. 8, 10, 11

図 1-28 (左)カルボキシ基(COOH)、メチルエステル基(COOMe)およびエチルエステル基(COOEt)による末端修飾 SAM にソフトランディングした Cr(benzene)<sub>2</sub>の IRAS スペクトル、および(右)TPD スペクトル

## ②SAM にソフトランディングされた有機金属ナノクラスターにおける IRAS スペクトルの理論解析

前述したように、担持ナノクラスターの構造解析には赤外反射吸収分光法(IRAS)が用いられる。IRAS では、基板表面での赤外光の反射に伴う入射波と反射波の干渉の結果、表面垂直成分の電場のみが分子振動を励起する。そのため、通常の赤外分光とは選択則が異なり、理論的に IRAS スペクトルを解析するには新たな手法が必要である。本研究では、分子の双極子モーメントを基準座標で微分したベクトルを表面垂直方向に射影することで、表面での選択則を考慮し、数値計算プログラムを開発した。ここでは、アルカンチオール SAM 中に固定されたチタン-アニリンクラスター(Ti(aniline))を対象とした。Ti(aniline)は特異な水素吸着反応性が期待されており、この IRAS スペクトル解析のため、DFT(密度汎関数理論)計算によってチタン-アニリンクラスターとアルキル基からなる構造を最適化してク

ラスタの配向を求め、動的双極子モーメント ( $d\mu/dQ$ ) を表面垂直方向に射影して赤外放射吸収スペクトルを計算し実験と比較した。

チタン-アニリンクラスタがアルキル鎖と相互作用することを考慮し、Ti(aniline)- $C_3H_8$  の構造最適化を TURBOMOLE<sup>47</sup>6.1 と 6.2 を用いて行った。部分構造からの寄与を明確にした IR スペクトルを、次式から計算した。

$$I_k(A) \equiv \sum_{\alpha=1}^3 \left( \sum_{i=1}^3 c_{k,i} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i} \right) \left( \sum_{j=1}^3 c_{k,j} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_j} \right)$$

ここで、A は部分構造を、 $c_{k,i}$  は原子核の微小変位座標  $b_i$  から  $k$  番目の基準座標  $Q_k$  の間の変換行列、 $\mu_{\alpha}$  は系の双極子モーメントを表す。IRAS スペクトルは、アルカンチオールが表面垂直方向から 15 度傾いていると仮定して次式から計算した。

$$I_k \sim \left| \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \\ \vec{n} \end{pmatrix} \right|^2$$

ここで、 $\vec{n}$  は表面垂直方向の単位ベクトルである。 $b_i$  の絶対値は 0.01 a.u.、スペクトルの振動数には全て 0.977 を乗じて実験との比較を行った。

引用文献 12 の Fig. 8

図 1-29(b)~(g) に、構造最適化により得た 6 つの安定構造から計算された IRAS スペクトル (1300~1700  $cm^{-1}$ ) を示す。赤、緑、青はそれぞれ  $NH_2$ 、 $C_6H_5Ti$ 、 $C_3H_8$  からの寄与を表す。図 1-29(a) の実験結果と比較すると、(f) の三重項状態が最も良い一致を示し、また全エネルギーも他の構造に比べて約 0.5 eV 低かった。これにより、SAM 中のチタン-アニリンクラスタは、そのベンゼン環が表面垂直方向からおおよそ 15 度傾き、アルキル鎖に沿った状態で担持されていると考えられる (図 1-29(左))。この最適構造 (f) に基づいて実験スペクトル (a) に見られる各成分の帰属を行ったところ、1600  $cm^{-1}$  は  $NH_2$  変角振動、1460、1380  $cm^{-1}$  はフェニル基由来の振動モードであることが分かった。このように、独自に開発したプログラムを用いて IRAS スペクトルの計算と解析を行い、SAM にソフトランディングされたクラスタの構造と電子状態を特定できることを示した<sup>[12]</sup>。

図 1-29 (右) IRAS スペクトルの実験結果 (a) と計算結果 (b)~(g)、および (左) 最適構造モデル

### (3) 有機分子薄膜上に担持されたサイズ選別ナノクラスタの物性評価

<sup>47</sup> TURBOMOLE: 非経験的量子化学計算ソフトウェア。時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いて励起エネルギーの算出および励起状態の構造最適化を行うことが可能で分子の光学スペクトルなどのプロパティ計算や触媒反応の解析などに用いられる。

### ①サイズ選別ナノクラスタの固定化とそれを利用した金属/分子ヘテロ接合の構築<sup>48</sup>

金属電極間に有機分子薄膜を配置した有機素子では、金属層と有機分子層との間に形成されるヘテロ界面<sup>49</sup>が素子性能を支配する。とりわけ、金属層と有機分子層が原子レベルで急峻に分離された界面の作成は、有機分子層への電荷(電子および正孔)の注入や蓄積を制御する上で極めて重要である。通常、有機薄膜上への電極形成は金属原子の蒸着によって行われるが、金属原子の浸入による有機薄膜の破壊や電極間の金属架橋形成などが起こり、デバイス特性が著しく劣化することが問題である。金属ナノクラスタは構成原子数に依存してその電子的性質が著しく変化するため、サイズ選別された金属ナノクラスタの有機薄膜への固定化は制御された金属/有機ヘテロ接合を形成するための要素技術としても利用価値が高いと期待される。本研究では、 $n$  量体 Ag ナノクラスタ ( $Ag_n$ ) を精密に質量選別した後に  $C_{60}$  超薄膜上へ蒸着し、その幾何構造および界面の電気的性質を STM/STS によって調べた。蒸着条件の最適化によって様々なサイズのナノクラスタを  $C_{60}$  薄膜表面へ膜の秩序性を損なうことなく安定に固定化できることを見出し、さらに、Ag ナノクラスタを介して最表面の  $C_{60}$  分子に電子および正孔のいずれの電荷をも注入できることを STS 測定から明らかにした。

図 1-30 は 3 分子層厚さの  $C_{60}$  薄膜上へ  $Ag_{55}$  を蒸着した表面の STM 像である。 $C_{60}$  薄膜は  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ -Ag 表面上へ 3.5 ML<sup>50</sup> の  $C_{60}$  分子を真空蒸着することで形成した。マグネトロンスパッタリング法によって気相合成された  $Ag_n^+$  イオンを四重極質量選別器によって所定のサイズに選別した後に  $C_{60}$  薄膜へ蒸着した。ナノクラスタ蒸着に伴い、分子膜上に特徴的なドット形状の構造体が形成された(図 1-30(a)中の丸印)。個々のドットの高さを統計的に調べたところ、大半のドットの高さは 1.2 nm と理論的に予測される  $Ag_{55}$  のサイズとほぼ一致したことから、蒸着されたナノクラスタが表面で破壊されることなく分子膜上に担持されていることがわかった。さらに、ナノクラスタの蒸着量を増加させることによって、分子薄膜表面を Ag ナノクラスタによって一様に被覆することも可能である(図 1-30(b)、(c))。Ag ナノクラスタの面密度増加に対して、 $C_{60}$  薄膜の物理的な破壊や、分子の配向性の著しい劣化が誘起されることはなかった。以上の結果は、厚さ数分子層の有

<sup>48</sup> JST・慶大プレスリリース：2013年10月7日

[https://www.keio.ac.jp/ja/press\\_release/2013/kr7a430000c1447-att/131007\\_1.pdf](https://www.keio.ac.jp/ja/press_release/2013/kr7a430000c1447-att/131007_1.pdf)

<sup>49</sup> ヘテロ界面：電子デバイスの多くは異物質の薄膜を重ねた多層膜で作られ、その異物質間の界面をヘテロ界面と言う。その構造は多層膜の物性を左右する重要な因子である。

<sup>50</sup> ML(モノレイヤー(monolayer))：固体表面上に吸着した化学種の量を示し、化学種が1層敷き詰められる量をモノレイヤーとし、MLという単位で示す。吸着する化学種自身の大きさによって、表面に敷き詰められる化学種の量が変化する。

機超薄膜に対して、その秩序性を損なうことなく、電極形成できることを示している。

このように急峻な金属/有機薄膜界面の形成に伴い、電荷注入特性が改善されることがわかった。図 1-31 は、 $C_{60}$  薄膜上の Ag ナノクラスターの存在する領域、存在しない領域で測定した STS スペクトルである。注目すべきことに、Ag ナノクラスター上においては、探針への印加電圧が正および負のいずれの領域においても、導電性の指標である微分コンダクタンスの極大ピークが観察されており、これは Ag ナノクラスターを介して  $C_{60}$  薄膜へそれぞれ正孔および電子が注入されていることを意味している。これらピークの電圧値は、電荷注入に必要なエネルギー(注入障壁)に対応しており、Ag ナノクラスターの蒸着条件やクラスターのサイズを調整することで制御できる。一方、Ag ナノクラスターの存在しない  $C_{60}$  薄膜表面では、正電圧の領域にピークが現われず、これは正孔注入が困難であることを示している。このようなナノクラスター蒸着による電荷注入特性の改善は、Ag ナノクラスター/ $C_{60}$  薄膜界面に形成される特異な電子状態が寄与しているものと考えられる。これらの成果は、有機薄膜上への金属ナノクラスター蒸着により形成される金属/有機薄膜界面の構造・電子

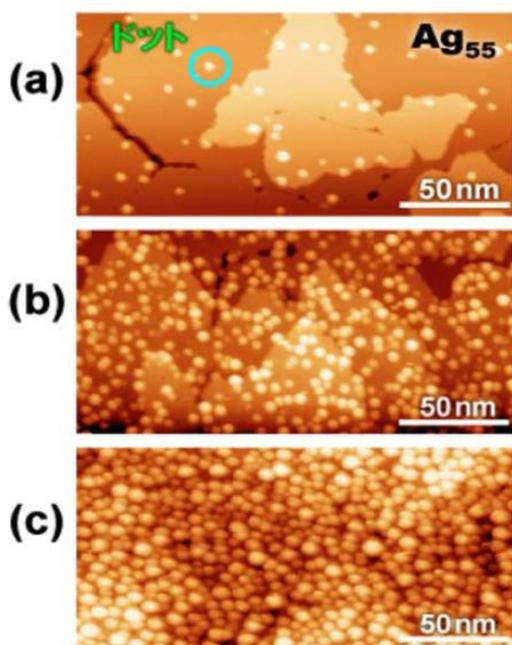


図 1-30  $Ag_{55}$  ナノクラスターを蒸着した  $C_{60}$  薄膜表面の STM 像。(a) から (b)、(c) へと蒸着量を増加させることによって、分子薄膜表面を、膜の高い秩序性を維持したまま  $Ag$  ナノクラスターによって一様に被覆することができる<sup>51</sup>

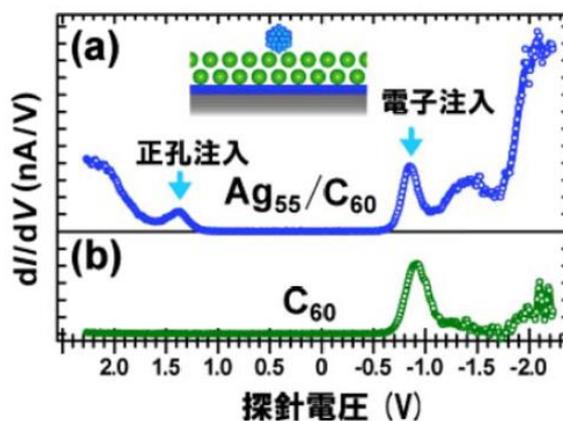


図 1-31  $Ag_{55}$  ナノクラスターを蒸着した  $C_{60}$  薄膜(2 分子層)上の  $Ag_{55}$  の (a) 存在する領域および (b) 存在しない領域で測定した STS スペクトル<sup>52</sup>

状態に関する前例のない基礎的発見であると同時に、有機薄膜上への金属電極の形成という有機薄膜デバイス実現のための重要な技術指針を提供するものである<sup>[13]</sup>。

<sup>51</sup> JST・慶大プレスリリース：2013 年 10 月 7 日の図 3

<sup>52</sup> JST・慶大プレスリリース：2013 年 10 月 7 日の図 4

## ②固体表面に担持した金属シリコンケージクラスターの構造・電子状態評価

Si 原子のクラスター内に遷移金属原子をドーピングすると、遷移金属原子を中心として Si 原子 16 個のかご構造が形成され、ケージ型複合クラスターが生成される。中嶋らは、遷移金属内包 Si クラスターを気相合成することに成功しており、Si ケージに遷移金属原子から 4 電子を供与することが重要であることを明らかにしている。すなわち、負イオン  $\text{Sc@Si}_{16}^-$ 、中性イオン  $\text{Ti@Si}_{16}$ 、正イオン  $\text{V@Si}_{16}^+$  は、Si 原子のケージに遷移金属原子を内包して幾何的に安定化するとともに、電子的な安定性を併せて有している。これら複合クラスターは、原子集団のハロゲン、希ガス、アルカリ金属と見なすことができ、物質の新たな構成単位として振る舞う超原子の一つと考えることができる。本研究では、気相合成した金属内包 Si クラスターを固体表面上へ蒸着し、その幾何形態および電子状態を評価したところ、ケージ構造を保ったまま表面上に担持することが可能であることを見出した。さらに、その超原子性に由来して、高い熱的・化学的安定性を持つことを実証した。

実験には、アルカリ金属様の性質をもつと考えられる  $\text{Ta@Si}_{16}^+$  正イオンのクラスターを用いた。 $\text{Ta@Si}_{16}^+$  は、MSP 法により気相合成し、質量選別した後、クラスターの運動エネルギーを制御しつつ、基板表面上へ蒸着した。図 1-32(上)は、 $\text{Ta@Si}_{16}$  クラスターを蒸着したグラファイト (HOPG) 表面から得た Si  $2p$  および Ta  $4f$  軌道の XPS スペクトルである。これらの強度比 Si/Ta は 1.58 で、 $\text{Ta@Si}_{16}$  に対する理論値 1.50 と良く一致したことから、表面吸着後も気相中での組成比が保たれていると言える。また、ピーク形状を詳しく解析した結果、Si と Ta のいずれのピークも単一の成分で十分に再現でき、Si の  $2p_{3/2}$  の結合エネルギーは 99.1 eV と、バルク Si の値 (98.8-100.0 eV) に近いのに対し、Ta の  $4f_{7/5}$  のそれは 22.3 eV とバルクの値 (21.0~21.6 eV) よりも若干大きく、タンタル・シリサイド ( $\text{TaSi}_2$ ) のもの (Ta  $4f_{7/2}$ =22.1 eV, Si  $2p$ =99.3 eV) に近かった。これらの結果は、表面吸着後も  $\text{Ta@Si}_{16}$  が一般的な化学結合環境にあることを示しており、ケージ構造を保っていることを強く示唆するものである。こうした化学状態は、670 K に加熱した後でもほぼ保たれており (図 1-32(下))、 $\text{Ta@Si}_{16}$  が高い耐熱性を持つことを実証した。

さらに、この試料の化学的安定性を評価するために、酸素曝露に伴う化学状態変化を追跡した。図 1-33 に示すように、Si  $2p$  と Ta  $4f$  のいずれも、酸素に曝露しても、主成分に大きな変化は見られない。 $5 \times 10^{10}$  L (0.1 MPa  $\times$  60 s) の酸素曝露後、Si  $2p$  では酸化成分が明瞭に確認できるが、Ta  $4f$  の酸化成分はいまだ小さい。これとは対照的に、ケージ構造をとらない  $\text{TaSi}_3$  クラスターでは、蒸着直後から酸化成分が確認でき、酸素曝露に伴いほぼ全てが酸化されてしまう。これらの結果は、 $\text{Ta@Si}_{16}$  ナノクラスターが金属内包構造をとるため、中心のタンタル金属原子は酸素と反応できないのに加え、ナノクラスター全体としても高い安定性を持つことを示している。

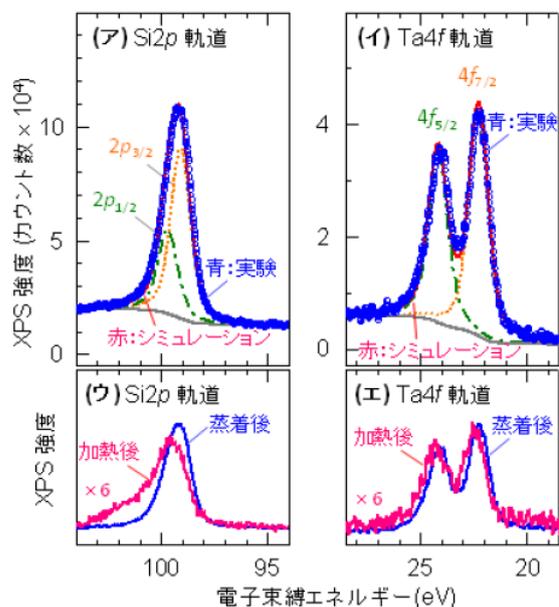


図 1-32 (上)Ta@Si<sub>16</sub> 蒸着 HOPG 表面の XPS スペクトルと(下)加熱によるスペクトル変化<sup>53</sup>

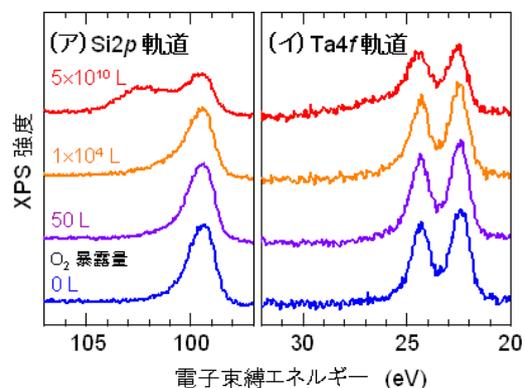


図 1-33 HOPG 表面上に蒸着した Ta@Si<sub>16</sub> への酸素暴露に伴う XPS スペクトルの変化<sup>54</sup>

図 1-34 に示すように、Ta@Si<sub>16</sub> を蒸着した HOPG 表面の STM 観察では、Ta@Si<sub>16</sub> クラスタと考えられる高さ 1 nm 程度のドットがステップやドメイン境界付近に凝集しており、基板加熱により凝集が促進するものの、粒子からなる構成形態は保たれることが確認されており、一連の XPS 測定とも矛盾しない結果が得られている。本研究により明らかとなったこれらの性質は、金属内包シリコンナノクラスターが、高い安定性を活かした昇華精製や、酸化し難いことによる有機溶媒への溶解といった化学的な手法に適用可能であることを示しており、これを基本単位とした新たな機能材料や機能デバイス作製の実現にむけて道を拓くものである<sup>55, [14]</sup>。

上記のように、HOPG 表面上における Ta@Si<sub>16</sub> クラスタは、ケージ構造を保持して担持されていると考えられるものの、凝集体を形成していることから、孤立したクラスター本来の物性を評価するには不向きである。そこで、C<sub>60</sub> 薄膜を基板とすることで、Ta@Si<sub>16</sub> クラスタの凝集を防ぎつつ、ケージ構造を保持して担持できることを見出し、個々のクラスターの幾何形態・電子状態を評価することに成功した。

引用文献 14 の Fig. 2

図 1-34 Ta@Si<sub>16</sub> クラスタを蒸着した HOPG 表面の STM 像

<sup>53</sup> 慶大・JST プレスリリース：2015 年 11 月 2 日の図 2

<sup>54</sup> 慶大・JST プレスリリース：2015 年 11 月 2 日の図 3

<sup>55</sup> 慶大・JST プレスリリース：2015 年 11 月 2 日

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20151102/index.html>

図 1-35(a)は、HOPG 基板上に作製した  $C_{60}$  単分子層膜上に  $Ta@Si_{16}$  クラスターを蒸着した表面の STM 像である。 $C_{60}$  膜の秩序性を乱すことなく、ドットが孤立して存在しているのが分かる。クラスターの蒸着量を増加させると、ドットは  $C_{60}$  表面を均質に被覆し、互いに凝集することはほとんど無い(図 1-35(b))。ドットの高さは高々1 nm 程度であり、その分布を調べたところ、図 1-35(c)のように、0.8~0.9 nm を中心とする幅の小さい単一の分散ピークを示したことから、個々のドットはケージ構造を保った  $Ta@Si_{16}$  クラスターに対応すると考えられる。STM で観察されたドット高さが理論的に見積られている  $Ta@Si_{16}$  クラスターの大きさ(0.8~1.0 nm)と良く一致することから、個々のドットはケージ構造を保った  $Ta@Si_{16}$  クラスターに対応すると考えられる。

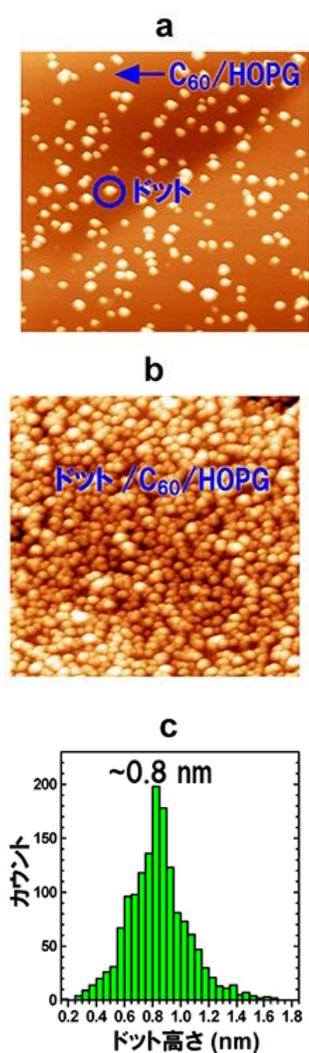


図 1-35  $Ta@Si_{16}$  を蒸着した  $C_{60}$  薄膜表面の STM 像 : (a) 低被覆率、(b) 高被覆率、および (c) 高被覆率表面のドット高さ分布

引用文献 15 の Fig. 4

図 1-36 (上)  $C_{60}$  表面とその上に吸着した  $Ta@Si_{16}$  から得た STS スペクトル、(下) 理論計算により求めた中性および+1 価の  $Ta@Si_{16}$  の電子状態密度

<sup>56</sup> JST・慶大プレスリリース：2014年10月8日の図2

さらに、これらクラスターの電子状態を STS により調べたところ、 $\pm 1$  eV 付近にピークが観察され、約 2.1 eV のエネルギーギャップを有していることが分かった(図 1-36(上))。Ta@Si<sub>16</sub> の中性クラスターでは HOMO-LUMO ギャップは 0.4 eV 程度と小さく、正イオン化することで 1.8 eV 程度まで大きくなることが理論計算で予測されている(図 1-36(下))ことから、Ta@Si<sub>16</sub> クラスターは C<sub>60</sub> 薄膜上では正に帯電して担持されているといえる。また、STS スペクトルでは、0.5 V 付近にも電子状態が観察され、高さの低いドットほど顕著になることから、ドットの下にある C<sub>60</sub> の電子状態(LUMO)を反映した成分と言える。通常は-1.2 V 付近に位置している C<sub>60</sub> の LUMO が、よりフェルミ準位に近くシフトしていることから、この C<sub>60</sub> は負に帯電していると考えられる。これらの結果から、Ta@Si<sub>16</sub> は、C<sub>60</sub> 薄膜上では正に帯電し、Ta@Si<sub>16</sub><sup>+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup> からなる複合体(電荷移動錯体)を形成することで、電子的閉殻構造をもつ超原子として安定化していることを明らかにした<sup>57, [15]</sup>。

上述のように、超原子的性質をもつ M@Si<sub>16</sub> ナノクラスターを固体表面上に非破壊で孤立担持できることを実証したが、超原子ナノクラスターを集積した構造体の構築やそのデバイス応用にあたっては、こうした担持形態が様々な環境下においても保持されなければならない。そこで、C<sub>60</sub> 薄膜上における Ta@Si<sub>16</sub> の担持形態を、表面クラスター密度や基板温度を変化させて詳細に調べ、その安定性を評価した。

図 1-37 は、表面クラスター密度の異なる Ta@Si<sub>16</sub> 蒸着 C<sub>60</sub> 薄膜表面の STM 像と、像中に観測されたドット(ナノクラスター)の高さ分布である。蒸着した Ta@Si<sub>16</sub> は、表面での密度が増しても、孤立した担持形態を維持しながら均質に表面を被覆することから、C<sub>60</sub> 表面上ではほとんど拡散しないと考えられる。一方、クラスターの高さ分布には、クラスター密度に依存した変化が見られた。低密度では、高さ 0.6 nm 程度のドットが支配的であり、理論的なクラスターサイズ(0.8~1.0 nm)よりも若干小さい。これは、Ta@Si<sub>16</sub> が C<sub>60</sub> との配位数が高い表面上の窪んだ位置に吸着していることに依っている。クラスター密度が増すにつれ、Ta@Si<sub>16</sub> の理論的大きさに近い高さ 0.8 nm 程度のクラスターが増加し、クラスターの吸着位置が C<sub>60</sub> 直上へと変化することが分かる。同様の変化は、基板の加熱によっても誘起される(図 1-38)。加熱によりドット高さが変化した後でも、ドットの凝集などは起こらず孤立したままであり、Ta@Si<sub>16</sub> が C<sub>60</sub> と強く結合していることを示している。一方、HOPG 表面上における C<sub>60</sub> 分子は基板との相互作用が弱く室温で自由回転していることが知られている。これらを考え合わせると、表面クラスター密度の増加もしくは基板加熱により誘起されるクラスター吸着位置の変化は、図 1-39 に模式的に示すように、強固な結合を有した Ta@Si<sub>16</sub>-C<sub>60</sub> 複合体が、C<sub>60</sub> 膜内に蓄積された歪みを緩和すべく、HOPG 表面上での配向を変化させることによって生じたものである。この Ta@Si<sub>16</sub>-C<sub>60</sub> 複合体は極めて高い熱的安定性を有しており、770 K 以上の高温で加熱した後でも、その構造を保持していることを明らかにした<sup>[16]</sup>。

<sup>57</sup> JST・慶大プレスリリース：2014年10月8日  
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20141008/index.html>

引用文献 16 の Fig. 5

引用文献 16 の Fig. 1

図 1-37 Ta@Si<sub>16</sub> 蒸着 C<sub>60</sub> 表面の STM 像とドット高さ分布：表面クラスター密度 (a)  $2.8 \times 10^4$  dots/ $\mu\text{m}^2$ 、(b)  $1.3 \times 10^5$  dots/ $\mu\text{m}^2$ 、(c)  $1.6 \times 10^5$  dots/ $\mu\text{m}^2$

