

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

小林 速男

(自然科学研究機構分子科学研究所 教授)

「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」

1. 研究実施の概要

新規な機能性分子物質の開発および極微小サイズの分子物質の物性評価のための新しい測定技術の開拓を図るとともに、分子物質のデバイス化・材料化を目指した分子システムの導電性機能の研究を行った。また、分子ナノワイヤ・分子ナノパターンニングの研究などを進めた。分子システムのデバイス化・材料化の研究では、①「サイリスタ」現象を示す有機伝導体、および②光照射により pn 接合が形成され整流作用を示す有機伝導体結晶の研究をおこなった。これらは今後の有機伝導体デバイスの研究に対して大きな示唆を与えるものである。また、③金微粒子と分子ワイヤの複合体の構築とその伝導性の評価、④LB フィルムの相分離を利用した分子ナノパターンニングの検討を進めた。機能性分子物質の開発では、①新しい有機超伝導体、有機磁性金属、高伝導性を保ったまま 100K を越える「高温」で磁気転移を示す単一分子性伝導体、および高温で「擬金属状態」低温で「弱強磁性体」を示す分子性伝導体など、種々の新規な分子性伝導体の開発や②ポーラス分子性強誘電体などの開発を行った。ポーラス誘電体は新規物質であり、今後の展開に興味を持たれる。また、③磁性イオンの濃度を調節した有機磁性超伝導体の低温磁気抵抗実験により、ゼロ抵抗状態と金属状態の間に前例のない抵抗一定状態が出現する事を見いだした。微小分子物質試料の物性測定技術ではマイクロ SQUID 磁束計の試作を進めた。

2. 研究実施内容

本研究の目的は新規な電子機能を持つ分子物質の開発およびその材料化・デバイス化のための研究を推進することである。本年度も様々な分子集合体の導電性機能の研究を行ったが、本年度は特に、分子性伝導体のデバイス機能の研究に関して進展が見られた。以前森らによって

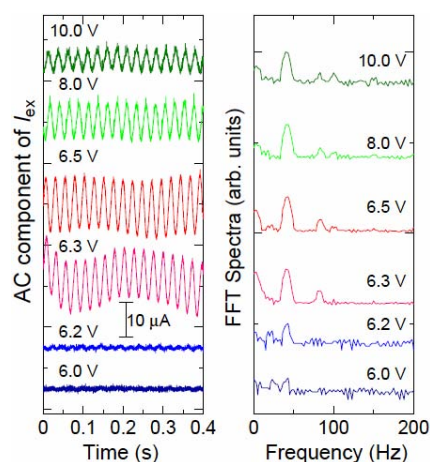


図 1 θ - $\text{ET}_2\text{CsCo}(\text{SCN})_4$ の
有機サイリスタ現象の観測

報告されていた有機伝導体 θ -ET₂CsCo(SCN)₄については、新たにサイリスタ特性が発見され注目された。即ち、2種類の電荷秩序が競合する θ -ET₂CsCo(SCN)₄において、4.2 K で電気抵抗の電場依存性を測定したところ非線形伝導が見出され、さらに、6.0V 以上の閾電場を越えたところで、40Hz で発振することが発見