図 1-38 Ta@Si<sub>16</sub> 蒸着 C<sub>60</sub> 表面の加熱に伴うドット高さ変化(加熱温度 (a) 室温、(b) 433 K、(c) 508 K)

引用文献 16 の Fig. 2

図 1-39 HOPG 表面上の C<sub>60</sub> 分子と Ta@Si<sub>16</sub> で形成される複合体の模式図

#### (4) 超原子ナノクラスターとその集積多量体の電子物性の理論的解明

多成分の原子ナノクラスターはサイズに加えて元素を適切に選ぶことで、構造、安定な電荷状態、電子物性、光物性、磁性、そして触媒反応性を制御でき化合物として多くの研究がなされている。球形の原子ナノクラスターは、原子のような電子状態をとることから超原子と呼ばれる。たとえば正二十面体構造の Si@Al<sub>12</sub> は、40 個の価電子が *1s*、*1p*、*2s*、*2d*、*2p*、*1f* 軌道を占有した閉殻構造をとるために希ガス型の超原子と見なすことができる。一方、Al<sub>13</sub>、あるいは B@Al<sub>12</sub> は負イオンの時に 40 電子系、すなわち中性状態では 39 電子系となり *1f* 軌道を最外殻とし、ハロゲン類似の電子構造をもつことが知られている。また、P@Al<sub>12</sub> はアルカリ金属類似の電子構造をとることが報告されている。このように多成分ナノクラスターでは内包原子を変えることで、構造をおよそ保ったまま電子物性を変えることができるため、きわめて均一な異種原子のドーピングが可能となる新たな機能材料への展開が期待される。

遷移金属原子を内包したシリコンケージナノクラスター M@Si<sub>16</sub> (M=Sc<sup>-</sup>, Ti, V<sup>+</sup>) は、気相中で特異的な安定性を有することが見出され、その要因が高い対称性の幾何構造と閉殻電子構造に起因することが明らかにされている。この M@Si<sub>16</sub> クラスターの超原子的な振る舞いが、ナノメートルスケールにおける集積制御の構成要素として注目を集め、同一種のナノクラスターの集積構造とその電子物性が理論計算によって明らかにされている。光・電子デバイスへの応用を考慮すると、異なる種類のナノクラスターによる集積構造間の界面の構造と

電子物性の解明が必要である。本研究では、アルカリ様の  $V@Si_{16}^+$  とハロゲン様の  $Sc@Si_{16}^-$  から構成されるヘテロ二量体  $Sc@Si_{16}-V@Si_{16}$  と、その間に希ガス様の  $Ti@Si_{16}$  を挿入したヘテロ三量体  $Sc@Si_{16}-Ti@Si_{16}-V@Si_{16}$  の電子物性を調べた。 $D_{4d}$  対称性をもった単量体同士が 4 回対称をもつように二量化・三量化した構造を量子科学計算ソフト、TURBOMOLE6.3 を用いて最適化した。得られた構造に対して、1 点計算ならびに吸収スペクトルの計算を、Gaussian09 を用いて行った。

図 1-40(a) に示すように、二量体の内殻の軌道は超原子様の  $S$ 、 $P$ 、 $D$  などの性質をもつ。また、占有・非占有のフロンティア軌道がそれぞれ  $V@Si_{16}$ ・ $Sc@Si_{16}$  に局在していた(図 1-40(b))。吸収スペクトルでは、1.5~2.5 eV の範囲、また 3.5 eV 付近で  $V@Si_{16}$  から  $Sc@Si_{16}$  への電荷移動状態を示した。双極子モーメントの大きさは、二量体では 7.63 D であり、三量体では 15.6 D と  $Ti@Si_{16}$  を挟むことで増大した。三量体では各単量体に局在する軌道の数が増えた。一方、三量体の吸収スペクトルを解析したところ、電荷移動状態はあまり強く見られなかった。ヘテロ多量体においては、大きな双極子モーメント(7.6 および 15.6 D) が存在し、電子励起スペクトルにおいて  $V@Si_{16}$  から  $Sc@Si_{16}$  への電荷移動が見られることから、p-n 接合あるいは p-i-n 接合を形成しているとみなすことができ、太陽電池などへの応用が期待される。さらに、このような直線的な多量体の形成は、特定の電子軌道を選択的に光励起することにより可能であることを提案した。これらの結果は、異なる内包金属をもつナノクラスターの異種集積により、半導体デバイスへの応用が可能であることを示している<sup>[17]</sup>。

引用文献 17 の Fig. 2

図 1-40 ヘテロ二量体の(a)内殻軌道、(b)フロンティア軌道、および(c)吸収スペクトル

### 1.5.3 機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成(ナノデバイス応用グループ)

ナノデバイス応用グループ(第 3G)は単一構造のクラスター物質を精度良く作る第 1G と物性機能計測を進める第 2G と連携しながら、ナノクラスターの機能を利用した電子素子や光応答性のナノデバイスの創製研究を推進することを研究目標とした。機能デバイスへの応用展開として、単一のナノクラスター物質を配列集積し、有機無機分子との複合体を精巧に組み上げることによって、ナノクラスターの物性に対する基礎的な理解に基づく電子素子や光学素子などを構築した。金属内包シリコンケージナノクラスターでは、内包金属原子の電荷制御による電子素子の高度化を図り、新しい太陽電池電子デバイス創成を提案し、ま

た、有機金属サンドイッチナノクラスターのナノ物質では、希土類金属原子の低次元配列を利用した磁気光学デバイスを提案した。

### (1) 嫌気条件一貫測定システムの構築

ナノクラスターを基盤とするナノデバイスの構築と測定、評価を的確に行う上では、嫌気条件下でデバイス構造の作製とその機能評価を行なうことが重要である。第3Gでは、気相蒸着によるナノクラスター薄膜試料作製、ナノクラスターの集積形態観察などを目的として、嫌気条件下でのデバイス構造作製とその機能評価を行なう測定システムを構築した。ここでは、ナノクラスターをはじめとする化学物質の取り扱いを嫌気下で行うために、グローブボックスと真空蒸着装置の複合装置の製作と、第1G、第2Gで設計製作した装置と共通化した嫌気下搬送機構の製作を行った。化学的取扱いを行う酸素低減グローブボックスと有機分子や金属を蒸着する真空蒸着装置を連結させたデバイス作製装置(図1-41)の設計製作を行い、次項(2)では、嫌気条件下で試料導入が可能なロードロック機構(図1-42)を設計製作した。後者の搬送機構は、元素分析機能や発光解析機能を有する高性能走査型電子顕微鏡装置(SEM)と四探針プローブ評価装置、さらに、ナノクラスター生成蒸着装置、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析器(MALDI-TOF Mass)に対して共通化を図った。

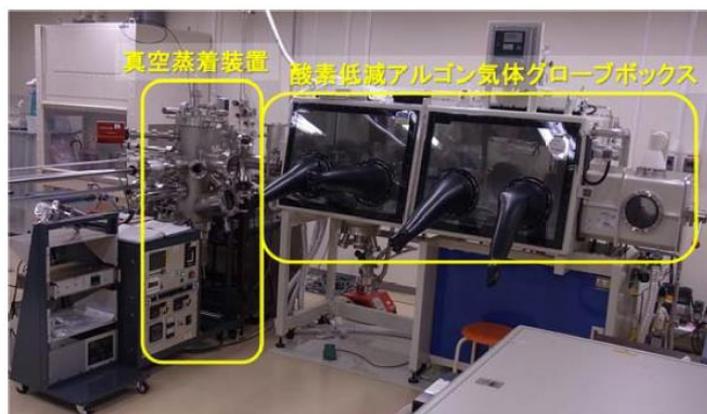


図1-41 グローブボックスと真空蒸着装置を連結させたデバイス作製装置

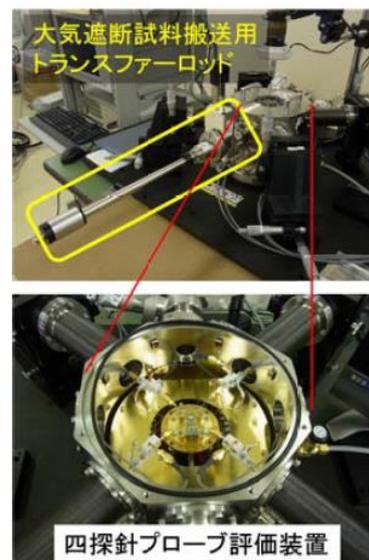


図1-42 大気遮断試料搬送機構と四探針プローブ装置

### (2) 有機金属サンドイッチクラスターによる光応答材料化とガスバリア<sup>58</sup>技術

希土類金属の内ユウロピウム(Eu)と有機配位子とを複合させたユウロピウム有機金属サンドイッチクラスターは有機配位子と金属原子が交互に積層した一次元的構造を有することから、新奇の低次元系物性の発現に有力な材料であり、特に2価のユウロピウム( $\text{Eu}^{2+}$ )に

<sup>58</sup> ガスバリア性：気体透過抑止性能。

よる光応答デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、このユウロピウム有機金属サンドイッチクラスターは大気中で容易に酸化することから、デバイス応用に向けた物性評価が十分には進んでいない。そこで第 3G では、液相合成したユウロピウム有機金属サンドイッチクラスターのうち COT の 2 か所の水素原子をトリメチルシリル基で置換した有機配位子(COT<sup>TM</sup>)を用いた Eu-COT<sup>TM</sup>の物性評価を進めるため、ポリマー樹脂をガスバリアに用いた技術開発を行うとともに、ポリマー樹脂で封止されたナノクラスター物質の光物性と酸化状態の評価を進めた。

光を用いた評価でのガスバリア材の要件として求められるのは、(i)光物性測定のためには可視光透過性、(ii)X線吸収微細構造(XAFS)<sup>59</sup>測定のためにはX線透過性の点から軽元素材料かつ薄膜形成性、が求められる。これらの要件を満たす材料として日本ゼオン株式会社が開発したシクロオレフィンポリマー<sup>60</sup>(Cyclo Olefin Polymer:COP)が最も適していることを見出し、それぞれの実験方法に適した形成加工し物性評価を行った。

COPによるEu-COT<sup>TM</sup>粉末のガスバリア封止試料を作製してフォトルミネッセンス(PL)測定<sup>61</sup>を行い、Eu-COT<sup>TM</sup>粉末自体が示す橙色(550-650 nm)の発光を観測してCOPとEu-COT<sup>TM</sup>間の十分な化学的安定性を確認した後、そのまま大気中に放置したところ150時間以上の間、橙色の蛍光が維持された(図1-43(上))。一方、ガスバリアを施さないEu-COT<sup>TM</sup>粉末では、大気暴露後30秒で蛍光が消失することから、ポリマー樹脂COPのガスバリア性は、Eu-COT<sup>TM</sup>粉末に対して十分ではないものの、評価実験の試料作りに一定程度有効であることがわかった。

PL測定からEu-COT<sup>TM</sup>粉末の光励起において、励起スペクトル上の300-400 nmの強い吸収が600nm付近の発光へと変換される。そこで、波長変換材料への応用として、分散性の高いEu-COT<sup>TM</sup>膜の作製を行った。Eu-COT<sup>TM</sup>粉末とポリマー樹脂COPをトルエンへ溶解し、ガラス基板上に塗布して乾燥させることで、図1-43(下)に示すように、均一な透明分散膜の形成に成功した。太陽電池の効率向上に寄与する波長変換膜としての応用可能性が示唆される<sup>62</sup>。

さらに、高輝度放射光施設(SPring-8)<sup>63</sup>において、XAFS測定への応用を試みた。これらの測定装置では、試料は外部からの持ち込みであるため、嫌気下搬送は容易ではない。そこで予め研究室でポリマー樹脂COPによってガスバリア封止を施した試料を持参してXAFS測定を行なった。Eu-COT<sup>TM</sup>サンドイッチクラスターを含む試料ペレットはポリマー樹脂で被覆することで大気の影響なく評価でき、クラスター試料中のEuの95%以上は+2価の状態で存在することが、ガスバリア封止した試料によって初めて明らかにできた<sup>[18]</sup>。

<sup>59</sup> XAFS(X-rayabsorption fine structure) : X線吸収微細構造。X線吸収スペクトル上でX線の吸収端付近に見られる固有の構造。

<sup>60</sup> シクロオレフィンポリマー(COP) : 日本ゼオン株式会社が開発した熱可塑性プラスチック。ZEONEX®は主に光学レンズや光学部品、医療用樹脂として、ZEONOR®は汎用透明エンブレとして使用されている。

<sup>61</sup> フォトルミネッセンス(PL)測定 : 物質に光を照射し、励起された電子が基底状態に戻る際に発生する光を測定する。

<sup>62</sup> 特願 2011-176641

<sup>63</sup> 高輝度放射光施設(SPring-8) : 世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設。

尚、本研究で工夫したポリマー樹脂 COP を用いたガスバリア封止試料の作成方法は、X 線透過性および薄膜形成性に優れていることから、他の研究者が XAFS 測定を行う上で活用する要望が施設担当者から寄せられた。そこで、このガスバリア封止試料の作成方法を高輝度放射光施設 (SPring-8) において動画公開して、大気暴露で化学変化しやすい試料を測定する放射光施設ユーザーに活用してもらえるようにした。

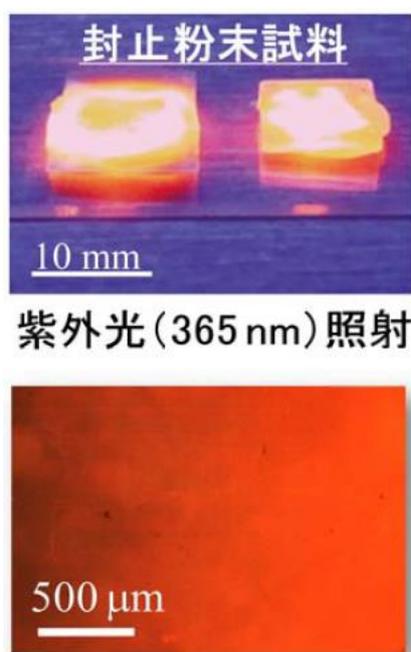


図 1-43 (上)ポリマー樹脂による Eu-COT<sup>™</sup>粉末からの橙色蛍光写真、(下)ポリマー樹脂と Eu-COT<sup>™</sup>をトルエンに溶解して作製した均一なナノクラスター分散膜の蛍光発光写真(励起波長：400-440 nm)

### (3) ユウロピウム化合物の蛍光特性変化とガス雰囲気封止技術の確立

前項の PL などの光を用いた評価におけるガスバリア材に加えて、電子を用いる物性評価、たとえば、電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析<sup>64</sup> (EDX)、カソードルミネッセンス (CL)<sup>65</sup>、さらには硬 X 線光電子分光 (HAXPES)<sup>66</sup> などでは、光の透過性に加えて、電子の透過性と帯電しにくいことがガスバリアに求められる。そこで、これらの電子透過性などを加えた要件を満たすガス雰囲気封止技術として、超薄膜窒化シリコン (SiN) メンブレンセルの手

<sup>64</sup> エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy) : 電子線や X 線などの一次線を物体に照射した際に発生する特性 X 線を半導体検出器に導入し、発生した電子-正孔対のエネルギーと個数から、物体を構成する元素と濃度を調べる元素分析手法。

<sup>65</sup> カソードルミネッセンス (CL) : 電子が蛍光体などの発光物質に衝突したときに可視光波長の光子を放出する光学的・電磁気学的現象。発光強度やスペクトル形状から微小領域の物性が評価でき、強度分布像から結晶性の状態や不純物、欠陥の状態を評価することができる。

<sup>66</sup> 硬 X 線光電子分光 (HAXPES) : Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy。硬 X 線による光電子分光法。

法を開発した。図 1-44 に、SiN<sub>x</sub> メンブレンセルの試料の構造を模式的に示した。20 nm 程度の膜厚で、長さ 4 mm、幅 0.1 mm の SiN<sub>x</sub> 膜を薄膜窓とするシリコンチップを NTT-AT 社<sup>67</sup>において依頼加工し、その内部に Ar ガス雰囲気グローブボックス内で測定試料を充填し、エポキシ接着剤でガラス板と接着し封止した。帯電を防ぐためにカーボンテープを試料背後に敷き、試料全体は金属線で接地した。試料として Eu-COT<sup>®</sup> 粉末と同じ+2 価のユウロピウム原子を含むヨウ化ユウロピウム粉末 (EuI<sub>2</sub>) を対象にして、光学測定とともに、SEM 像、EDX 測定、CL 観察を行ったところ、いずれの測定でも SiN<sub>x</sub> 薄膜窓を通して、橙色の蛍光はもちろんセル内部の形態、元素分布などの情報が得られた。セル内部の 2 次電子像の観測では、空間分解能を調べるために直径 5 nm の金ナノ粒子をセル内部に充填し観測したところ、図 1-45 に示すような SEM 像が得られ、10 nm 以下の分解能で形態の高分解能観察が可能であることがわかった。金ナノ粒子は嫌気下での測定が必要な試料ではないが、SiN<sub>x</sub> セルを用い SEM 像で形態観察を行う上で、空間分解能の目安として今後の指針を得ることができた。

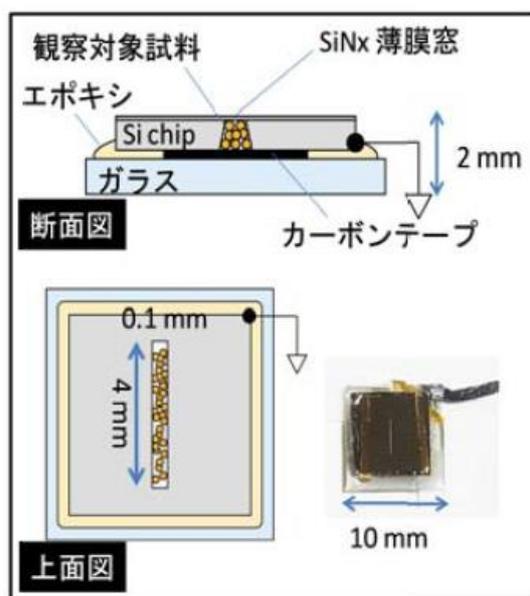


図 1-44 超薄膜窒化シリコン (SiN<sub>x</sub>) メンブレンセルの基本構造

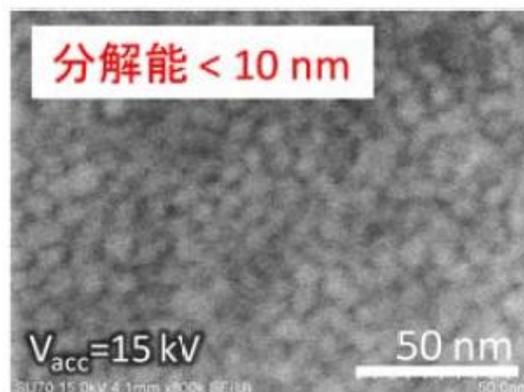


図 1-45 SiN<sub>x</sub> セル内内部の直径 5 nm の金ナノ粒子の SEM 像

一方、SiN<sub>x</sub> セル内部の EuI<sub>2</sub> 粉末の CL 観察では、電子線照射に伴って Eu<sup>2+</sup> 由来の発光強度が減少し、発光波長分布が大きな経時変化を示すことがわかった。図 1-46 (a)、(b) には、SiN<sub>x</sub> セル内部の EuI<sub>2</sub> 粉末 SEM 像およびその領域のパンクロマティック CL 像 (可視全波長領域) を示した。明るい粒子は EuI<sub>2</sub> 粉末であり、これを分光測定すると、図 1-46 (c) のように 440 nm の強いピークと 450~600 nm の幅広いピークが強く観測され、さらにスパイク状のピークが多数観測された。他の研究例では、強い 2 つのピークはともに EuI<sub>2</sub> 由来であるとされている。一方、スパイク状のピークは、分光データからアルゴン (Ar) 気体に起因すると

<sup>67</sup> NTT-AT 社 : NTT アドバンステクノロジー株式会社。

同定された。この Ar 気体はグローブボックス内で嫌気下を実現するために使っている Ar 気体が、試料セル内の空間に閉じ込められたものである。しかし、強いピークのうち 450~600 nm の幅広いピークは、SEM 像上で  $\text{EuI}_2$  粉末が観測されない領域(図 1-46(d))でも観測された。この  $\text{EuI}_2$  粉末のない領域では、Ar 気体に起因するピークが一層強く観測されることから、SiN セル内部の気体成分の CL を観測でき、この SiN セルの手法は気体試料の CL 観察に利用できることと結論づけた。また、図 1-46(c)と(d)の CL スペクトルの比較から、 $\text{EuI}_2$  粉末に由来するピークは 440 nm の強いピークだけであることがわかった。実際、他の Eu(II)のハロゲン化合物の  $\text{Eu}^{2+}$  の  $5d-4f$  遷移は、440 nm 付近に観測される。

この SiN セルの手法は、嫌気下条件での電子照射、電子放出実験に有効であり、気体試料に対して有効であることから、液体試料を真空内に搬送して同様の実験を行うセルとしても有効であると考えられる。さらに、高輝度放射光施設(SPring-8)での硬 X 線光電子分光(HAXPES)実験においても、電子透過性という観点で有用であると期待される。

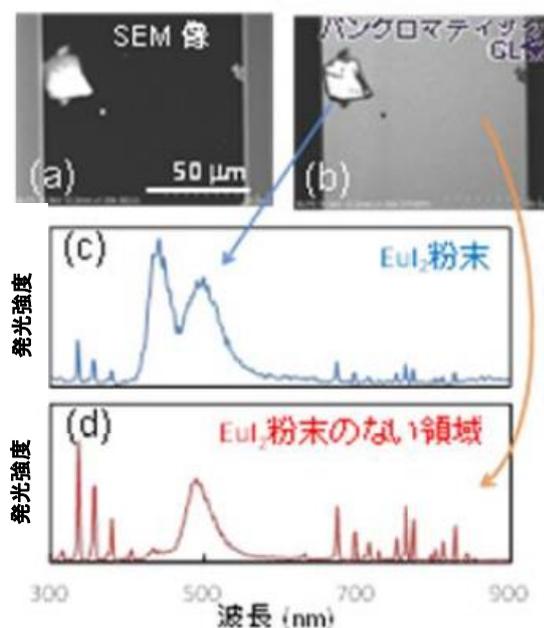


図 1-46 SiN セル内部の  $\text{EuI}_2$  粉末と CL スペクトル。(a)SEM 像、(b)パングロマトニック CL 像、(c)  $\text{EuI}_2$  粉末の CL スペクトル、(d)  $\text{EuI}_2$  粉末のない領域の CL スペクトル

#### ①SiN セルを用いた $\text{EuI}_2$ の HAXPES 測定

上記の SiN セル法を用いて、SPring-8 の BL46XU において、 $\text{EuI}_2$  粉末の HAXPES 測定を行った。図 1-47 に示したように、メンブレン材質の Si と N の元素の他に、セル内に封入された Ar 元素が観測され、気体を封入したまま HAXPES 測定が行えたことがわかる。また、I 元素とともに、Eu 元素も観測された。ただ、Eu は粉末試料の酸化数+2 でなく、酸化数+3 に由来する信号として X 線照射後 7 時間で観測された。この結果は、セル内の残留酸素と X 線照射された Eu が徐々に酸化され、酸化数や配位環境の異なる Eu 中間生成物が発生してしまい、経時変化する信号が十分な積算に至らなかったために、酸化数+2 の Eu 由来の信号を消失させてしまったものと考えられる<sup>[19]</sup>。

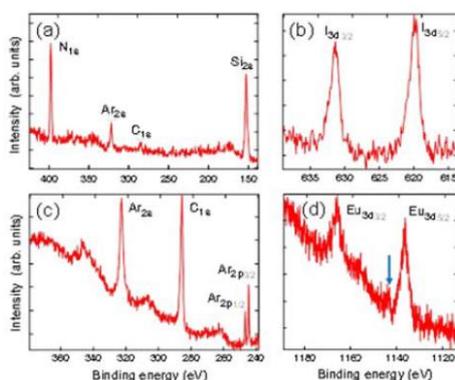


図 1-47  $\text{EuI}_2$  粉末 HAXPES スペクトル<sup>68</sup>

#### (4) 硬 X 線光電子分光法による有機/有機界面および金属/有機界面の構造評価

先の 1.5.2(3)①項でも述べたように、デバイスを構築する上では、界面の構造・電子状態の制御が本質的に重要である。しかし、一般に界面は表面層が薄い限り、バルク内部に埋もれて「埋もれた界面」となるために、界面の構造を非破壊かつ原子・分子レベルで評価することは容易ではない。1.5.2 項で詳細に述べた STM/STS や 2PPES といった評価方法は、最表面を対象とする際には極めて強力な手法であるものの、固体内部の構造評価には無力である。有機薄膜太陽電池などの新しいデバイス開発が重要になる中、バルク内部に埋もれた界面構造を明らかにする手法として、近年、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) が開発されている。通常の X 線光電子分光 (XPS) では 1 keV 程度のエネルギーの光を用いるため、その光電子の検出深度が 2 nm 程度であるのに対し、HAXPES では、数 10 keV の高エネルギーの光を用いるので光電子のエネルギーが充分に高くなり、その結果、放出光電子の平均自由行程が長くなるために、数 10 nm 程度の深さにおける構造情報を非破壊で得ることができる。そこで、第 3G で目指している薄膜デバイスの界面構造の解明手法を念頭に、HAXPES を用いて有機/有機、金属/有機界面の化学状態を調べた。実験は、有機薄膜太陽電池のモデル材料として知られる銅フタロシアニン (CuPc)/ $\text{C}_{60}$  およびモデル電極構造として  $\text{Au}/\text{C}_{60}$  の複合界面をそれぞれ 10 nm 程度の膜厚で実験室内において試料を作成し、その「埋もれた界面」における構造・電子状態を、HAXPES を用いて評価した。測定は、高輝度放射光施設 (SPring-8) の SBL46XU にて開発された装置を用いて行った。その結果、Au 原子の蒸着によって  $\text{Au}/\text{C}_{60}$  界面が分子数層分の領域で混合層を形成している、すなわち、界面構造が荒れていることを非破壊で明らかにした。図 1-48 は、酸化インジウムスズ (ITO) 基板上に作製させた  $\text{C}_{60}$  薄膜 (膜厚 18 nm) の上に Au 原子を 10 nm 蒸着した試料から得た  $\text{C}1s$  領域の HAXPES スペクトルである。蒸着した 10 nm の Au 膜を通して、下層の  $\text{C}_{60}$  に由来する信号を十分な精度をもって検出できていることが分かる。これらのピークを解析したところ、 $\text{C}_{60}$  のバルク成分に加え、

<sup>68</sup> AIP Publishing の許諾により Tsunemi E., Watanabe Y., Oji H., Cui Y.-T., Son J.-Y., Nakajima A., "Hard x-ray photoelectron spectroscopy using an environmental cell with silicon nitride membrane windows", Journal of Applied Physics, 117, 234902(2015). の Fig. 7 を引用。

Au/C<sub>60</sub> 界面に由来する成分が含まれていることが分かった。このような界面成分は CuPc/C<sub>60</sub> においては観測されないことから、Au 原子が C<sub>60</sub> と化学的に強く相互作用していることを示している。さらに、この界面成分は、その光電子放出角度依存性から、Au/C<sub>60</sub> 界面近傍の約 5 nm の厚さに分布していると見積もられた。これらの結果は、C<sub>60</sub> 膜上への Au 原子蒸着に伴い Au 原子が C<sub>60</sub> 表面層内部に侵入するなどして両者が混合し、界面は C<sub>60</sub> から Au に切り替わる急峻な界面ではなく、荒れた界面を形成することがわかった。図 1-48 の HAXPES スペクトルの角度依存性から、混合層は C<sub>60</sub> 5~6 分子層程度であることがわかり、混合層よりも深い領域ではバルク C<sub>60</sub> の性質が保たれていることがわかった。このように HAXPES 法は、「埋もれた界面」を形成している有機/有機・金属/有機界面の構造評価に対して有用であり、薄膜デバイス上の電極形成やデバイスの微小化に向けて重要な知見を与えることを示した<sup>[20]</sup>。

#### (5) 有機薄膜 FET 特性<sup>70</sup>の解明とナノクラスター応用

有機薄膜トランジスタは、低コスト性や加工性、柔軟性、軽量性などの観点から、無機トランジスタに代わるボトムアップ型の電子デバイスとして、近年活発に研究開発が行われている。有機薄膜トランジスタの性能を評価する上で、キャリア移動度<sup>71</sup>は最も重要なパラメータの一つであり、その移動度の向上のために、有機半導体材料の開発や基板への成膜方法、電極の形成や有機半導体材料との接続方法などについて数多く検討されている。とりわけ、有機薄膜と電極との界面における電荷注入障壁の大きさや、有機薄膜の構造・形態に関しては、キャリア移動度の大きさを大きく左右する。本プロジェクトでは、機能ナノクラスターの気相蒸着によって電子デバイスを創製する研究に取り組んでおり、ナノクラスターの精密な集積は、構造制御と電子物性の最適化によって、従来のシリコンデバイスや有機薄膜デバイスの性能を凌駕しうる可能性があると考えられる。そこで、有機薄膜デバイ

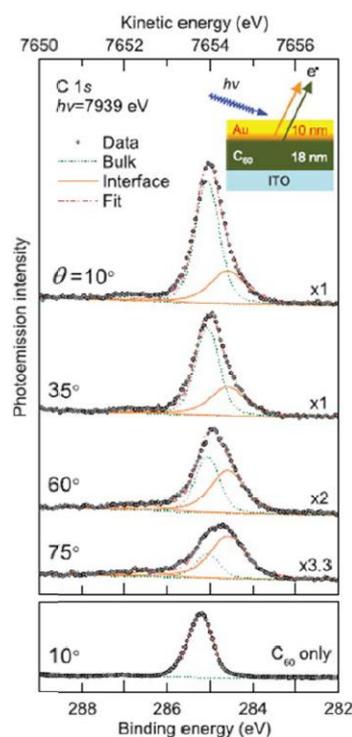


図 1-48 C<sub>60</sub> 薄膜(膜厚 18 nm)の上  
に Au を 10 nm 蒸着した系での C 1s  
HAXPES スペクトルの光電子放出角度  
依存<sup>69</sup>

<sup>69</sup> AIP Publishing の許諾により、Shibuta M., Eguchi T., Watanabe Y., Son J.-Y., Oji H., Nakajima A., "Probing buried organic-organic and metal-organic heterointerfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy", Applied Physics Letters, 101, 221603(2012). の Fig.3 を引用

<sup>70</sup> FET 特性：電界効果トランジスタ(Field effect transistor)特性。ゲート電極に電圧を加えることでチャネル領域に生じる電界によって電子または正孔の密度を制御しソース・ドレイン電極間の電流を制御するトランジスタの特性。チャネルの種類により n 型と p 型が存在する。

<sup>71</sup> キャリア移動度：キャリア(電子、正孔)の移動のし易さ。

その基本構造の構築と電気的挙動の解明を基礎として、ナノクラスター電子デバイスの創成に取り組んだ。

### ①C<sub>60</sub>をモデルとした有機薄膜デバイスの電気特性の検証

ナノクラスター電子デバイスの創成の基礎として、有機薄膜デバイスのモデル材料としてn型半導体として機能するC<sub>60</sub>を用いて、MEMS技術<sup>72</sup>によって可能となっている図1-49の形状をした金(Au)の楕形電極上にC<sub>60</sub>薄膜を形成させ、薄膜デバイスの基本構造の構築と電気的挙動の検証を行った。有機薄膜デバイスでは、有機薄膜の成膜条件や電極表面の化学処理、さらに電極自体の効果が、FET特性を大きく左右することが知られており、基本的な電気的特性を評価する手法構築は重要である。電気的特性の評価では、図1-41の真空蒸着装置で作成した試料を嫌気下搬送し、四探針プローブ装置(図1-42)を用いて、ソース電極とドレイン電極間の距離であるチャンネル長(L)や、C<sub>60</sub>の膜厚の違いによるキャリア移動度変化を測定した。試料作成では、楕形電極をボトム電極とする基板にC<sub>60</sub>を電極部分のみに蒸着されるようにシャドーマスクを被せて、真空中(～4×10<sup>-5</sup> Pa)においてC<sub>60</sub>のセルを350℃に加熱し、基板温度は室温、蒸着速度は～0.05 Å/sとして、膜厚は4 nmもしくは20 nm蒸着した。蒸着後に基板は嫌気下で四探針プローブ装置に搬送し、探針は①、②、③を図1-50のように基板に接触させ、それぞれをゲート電極、ドレイン電極、ソース電極とした。FET

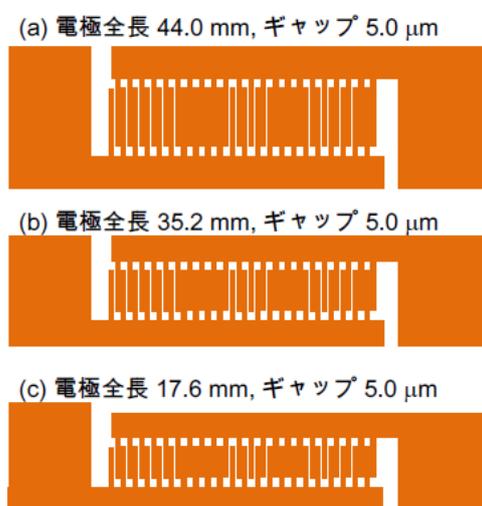


図1-49 金(Au)の楕形電極パターン

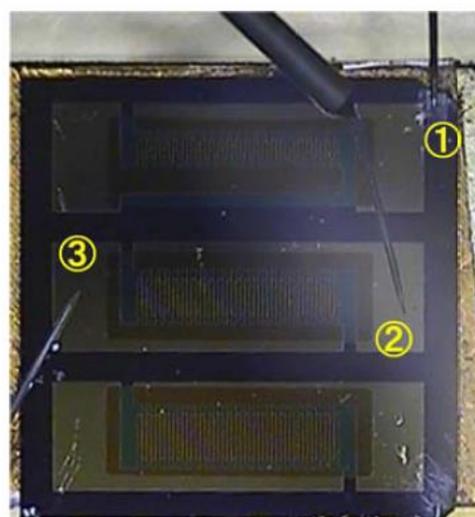


図1-50 探針の接触の様子  
①ゲート電極、②ドレイン電極、  
③ソース電極

特性は主に、ドレイン電流ードレイン電圧( $I_d$ - $V_d$ )特性の測定を行い、ゲート電圧( $V_g$ )に対する飽和電流値( $I_{d, sat}$ )の変化の割合からキャリア移動度( $\mu$ )を見積もった。

<sup>72</sup> MEMS 技術：微小な電気機械システム(Micro Electro Mechanical Systems)。

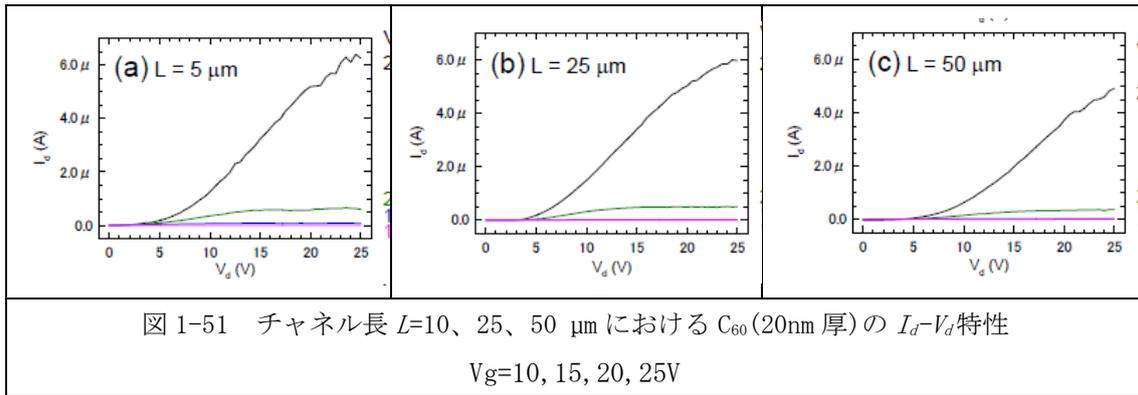


図 1-51 に、 $\text{C}_{60}$  を 20 nm 蒸着した  $I_d$ - $V_d$  特性のチャンネル長  $L$  依存性(チャンネル幅  $W=35.2 \mu\text{m}$ )を示した。FET 特性はいずれのチャンネル長  $L$  に対しても得られ、ドレイン電流  $I_d$  は  $L$  が短いものほど大きくなる傾向が見られた。それぞれの  $L$  におけるキャリア移動度  $\mu$  を算出するために、ドレイン電圧  $V_d$  が最大(=25 V)のときの  $I_d$  を飽和電流値  $I_{d,sat}$  として、 $I_{d,sat}^{1/2}$ - $V_g$  プロットから異なるチャンネル長  $L$  に対する  $\mu$  を算出すると、 $L=5 \mu\text{m}$  で  $1.18 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $25 \mu\text{m}$  で  $6.39 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $50 \mu\text{m}$  で  $1.01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、 $V_{th}$  はいずれの  $L$  に対しても約 15 V と見積られた。 $\mu$  の値は  $L$  が短いほど小さいという結果は、 $\text{C}_{60}$  薄膜と Au 電極の界面における抵抗(接触抵抗)が、 $\text{C}_{60}$  薄膜自体のチャンネル抵抗に比べて相対的に大きくなっているためと考えられる。実際、gated-transmission line(GTL)法により、接触抵抗  $R_p W$  の算出を行ったところ、 $V_g - V_{th}$  が 5、10 V のときの  $R_p W$  はそれぞれ、 $4.54 \times 10^7$ 、 $9.09 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$  と見積られ、この値はチャンネル抵抗  $R_{ch} W$  に比べて数倍程度大きいことがわかった。すなわち、楕円 Au 電極上に有機薄膜を形成させると、 $\text{C}_{60}$  への電子注入の障壁が非常に大きいことがわかった。 $\text{C}_{60}$  有機薄膜デバイス作りでは、蒸着前の基板に予め HMDS(ヘキサメチルジシラザン)分子による化学処理を行って  $\text{SiO}_2$  表面を疎水化することや、 $\text{C}_{60}$  の膜厚を 100 nm に厚膜化すること、蒸着中の基板温度を  $120^\circ\text{C}$  程度に昇温するなどの様々な工夫がなされており、最高性能では移動度  $\mu$  は約  $3.00 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、接触抵抗は  $1 \text{ k}\Omega \text{ cm}$  以下が報告されている。現在、ピランハ処理<sup>73</sup>やオゾン酸化などの表面処理に加えて、蒸着条件(蒸着速度、膜厚、蒸着中の基板の温度など)を検証することで、キャリアの高移動度化を目指す取り組みを進めている。

<sup>73</sup> ピランハ処理：ピラニア溶液(硫酸と過酸化水素の混合物；piranha solution)処理。

## ②C<sub>60</sub>の膜厚依存性

機能ナノクラスターを含む有機分子の気相蒸着による薄膜電子デバイス作りでは、厚膜化することなく優れた電気特性が発現することが望まれ、さらに、界面構造や表面状態をさまざまな条件から検討する上で、できる限り薄い試料作りが望まれる。そこでC<sub>60</sub>を用いて平均膜厚4 nmの薄膜における電気的特性評価、および形態観察を行った。図1-52にC<sub>60</sub>を4 nm蒸着したAuの楕形電極(チャンネル長 $L=25\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 $W=35.2\ \text{nm}$ )における $I_d-V_d$ 特性を、図1-53にC<sub>60</sub>蒸着部分を原子間力顕微鏡(AFM)測定した結果を示した。図1-53からわかるように、C<sub>60</sub>は4 nmの膜厚で均一に蒸着されているのではなく、約8 nmの厚さで蒸着されている部分とほとんど蒸着されていない部分(下地のSiO<sub>2</sub>部分)が混在している。しかし、図1-52に示したように4 nm膜厚のC<sub>60</sub>薄膜においてもFET特性は得られ、キャリア移動度 $\mu$ を算出したところ、 $1.83 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。この値は、同じ $L=25\ \mu\text{m}$ 、 $W=35.2\ \text{nm}$ で膜厚20 nmの場合のキャリア移動度 $\mu=6.39 \times 10^{-3}\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ と比べると100分の1以下である。これは、ソースドレイン電極間でC<sub>60</sub>が蒸着されていない領域によって、キャリア移動の経路が大きく制限されているためと考えられる。このような有機半導体の膜厚に対

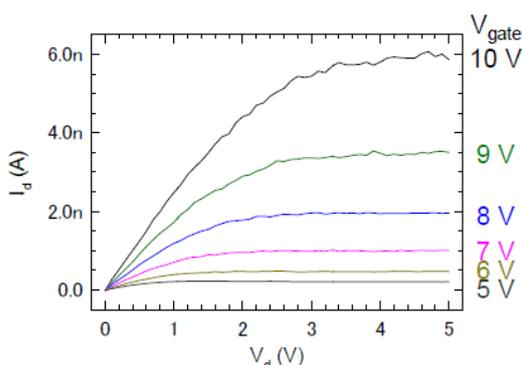


図1-52 C<sub>60</sub>(4 nm厚)のチャンネル長 $L=25\ \mu\text{m}$ における $I_d-V_d$ 特性

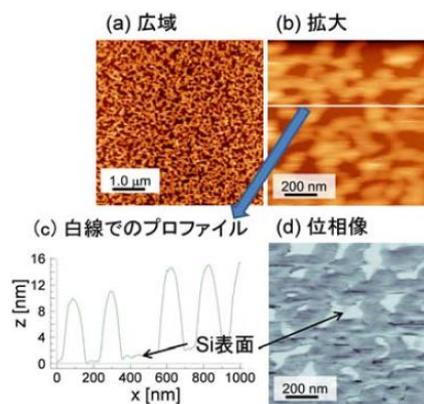


図1-53 Au楕形電極上C<sub>60</sub>(4 nm厚)のAFM像

するキャリア移動度の違いについては、ペンタセン、銅フタロシアニン、ルブレイン、 $\alpha$ -6T( $\alpha$ -ヘキサチエニール)、C<sub>60</sub>誘導体など様々な分子について調べられており、基板上に形成された島状構造が表面全体に渡って接合され始める段階で、キャリア移動度ならびにドレイン電流値が大きく上昇する結果と符合する。

以上のことから、ナノクラスター蒸着による電子デバイス構築では、島状の凝集が表面全体に渡って接合されるまでの膜厚しきい値が存在し、キャリア移動における界面構造の形成指針が示された。これらの知見は、他の有機半導体分子はもちろん、ナノクラスターを基板に蒸着してトランジスタ特性の発現を見出す上での指針になる。

## ③Ta@Si<sub>16</sub>のナノクラスターのデバイス応用

前項①および②の  $C_{60}$  をモデルとした真空一貫の FET 特性評価の手法と知見を基礎として、 $Ta@Si_{16}$  のナノクラスター蒸着膜の FET 特性評価を行った。第 1G で開発されたマグネトロンスputteringによるナノクラスター生成装置(図 1-4)で、シリコンとタンタルの混合ターゲットを用いて  $Ta@Si_{16}^+$  を選択的に生成させ、図 1-19 のナノクラスター合成・選別・蒸着システムで、シャドーマスクをかけた楕円電極基板上に、 $Ta@Si_{16}^+$  をソフトランディングさせた。確実に伝導パスが得られるように、150 ML 程度の蒸着を行い、模式的には図 1-54 のナノデバイス構造を形成させた。蒸着試料は、嫌気下搬送装置で四探針プローブ装置(図 1-42)まで搬送し、FET 特性を評価した。電極基板への蒸着の様子、およびドレイン電流  $I_d$  のゲート電圧  $V_g$  依存性の測定時の様子をそれぞれ図 1-55 に示した。

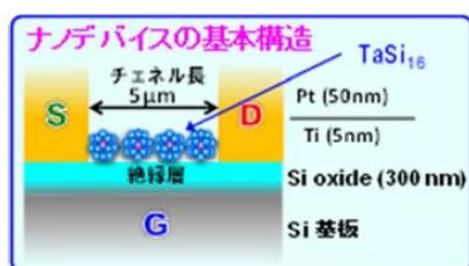


図 1-54  $Ta@Si_{16}$  ナノクラスター蒸着膜のナノデバイスの基本構造

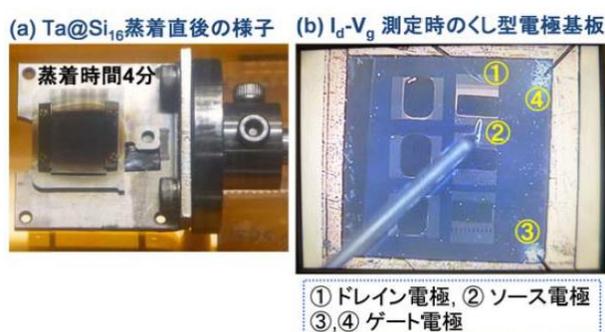


図 1-55 (a)  $Ta@Si_{16}$  ナノクラスター蒸着膜の様子と (b)  $I_d-V_g$  測定の様子

図 1-56 には、ドレイン電圧 25 V におけるドレイン電流  $I_d$  のゲート電圧  $V_g$  依存性を示した。図 1-54 に示したように絶縁層のシリコン酸化膜の厚さが 300 nm 程度と厚いため、大きめのゲート電圧  $V_g$  を印加する必要があるものの、ゲート電圧  $V_g$  が正負両方で FET 挙動が得られた。この挙動は、 $Ta@Si_{16}$  ナノクラスターのチャンネルが、正のゲート電圧では電子移動による n-チャンネルとして動作し、負のゲート電圧ではホール移動による p-チャンネルとして動作することを示している。この動作は、アンバイポーラ動作と呼ばれ、 $Ta@Si_{16}$  ナノクラスターの電子状態を反映した FET 動作である。負のゲート電圧側で現れる急峻な立ち上がりとそのヒステリシスについて、その再現性が得られた。

さらに、比較対照のためにシリコンとチタンの混合ターゲットを用いて  $Ti@Si_{16}^+$  を生成させ、図 1-54 のナノデバイス構造を形成させて、その FET 特性を評価した。図 1-57 に示したように  $Ti@Si_{16}$  では、ゲート電圧  $V_g$  が -100 ~ 100 V の範囲において、ドレイン電流  $I_d$  には増減が見られず、 $Ta@Si_{16}$  で観測されたアンバイポーラ動作は確認できなかった。この結果は、先のアンバイポーラ動作が  $Ta@Si_{16}$  ナノクラスターに由来していることを示しており、ナノクラスターを能動部分とする FET 特性を有する電子素子開発の可能性を示している。

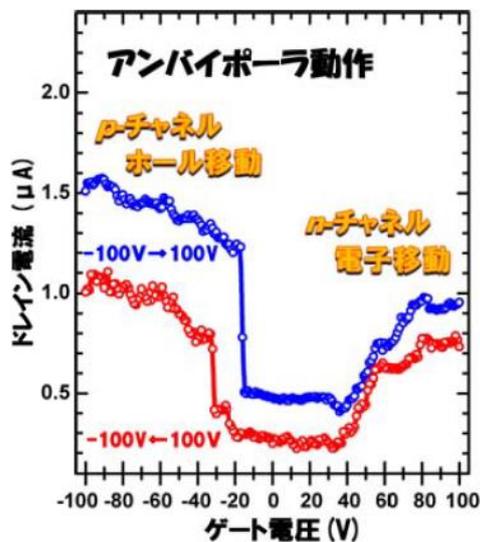


図 1-56 Ta@Si<sub>16</sub> ナノクラスター蒸着膜のアンバイポーラ動作

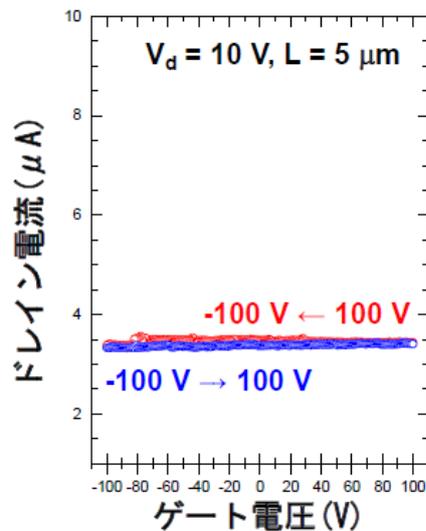


図 1-57 Ti@Si<sub>16</sub> ナノクラスターの蒸着のドレイン流のゲート電圧依存性

#### (6) 電荷蓄積型ナノアレイメモリーの開発<sup>74</sup>

金属がナノスケール化されて金属ナノクラスターとなると電子準位の離散化が進み、電荷蓄積効果が顕在化することが期待され、これまでに金ナノ粒子を用いたキャパシタの報告例はいくつかあるが、構造が精密に制御されたクラスターを用いた報告はない。とりわけ、クラスターサイズを均一化すると、電子準位構造も均一化されるので、電荷蓄積の有無だけではなく、電位依存性に基づく階層的な多段階電荷蓄積が期待され、金属ナノクラスターを浮遊ゲートに用いた不揮発性メモリーへの展開が期待される。

そこで、チオール単分子膜で保護された特定サイズの金ナノクラスターを利用して、デバイス構築の最適化と階層的な電荷蓄積の検証を通じてナノアレイメモリーの開発(図 1-58)に取り組んだ。フローティングゲートメモリーの動作原理は、以下の通りである。上部の金(Au)電極側にプラス電圧を印加すると、下地のアルミニウム(Al)電極のシリコン基板側から電子が注入され、ナノクラスターは注入された電荷を保持する。逆に、Au電極側にマイナス電圧を印加するとシリコン基板側からホールが注入され、ナノクラスターの保持していた電荷がキャンセルされる。この電荷保持・放出の際に capacitance-voltage (C-V) 測定においてヒステリシスが出現することを利用して、メモリー機能とするものである。その結果、金ナノクラスターのサイズやデバイスの温度に依存して、C-V 測定におけるヒステリシスに変化が生じ、Au<sub>38</sub> の場合には多段階電荷蓄積を示唆する挙動を見出した。

<sup>74</sup> ERATO 新技術説明会：「ナノクラスターを電荷保持層とするメモリーデバイス」(中嶋敦)(2017. 12. 21)  
[https://shingi.jst.go.jp/var/rev0/0000/5306/2017\\_kisoken1\\_8.pdf](https://shingi.jst.go.jp/var/rev0/0000/5306/2017_kisoken1_8.pdf)

図 1-58 に示した基本構造では、金属ナノクラスター、もしくは金属ナノ粒子の層が絶縁層に挟まれており、その一方のシリコン基板側がトンネル層として働く。金ナノ粒子では同様の構造を用いてメモリー動作がすでに実現できている。この基本構造の作製では、シリコン基板 ( $\text{SiO}_2$  (20 nm)/Si (2 mm)/Al (5 nm)) を洗浄後、(a)  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、(b)  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、(c)  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ 、(d)  $\text{Au}_{333}(\text{SR})_{96}$  の特定サイズ of 金ナノクラスター (図 1-59) の Langmuir-Blodgett (LB) 膜を洗浄したシリコン基板上に転写する工程に、マイクロコンタクトプリンティング技術<sup>75</sup>を用いた。LB 法では単一膜が形成される表面圧 (~10 mN/m) になったところで保持し、PDMS (dimethylpolysiloxane) パッドを用いて金ナノクラスターを疎水性相互作用で吸着させ、シリコン基板の  $\text{SiO}_2$  表面上に押さえつけることで転写させた。その上にポリマーのトンネル絶縁層をスピコートで形成させ、最後に真空蒸着で 40 nm 厚の金の金属電極をトップコンタクトで蒸着させた。四探針プローブ装置に搬送した後、ゲート電極と

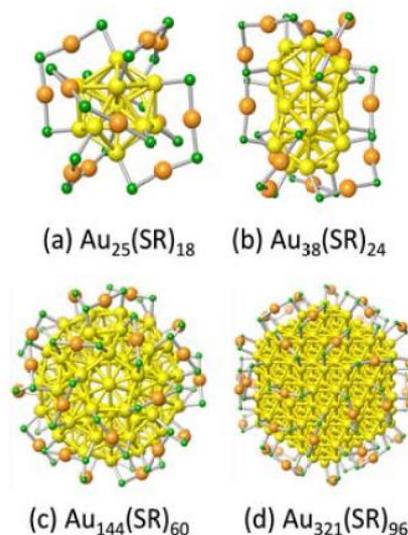
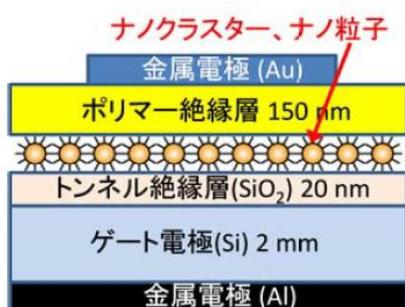


図 1-58 ナノクラスターを用いたナノアレイメモリーの基本構造

図 1-59 (a)  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、(b)  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、(c)  $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  の幾何構造と (d)  $\text{Au}_{333}(\text{SR})_{96}$  の推定構造

金属電極にプローブを接触させ、ゲート電圧を  $\pm 10$  V に印加した後の容量変化を測定した [21], [22]。

<sup>75</sup> マイクロコンタクトプリンティング技術 ( $\mu\text{CP}$ ) : 次世代のプリントドエレクトロニクス (印刷技術を用いてガラスや高分子製の基板上に作製された電子装置) の基幹技術として期待されるナノ構造構築法の一手法。転写型の凸部表面に自己組織化する分子を塗布して基板に密着することでパターン化した分子の膜を基板上に作製する。

## ① ポリマー絶縁層の特性評価

まず、ポリマー絶縁層の特性評価からポリマーの選定と作成条件の最適化を行なった。図 1-60 には、金クラスターの転写をせずにポリマー絶縁層をスピコートして作製したリファレンスデバイスの、大気圧下での C-V 特性を示した。ポリマーは、(a)PvPy (polyvinylpyrrolidone)、(b)PMMA (poly(methylmethacrylate))、および (c)CYTOP (fluoropolymer)<sup>76</sup>を用いた。10→-10→10 V における容量 C の変化を周波数は 1 MHz、室温下で 3 回測定した。PvPy と PMMA ではポリマー絶縁層自体にヒステリシスが見られ、しきい値電圧幅(ヒステリシス幅(メモリウインドウ))は(a)1.6V、(b)0.16 V であった。一方、(c)CYTOP ではヒステリシスは観測されなかった。CYTOP においてヒステリシスが出ない理由は、フッ素原子に基づく高い撥水性によって、ポリマー絶縁層内に水分子の残存がほとんどないことが考えられる。これに対して、PvPy や PMMA では、水分子との親和性のために水が層内に残存してトラップサイトを形成するために、大きなヒステリシスが生じたと考えられる。実際、PvPy や PMMA を真空下に置き、さらには 60°C 程度まで加熱処理を行うと、ヒステリシス幅(メモリウインドウ)は低減した。このことから、ポリマー絶縁層を CYTOP にすると、金ナノクラスターのメモリー特性が的確に評価できると判断し、これを用いて金ナノクラスターを吸着したデバイス作成とその評価を行なった。

引用文献 22 の Fig. 2

図 1-60 ポリマー絶縁層の C-V 特性評価、(a)PvPy、(b)PMMA、(c)CYTOP

## ② C-V 特性および G-V 特性

図 1-61 には、金ナノクラスターとして (a)Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>、(b)Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub>、(c)Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub>、(d)Au<sub>333</sub>(SR)<sub>96</sub> を用いたフローティングゲートデバイスについて、ポリマー絶縁層に CYTOP を用いて室温下、周波数 1 MHz での C-V 測定の結果を示す。図 1-60 (c) と比較すると、金ナノクラスターを積層することでいずれのクラスターサイズに対してもヒステリシスが生じることがわかる。特に、(b)Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> の場合には、ヒステリシス幅が 1 V 以上と非常に広く、また、C-V 曲線も 2 段階の形状になった。比較のために、粒径 5 nm の金ナノ粒子 (AuDT) を電荷保持メモリー層に用いた場合には、ヒステリシスは観測されたものの、その幅は 0.2 V 以下に低減した(図 1-61 (e))。

<sup>76</sup> CYTOP (fluoropolymer): 旭硝子が販売しているフッ素系環状高分子。

引用文献 22 の Fig. 3

図 1-61 (a) Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>、(b) Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub>、(c) Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub>、(d) Au<sub>333</sub>(SR)<sub>96</sub>、(e) Au ナノ粒子を用いたフローティングゲートデバイスの C-V 特性 (絶縁層ポリマー: CYTOP、室温、周波数 1 MHz)

次に、この電荷保持がデバイス内の各種界面ではなく、ナノクラスター自体に担われていることを検証するために容量 C の周波数依存性を評価した。図 1-62(a) に Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> を用いたフローティングゲートデバイスにおける容量 C の周波数依存性を示す。アノード電圧は容量 C が最大となる -10 V とし、周波数を 1 kHz から 1 MHz まで変化させたところ、1 kHz から 100 kHz までの範囲で容量 C が一定ということがわかる。

さらに、周波数を 1、10、100 kHz としたときの、コンダクタンス G-V 特性、C-V 特性の評価を行った。図 1-62(b)、(c) には、電荷保持層に金ナノクラスターを挟まずに CYTOP だけを用いた参照デバイス (Au/CYTOP/SiO<sub>2</sub>/Si) の G-V、C-V 測定の結果を、図 1-62(d)、(e) には、電荷保持層に Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> を用いたフローティングゲートデバイスの G-V、C-V 測定の結果を、それぞれ示した。電圧範囲は 10 V から -10 V である。図 1-62(b) では、周波数が低くなるにつれてコンダクタンス G が 1 V 付近でピークを示すようになることがわかる。これは CYTOP を含む界面に時定数が長い電荷蓄積応答があることを示唆しており、その起源は 0~2 V の範囲の空乏層領域であると考えられる。ただ、図 1-62(c) に示したように、容量 C には周波数による違いは見られず、いずれもヒステリシスがない。

一方、電荷保持層に Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> を用いたコンダクタンス G-V 特性では、図 1-62(d) に示したように、図 1-62(b) の 1 本の鋭いピークに加えて、新たに 2 本のピークが出現した。これらの新たな 2 本のピークは、コンダクタンスに対して参照デバイスとは独立した挙動であり、また、コンダクタンスにもヒステリシスが観測されることから、電荷保持のヒステリシスは Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> ナノクラスターに由来すると理解できる。確認のために同デバイスの C-V 特性を異なる周波数で測定したところ、C-V 特性には周波数依存性はなく、図 1-61(b) とほぼ同様のヒステリシスが観測された。以上の結果から、フローティングメモリー動作がデバイス内の界面ではなく、金ナノクラスターで担われるとともに、ヒステリシス幅(メモリーウィンドウ)にはクラスターサイズ依存性があることを示している。尚、C-V 曲線に現れる 2 段階の形状の起源は、Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub> の構造がロッド状であることに起因してナノクラスターの基板上での配向が関連している。

引用文献 22 の Fig. 4

- 図 1-62 (a)  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  フローティングゲートデバイスの周波数特性 ( $V=-10$  V)
- ・ 参照デバイス ( $\text{Au}/\text{CYTOP}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) の (b) G-V 特性と (c) C-V 特性
  - ・  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  フローティングデバイスの (d) G-V 特性と (e) C-V 特性
- (G は容量 C が最大となる  $V_{\text{anode}}=-10$  V での G が 1 となるように行っている)

### ③動作特性の温度依存性 : $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$

$\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  を用いたフローティングゲートデバイスについては、温度を 80 K から 350 K まで変化させたときの C-V 測定も行った。図 1-63 に、(a) 80 K、(b) 150 K、(c) 200 K、(d) 300 K、(e) 350 K のときのフローティングゲートデバイスの C-V 測定の結果を示す。ヒステリシス幅(メモリウィンドウ)は室温から高温側では 1.5~2.0 V 程度であった。しかし、200 K 以下では、ヒステリシス幅が極めて小さくなることがわかった。この理由は、金ナノクラスターの配位子の絶縁性が低温下で高まることに起因している。

引用文献 22 の Fig. 6

- 図 1-63  $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  フローティングゲートデバイスの動作特性の温度依存性 (a) 80 K、(b) 150 K、(c) 200K、(d) 300 K、(e) 350 K

## 第 2 章 プロジェクト終了から現在に至る状況

### 2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ

#### 2.1.1 調査方法

調査として、文献調査(プロジェクト終了報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、プロジェクト関係者等へのインタビュー調査を行った。これに基づき、本プロジェクト期間中の成果の調査時点での発展状況および波及効果などについてまとめた。

##### (1) 基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバーを対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況に関し、文献による成果の把握と論文や研究助成金の獲得状況などのデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲などを下記に記す。

##### ①競争的研究資金の獲得状況

プロジェクトメンバー(研究総括、グループリーダー、研究員とする)を対象として、本プロジェクトの研究内容に関連している研究課題について調べた。表 2-1 では、競争的研究資金の総額が 1 千万円以上のものを抽出して示した。

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイトおよび KAKEN 科学研究費助成事業データベースなどの競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google などの検索サイトを利用した。

##### ②論文

本プロジェクトの成果論文は、2009 年～2016 年に発表されたものおよびプロジェクトの終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。終了報告書の成果論文リストの中で *in press*、*submitted* などと表記があり、その後発表されたものについても基本的には本プロジェクトの成果論文とした。以下、これらの論文を「成果論文」と定義する。

本プロジェクト終了後の論文として、2016 年 4 月以降に発表され、かつ本プロジェクトメンバーが著者になっている論文を収集した。収集した論文の中で、本プロジェクトとの関連を Abstract、引用関係などで確認し、関連のあるものを関連論文としてリストアップした。以下、これらの論文を「発展論文」と定義する。

データベースには、主としてエルゼビア社の Scopus を利用し、Scopus での文献タイプ(ドキュメントタイプ)が、Article、Review 及び Conference Paper のものを基本的に収集した。

各論文についての評価指標の一つである FWCI<sup>77</sup>、および Journal の指標となる CiteScore(論文の出版年に対応する CiteScore)についても収集した。

### ③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許はプロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とし、本プロジェクト終了後の特許は2016年4月以降に出願された特許とした。特許検索のデータベースとして、主に PatentSQUARE を利用し、補助的に特許情報プラットフォームと espacenet を利用した。

### ④招待講演

プロジェクトメンバーのプロジェクト終了後の招待講演についてまとめた。研究総括から確認したもの及び、研究室のサイト、Google などの検索サイト、KAKEN のデータベース、②で記述した文献データベースの会議録などを調査して収集した。

### ⑤受賞

プロジェクトメンバーの本プロジェクト終了後の受賞実績を調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイト、Google などの検索サイトで調査し、研究総括に確認した。

### ⑥ベンチャー

インターネット検索およびベンチャー情報の記載のあるデータベースを用いて調査した。

### ⑦報道

日経テレコンおよびプロジェクトメンバーの WEB サイトの情報を収集した。

### ⑧参加研究者の動静

終了報告書を元にプロジェクト参加研究者を特定し、プロジェクト参加時の職位、終了時の職位、および現在の職位を調査した。

## (2)インタビュー調査の方法

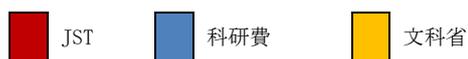
インタビュー調査は、研究総括、本プロジェクトの主なメンバー1名、およびプロジェクトの成果とその後の中嶋や他の研究者について知見のある外部有識者1名を対象に実施した。プロジェクト関係者から、基礎調査で知り得た情報の本プロジェクトとの関連や、その後の展開などについての情報を収集した。一方、当時の研究環境、中嶋研究統括あるいはグループリーダーらの研究の進め方などについて、感想を伺った。

<sup>77</sup> FWCI(Field-Weighted Citation Impact) : 1 文献あたりの被引用数を世界平均(年別・分野別・文献タイプ別に算出)で割った数値。

## 2.1.2 競争的研究資金の獲得状況

本プロジェクト期間中から現在までのプロジェクトメンバーも含めた競争的資金の獲得状況を表 2-1 に示す。

表 2-1 競争的資金の獲得状況



研究期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	金額 (億円)
2009 ～ 2015	ERATO	中嶋ナノクラスター集積制御	中嶋 敦	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	16.36
2015 ～ 2017	科研費 若手研究(A)	サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明	角山 寛規							●	●	●							0.22
2015 ～ 2018	科研費 基盤研究(A)	機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明	中嶋 敦 (研究協力者: 角山 寛規、 渋田 昌弘)							●	●	●	●						0.41
2017 ～ 2019	科研費 挑戦的研究 (開拓)	ケージ状ナノクラスター複合薄膜の創製とその熱電変換特性の解明	中嶋 敦								●	●	●						0.26
2019 ～ 2020	人材の育成・確保 卓越研究員事業	光機能性ナノ物質の秩序薄膜に関する研究	渋田 昌弘											●	●				最大 0.12
2019 ～ 2021	科研費 基盤研究(A)	超原子周期律による精密層界面の機能物性科学	中嶋 敦											●	●	●			0.47
2020 ～ 2022	科研費 基盤研究(B)	炭素-金属酸化物ナノクラスター集積固体の創製と高性能熱電材料への応用	中谷 真人											●	●	●			0.18
2020 ～ 2023	さきがけ	近接場光による励起状態制御の理論	岩佐 豪														●	●	最大 0.4

2021年1月12日確認

### 2.1.3 論文の発表状況

成果論文および発展論文の全論文数、平均 FWCI<sup>78</sup>値、FWCI 値ベースの Top 0.01%、0.1%、1%、10%、10%圏外の論文数を表 2-2 に示す。

表 2-2 プロジェクトの論文投稿状況

	論文数	平均 FWCI 値 <sup>79</sup>	FWCI Top %				
			0.01%以内	0.1%以内	1%以内	10%以内	10%圏外
成果論文	51	0.63	0	0	0	1	50
発展論文	22	0.70	0	0	0	2	20

検索日：2020年10月14日

#### (1)本プロジェクトの成果論文

本プロジェクトの終了報告書に挙げられている論文を中心に、本プロジェクトと直接関わりと判断できる論文数をその被引用数の推移とともに図 2-1 に示す。また、プロジェクト期間中の成果論文の被引用数上位 5 報を表 2-3 に示す。最も被引用の多い 1 の論文は、中嶋が本プロジェクトで対象としたシリコンナノクラスターのシリコンの代わりにゲルマニウムを用いた場合の検証実験の結果で、本格的合成の手前の基礎となる研究結果である。2 は 1.5.2(4)項、3 は 1.5.2(3)項、4 は 1.5.1(1)項、5 は 1.5.3(6)項の内容に関する論文であり、プロジェクト期間中の広い領域の論文が、プロジェクト終了後も安定して引用されていることが分かる。

<sup>78</sup> FWCI(Field-Weighted Outputs in Top Citation Percentiles)：出版年別の FWCI が世界全体の上位 X% に含まれる文献数/率分。0.01%は、0.01%以内に含まれる論文の数を示し、0.1%は、0.01%より大きく、0.1%以内のものを示す。

<sup>79</sup> FWCI 平均値は 2019 年までに出版されたもので、FWCI 値を有するものの平均を算出

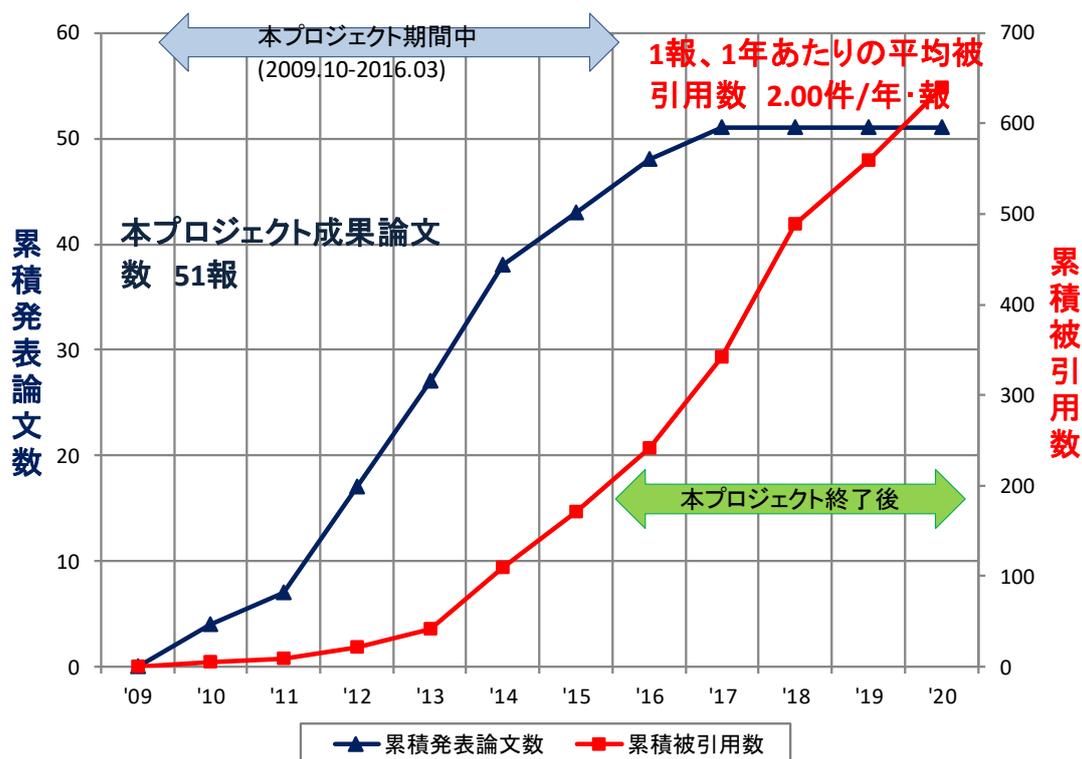


図 2-1 プロジェクトの成果論文の発表論文数と被引用数の推移  
(検索 DB : Scopus 検索日 2020 年 11 月 17 日)

表 2-3 プロジェクトの成果論文の内、被引用数上位 5 報の論文

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
1	Atobe J., Koyasu K., Furuse S., Nakajima A.	Anion photoelectron spectroscopy of germanium and tin clusters containing a transition- or lanthanide-metal atom; $MGe_n^-$ ( $n = 8-20$ ) and $MSn_n^-$ ( $n = 15-17$ ) ( $M = Sc-V, Y-Nb,$ and $Lu-Ta$ )	2012	Physical Chemistry Chemical Physics	14	26	9403-9410	48	10.1039/c2cp23247b	Article	1.40	5.7
2	Iwasa T., Nakajima A.	Geometric, electronic, and optical properties of a superatomic heterodimer and trimer: $Sc@Si_{16}-V@Si_{16}$ and $Sc@Si_{16}-Ti@Si_{16}-V@Si_{16}$	2012	Journal of Physical Chemistry C	116	26	14071-14077	44	10.1021/jp302752g	Article	1.71	8.0

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
3	Shibuta M., Ohta T., Nakaya M., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A.	Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si <sub>16</sub> Cage	2015	Journal of the American Chemical Society	137	44	14015-14018	32	10.1021/jacs.5b08035	Article	1.31	22.4
4	Zhang C., Tsunoyama H., Akatsuka H., Sekiya H., Nagase T., Nakajima A.	Advanced nanocluster ion source based on high-power impulse magnetron sputtering and time-resolved measurements of nanocluster formation	2013	Journal of Physical Chemistry A	117	40	10211-10217	33	10.1021/jp406521v	Article	1.19	5.1
5	Ohta T., Shibuta M., Tsunoyama H., Negishi Y., Eguchi T., Nakajima A.	Size and structure dependence of electronic states in thiolate-protected gold nanoclusters of Au <sub>25</sub> (SR) <sub>18</sub> , Au <sub>38</sub> (SR) <sub>24</sub> , and Au <sub>144</sub> (SR) <sub>60</sub>	2013	Journal of Physical Chemistry C	117	7	3674-3679	30	10.1021/jp400785f	Article	1.51	8.3

(検索 DB : Scopus 検索日 2020 年 11 月 17 日 FWCI、CiteScore10 月 14 日時点)

## (2) 本プロジェクト終了後の発展論文

本プロジェクト終了後に発表された「発展論文」の論文数と被引用数の推移を図 2-2 に示す。被引用数上位 5 報を表 2-4 に示す。この内、1 と 2 は後述する 2.2.1 項の大量合成技術、3 と 4 は 2.2.2 項の有機薄膜電子ダイナミクス関連、5 は 2.2.3 項の触媒としての応用に関する論文である。関連論文は継続して発表されていて、被引用数も継続して増加している。

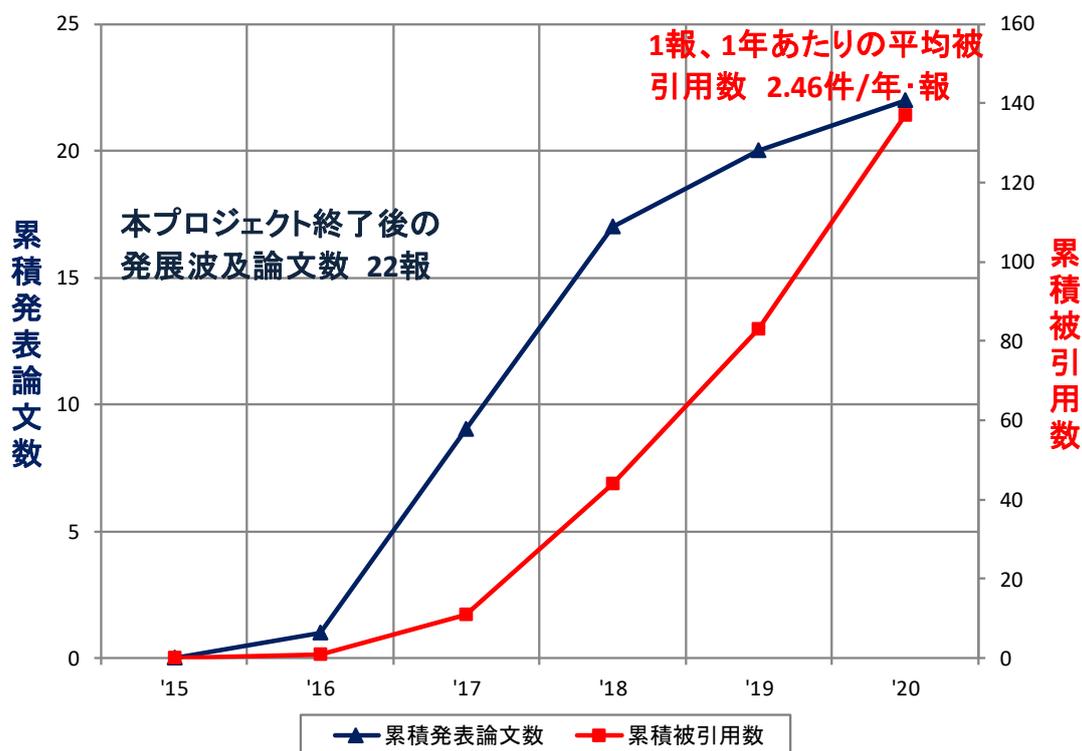


図 2-2 プロジェクト終了後の発展論文の発表論文数と被引用数の推移  
(検索 DB : Scopus 検索日 2020 年 11 月 17 日)

表 2-4 プロジェクト終了後の発展論文の内、被引用数上位 5 報の論文

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
1	Tsunoyama H., Akatsuka H., Shibuta M., Iwasa T., Mizuhata Y., Tokitoh N., Nakajima A.	Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of M@Si <sub>16</sub> (M = Ti and Ta)	2017	Journal of Physical Chemistry C	121	37	20507-20516	28	10.1021/acs.jpcc.7b06449	Article	2.61	7.90
2	Tsunoyama H., Shibuta M., Nakaya M., Eguchi T., Nakajima A.	Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si <sub>16</sub> Cage Superatoms	2018	Accounts of Chemical Research	51	8	1735-1745	24	10.1021/acs.accounts.8b00085	Article	2.18	33.6
3	Shibuta M., Yamamoto K., Ohta T., Nakaya M., Eguchi T., Nakajima A.	Direct observation of photocarrier electron dynamics in C <sub>60</sub> films on graphite by time-resolved two-photon photoemission	2016	Scientific Reports	6		35853	12	10.1038/srep35853	Article	0.69	4.2

No	著者名	タイトル	出版年	出版物名	巻	号	論文番号/ページ	被引用数	DOI	文献タイプ	FWCI	Cite Score
4	Shibuta M., Hirata N., Eguchi T., Nakajima A.	Photoexcited State Confinement in Two-Dimensional Crystalline Anthracene Monolayer at Room Temperature	2017	ACS Nano	11	4	4307-4314	11	10.1021/acs.nano.7b01506	Article	2.38	23.9
5	Tsunoyama H., Yamano Y., Zhang C., Komori M., Eguchi T., Nakajima A.	Size-Effect on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction by Single-Size Platinum Nanocluster Catalysts Immobilized on Strontium Titanate	2018	Topics in Catalysis	61	1-2	126-135	10	10.1007/s11244-018-0884-7	Article	0.86	3.4

(検索DB: Scopus 検索日 2020年11月17日 FWCI、CiteScore10月14日時点)

#### 2.1.4 特許の出願・公開・登録状況

本プロジェクトの期間中と終了後の調査時点に至るまでの特許出願状況を表 2-5 に示す。全出願は 8 件で内 3 件が登録された。この 8 件の内 3 件は海外にも出願され、特許第 5493139 号は海外登録も終わっている。これは HiPIMS 装置の基本特許である。

表 2-5 プロジェクトの特許出願状況一覧

	出願件数		登録件数	
	国内	海外	国内	海外
プロジェクト期間中	6	2	3	1
プロジェクト終了後	2	1	0	0
合計	8	3	3	1

検索日 2020年11月12日

#### 2.1.5 招待講演

本プロジェクトの終了報告書にあるように、期間中(2009年10月~2016年3月)、中嶋やそのメンバーらは国内外で約 38 件の招待講演を行った。プロジェクト終了後もその活動は継続され、終了後から 2020 年末までに 24 件の国際会議での招待講演を行なっている。

### 2.1.6 受賞状況

中嶋は、2020年には独フンボルト賞、2018年に分子科学会学会賞、2016年には田中貴金属研究財団シルバー賞を受賞した。また、角山は、2016年に第9回分子科学会奨励賞、渋田は、2018年に第11回分子科学会奨励賞を受賞した。

### 2.1.7 ベンチャー企業の設立状況

本プロジェクトに直結するベンチャーはない。

## 2.2 プロジェクト終了後の発展状況

2015 年度に本プロジェクトは終了したが、中嶋研究総括は 2015 年度～2018 年度に科研費基盤研究(A)で「機能ナノクラスター単層膜の複合界面制御とその電子物性の解明」、2017 年度～2019 年度には科研費挑戦的研究(開拓)で「ケージ状ナノクラスター複合薄膜の創製とその熱電変換特性の解明」、その後 2019 年度～2021 年度には科研費基盤研究(A)で「超原子周期律による精密層界面の機能物性科学」という課題で、本プロジェクト結果を拡張発展させた研究を継続している。また第 1G のグループリーダーであった角山寛規は 2015 年度～2017 年度に科研費若手研究(A)で「サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明」という課題で本プロジェクトを発展させた。ここではその内のいくつかについて代表的論文をもとに成果をまとめる。

上記プロジェクトはいずれも、数個から千個程度の原子が集めたナノクラスターを機能物質単位として位置づけ、その「集積体」を対象に、集積における秩序性と均一性が織りなす物性を『システム化学』として明らかにすることを目的としている。(1)超原子ナノクラスターの合成とその化学的特性評価、(2)有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明、(3)精密合成されたナノクラスターの触媒効果、(4)精密合成されたナノクラスターのデバイス応用、の各項目について、プロジェクト後の進展(主な最近の論文)とプレスリリースで紹介された成果論文を選択した。

### 2.2.1 超原子ナノクラスターの合成とその化学的特性評価

#### (1) ナノクラスターの大量合成と特性

##### ① HiPIMS 法によるナノクラスター生成のイオン濃度による制御：

##### DiLET 法<sup>80</sup>による M@Si<sub>16</sub> の分散液の大量合成<sup>81</sup>

本プロジェクト期間中に開発された高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法(HiPIMS 法：1.5.1(1))による精密大量合成法の確立は大きな成果であり、この方法で合成された Ag ナノクラスターや M@Si<sub>16</sub> ナノクラスターで、物性評価や応用特性の開発などが進展した。ただ、従来の気相合成技術で 1 mg を得るには 100 年かかるほど合成量が少なく、機能物質としての応用のためには、グラムスケールのナノクラスターを高効率で合成する手法が求められていた。

本研究ではマグネトロンスパッタリング(MSP)法を用いた気相ナノクラスター作製装置(nanojima<sup>®</sup>)にナノクラスターを直接液体中に打ち込む技術を組み合わせることで(図 2-3)、金属内包シリコンナノクラスターを従来の 10 万倍以上の効率で合成する技術(DiLET 法)を

<sup>80</sup> DiLET 法：Direct liquid-embedded trapping 法

<sup>81</sup> 慶大・京都大プレスリリース：2017 年 9 月 14 日

<https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/files/2017/9/14/170914-1.pdf>

開発した。Ti および Ta を内包したシリコンナノクラスター ( $M@Si_{16}$ ;  $M=Ti, Ta$ ) を真空中で液体に直接打ち込むことで、 $M@Si_{16}$  ナノクラスターの分散液を作製し、クロマトグラフや再結晶などの化学的な精製によって試料の純度を高める。この手法によって、20 時間程度の作製時間で、100 mg 程度のナノクラスターを合成することができるようになった<sup>82</sup>。

固体表面に担持した金属内包シリコンナノクラスターの物性評価についてはプロジェクト期間中の 1.5.2(3)②項で述べているが、その後、この DiLET 法による大量サンプルにより Si 原子に関する核磁気共鳴法 ( $^{29}Si$ -NMR) や Raman 分光分析が可能となった。 $Ta@Si_{16}$  と  $Ti@Si_{16}$  についての  $^{29}Si$ -NMR および Raman スペクトルを図 2-4 に示す。

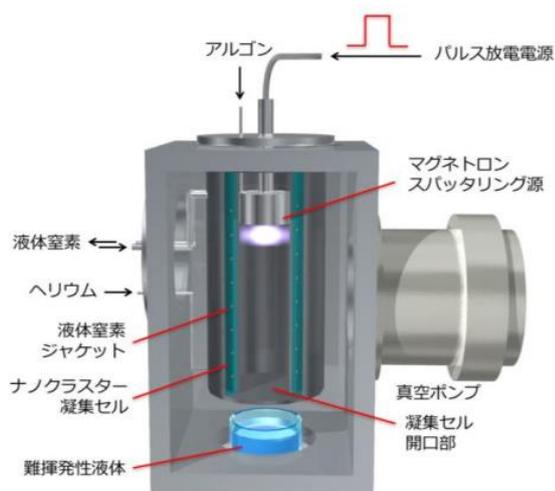


図 2-3 パルスマグネトロンスパッタリング装置 + 液中捕捉装置によるナノクラスター合成装置

引用文献 23 の Fig. 7, 8

図 2-4  $Ti@Si_{16}$  (a1, b1)、 $Ta@Si_{16}$  (a2, b2) についての  $^{29}Si$ -NMR (左)、Raman スペクトル (右)

これらのスペクトル評価と、各異性体構造 (図 2-5) についての DFT 計算によって、FK で示した正四面体対称性のシリコンケージ型構造内に中心金属が内包された構造が最も安定であることを示した。この構造は、これまでに知られている軌道混成に基づく Si-Si 結合に

<sup>82</sup> 特許第 5493139 号

比べて配位数が高く、結合角も広がっており、遷移金属との複合化による超原子によって新しい結合様式の Si-Si 結合が形成されたことを示している<sup>[23], [24]</sup>。

## 引用文献 23 の Fig. 6

図 2-5 M@Si<sub>16</sub> ナノクラスターの構造、カッコ内の数字は相対エネルギー、FK が安定。

### ②2 成分複合ナノクラスター Al<sub>12</sub>X (X=Sc & Ti) の安定性：超原子か Wade の多面体か

2 成分複合ナノクラスターは、構成要素に由来する相乗効果とともに、電子数とスピン状態の正確な制御に基づいて、オーダーメイドの化学材料の主成分としての大きな可能性を持っている。本研究では、レーザー蒸発法により遷移金属をドーブしたアルミニウム Al<sub>12</sub>X ナノクラスター (X=Sc および Ti) の電子的および幾何学的構造を調べた。Al<sub>12</sub>X (X=Sc, Ti) ナノクラスター価電子総数は代表的な Al<sub>13</sub><sup>-</sup> 超原子と同等であるが、最外殻分子軌道のエネルギー準位は計算によって得られたナノクラスターの超原子構造の場合から若干ずれている。光電子分光法による測定と密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果、Al<sub>12</sub>X<sup>-0</sup> の構造は、頂点が置換された二十面体構造 (1a, 1b) をとっていた。この Al<sub>12</sub>X 二十面体構造は、Wade-Mingos 則<sup>83</sup>とジェリウムモデル<sup>84</sup>を組み合わせ導かれる電子カウント則に基づいて、遷移金属原子 X に Al@Al<sub>11</sub> が配位した安定な構造体であるとして記述できた<sup>[25]</sup>。

### (2) ナノクラスターの反応性

有機太陽電池を含む有機電子材料を考える際に、それぞれを構築する物質層の特性を捉えておく必要がある。これと同様に、新規特性をもつ物質層を構成するナノクラスターについて、その特性を捉える重要性を踏まえて、その反応性の検討を進めた。ここでは C<sub>60</sub> で被覆された n 型有機基板に蒸着した M@Si<sub>16</sub> について、外殻の Si<sub>16</sub> ケージの Si 原子から内包される金属原子 M に対する反応性を電子状態の観点から検討した。

### ①5 族金属<sup>85</sup>を内包する M@Si<sub>16</sub> ナノクラスターのアルカリ金属様超原子の酸化活性

<sup>83</sup> Wade-Mingos 則：ボランおよびその類縁体の価電子数と安定な立体構造の間の関係を示す法則。

<sup>84</sup> ジェリウムモデル：電子が過剰な場合は全体の電荷中性を満たすよう正 (過少なれば負) のような電荷を分布させる近似則。

<sup>85</sup> 5 族金属：周期表第 5 族元素。バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)。最外殻 s 軌道に 2 電子、および d 軌道に 3 電子の計 5 電子の価電子を持ち、遷移元素に属する。

微細化されたシリコン系ナノデバイスの開発において、表面シリコン原子の反応性を制御できることは重要である。ここでは、一般に反応しやすいシリコン原子が、金属原子を内包して  $\text{Si}_{16}$  ケージを形成することによって、その反応性が大きく低減することを実証した。具体的には、 $\text{C}_{60}$  薄膜上に蒸着した 5 族金属原子を内包した  $\text{Si}_{16}$  ナノクラスター ( $\text{M@Si}_{16}$ :  $\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) と酸素分子との反応について、X 線光電子分光 (XPS) を用いて、外周の Si 原子と中心の金属原子 M の電荷状態を指標とした反応を追跡した。5 族金属 M の  $\text{M@Si}_{16}$  ナノクラスターは n 型  $\text{C}_{60}$  基板ではアルカリ金属様超原子として振舞う。図 2-6 には酸素気体の曝露量を変化させた際の XPS から求まる電荷状態の変化を示した。金属原子を内包したケージ構造化により、Si 原子の酸素分子との反応性は、Si 単体表面や Si 原子蒸気比べて  $10^4$  分の 1 以下に低下する。これは、5 族金属 M の  $\text{M@Si}_{16}$  が  $\text{C}_{60}$  と  $\text{M@Si}_{16}^+\text{C}_{60}^-$  電荷移動錯体を形成すると、 $\text{M@Si}_{16}^+$  は  $68e^-$  の電子閉殻した超原子となるためである。また、その酸化は  $\text{Si}_{16}$  ケージ

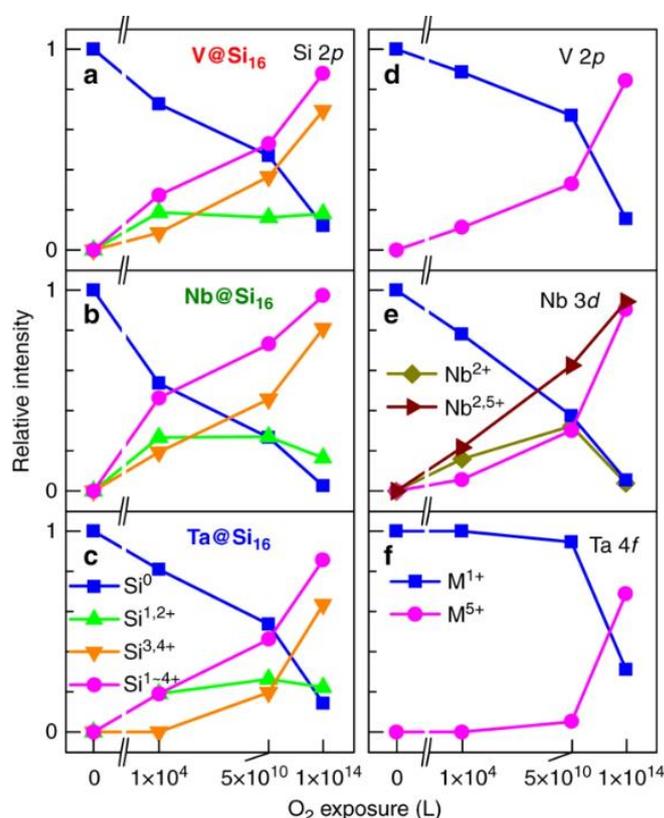


図 2-6 XPS スペクトルから算出した Si ( $2p$  軌道) と金属 M (内殻軌道) の各スペクトル成分の面積比

Si  $2p$  の初期 ( $\text{Si}^0$ )、中間 ( $\text{Si}^{1,2+}$ )、最終 ( $\text{Si}^{3,4+}$ ) の電荷状態 (左) : a  $\text{V@Si}_{16}$ 、b  $\text{Nb@Si}_{16}$ 、c  $\text{Ta@Si}_{16}$ 。  
核相の初期 ( $\text{M}^{1+}$ )、最終 ( $\text{M}^{5+}$ ) の電荷状態 (右) : d  $\text{V@Si}_{16}$  ( $\text{V}2p$ )、e  $\text{Nb@Si}_{16}$  ( $\text{Nb}3d$ )、f  $\text{Ta@Si}_{16}$  ( $\text{Ta}4f$ )。  
 $\text{Si}^{1,2+}$  と  $\text{Si}^{3,4+}$  の総和  $\text{Si}^{1-4+}$  も示した。Si  $2p$  については酸素気体の曝露量が増えるとまず  $\text{Si}^{1,2+}$  が増え、それから  $\text{Si}^{3,4+}$  が主となる。 $\text{M}^{5+}$  の増加は Si ケージが崩壊して立ち上がる。<sup>86</sup>

の酸化がまず徐々に進行し、最終的に  $\text{Si}_{16}$  ケージは崩壊して中心金属原子 M を含めて完全に酸化された  $\text{SiO}_2$  と  $\text{M}_2\text{O}_5$  となる。さらに、 $\text{M@Si}_{16}$  の化学的反応性は中心金属原子の種類に

<sup>86</sup> 引用文献 26 の Fig. 4

依存する。すなわち、酸化のされやすさは  $\text{Nb@Si}_{16} > \text{V@Si}_{16} > \text{Ta@Si}_{16}$  の順(図 2-6)となり、DFT 計算によって得られる  $\text{M@Si}_{16}$  の外に広がる電子密度の程度(図 2-7)によって説明できた。超原子周期表の周期的依存性として明らかにされた性質は、 $\text{M@Si}_{16}$  の凝集体における  $\text{M@Si}_{16}$  間の移動積分<sup>87</sup>と密接に関連しているので、この周期的な化学的および物理的性質の変化は、裸の  $\text{M@Si}_{16}$  超原子で構成される機能的ナノ材料を設計する際に有益な情報である[26]。

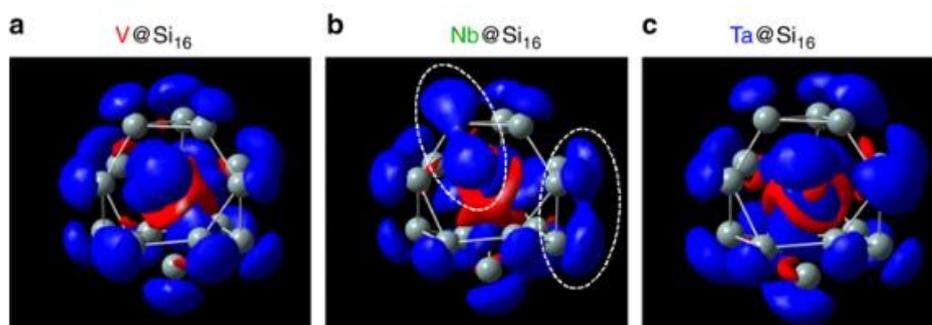


図 2-7  $\text{M@Si}_{16}^+$  と  $\text{MSi}_{16}^{2+}$  との電子密度の差に対する等位面の計算結果。青は電子密度減少部分、赤は増加部分に相当する。幾何構造は  $\text{M@Si}_{16}^+$  に対して最適化された構造に固定した。Nb@Si<sub>16</sub> の場合、点線で囲んだ部分の電子密度変化が大きい。

<sup>88</sup>

## ②有機基板上に蒸着された Ta 原子内包 $\text{Ta@Si}_{16}$ ナノクラスターの NO 酸化

続いて、 $\text{C}_{60}$  で被覆された n 型有機基板上に蒸着した、タンタル原子(Ta)を内包する  $\text{Si}_{16}$  ケージナノクラスター( $\text{Ta@Si}_{16}$ )よりなるアルカリ金属様超原子について、反応性気体である一酸化窒素(NO)に曝露した際の化学反応を調べた。内殻準位に対する X 線光電子分光法によって、NO 分子による  $\text{Ta@Si}_{16}$  の酸化は、外側  $\text{Si}_{16}$  ケージから中心の Ta 原子へと段階的に進行することが分かった。初期段階では、NO は  $\text{Si}_{16}$  ケージを貫通することなく、解離的に  $\text{Ta@Si}_{16}$  の  $\text{Si}_{16}$  ケージ表面に化学吸着する。さらに NO 気体を暴露させると、 $\text{Si}_{16}$  ケージが崩壊し、最後に中心の Ta 原子が酸化される。特に、分子性 NO 吸着は、 $\text{Ta@Si}_{16}$  の  $\text{Si}_{16}$  ケージが崩壊した後に Ta 原子の酸化と共に起こる。酸化の初期段階で NO と  $\text{M@Si}_{16}$  の反応速度を密度汎関数理論計算と組み合わせて議論した。Ta 原子内包による幾何構造とともに、68 価電子による閉殻電子構造という超原子に基づく特性により、 $\text{Ta@Si}_{16}$  の Si の表面酸化は Si 単体の表面のそれ比べて、穏やかに進行する。この酸化において、分子性吸着する NO 分子の有無は、 $\text{Si}_{16}$  ケージが崩壊しているかどうかの指標となる<sup>[27]</sup>。

<sup>87</sup> 移動積分：分子間でのフロンティア軌道 HOMO と LUMO の重なり。値が大きいほど、移動度が大きい。

<sup>88</sup> 引用文献 26 の Fig. 6

## 2.2.2 有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明

有機分子材料は、柔軟性・多様性に優れることから高い性能を有するデバイスを設計できる特徴に加えて、ナノクラスターとの複合化によって新たな高次の機能性を有するデバイスの開発も可能になると期待されている。これら有機分子材料を用いたデバイスの機能性を理解し制御する上では、有機分子材料における電荷キャリアの生成・伝搬・消滅といったダイナミクスを精度よく計測することが鍵となる。本プロジェクトでは、第1Gでナノクラスターを作る研究を、並行して第2Gで観る研究を進めてきた。その際、ナノクラスターの「ソフトランディング」技術の要件を検討し、その基板としての有機分子薄膜に着目して研究を進めた。本項目では、ソフトランディング後のナノクラスター層内の相互作用を明らかにする基礎として、ナノクラスターランディング基板としての有機薄膜層の物性や構造・電子状態の評価を進めた(1.5.2(1))<sup>[28]</sup>。

本プロジェクト終了後、渋田らはこの研究をさらに発展させ、アントラセン・アルカンチオレート自己組織化単分子膜(Ant-Cn-SAM)の結晶化による電荷分離や、グラファイト上のC<sub>60</sub>薄膜の電子状態の研究、アルカンチオレートSAMをコートしたC<sub>60</sub>膜のエネルギーレベルといった研究を行い、有機薄膜デバイスへの応用の可能性を示した。これらの研究の発展の先には、この有機薄膜層へのナノクラスターのソフトランディングによって、ナノクラスターの性能の最適化が図れるなど、用途拡大の基盤になると期待される。

### (1) 自己組織化によるアントラセン単分子薄膜の作製と結晶化による電荷分離の効果<sup>89</sup>

有機太陽電池や有機発光(EL)デバイスなどの有機薄膜による光電変換デバイスは、環境・エネルギー問題の観点から注目され、その変換効率の一層の向上が求められている。有機光電変換デバイスの多くは、真空蒸着法やスピコート法などを用いて、有機薄膜を積層することで作製される。光電変換効率を飛躍的に向上させるためには、有機薄膜内の励起子や電荷の空間的な広がりが重要であることが理論的に示されているが、従来の作製手法では薄膜の均一性と結晶性を高めることに限界があった。このため、有機分子を規則的に配列させて均一な有機薄膜にするための新しい基盤技術の構築が必要である。また、光エネルギーを電流に変える光電変換の過程を実験的に明らかにするためには、光吸収によって生成する励起子の形成から電荷生成までの過程を、フェムト<sup>90</sup>秒からピコ秒の超高速の時間分解能をもつ分光計測によって明らかにすることが不可欠である。こうした背景から渋田らは、有機分子が自己組織化するという現象を利用して、金属基板上に分子を規則的に配列させた有機薄膜を作製することに取り組み、この有機薄膜における光励起過程をフェムト秒時間分解した光電子分光により明らかにすることを試みた。

<sup>89</sup> 慶大プレスリリース：2017年4月14日

<https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/files/2017/4/14/170414-1.pdf>

<sup>90</sup> フェムト：10<sup>-15</sup>、ピコ：10<sup>-12</sup>。

本研究では、アントラセン分子に鎖状のアルカンチオールを連結させたアントラセン・アルカンチオレート分子(図 2-8(ア))の溶液に金の基板を浸漬することで、分子同士が集合して整列することによる組織化を促進させ、アントラセン単分子薄膜 Ant-C11-SAM を作製した。この薄膜試料について、STM などで表面形態を調べた。さらに、この有機結晶薄膜に光を照射して引き起こされる電子の発生の様子を、フェムト秒の精度の光電子分光を用いて追跡したところ、以下のような知見を得た。

### ①機能性分子の単分子結晶薄膜の作製

図 2-8(イ)は、アントラセン修飾アルカンチオール(n=11)が金基板上に自己組織化して形成した単分子膜 Ant-C11-SAM の STM 像である。輝点 1 つ 1 つが末端のアントラセン分子に対応しており、アントラセン分子が規則正しく表面に整列し、均一な有機単層膜を形成していることがわかる。この規則的な分子配列の様子は、アントラセン結晶で見られる格子間隔と一致している。これは、金表面に吸着したアルカンチオール分子の配列が幾何的に無理のない集合構造をとることで、図 2-8(ウ)のように、末端のアントラセン分子同士が単層で結晶化したためと考えられる。重要なことは、この結晶化が室温で実現した点で、従来の有機薄膜の作製手法では、室温でアントラセン有機分子の結晶を作ることは困難であった。この成果は、高い結晶性の有機薄膜が溶液に浸すだけで、室温で簡便に作製できることを示すもので、究極的に薄く高機能な有機デバイス作製への道を開くものと考えられる。

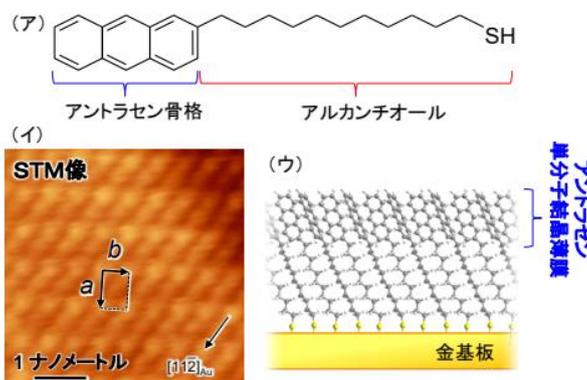


図 2-8 アントラセン単層結晶薄膜

(ア) アルカンチオールにアントラセン骨格を化学修飾した分子  
 (イ) (ア)の分子を用いて作製したアントラセン単層結晶の STM 像  
 (ウ) STM 像の解析などから得られた表面構造<sup>91</sup>

### ②機能性有機単分子膜の電子物性評価に成功

得られたアントラセン単層結晶薄膜 Ant-C11-SAM についてフェムト秒の精度で光電子分光を行い、光で励起された電子状態が変化する様子を追跡したところ、平坦な分子薄膜の表面上に 2 つの特徴的な電子状態(図 2-9(ア) ; 鏡像準位ならびに表面電荷分離状態)が観測さ

<sup>91</sup> 慶大プレスリリース : 2017 年 4 月 14 日の図 1

れた。特に、光によって鏡像準位に励起された電子は、表面上に自由電子に近い状態で 1.1 ピコ秒の寿命で滞在していることがわかった。さらに、アントラセン分子内の電子を励起する光(波長 400 nm)を用いると、この励起子が 2.5 ピコ秒の間、単層結晶内に閉じ込められることがわかった。興味深いことに、この鏡像準位の電子が単層結晶内の励起子と相互作用して表面から飛び出す、という新しい現象を見出した。この現象は、単層結晶中に閉じ込められた励起子が消滅する際に失うエネルギーを、表面上の鏡像準位に滞在している電子が受け取り、その結果、電子が表面から飛び出すものである。その様子を概念図として図 2-9(イ)に示した。一般に、表面上に広がった電子状態は、分子に局在している励起子とは、強く相互作用しないが、分子が整列して単層結晶が形成されると、励起子が単層内を広く動き回れるようになり、エネルギーの授受が可能となるものである。本研究の成果は、有機光電変換デバイスにおける電荷分離の過程において、電荷が拡散できる範囲を広げることが有効であり、そのためには有機分子を整列させた結晶化が効果的であることを初めて実験的に示した<sup>[29]</sup>。

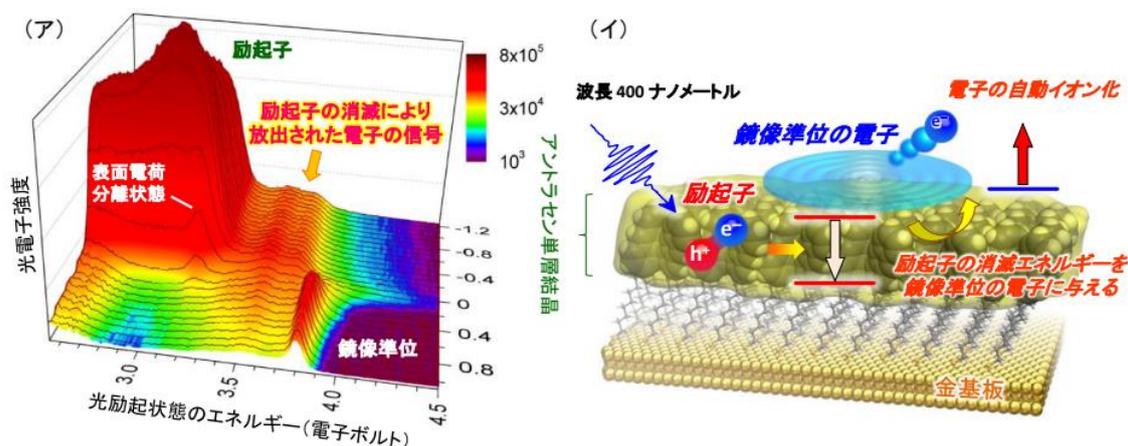


図 2-9 (ア)アントラセン励起子を生成しながら測定したフェムト秒時間分解光電子スペクトル。励起子の消滅により放出された鏡像準位の電子に由来する信号が検出されている。(イ)今回初めて観測に成功した光励起過程の模式図。励起子の消滅によって、表面上に広がって滞在する電子にエネルギーを与えることで、表面から電子が飛び出す(自動イオン化)<sup>92</sup>。

この研究成果において得た、自己組織化という有機分子特有の性質を利用した単層結晶の薄膜作製の技術は、有機光電変換デバイスのみならず、有機電界効果トランジスタなども含めた、今後の有機デバイス関連のナノテクノロジーに不可欠である。従来の真空蒸着法により作製したアントラセン薄膜はデバイス動作環境(0~100°C)では基板表面で不安定であるが、今回作製したアントラセン単層結晶は表面上に化学的に固定化されているため、0~100°Cの温度領域でも十分安定である。このことは、基板上での安定性が乏しい機能性有機

<sup>92</sup> 慶大プレスリリース：2017年4月14日の図2

分子でも有機デバイスに活用できることを示すとともに、単層結晶薄膜における新たな光励起過程が解明できる道を開くものである。

## (2) グラファイト上の C<sub>60</sub> 薄膜内の光キャリア電子の直接観察

有機分子材料を用いたデバイスの機能性を理解し制御する上では、材料中における電荷キャリアの生成・伝搬・消滅といったダイナミクスを計測することが鍵となる。ここでは代表的な有機分子材料である C<sub>60</sub> をグラファイト (HOPG) 上に吸着させた分子薄膜に注目し、光励起電子のダイナミクスを 2PPE 測定により追跡した。図 2-10(左)は、C<sub>60</sub> 分子を単分子層相当に蒸着した試料を、光のエネルギーを変化させて測定した 2PPE スペクトルである。表面垂直方向に放出された光電子を検出しており、横軸は、フェルミ準位 (E<sub>F</sub>) を基準とした中間状態のエネルギーで示している。HOPG 清浄表面との比較から、スペクトル中に見られる特徴的な構造は、全て C<sub>60</sub> 薄膜の電子状態に由来しており、それらのエネルギー位置の光子エネルギー依存性から、図 2-10(右)のエネルギーダイアグラムに示すように、占有準位 (H0)、真空準位と E<sub>F</sub> の間の非占有準位 (L0、L1、L2)、真空準位より高いエネルギーにある非占有準位 (F0、F1、F2) に帰属できる。これまで、E<sub>F</sub>+0.8 eV 付近の準位は、光励起に伴い C<sub>60</sub> 分子中に生成されたフレンケル励起子<sup>93</sup>の LUMO+1 に由来するとされてきたが、各準位のエネルギー位置やピーク強度の時間変化および光子エネルギー依存性の詳細な解析から、正孔を伴わない中性の C<sub>60</sub> 分子の LUMO に由来することを明らかにした。放出される光電子量の光子エネルギー依存性は、C<sub>60</sub> 分子が光を吸収し励起子を形成することを示しており、先の結果は、高エネルギーの励起子が自由な電子と正孔に解離し、周囲の非励起中性 C<sub>60</sub> 分子に移動していることを意味している。図 2-11 に示す LUMO 由来 2PPE 強度の時間発展に見られるように、LUMO 中の電子は一旦増加した後で減少に転じ、高エネルギーの準位からの緩和により、光励起後も LUMO へ電子が供給されていることを示している。HOPG 上に形成された C<sub>60</sub> 薄膜では、LUMO 中の電子は、他の金属基板上とは異なり、単分子層でも約 1 ピコ秒の長い寿命をもっており、C<sub>60</sub> 分子から HOPG 基板への電子緩和が極めて少ないことを意味している。さらに、C<sub>60</sub> 分子膜が厚くなるにつれて LUMO 電子の寿命は長くなり、その膜厚依存性から、励起子の乖離に要する時間は 0.1 フェムト秒以下であり、生成された自由な電子と正孔は、光キャリアとして C<sub>60</sub> 膜内を拡散した後、再び励起子を形成すること無く、基板へと緩和することを明らかにした。これらの成果は、C<sub>60</sub> 薄膜への光照射に伴う光キャリアの生成過程とその緩和ダイナミクスを直接観測した初めての例であり、有機分子材料の光物性に関する重要な基礎的知見である<sup>[28]</sup>。

<sup>93</sup> フレンケル励起子：結晶の単位胞の中に励起子が閉じ込められた状態(正孔と電子の距離が同程度)。多くの有機分子結晶の励起子。他方、無機半導体などの固体物理の励起子はワニエ励起子。

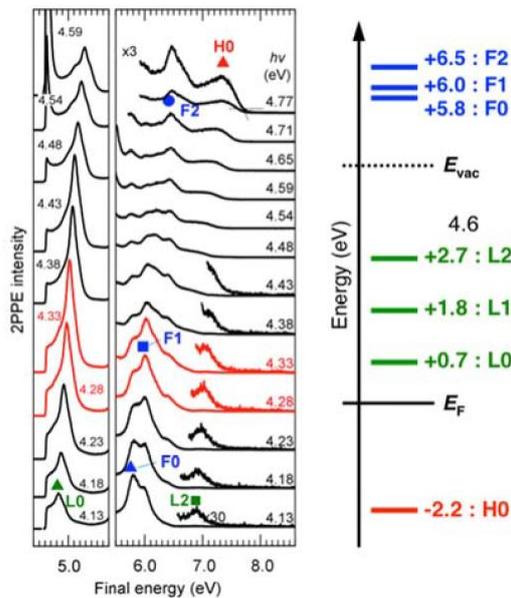


図 2-10 (左)HOPG 上に形成した  $C_{60}$  分子層膜から得た 2PPE スペクトルの光子エネルギー依存性、および(右)それから決定したエネルギーダイアグラム

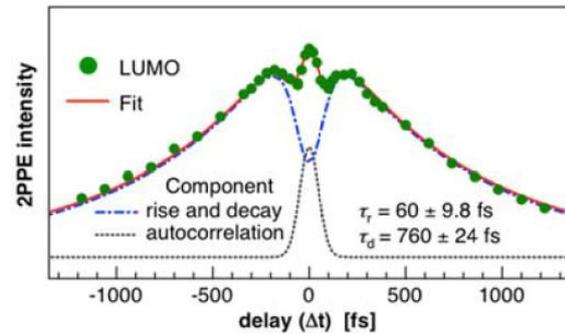


図 2-11 HOPG 上の  $C_{60}$  単分子膜における LUMO 由来 2PPE 強度の時間発展

### (3) 2次元 $C_{60}$ 単層膜における高分散 NFE バンド

1 個の分子で形成された原子状拡散軌道である超原子分子軌道(SAMOs)は、バルク金属などの非常に分散が大きいバンド構造と同様に、波動関数を隣接体と混成して、ほとんど自由な電子(NFE)<sup>94</sup>のバンドを形成する。このため、SAMOs の形成とその電子ダイナミクスは、有機ナノ材料の 1 次元から 3 次元(1D-3D)集合体で電子の働きを制御する上で重要な役割を果たす。ここでは、角度分解 2PPE (AR-2PPE) スペクトルと理論計算を利用して 2 次元状に形成された  $C_{60}$  フラーレン単層における一連の非局在の SAMOs を同定した。SAMOs は、 $C_{60}$  の炭素フレームワークで局在した波動関数としてよく知られたフロンティア非占有  $\pi^*$  軌道とは異なり、2 次元配列の間で広がった軌道間で混成される明確な NFE バンド分散特性を示した。NFE バンドを密度汎関数理論(DFT)計算で求めたところ、そのエネルギーや有効質量を含む実験結果を定量的に再現できることがわかった。これらの SAMOs からなる NFE バンドはフェルミ準位よりも高エネルギー側に位置するものの、ドーピングによってバンドエネルギー位置をフェルミ準位付近まで低下させれば、1D-3D 分子集合体における電荷移動または光機能特性を支配する電子準位となる。したがって、有機材料の SAMOs のバンドエンジニアリングは、1D-3D 分子集合体の電子状態制御に基づく分子エレクトロニクスの新時代を導く可能性がある<sup>[30]</sup>。

<sup>94</sup> ほとんど自由な電子(nearly free electron):金属中の電子のバンド構造を考えるときに用いられる近似法の一つ。自由電子に対し、非常に弱い周期的なポテンシャルによる摂動を考える。

#### (4) アルカンチオレート SAM の置換基による有機分子のエネルギーレベル制御

2 光子光電子分光法を用いて、アルカンチオレート自己組織化単層膜(SAM)上に蒸着させたフラーレン C<sub>60</sub> 分子の非占有エネルギー準位を観察した。アルキル鎖中の水素原子をフッ素原子に置換することにより、仕事関数<sup>95</sup>(WF)はアルカンチオレート SAM(H-SAM)の 4.3 eV からフッ素置換 SAM(F-SAM)の場合の 5.7 eV に増加した。この結果は SAM 膜内に形成される表面双極子層の特性に起因する。C<sub>60</sub> が H-SAM もしくは F-SAM に被覆された基板上に位置する時、C<sub>60</sub> の非占有/占有準位のエネルギー位置は真空レベル(フェルミレベル(E<sub>F</sub>)+WF)に固定されている。このエネルギー準位のアライメントの結果、F-SAM 上では、C<sub>60</sub> の HOMO の E<sub>F</sub> からのエネルギー差は LUMO のそれとほとんど同じになる。このことは、F-SAM 上の C<sub>60</sub> 分子膜では、C<sub>60</sub> が典型的な n 型半導体として知られているにも関わらず、p-型、n-型(アンバイポーラ)の両方の電荷輸送特性をもつことを示している。このエネルギー準位の描像は、少なくとも 5 nm 厚みの多層 C<sub>60</sub> 薄膜においても保たれ、SAM によって誘起される双極子層の特性によって、分子被覆層の電子準位を制御できることがわかった。有機薄膜のエネルギー準位に関するこのような分光学的研究は、有機薄膜デバイスの発展にとって重要であると考えられる<sup>[31]</sup>。

### 2.2.3 精密合成されたナノクラスターの触媒効果

#### (1) 高活性白金(Pt)ナノクラスター触媒<sup>96</sup>

ナノクラスターの有望な機能の1つとして、触媒への利用がある。特に、希少な白金(Pt)元素を用いる燃料電池では、その Pt 使用量の低減が必要であり、とりわけ、カソード(正極)での酸素還元反応(ORR)における Pt 使用量の低減のためには、活性の高い Pt ナノクラスターの電極触媒への利用が期待される。角山らは、金属ナノクラスターをパルスマグネトロンスパッタリング(MSP)法によって気相中で合成する手法を駆使して、原子数が数個から数百個のナノクラスターを固体基板上にソフトランディングさせて担持させ、その物性や機能を解明する研究を進めてきた。このナノクラスターの興味深い性質の1つは、その構成原子のほとんどが表面に露出しており、反応気体と接触できることである。このため、金属原子の構成原子数が1個異なるだけで反応活性が大きく変化する特徴に加えて、金属元素の反応への利用効率が高く、ナノクラスターを触媒単位として利用すれば、希少な金属原子の使用量を大きく低減できる特徴をもっている。しかし、これまでに開発された技術では、有機合成された特殊な化合物を利用して金属クラスターを作成するために、低コスト化に制約があるばかりでなく、金属クラスター本来の触媒活性が有機化合物によって損なわれ

<sup>95</sup> 仕事関数(Work Function):物質表面において表面から1個の電子を無限遠まで取り出すのに必要な最小エネルギー

<sup>96</sup> 慶大・トヨタ紡織(株)・分子研・千葉大・名古屋大プレスリリース:2019年10月17日  
<https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/files/2019/10/17/191017-1.pdf>  
特願 2019-128011

る点が課題であった。この課題を克服するため、配位子のない清浄な Pt ナノクラスターを構成原子数によって精密に峻別して基板上に担持する手法によって、Pt ナノクラスターそのものの触媒活性を評価して、その構造を決定することが求められていた。

### ①白金ナノクラスターの担持触媒の創製と触媒活性の評価

MSP 法を用いた気相ナノクラスター作製装置 nanojima<sup>®</sup>によって、配位子のない清浄な金属ナノクラスターを高効率で気相合成させることができる。本装置で気相合成した Pt ナノクラスターを四重極質量選別器によって、構成原子数を精密に峻別して真空中で炭素基板上にソフトランディングすることで、Pt ナノクラスター担持基板を作製した(図 1-4)。この手法によって、Pt 原子 6 個から構成されるサブナノスケールの Pt サブナノクラスター<sup>97</sup>を担持した基板を、電極触媒に用いることが可能になった。ORR での活性を、1 気圧の酸素下の過塩素酸水溶液中において、回転ディスク電極法による対流ボルタンメトリー<sup>98</sup>を用いて評価した。作成した担持 Pt 6 量体は、現行の Pt 標準触媒(粒子径:約 2-3 nm)に比べて、1.7 倍程度高い質量活性<sup>99</sup>(Mass Activity (MA)=520 A/gPt)を示した。

### ②白金ナノクラスターの構造評価

Pt 原子に関する EXAFS<sup>100</sup>(図 2-12)によるスペクトルを周期的 DFT 計算による構造と比較することによって、高い質量活性を示す白金 6 量体の構造が、双四面体<sup>101</sup>(図 2-13)であることを明らかにした。DFT 計算による電荷分布解析から、図 2-13 の構造においては、配位数の小さい Pt 原子上の負電荷が増大し、丸で示した 2 つの Pt 原子上の *d* 軌道のエネルギーレベルがバルク状態に比べて上昇していた。このことから、Pt 6 量体の高い活性は、炭素基板上への吸着によって電荷分離が生じ、ナノクラスター内の特定の Pt 原子の *d* 軌道エネルギーレベルがバルク状態に比べて上昇することによって、酸素分子の吸着が起こりやすくなることに起因していると考えられる。この結果により、6 個の Pt 原子のサブナノクラスターが、従来の Pt 標準触媒を越える活性をもつことから、Pt 使用量の少ない白金ナノクラスターを燃料電池の電極触媒に応用する道が拓かれた。今後は、6 量体以外のサイズに対して原子数を精密に峻別した Pt ナノクラスターの触媒活性を詳細に評価することによって、清浄な Pt ナノクラスターがもつ触媒活性のサイズ依存性を解明していく<sup>[32]</sup>。

<sup>97</sup> サブナノクラスター：サブナノスケール(<1 nm)のナノクラスター。

<sup>98</sup> 回転ディスク電極法による対流ボルタンメトリー：溶液内での対流による物質輸送の影響をできる限り避けて電気化学測定を行う方法で、ディスク形状の電極を一定速度で回転させながら電気化学測定を行うことによって、再現性の良い測定ができる方法。電気分解の際の電圧と電流の関係を測定する。

<sup>99</sup> 質量活性：白金 1 g あたりの酸素還元電流密度(触媒の単位表面積当たりの電流(比活性：A/Pt<sup>m<sup>2</sup></sup>)と触媒の単位重量当たりの活性表面積(比表面積：m<sup>2</sup>/Pt・g)の積)。

<sup>100</sup> EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)：広域 X 線吸収微細構造。X 線吸収スペクトルにおいて、吸収端から高エネルギー側に 1000 eV 程度までの領域に見られる構造。

<sup>101</sup> 双四面体：2 つの四面体の一辺を共有する構造体で、三角柱に類似した構造。

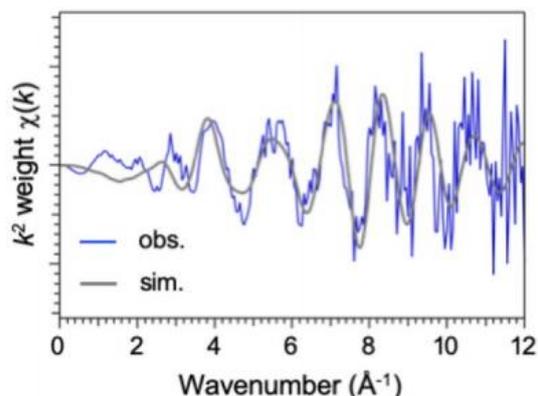


図 2-12 白金 6 量体の EXAFS スペクトル(青)と理論計算で得られた構造によるシミュレーション(黒) <sup>102</sup>

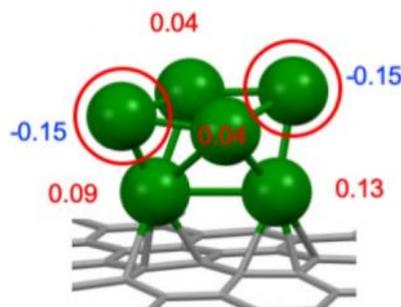


図 2-13 DFT 計算による白金 6 量体のサブナノクラスターの構造 (EXAFS スペクトルを再現する双四面体構造)<sup>103</sup>

Pt ナノクラスターの電極触媒への利用は、Pt 使用量の低減を実現しつつ燃料電池が普及することを加速させる上で有効な手法である。特に、MSP 法による nanojima<sup>®</sup>によって気相中で効率よく金属ナノクラスターが合成され、その触媒機能が実証されたことからわかるように、Pt ばかりでなく様々な金属元素に対して配位子のない清浄な金属ナノクラスターの機能実証への展開が図られる。

## (2) 白金ナノクラスター触媒による水素還元反応のサイズ効果

中性の水中における電気化学的水素発生反応 (HER<sup>104</sup>) において、Pt ナノクラスター触媒が原子数サイズ依存活性を示した。単一サイズのナノクラスター触媒は、HiPIMS に基づく強力なサイズ選択型ナノクラスター源 nanojima<sup>®</sup>を使用して、チタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>) (100) 表面にサイズ選択された Pt ナノクラスターをソフトランディングすることによって調製した。単一サイズの触媒が作製できていることは、走査型トンネル顕微鏡で確認した。電気化学測定から、単位 Pt あたりの触媒 HER 活性は n=1~45 の範囲で観測され、Pt<sub>30</sub> で最大値を示すことがわかった。気相中の負イオン光電子分光法で測定された Pt ナノクラスターの電子親和力を考慮に入れて、HER の反応メカニズムを推定した。サイズ固有の HER 活性は、Pt ナノクラスターのエネルギーレベルと SrTiO<sub>3</sub> 表面のバンド構造の電子準位のマッチングに由来することがわかった<sup>[33]</sup>。

### ① 単一サイズナノクラスターの固定化

<sup>102</sup> 慶大・トヨタ紡織(株)・分子研・千葉大・名古屋大プレスリリース：2019年10月17日の図2

<sup>103</sup> 慶大・トヨタ紡織(株)・分子研・千葉大・名古屋大プレスリリース：2019年10月17日の図3

<sup>104</sup> HER:hydrogen evolution reaction

ナノクラスター源 nanojima<sup>®</sup>で生成したナノクラスターイオンは、冷却した成長ガス(He)と十分に熱平衡に達することによって、その並進速度分布を 2 eV 以下に抑えた。その結果、蒸着基板の電位を制御することで、数 eV 以下の衝突エネルギーでナノクラスターを SrTiO<sub>3</sub> 基板上にソフトランディングすることができた。STM 像には固定化されたナノクラスターに対応した 1.0 nm 程度の均一な高さのドットが観測されている。さらに、固体基板上に真空蒸着で作製した C<sub>60</sub> 等の分子性超薄膜(厚み 1~3 層程度)を担持基板として用いることで種々の固体基板上にナノクラスターを非破壊で固定化することができた。

## ②単一サイズ白金ナノクラスターによる水素発生反応におけるサイズ効果

SrTiO<sub>3</sub> 上に固定化した Pt ナノクラスターについて水素発生反応(HER)活性を電気化学的に評価した。Pt<sub>n</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 基板の線形掃引ボルタモグラム<sup>105</sup>(図 2-14)には Pt ナノクラスターを固定化した際に貴電位<sup>106</sup>側に新たなピークが見られ、HER 活性の出現電位<sup>107</sup>が正方向にシフトすることが分かる。このことは Pt ナノクラスターが HER の活性サイトとして機能する

引用文献 33 の Fig. 3

引用文献 33 の Fig. 4

図 2-14 Pt<sub>n</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 基板を作用極とした HER の線形掃引ボルタモグラム 図 2-15 白金の蒸着量を一定にした場合の Pt<sub>n</sub>/SrTiO<sub>3</sub> による HER 出現電位のサイズ変化

ことを示している。この出現電位を指標として Pt 蒸着量を一定に保ったまま、出現電位(V<sub>th</sub>)をサイズ間で比較した結果、30 量体付近で活性が最大値となることが分かった(図 2-15)。このことは Pt<sub>30</sub> ナノクラスターと SrTiO<sub>3</sub> の電子構造のエネルギー関係に起因することを明らかにした。HER は SrTiO<sub>3</sub> の伝導帯から Pt ナノクラスターの最低空軌道を介して水が還元されることで進行する。中でも Pt<sub>30</sub> の最低空軌道は SrTiO<sub>3</sub> の伝導帯下端と水の還元電位の間に位置し、そのために活性が最大となったと考えられる。

<sup>105</sup> 線形掃引ボルタモグラム(Linear Sweep Voltammogram) : 電位を一定の方向に掃引した際の電流の変化を示した図。

<sup>106</sup> 貴電位 : +側陰極部(一側陽極部は卑電位)。

<sup>107</sup> 出現電位 : 電子または光で分子をイオン化する場合、分子イオン以外の断片イオン、イオン-分子反応で生成する二次イオンなどが生成する最小エネルギー(各イオンのイオン化効率曲線のしきい値)。

### (3) カップリング反応におけるサイズ効果

チタン酸ストロンチウム基板上的の単一サイズのパラジウムナノクラスターによる液相触媒：鈴木・宮浦カップリング用のサイズ特異的触媒

数～数十個の原子を含む金属ナノクラスターは、気相中の分子ビーム実験によって明らかにされているように、構成原子数(サイズ)に依存した化学的特性を有することから、サイズ特異的な高度な触媒反応の有力な候補である。ナノクラスターのサイズ特異性は、化学組成やサイズを最適化したオーダーメイドの触媒の製造に適している可能性がある。その特徴を触媒機能として効率よく利用するためには、単一サイズのナノクラスター触媒を作製するための適切な方法と共に、現実的な反応条件下での触媒におけるサイズ特異性を正確に理解することが重要である。ここでは鈴木・宮浦カップリング反応を取り上げて、清浄化されたチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3(100)$ )基板上に担持した単一パラジウム(Pd)ナノクラスター触媒を評価した。気相において四重極質量分析器によって選択的に合成されたHiPIMS ナノクラスターイオンを、 $\text{SrTiO}_3$ 基板上にソフトランディングさせてサイズ選択したPdナノクラスター蒸着基板を作成した。Pdナノクラスターの固定化はSTMで確認した。XPSでPdナノクラスター蒸着基板を観察したところ、ナノクラスターサイズが減少するほど平均酸化状態が増加しており、これは一般に1原子当たりの触媒活性が高いことを示している。鈴木・宮浦カップリング反応の生成物の定量解析から、13量体Pdナノクラスターが最も高い活性を示した。銅原子(Cu)やタングステン(W)のヘテロ原子をドーピングした合金ナノクラスターは純13量体Pd<sub>13</sub>よりも活性が低くなった。13量体Pd<sub>13</sub>の触媒活性が最も高くなるのは、幾何学的構造の特性にPdナノクラスターの特異的な電荷分布が複合したことに関因していると考えられる。ヘテロ原子ドーピング合金ナノクラスターの反応性と比較を、XPSを用いた電子構造の評価と組み合わせることにより、サイズ特異的活性と部位特異的電荷分布との関係が明らかになった<sup>[34]</sup>。

#### 2.2.4 精密合成されたナノクラスターのデバイス応用

本プロジェクトの第3Gはナノクラスターの機能を利用した電子素子や光応答性のナノデバイスの創製研究を研究目標とした。ナノクラスターのソフトランディングの基板として有機単層膜を研究することを通じて、Ant-C11-SAM膜の有用性が明らかとなった。また、ナノデバイスの基本構造の中にナノクラスターを機能単位として活用する研究を展開する中から、単一のナノクラスター物質を配列集積させて有機無機分子との複合体を精巧に組み上げることを可能としたことを踏まえて、これらのナノクラスターの物性に対する基礎的な理解に基づいて、新たに電子素子や光学素子などを構築することを目指した。金属内包シリコンケージナノクラスターでは、内包金属原子の電荷制御による電子素子の高度化を図るとともに、新しい太陽電池電子デバイス創成を提案し、また、有機金属サンドイッチナノクラスターのナノ物質では、希土類金属原子の低次元配列を利用した磁気光学デバイスを

提案した。ここでは、プロジェクト終了後の本分野の進展をいくつかの文献をもとに紹介する。

### (1) 絶縁性アルカンチオレート自己組織化単分子膜上の半導体アントラセン単層膜の生成

Au(111)上のアントラセン置換 C11 アルカンチオールの自己組織化単分子膜(Ant-C11-SAM)の形成と分子構造については、2.2.2(1)の図2-8に示した。そこでは、SAMは密に詰められた「スタンディングアップ(standing-up; 立位)」分子で構成され、秩序構造を形成している。Au(111)上のAnt-C11-SAMの作成では、大気中の湿式化学プロセスによって形成させた後、真空中で熱アニーリングを行った。STM観察によって、真空側からみると、半導体アントラセン単層膜、絶縁性アルカンチオール層、金基板の順で積層された構造であることがわかる。最上のアントラセン単層膜では、アントラセン分子はバルク結晶中と同様ヘリングボーン構造<sup>108</sup>となり、充填密度は高い。すなわち、SAMによってアントラセン部分は、バルク状の面内ヘリングボーン構造に配置されて室温以上で結晶性を有することを示している。この結果は、アントラセンアルカン(C11)チオレートによって配位子保護されたAuナノクラスターが、表面上でランダムな構造をとることとは対照的である。また、SAMの表面にはアントラセン二量体の六方晶系の配置が見られる。この構造は、400 Kでのアニーリング後においても残り、走査トンネル分光法(STS)を用いた表面上のバルクアントラセンのバンドギャップ測定と同様に、 $\sim 3.6$  eVのエネルギーギャップを示した。上記の結果は、半導体アントラセン単層膜が絶縁アルカンチオレート薄膜上に高度に配列されて形成され、界面上の秩序的な化学結合によって、Au(111)上のAnt-C11-SAMが高い熱安定性を有することを示している。また、アントラセン分子の2量化は、高充填密度によるAnt-C11-SAMの形成によって、アントラセン単層膜内に圧縮歪エネルギーが蓄積されることによってもたらされると考えられる。この結果は、有機分子の積層構造を精密に作る方法の意義とその物性の特徴を示しており、有機エレクトロニクス分野の発展に貢献する知見である<sup>[35]</sup>。

### (2) 表面プラズモンポラリトンの可視化<sup>109</sup>

光と物質の相互作用の1つとして、光を金属表面に照射する際に生成される表面プラズモンポラリトン<sup>110</sup>(Surface Plasmon Polariton, SPP)が古くから知られている。このSPPが表面を伝播する現象は、プラズモニック光回路やプラズモニックレーザーなどのナノデバイスへの応用や、太陽電池などの光電変換デバイスの高効率化に貢献できると期待されて

<sup>108</sup> ヘリングボーン構造：V字形や長方形を縦横に連続して組合せられている模様的一种。有機半導体の結晶構造に着目すると、このパッキング様式を取る場合が多い。

<sup>109</sup> 慶大プレスリリース：2020年1月31日

<https://www.keio.ac.jp/ja/press-releases/files/2020/1/31/200131-1.pdf>

<sup>110</sup> 表面プラズモンポラリトン：金属/誘電体(あるいは金属/真空)界面に対して平行方向に伝播する表面電磁波(プラズモン：金属中の自由電子による集団的な振動(プラズマ振動)の量子。プラズモンを利用した技術をプラズモニクスという)。

いる。この SPP の伝搬が時間とともに変化する様子を可視化することは、SPP の伝播効率の改善とともに SPP の伝播を時空間で精密制御する上で重要であることから、SPP の可視化の手法の開発が強く望まれていた。これまでの SPP 可視化の手法では、近接場光学顕微鏡法、光学顕微鏡を用いた蛍光イメージングやテラヘルツ分光、走査型電子顕微鏡内のカソードルミネッセンスを用いる手法などがあるものの、これらは空間分解能や時間分解能の点で課題があった。さらに、SPP による界面での電磁場の変調は数 nm の分子膜で覆われるだけで極端に検出感度が低下するため、分子膜で覆われた分子膜・金属界面における SPP を高感度で可視化する手法の開発が求められていた。洪田らは特に難しいとされる金属表面が分子膜で覆われた界面で伝播する SPP を 2 光子光電子放射顕微鏡法 (PEEM) で観測する手法の開発に取り組んだ。

## ①2 光子光電子放射顕微鏡法の開発

さまざまな SPP 可視化手法の開発の中、超高速フェムト秒レーザー光の 2 光子による励起と光電子放射顕微鏡の組み合わせによる 2 光子光電子放射顕微鏡法 (2P-PEEM) は、空間的、時間的の両面において優れた可視化手法として期待されていた。この手法では照射光の波長以下の空間分解能とともにフェムト秒レベルの時間分解能で、SPP 伝播の顕微画像をリアルタイムで観測することが可能である。そこで本研究では、2 種類のエネルギーの光子を用いた 2P-PEEM 法を新たに開発し (図 2-16)、1 光子目 (ポンプ光<sup>112</sup>) で SPP に励起された電子を、引き続く 2 光子目 (プローブ光<sup>113</sup>) によって放出される光電子として検出することによって SPP の伝播の様子を 2 次元画像として可視化した。また、ポンプ光とプローブ光に時間差を設けてプローブ光を遅延させることで、この SPP 伝播が進展する様子を観測した。さらに、実際のプラズモニックナノデバイスで用いられるような、金属と誘電体薄膜界面のモデルとして、C<sub>60</sub> フラーレンの多層分子膜に埋もれた Au (111) 基板上に、MSP 法で気相合成した銀ナノ

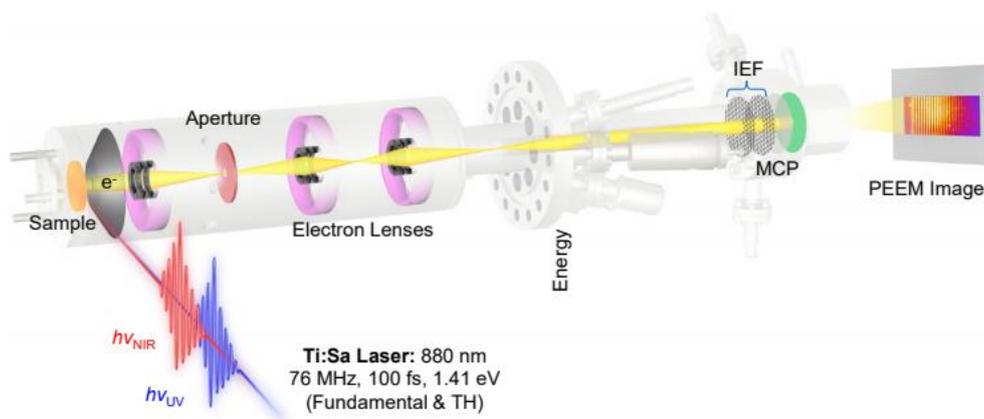


図 2-16 2 光子光電子放射顕微鏡法<sup>111</sup>

<sup>111</sup> 慶大プレスリリース：2020 年 1 月 31 日の図 1

<sup>112</sup> ポンプ光：過渡吸収分光法における励起光 (光誘起現象を起こす)。

<sup>113</sup> プローブ光：過渡吸収分光法における検出光。

クラスターを SPP 可視化の増感剤として蒸着する手法を開発し、こうした金属/誘電体界面の非破壊的評価が可能な 2P-PEEM を用いて、その埋もれた界面における SPP 伝播特性を観測した。

## ②アルカンチオラート自己組織化単分子層でコートされた Au(111) 表面での表面プラズモンポラリトンの 2 光子光電子放射顕微鏡法

Au(111) 上に形成されたアルカンチオラート自己組織化単分子層 (Cn-SAMs) の化学修飾された有機/金属界面に沿って伝播する表面プラズモンポラリトン (SPP) を可視化するために、2 光子光電子放射顕微鏡 (2P-PEEM) を採用した。2P-PEEM では、900 nm 付近の近赤外光子が Cn-SAMs/Au(111) 界面で SPP を生成し、残りの近赤外光子による分極と干渉する。結果として生じる表面分極縞は、紫外光子によって検出された 2P 光電子の局所分布として観察される。Cn-SAM のさまざまなアルキル鎖長に対応する 2 色 2P-PEEM によって、SPP 特性は、特に表面の Au 原子と吸着チオール分子間の化学的相互作用によって形成される界面電子状態によって大幅に変わり、それによって光の速度の約 0.86 倍の群速度であることが明らかになった。SPP の特性は、有機誘電体層の高さで制御できるため、SAM を使用したボトムアップの制御技術で、表面プラズモニックデバイスへの応用に向けた誘電体の特性を制御できることが期待される<sup>[36]</sup>。

## ③Ag ナノクラスターの光増感を用いた「埋れた界面」の光伝播

金表面 Au(111) 上に多層 C<sub>60</sub> 膜を、厚さを変えて形成させると、C<sub>60</sub> が 3 ML 程度まではその下の SPP の伝播は可視化できるが、C<sub>60</sub> が 5 ML 以上になると C<sub>60</sub>/Au(111) 界面での SPP の伝播が観測できなくなった。これは、C<sub>60</sub> 膜からの光電子放出の強度が低いために SPP 伝播に伴う光電子の空間分布に関する情報が覆い隠されてしまうためである。そこで、プラズモンによる高い光学応答とともに、光電子放出強度が高いと考えられる銀ナノクラスターを増感剤に用いて膜厚 10 ML の C<sub>60</sub>/Au(111) 界面での SPP 観測を試みた。わずか 0.05 ML の銀ナノクラスター 21 量体 (Ag<sub>21</sub>) を蒸着したところ、SPP の伝播を反映する縞状構造が見え始め、0.1 ML の銀ナノクラスター蒸着によって、この界面の SPP 特性を評価するのに十分な応答強度が得られ、10 ML 下の C<sub>60</sub>/Au(111) 界面の SPP 伝播が可視化された (図 2-17)。実際、電場強度分布を計算したところ、10 ML の C<sub>60</sub> 膜が Au(111) 上にあっても SPP 電場強度は Au 表面の 85% 程度まで維持されていた。すなわち、銀ナノクラスターが Au(111) 界面の SPP 伝播を感受して光電子放出することによって、埋れた C<sub>60</sub>/Au(111) 界面の SPP が可視化されることがわかった。0.1 ML Ag<sub>21</sub>/10 ML C<sub>60</sub>/Au(111) 界面で伝搬する SPP の分散曲線を実験的に得たところ、この実験値が 10 ML C<sub>60</sub>/Au(111) の理論値と一致したことから、銀ナノクラスターは界面の SPP 特性を改変することなく可視化をもたらすと結論づけた。

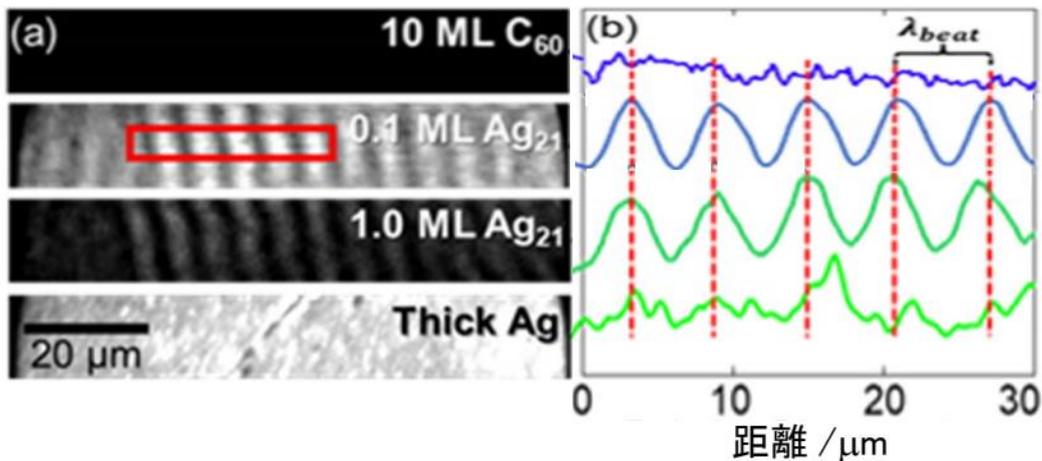


図 2-17 異なる銀ナノクラスター ( $\text{Ag}_{21}$ ) 蒸着量の 10 ML- $\text{C}_{60}$ /Au(111) 界面の 2P-PEEM 像 (左) とその強度プロット (右)<sup>114</sup>

10 ML の  $\text{C}_{60}$  で覆うと SPP の伝播ビートは全く観測されないが、0.1 ML の銀ナノクラスター  $\text{Ag}_{21}$  を蒸着すると、10 ML 下の  $\text{C}_{60}$ /Au(111) 界面の SPP 伝播が十分な強度で観測される。銀ナノクラスター  $\text{Ag}_{21}$  をさらに蒸着すると伝播ビートは見えなくなる。赤枠で囲んだ部分のビート間隔はそれぞれ右図のようになり、銀ナノクラスターの蒸着量が増えてもその間隔はほとんど変わらない。

以上のことから、銀ナノクラスターは増感剤として働き、 $\text{C}_{60}$ /Au(111) 界面の埋もれた界面の SPP を高感度に観測できることがわかる。この手法の概念図を図 2-18 に示した<sup>[37]</sup>。

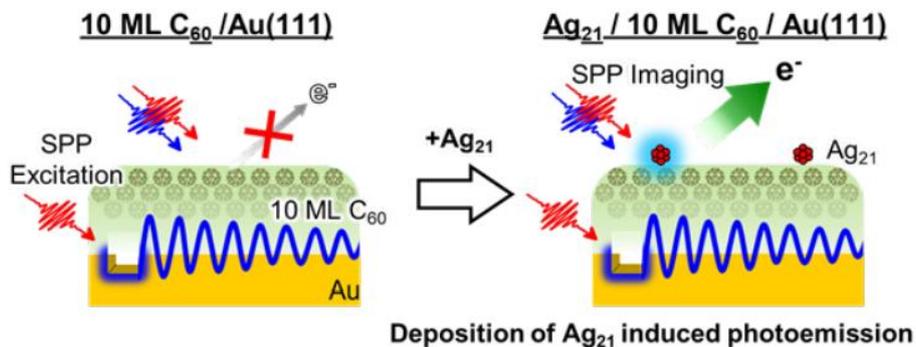


図 2-18 銀ナノクラスター ( $\text{Ag}_{21}$ ) 蒸着による SPP の可視化機構の概念図<sup>115</sup>  
 $\text{C}_{60}$ /Au(111) 界面において SPP は分子膜で覆われても伝播しているが、その様子は光電子放出が抑制されるために、このままでは 2P-PEEM で観測できない (左図)。銀ナノクラスターを蒸着すると界面の SPP を感受することによって、埋れた界面の SPP が可視化される (右図)。

本研究により、最表面に銀ナノクラスターを増感剤としてわずかに蒸着することで、従来観測できなかった分子膜の下の埋もれた界面の SPP の可視化が可能になった。これらの結果は、SPP 伝播を利用するプラズモニック光回路やプラズモニックレーザーなどプラズモン

<sup>114</sup> 慶大プレスリリース：2020 年 1 月 31 日の図 2

<sup>115</sup> 慶大プレスリリース：2020 年 1 月 31 日の図 3

応答光学材料、太陽電池などのナノデバイスの開発において、有効な基盤技術になることが期待できる。

### (3) アルカンチオレート保護金、および金・パラジウムナノクラスターによるフローティングゲートメモリーデバイスの特性評価

プロジェクト期間中の電荷保持型ナノアレイメモリーの可能性と  $Au_n(SR)_m$  による初期評価結果は 1.5.3(6) に述べた。その後、この初期評価に引き続き、金にパラジウムをドーブした系を含めて検討を進めた。

アルカンチオレート保護金 (Au:SR) とパラジウムドーブ金  $Au(AuPd:SR)$  ナノクラスター  $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{24}Pd(SR)_{18}$ 、および  $Au_{38}(SR)_{24}(R=C_{12}H_{25})$  のフローティングゲートメモリー特性を真空中の静電容量・電圧 (C-V) 測定で調べた。Au:SR ナノクラスターの単層膜は、p 型 Si 基板上のフローティングゲートメモリー層として、表面積-面積 ( $\pi \cdot A$ ) の等温測定の Langmuir-Schaefer 法<sup>116</sup>によって形成した。フッ素ポリマー (CYTOP、 $\sim 15$  nm 厚) を、疎水性絶縁層を形成するように表面にスピコートした。ゲート電極として Au パッド (厚さ約 40 nm) を用いた C-V 測定は、各試料の基準電位変化とは異なり Au:SR および AuPd:SR ナノクラスターから発生する時計回りのヒステリシス曲線を示すことがわかった。そのヒステリシス幅は Au:SR ナノクラスターの組成とサイズに依存し、直径 2~3 nm の Au ナノ粒子に基づくよりもヒステリシス幅が広いことがわかった (図 2-19)。同一試料で基準電位変化を求めることによって、C-V 測定を正確に行うことで、電子と正孔の蓄積挙動を別々に特定することができた。基準電位変化の曲線から、C-V 曲線の負と正の両方のシフトがヒステリシスとして観察され、これは Au:SR および AuPd:SR ナノクラスターへの正孔および電子の注入に由来する。注入された電子に対する注入された正孔の比率は、ナノクラスターの組成とサイズに依存し、Au:SR および AuPd:SR のレドックス電位<sup>117</sup>によって定性的に説明することができる (図 2-20)。このフローティングゲートの挙動は精密に合成した金属ナノクラスターではサイズと組成で制御できる。エネルギー準位の制御は、表面被覆層の化学修飾による表面双極子の変化によっても可能であるので、組成・サイズ制御されたナノクラスターに表面被覆層を組み合わせることによって、フローティングゲートの挙動のエネルギー準位を精密に制御する方法として適用することが可能である<sup>[38]</sup>。

<sup>116</sup> Langmuir-Schaefer 法：単分子膜生成法の一つ。膜転写法。疎水化したシリコンやガラスの基板を水平に水面に接触させることで水面上のタンパク膜や有機分子膜を表面に転写固定できる。

<sup>117</sup> レドックス電位：酸化還元電位。ある酸化還元反応系における電子のやり取りの際に発生する電位。

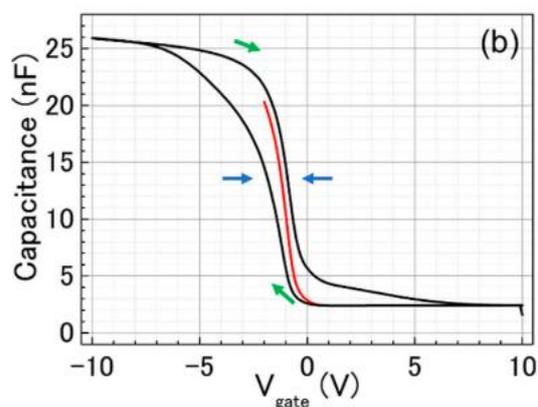


図 2-19  $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$  の C-V 曲線<sup>118</sup>  
赤線は低電圧 (< 2 V) で測定 (ヒステリシスはなし)。黒線は -10 ~ 10 V で掃引。

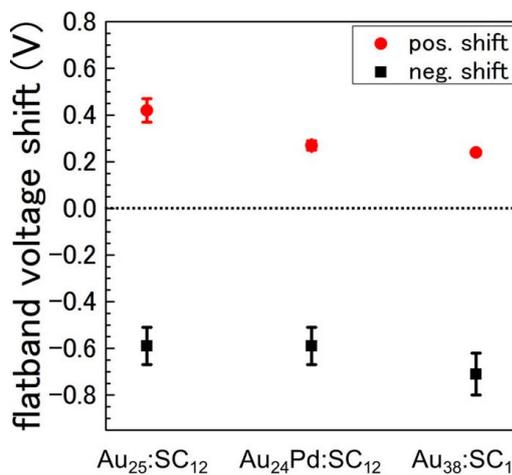


図 2-20  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$  に基づくデバイスの C-V 曲線におけるフラットバンド電圧シフト<sup>119</sup>

### 2.3 プロジェクト参加研究者の活動状況

中嶋は 1989 年に東京大学大学院で理学博士号取得後、慶應義塾大学 (以下、慶大) 理工学部 に異動し、2001 年に理工学部化学科教授に昇任、本 ERATO プロジェクト期間も含め現在も教授として活躍している。2014 年 ~ 2019 年には慶應義塾基礎科学・基礎工学インスティテュート (KiPAS) 主任研究員も兼務した。KiPAS 創設第 1 回の 4 名の主任研究員の一人として「ナノクラスターの秩序集積によるシステム化学」について研究した。KiPAS の紹介と共にこのテーマ紹介を広く行っている<sup>120</sup>。ナノクラスター分野の主導的研究者の一人であり、2018 年には分子科学会・学会賞を、2020 年には独フンボルト賞を受賞している。

本プロジェクトの第 1 グループリーダーであった角山寛規は、本プロジェクト終了後も慶大理工学部 に在籍、2018 年から准教授を務めた。本プロジェクト終了後、2015 年 ~ 2017 年度には科研費若手研究 (A) で「サイズ・構造を制御したナノクラスター固定化触媒による触媒機能-構造相関の解明」について、2020 年度 ~ 2022 年度には同基盤研究 (C) で「金属ナノクラスター触媒の精密構造評価に基づく分子状酸素活性化機構の解明」について研究代表者を務めている。いずれも、本プロジェクトから派生してきた分野を深化させるものである。

<sup>118</sup> AIP Publishing の許諾により、Yokoyama T., Hirata N., Tsunoyama H., Negishi Y., Nakajima A., "Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected gold and gold-palladium nanoclusters", AIP Advances, 8, 65002 (2018) の Fig.4 を引用

<sup>119</sup> AIP Publishing の許諾により、Yokoyama T., Hirata N., Tsunoyama H., Negishi Y., Nakajima A., "Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected gold and gold-palladium nanoclusters", AIP Advances, 8, 65002 (2018) の Fig.5 を引用

<sup>120</sup> <http://www.recsat.keio.ac.jp/kipas/project/01.html>

第 2 グループリーダーであった江口豊明は終了時点では慶大特任教授であったが、2017 年東北大学に異動し、2019 年理学研究科准教授に昇任した。東北大須藤彰三の元で(共に科研費基盤研究(C))、2015 年度～2017 年度「Si (110) 表面の一次元電子状態の研究」、2019 年度～2021 年度「水素終端 Si 表面の開発及び拡散律速下における金属ナノクラスターの成長過程の研究」を行っている。また、2020 年度からは科研費基盤研究(C)「Ag ナノクラスターの表面プラズモン共鳴における量子サイズ効果の観測」について研究代表者を務めている。

本プロジェクトスタート時から 2013 年 9 月まで第 3 グループリーダーであった渡辺義夫は「あいちシンクロトロン光センター」のリエゾンとして、光電子分光、X 線回折、XAFS、X 線 MCD、光電子顕微鏡(PEEM)のアドバイザーを務めている。

本プロジェクトで若手研究者として貢献した渋谷昌弘は大阪大学で博士号取得後、慶大に異動し、2013 年度～2014 年度は科研費若手研究(B)で「High-repetitive 真空紫外プローブ時間分解光電子分光装置の開発」を並行して行った。2014 年には本プロジェクトメンバーから外れたが、KiPAS の研究員となり、研究は継続した。2018 年度～2020 年度には科研費基盤研究(C)で「Microspot 光電子顕微鏡による表面プラズモンのイメージング」について研究代表者を務めた。2020 年 1 月には大阪市立大学大学院工学研究科特任講師となり、2021 年 4 月から准教授に昇任予定である。テーマは「レーザー/光を使ったナノ物質の研究」で、やはり「観測する」ことに軸をおいている。また、岩佐豪はプロジェクト終了後北海道大学に異動し、大学院理学研究院化学部門量子化学研究室助教である。中谷真人は物質・材料研究機構 NIMS 研究員として本プロジェクトに参画したが、その後、名古屋大学工学部エネルギー理工学科工学研究科総合エネルギー工学専攻准教授に昇任した。他にも多くの若手研究者が本プロジェクトを通じて成果を収め、学問の深化、応用で貢献している。

## 2.4 第 2 章まとめ

本プロジェクト終了後の研究の特徴は、その継続性である。中嶋は、科研費の予算を継続的に獲得し、ERATO プロジェクトで提案したナノクラスターを「作る」「観る」「使う」の 3 つの各分野を深化させ、提案したすべてを検証してきた。本プロジェクトにおいて開発したナノクラスター生成装置 nanojima<sup>®</sup>をさらに発展させ、角山らとともに展開している触媒分野への応用が実用に近づくなど、その後には光学、センサー、電子分野への展開が続くと期待される。

有機薄膜とナノクラスター間の電荷移動ダイナミクス研究から、各種有機層の電子ダイナミクスに関する研究も深化している。本プロジェクトで構築した 2 光子光電子放射顕微鏡(2P-PEEM)の装置は、ナノクラスター生成装置 nanojima<sup>®</sup>と融合して表面プラズモンポラリトン(SPP)観測などで新境地を拓き、また、走査トンネル分光を含む高度分析と理論計算研究も拡大している。

プロジェクト参加者もそれぞれ、テーマの継続性も考慮しながら、新しい部署で活躍しているケースも見られる。

## 第 3 章 プロジェクト成果の波及と展望

### 3.1 科学技術への波及と展望

ナノスケールの物質科学研究は、物理、化学、生物の融合領域として発展し、フラーレン C<sub>60</sub> の発見、巨大磁気抵抗効果や生体酵素科学の著しい成果は、化学、物理学、生命科学を包括するナノ物質科学の多様性と豊かさを明確に示している。

本プロジェクトでは、ナノクラスターの機能実証のために十分な量を精密合成し、集合構造を精密に制御した上で、物性との相関を評価し、その上でその機能を何処にいかに応用していくか、検討を進めた。プロジェクト期間中の MSP 法の高出力化 (HiPIMS 法) からその後の DiLET 法により、気相でも 100 mg スケールの量の合成が可能となり、NMR 分析、光電子分光分析、走査型トンネル分光分析などの高度分析で、その構造を確定し、その結果に基づく電子構造解析から、反応性や界面現象解析など、ナノ物質精密化学を大きく進展させた。さらに実用技術への高度化を視野に工学的知見を取り入れて、ナノクラスター集積制御の研究を、分野融合によって展開している。このサイズ領域のナノ物質の精密制御はナノ物質科学の根源的理解に貢献するものであり、この研究領域の進展は、電子デバイス分野、プラズマモニク光電変換分野、金属触媒分野など、ナノサイエンスとナノテクノロジーを両輪とする、新しい物質科学を形成しつつある。

#### 3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及

ナノクラスターを「作る」分野では、気相法の HiPIMS/DiLET 法により、制御された大きさのナノクラスター直接分散液の合成技術を確立した。また液相法においては MEMS の応用により精密マイクロリアクターを開発し、ナノクラスターの精密合成が可能となっている。「観る」分野については光電子を用いる顕微光電子手法と 2 光子光電子分光法を用いるナノクラスター分析法を開発、加えて密度汎関数理論を用いた計算科学の進展で、電荷移動、電荷分布の解析による現象理解が進んだ。いずれも、それらに応用した「使う」領域の深化に貢献している。

M@Si<sub>16</sub> であらわされる金属内包シリコンケージクラスターは新しい学問分野を形成していて、2020 年のアメリカ化学会 Chemical Reviews 掲載のインド、シブ・ナダー大学の Kumar 博士らによる総説“Endohedrally Doped Cage Clusters”において計算による予測のみならず実験的にも証明された最初の例として中嶋らの結果が紹介されている<sup>121</sup>。

#### 3.1.2 新規な理論や概念の提唱

分子レベルの薄膜間の界面で起こる電子や正孔の移動現象を、分析技術と、DFT 理論計算の対照で検討し、HOMO-LUMO エネルギー差と可視光吸収 (IRAS) スペクトルや XAFS スペクトル

<sup>121</sup> J. Zhao et. al, “Endohedrally Doped Cage Clusters”, *Chem. Rev.*, 120, 9021(2020).

ルとの相関により、構造解析や安定性評価を導いた。また、HOMO-LUMO エネルギー差による電荷移動錯体生成の議論に発展させた。密度汎関数理論の実用応用の成果である。

### 3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成

#### (1) ナノクラスタの大量合成とその化学的特性評価

DiLET 法の開発により 5 グループ金属を内包したシリコンケージナノクラスタを液体に打ち込むことで、分散液を作成し化学的方法で精製、100 mg レベルのナノクラスタの合成法を確立、スペクトル分析と DFT 計算で、その構造決定と化学特性の評価を可能にした。また、2 成分複合ナノクラスタ系についても新たな研究領域として進展させた。サイズ(集積度)を限定したクラスタの合成により、サイズ選択性のある現象の理解、最適化の検討などへ展開できた。

#### (2) 精密合成されたナノクラスタの反応性

気相法による金属内包シリコンナノケージクラスタの酸化反応性を研究し、まずケージを構成するシリコンが反応して崩壊したのちに、内包される金属が反応するという機構を明白にした。それを理論計算による電子密度分布で解説し、今後の反応性ナノ材料設計指針を示している。

ナノクラスタの蒸着面の特性を知るほどに、その蒸着面の担持効果が重要になってくる。無機金属面、有機薄膜面などの電子特性を知ることの重要性が増してきている。

#### (3) 有機分子薄膜における電子ダイナミクスの解明

絶縁性単分子膜と結合した半導体薄膜の評価や、 $C_{60}$  をグラファイト上に吸着させた分子薄膜の光励起電子のダイナミクスへの 2 光子光電子分光法の応用により、金基板の上の絶縁性アルカンチオール分子膜を介した半導体的アントラセン単分子膜からなる有機分子積層構造の確認や、励起状態の放出光電子量の光子エネルギー依存性の解明などを進展させ、有機分子材料の光物性の基礎的知見を拡大させている。

#### (4) 精密合成ナノクラスタの触媒効果

燃料電池などに用いられる白金触媒の高活性化にナノクラスタの高度制御を応用した。原子数が数個から数百個の配位子のない清浄な白金ナノクラスタを固体基板上にソフトランディングさせて担持させ、最適サイズ存在を明白にした。高活性の起源はナノクラスタと基板の電子構造のエネルギー的一致であり、この手法は、各種反応に応用できる。

### (5) 精密合成されたナノクラスターのデバイス応用

ナノデバイスの基本構造の中にナノクラスターを機能単位として活用する研究を展開し、単一のナノクラスター物質を配列集積、有機無機分子との複合体を精巧に組み上げることによって、ナノクラスターの物性に対する基礎的な理解に基づく電子素子や光学素子などのデバイスを目指した。金属内包シリコンケージナノクラスターでは、内包金属原子の電荷制御による電子素子の高度化を図り、新しい太陽電池電子デバイス創成の提案を、また、有機金属サンドイッチナノクラスターのナノ物質では、希土類金属原子の低次元配列を利用した磁気光学デバイスの提案を目指している。

表面プラズモンポラリトンの可視化に Ag ナノクラスター増感剤を応用して成功した。界面のポラリトンを改変せずに可視化できる。プラズモン応答光学材料や太陽電池などのナノデバイスの開発に有効な基盤技術になる。

#### 3.1.4 表面・界面分析技術の進展

本研究では「ナノクラスターを観る」観点から、高度分析技術を応用・開発した。表面・界面の分析には大別して表面形態観察(顕微鏡観察)、表面分光分析(透過・散乱・反射スペクトル)が用いられるが、本研究で扱われた分析を表 3-1、3-2 にまとめた。

表 3-1 表面・界面分析法(表面形態観察)

透過型電子顕微鏡	TEM	観察対象に電子線をあて、透過してきた電子線の強弱から観察対象内の電子透過率の空間分布を観察する
走査型電子顕微鏡	SEM	電子線を絞って電子ビームとして対象に照射し、対象物から放出される二次電子、反射電子、透過電子、X線、蛍光、内部起電力等を検出する事で対象を観察する
走査型プローブ顕微鏡	SPM	先端の尖った探針を用いて物質の表面をなぞるように動かして表面状態を拡大観察する
原子間力顕微鏡	AFM	試料と探針の原子間にはたらく力を検出して画像を得る(SPMの一種)
走査トンネル顕微鏡	STM	非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測するもの(SPMの一種)
光放出電子顕微鏡	PEEM	シンクロトロン放射光を試料に照射して拡大投影する

表 3-2 表面・界面分析法(表面分光分析)

赤外反射吸収分光法	IRAS	表面が平滑で光を反射できる場合、赤外光が表面すれすれに入射し反射光が分光される
X線光電子分光法	XPS	試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測する
硬X線光電子分光	HAXPES	硬X線は入射エネルギーが高いため、軟X線より深い内殻準位の光電子を励起できる(対象がSiの場合、軟X線では2s軌道までしか励起できないが、硬X線では1s軌道まで励起できる)
2光子光電子分光法	2PPES	レーザー光照射で表面の励起状態を生成し、さらにもう一つの光で励起状態からの光電子放出を観測する
走査トンネル分光法	STS	走査トンネル顕微鏡の探針を使用して試料の表面の状態を分析する。原子スケールの分解能で試料の局所的な電子状態密度に対応したトンネルスペクトルを得る

本研究では原子レベルでの可視化を求め、表面形態観察にはプローブ式顕微鏡を用い、走査型トンネル顕微鏡による電子状態の分布を見た。また、表面分光分析においては IRAS や

光電子分光法による構造解析に基づき密度汎関数理論解析を行い、実験結果と理論解析結果の相関を取り、設計指針を導いた。また、2光子光電子放射顕微鏡法を開発しプラズモンポラリトンの可視化に成功した。

### 3.1.5 共同研究(国内・海外)

本プロジェクト期間中は、国内では東京理科大学(根岸雄一教授)と、海外ではミュンヘン工科大学(Ulrich Kasper Heiz 教授)と共同研究が行われた。プロジェクト終了後については、中国合肥大学、独フィリップス大学との単層膜 E-band についての共同研究がある<sup>[30]</sup>。

国内でのナノクラスター合成プロセスについては株式会社アヤボとの共同開発が顕著な成果を挙げた。HiPIMS、DiLET 法によるナノクラスター大量合成が大きく進展した。該社の HiPIMS による合成プロセス装置 nanojima<sup>®</sup>は国内 2 機関に納入され、海外にも 1 機関に納入準備中である。

### 3.1.6 科学技術への波及のまとめと展望

ナノクラスターを「作る」、「観る」、「使う」の視点からプロジェクトが実行され、その後、それぞれの成果が深化拡大してきている。合成量が増え、それに伴って分析解析が進展し、いよいよ応用の段階に至る。まずは白金触媒の高効率化への応用が期待されるが、戦略目標にある「自然光エネルギー変換材料」への適用の為の基盤となる知見も蓄積されてきている。

配位子制御や組成制御したナノクラスターを用いた電荷保持層についてのヒステリシス挙動の精密制御研究が詰められれば新メモリーの開発に繋がり、金属表面の自己組織化単分子層によるコーティング技術は光電変換デバイス、太陽電池などの新しい構成要素として期待できる。

## 3.2 社会経済への波及と展望

### 3.2.1 資源・エネルギー分野への応用

本プロジェクトの戦略目標は「異分野融合による自然光エネルギー変換材料及び利用基盤技術の創出」であり、エネルギー変換が基本にある。光電変換の効率化は太陽電池の高効率化に繋がる。また、燃料電池、有機ラジカル蓄電池などの新しいエネルギーデバイスへの応用も期待される。

有機単結晶薄膜における光励起過程の解明やナノクラスターとの組み合わせにおけるエネルギーレベル制御技術などは有機薄膜太陽電池の実用化に貢献する。

ただ、コスト面の限界は見えるため、エレクトロニクス分野も含め、将来量の拡大が必須となる様な用途では限界があろう。応用すべきは触媒も含め「鼻薬的」効果が表れる用途が良い。白金ナノクラスターの触媒効果増大は、現行の排ガス処理の高効率化の分野のみなら

ず、固体燃料電池の電極触媒の最適化にも応用が期待される。産業界からも期待され、トヨタ紡織との共同特許がある。

### 3.2.2 エレクトロニクス分野への応用

光電変換はエネルギー変換だけではなく、電荷の移動論で見れば、多くのデバイスへの応用がある。また、有機薄膜トランジスタ、ナノアレイメモリー、プラズモンポラリトン伝播現象などのプラズモニックデバイスなど、広く電子機器に応用可能である。

中嶋は2017年 JST 新技術説明会では「ナノクラスターを電荷保持層とするメモリデバイス」と題してナノクラスターのメモリー応用について広く紹介した。

### 3.2.3 化学合成分野への応用

多様な特性を示すナノクラスターだが、より広い分析や用途開発にはその評価のための大量合成法の確立が必須であった。本研究ではサイズ制御をしながら100 mg レベルの合成迄可能となった。分析機器に関する知識、マイクロリアクターの製造技術などの成果である。(株)アヤボとのHiPIMS法、DiLET法によるナノクラスター源(nanojima<sup>®</sup>)や、東芝機械とのマイクロリアクター製造など、産業界との共同開発もあった。

金属触媒のサイズ特異性による高効率化は水素発生反応、カップリング反応などへの応用が広がる。ナノクラスターサイズ選択性が上がれば微量で大きな効果が出る可能性はある。

### 3.2.4 医療・生物分野への応用

表面界面の現象を原子、電子レベルで見る手法は、医学・生物分野でも常識になりつつある。本研究で用いられたような電子論と高度分析法は生体適合性材料や再生医療材料などで期待されている医療用ナノ粒子のサイズ、構造の制御や細胞表面化学などに同レベルで応用が期待される。この分野も微量物質の効果があり得るので、注目される<sup>122</sup>。

### 3.2.5 世界の研究事情

本プロジェクト同様のプロジェクトは欧米でも実施されている。米国では「Metalloid Cluster Building Blocks and Their Inclusion with Composites」と題して、多大学研究イニシアチブ(MURI)のテーマとして、2015年から5年間計画で、クラスター合成研究と異原子ドーブナノクラスターの研究が進められている。独では「Controlling the Electronic Structure of Semiconductor Nanoparticles by Doping and Hybrid Formation」と題して、ドイツ研究財団(DFG)のプロジェクトとして、2009年から2017年まで異原子ドーブ複合ナ

<sup>122</sup> 例えば「ナノテクノロジー・材料研究開発～未来へ向かう方向性と課題～」(文部科学省ナノテクノロジー・材料科学技術委員会)(2016.3.15)

ノクラスターの電子状態制御を課題の一つとしたプロジェクトが進められた。このように本研究分野は広く世界でも注目される最先端分野である。

この分野の主要な国際会議としては、①ISSPIC(International Symposium on Small Particle and Inorganic Clusters)と②S3C(Symposium of Size Selected Clusters)がある。

2018年の第19回ISSPICは中国杭州市で開催され、中嶋は招待講演を行った。またS3Cは2020年2月にダボスで開催され、やはり、招待講演を行った。また、そのCommitteeメンバーでもあった。世界での活躍が見える。

中嶋は、この分野の世界の代表として、①Georgia Tech. Univ. のUzi Landman、②Munich Tech. Univ. のUlrich Heiz教授を挙げている。2019年の藤原財団セミナー「精密ナノクラスター物質科学に関する国際会議」を中嶋が開催した時にもこの二人を招待した。②のHeiz教授は単一成分ではあるがAu<sub>8</sub>クラスターの活性に注目して成果を挙げている。

### 3.2.6 社会への貢献

中嶋はプロジェクト期間中からナノクラスター分野について広く社会に向けて啓蒙活動を継続している。慶應義塾大学主催の慶應科学技術展では、第14、15、16回において、研究成果を報告した。プロジェクト終了後も、第17～20回(2016年～2019年)の毎回において、ナノクラスター合成法や触媒としての応用などについて紹介した。

本プロジェクトの人材育成面での貢献については2.3項にまとめたが、終了後も、多くの若手研究者を育成、ナノクラスター関連のネットワークも形成している。

### 3.2.7 メディアを介した研究成果の発信

本研究については適宜メディアを通じて発信されている。表3-3に主なものを示した。

表3-3 メディアに対する研究成果の発信(プレスリリース)

タイトル	発表日	報道機関
銀ナノクラスターの光増感を用いて「埋れた界面」の光伝播の観測に成功—高速通信のための光デバイスへの応用に期待—	2020/1/31	—
高活性な白金サブナノクラスター触媒の創製と構造決定に成功—白金使用量を低減した燃料電池への応用に期待—	2019/10/17	—
慶應義塾大学 新型メモリー実現へ ナノクラスターで電荷保持	—	電子デバイス産業新聞 (2018/1/25)
金属内包シリコンケージ超原子の大量合成に成功—太陽電池や電子デバイスへの応用に期待—	2017/9/14	日本経済新聞 電子版 (2017/9/20)
有機単層結晶薄膜の電子物性の評価に成功—太陽電池や電子デバイスへの応用に期待—	2017/4/14	日刊工業新聞 (2017/4/19)
新しいシリコンナノ物質の化学特性の評価に成功—触媒や電子デバイスへの応用に期待—	2015/11/2	科学新聞 (2015/11/20)

タイトル	発表日	報道機関
気相からの丸いカゴ状のシリコンナノ物質の合成、薄膜化に成功～新材料創製やエレクトロニクスへの応用に期待～	2014/10/8	日経産業新聞 (2014/10/15)
有機超薄膜に金属ナノクラスターの電極を形成する技術を開発～有機薄膜デバイスの高性能化へ道を開く～	2013/10/7	化学工業日報 (2013/10/9)
有機薄膜表面電子の光励起寿命をリアルタイムで計測～高効率な太陽電池などの創出に道開く～	2012/3/27	日刊工業新聞 (2012/4/3)

### 3.2.8 社会経済への波及のまとめと展望

ERATO プロジェクトでは基礎研究が主体でありながら、その先の実用化も視野に入れた戦略が求められ、本プロジェクトに於いても戦略目標が「異分野融合による自然光エネルギー変換材料及び利用基盤技術の創出」であり、終了後の発展が期待された。中嶋は各テーマを科研費プロジェクトで引き継ぎ、基礎学術として各課題を拡大、深化させることはもちろん、企業との共同研究を積極的に取り組んで応用を図ってきた。プロジェクト終了後においても関連する特許出願が複数社とあるばかりでなく、ナノクラスターの大量合成も可能となり、広い分野への応用に視野が開けている。まずは、触媒用途への応用が先行し、電子・光デバイス分野へと期待は広がる。

### 3.3 第3章のまとめ

科学技術・社会経済への波及共に、深化が見られる。共に、広い領域から注目され、広がりも大きい。原子、電子レベルで分子の性質を議論し、社会への応用も考えられる世界への展開が期待される。「ナノサイズの話」は既に学問だけの話では無くなっている。

## 【引用文献】

- [1] Tsunoyama H., Zhang C., Akatsuka H., Sekiya H., Nagase T., Nakajima A., "Development of high-flux ion source for size-selected nanocluster ions based on high-power impulse magnetron sputtering", *Chemistry Letters*, 42, 857(2013).
- [2] Zhang C., Tsunoyama H., Akatsuka H., Sekiya H., Nagase T., Nakajima A., "Advanced nanocluster ion source based on high-power impulse magnetron sputtering and time-resolved measurements of nanocluster formation", *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10211(2013).
- [3] Zhang C., Tsunoyama H., Feng Y., Nakajima A., "Extended Smoluchowski Model for the Formation of Size-Selected Silver Nanoclusters Generated via Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering", *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 5667(2016).
- [4] Tsuji T., Fukazawa S., Sugiyama R., Kawasaki K., Iwasa T., Tsunoyama H., Tokitoh N., Nakajima A., "Physical properties of mononuclear organoeuropium sandwich complexes ligated by cyclooctatetraene and bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraene", *Chemical Physics Letters*, 595-596, 144(2014).
- [5] Tsuji T., Hosoya N., Fukazawa S., Sugiyama R., Iwasa T., Tsunoyama H., Hamaki H., Tokitoh N., Nakajima A., "Liquid-phase synthesis of multidecker organoeuropium sandwich complexes and their physical properties", *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 5896(2014).
- [6] Hayashi N., Sakai Y., Tsunoyama H., Nakajima A., "Development of ultrafine multichannel microfluidic mixer for synthesis of bimetallic nanoclusters: Catalytic application of highly monodisperse AuPd nanoclusters stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone)", *Langmuir*, 30, 10539(2014).
- [7] Nakaya M., Shikishima M., Shibuta M., Hirata N., Eguchi T., Nakajima A., "Molecular-scale and wide-energy-range tunneling spectroscopy on self-assembled monolayers of alkanethiol molecules", *ACS Nano*, 6, 8728(2012).
- [8] Hirata N., Shibuta M., Matsui R., Nakajima A., "Electronic states of alkanethiolate self-assembled monolayers on Au(111) studied by two-photon photoemission spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 13623(2012).
- [9] Shibuta M., Hirata N., Matsui R., Eguchi T., Nakajima A., "Charge separation at the molecular monolayer surface: Observation and control of the dynamics", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 981(2012).
- [10] Nagaoka S., Ikemoto K., Horiuchi K., Nakajima A., "Soft-and reactive-landing of Cr(aniline)<sub>2</sub> sandwich complexes onto self-assembled monolayers: Separation between functional and binding sites", *Journal of the American Chemical Society*, 133, 18719(2011).
- [11] Hirata N., Suga S., Noguchi Y., Shibuta M., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., "Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Carboxy- and Ester-Terminated Alkanethiols on Au(111): Infrared Absorption and Hyperthermal-Deposition Experiments with Cr(benzene)<sub>2</sub> Ions", *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 6736(2017).

- [12] Iwasa T., Horiuchi K., Shikishima M., Noguchi Y., Nagaoka S., Nakajima A., "Theoretical investigation of a titanium-aniline complex with and without an alkyl chain", *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 16574(2011).
- [13] Nakaya M., Iwasa T., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., "Formation and control of Ultrasharp metal/molecule interfaces by controlled immobilization of size-selected metal Nanoclusters onto organic molecular films", *Advanced Functional Materials*, 24, 1202(2014).
- [14] Shibuta M., Ohta T., Nakaya M., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., "Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si<sub>16</sub> Cage", *Journal of the American Chemical Society*, 137, 14015(2015).
- [15] Nakaya M., Iwasa T., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., "Formation of a superatom monolayer using gas-phase-synthesized Ta@Si<sub>16</sub> nanocluster ions", *Nanoscale*, 6, 14702(2014).
- [16] Nakaya M., Iwasa T., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., "Heterodimerization via the covalent bonding of Ta@Si<sub>16</sub> nanoclusters and C<sub>60</sub> molecules", *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 10962(2015).
- [17] Iwasa T., Nakajima A., "Geometric, electronic, and optical properties of a superatomic heterodimer and trimer: Sc@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub> and Sc@Si<sub>16</sub>-Ti@Si<sub>16</sub>-V@Si<sub>16</sub>", *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 14071(2012).
- [18] Tsunemi E., Tsuji T., Fukazawa S., Tsunoyama H., Watanabe Y., Nakajima A., "Investigation of lanthanide sandwich nanoclusters encapsulated with a cyclo-olefin polymer as a gas barrier", *Applied Physics Express*, 5, 35202(2012).
- [19] Tsunemi E., Watanabe Y., Oji H., Cui Y.-T., Son J.-Y., Nakajima A., "Hard x-ray photoelectron spectroscopy using an environmental cell with silicon nitride membrane windows", *Journal of Applied Physics*, 117, 234902(2015).
- [20] Shibuta M., Eguchi T., Watanabe Y., Son J.-Y., Oji H., Nakajima A., "Probing buried organic-organic and metal-organic heterointerfaces by hard x-ray photoelectron spectroscopy", *Applied Physics Letters*, 101, 221603(2012).
- [21] Ohta T., Shibuta M., Tsunoyama H., Negishi Y., Eguchi T., Nakajima A., "Size and structure dependence of electronic states in thiolate-protected gold nanoclusters of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>, Au<sub>38</sub>(SR)<sub>24</sub>, and Au<sub>144</sub>(SR)<sub>60</sub>", *Journal of Physical Chemistry C*, 117, 3674(2013).
- [22] Hirata N., Sato M., Tsunemi E., Watanabe Y., Tsunoyama H., Nakaya M., Eguchi T., Negishi Y., Nakajima A., "Fabrication and Characterization of Floating Memory Devices Based on Thiolate-Protected Gold Nanoclusters", *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 10638(2017).
- [23] Tsunoyama H., Akatsuka H., Shibuta M., Iwasa T., Mizuhata Y., Tokitoh N., Nakajima A., "Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of M@Si<sub>16</sub> (M = Ti and Ta)", *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 20507(2017).
- [24] Tsunoyama H., Shibuta M., Nakaya M., Eguchi T., Nakajima A., "Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si<sub>16</sub> Cage Superatoms", *Accounts of Chemical Research*, 51, 1735(2018).

- [25] Tsunoyama H., Akutsu M., Koyasu K., Nakajima A., "The stability of binary  $Al_{12}X$  nanoclusters ( $X=Sc$  and  $Ti$ ): Superatom or Wade's polyhedron", *Journal of Physics Condensed Matter*, 30, 494004(2018).
- [26] Shibuta M., Kamoshida T., Ohta T., Tsunoyama H., Nakajima A., "Oxidative reactivity of alkali-like superatoms of group 5 metal-encapsulating  $Si_{16}$  cage nanoclusters", *Communications Chemistry*, 1, 50(2018).
- [27] Shibuta M., Niikura T., Kamoshida T., Tsunoyama H., Nakajima A., "Nitric oxide oxidation of a Ta encapsulating Si cage nanocluster superatom ( $Ta@Si_{16}$ ) deposited on an organic substrate; A Si cage collapse indicator", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 26273(2018).
- [28] Shibuta M., Yamamoto K., Ohta T., Nakaya M., Eguchi T., Nakajima A., "Direct observation of photocarrier electron dynamics in  $C_{60}$  films on graphite by time-resolved two-photon photoemission", *Scientific Reports*, 6, 35853(2016).
- [29] Shibuta M., Hirata N., Eguchi T., Nakajima A., "Photoexcited State Confinement in Two-Dimensional Crystalline Anthracene Monolayer at Room Temperature", *ACS Nano*, 11, 4307(2017).
- [30] Shibuta M., Yamamoto K., Guo H., Zhao J., Nakajima A., "Highly Dispersive Nearly Free Electron Bands at a 2D-Assembled  $C_{60}$  Monolayer", *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 734(2020).
- [31] Shibuta M., Ogura M., Eguchi T., Nakajima A., "Energy Level Alignment of Organic Molecules with Chemically Modified Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers", *Journal of Physical Chemistry C*, 121, 27399(2017).
- [32] Tsunoyama H., Ohnuma A., Takahashi K., Velloth A., Ehara M., Ichikuni N., Tabuchi M., Nakajima A., "Enhanced oxygen reduction activity of platinum subnanocluster catalysts through charge redistribution", *Chemical Communications*, 55, 12603(2019).
- [33] Tsunoyama H., Yamano Y., Zhang C., Komori M., Eguchi T., Nakajima A., "Size-Effect on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction by Single-Size Platinum Nanocluster Catalysts Immobilized on Strontium Titanate", *Topics in Catalysis*, 61, 126(2018).
- [34] Tsunoyama H., Ito H., Komori M., Kobayashi R., Shibuta M., Eguchi T., Nakajima A., "Liquid-phase catalysis by single-size palladium nanoclusters supported on strontium titanate: Size-specific catalysts for Suzuki-Miyaura coupling", *Catalysis Science and Technology*, 8, 5827(2018).
- [35] Eguchi T., Hirata N., Shibuta M., Tsunoyama H., Nakajima A., "Formation of Highly Ordered Semiconducting Anthracene Monolayer Rigidly Connected to Insulating Alkanethiolate Thin Film", *Journal of Physical Chemistry C*, 122, 26080(2018).
- [36] Yamagiwa K., Shibuta M., Nakajima A., "Two-photon photoelectron emission microscopy for surface plasmon polaritons at the Au(111) surface decorated with alkanethiolate self-assembled monolayers", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 13455(2017).
- [37] Yamagiwa K., Shibuta M., Nakajima A., "Visualization of Surface Plasmons Propagating at the Buried Organic/Metal Interface with Silver Nanocluster Sensitizers", *ACS Nano*, 14, 2044(2020).
- [38] Yokoyama T., Hirata N., Tsunoyama H., Negishi Y., Nakajima A., "Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected

gold and gold-palladium nanoclusters”, *AIP Advances*, 8, 65002(2018).

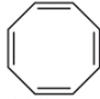
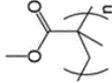
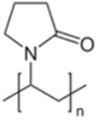
## 【略号一覧】

## 略号一覧(用語)

AFM	Atomic Force Microscopy	原子間力顕微鏡
CL	Cathodoluminescence	カソードルミネッセンス
C-V	capacitance-voltage	容量-電圧曲線
DC-MSP	DC Magnetron Sputtering	直流マグネトロンスパッタリング
DFT	density functional theory	密度汎関数理論
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分析
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	広域 X 線吸収微細構造(イグザフス)
FET	Field effect transistor	電界効果トランジスタ
HAXPES	Hard X-ray PhotoElectron Spectroscopy	硬 X 線光電子分光
HiPIMS	High-power impulse magnetron sputtering	高出力インパルスマグネトロンスパッタリング
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	最高占有分子軌道
IPS	image potential state	鏡像準位
IR	Interface Resonance State	界面共鳴準位
IRAS	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy	赤外反射吸収分光法
LB film	Langmuir-Blodgett film	ラングミュアー・プロジェクト成膜
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	最低非占有分子軌道
MALDI-TOF Mass	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time-of-Flight Mass Spectrometry	マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析器
ML	monolayer	モノレイヤー(層の単位)
MOCVD	metal organic chemical vapor deposition	有機金属気相成長法
NFE	Nearly Free Electron	ほとんど自由な電子
PEEM	Photo Electron Emission Microscopy	光放出電子顕微鏡, 光電子放射顕微鏡
PL	Photoluminescence	フォトルミネッセンス
2PPE	Two-photon photoemission	2 光子光電子
2PPES	Two-photon photoemission spectroscopy	2 光子光電子分光法
SAM	self-assembled monolayer	自己組織化単分子膜
SAMO	Superatomic Molecular Orbital	超原子分子軌道
SEM	Scanning Electron Microscope	走査型電子顕微鏡装置
SPM	Scanning Probe Microscope	走査型プローブ顕微鏡
SPP	Surface Plasmon Polariton	表面プラズモンポラリトン

Spring-8	Large synchrotron radiation facility named by "Super Photon ring·8GeV" (8GeV of the power output of the ring)	高輝度放射光施設
STM	Scanning Tunneling Microscope	走査トンネル顕微鏡
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	走査トンネル分光法
TEM	Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡
TPD	Temperature-Programmed Desorption	昇温脱離法
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	X線吸収微細構造(ザフス)
XANES	X-ray Absorption Neat Edge Structure	X線吸収端微細構造
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	X線光電子分光
XRD	X-ray Diffraction	X線回折

略号一覧(化学物質名)

CNT	Cyclononatetraenyl	シクロノナテトラエニル	 $[C_9H_9]^-$
COP	Cyclo Olefine Polymer	シクロオレフィンポリマー (日本ゼオン)	ZEONOR®
COT	cyclooctatetraene	シクロオクタテトラエン	 $C_8H_8$
CYTOP	Fluoropolymer	旭硝子が販売しているフッ素系環状高分子	
DME	Dimethoxyethane	ジメトキシエタン	
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite	高配向性熱分解グラファイト	
ITO	Indium Tin Oxide	酸化インジウムスズ	
PMMA	Poly(methylmethacrylate)	ポリ(メチルメタクリレート)	
PvPy	polyvinylpyrrolidone	ポリビニルピロリドン	
THF	tetrahydrofuran	テトラヒドロフラン	 $C_4H_8O$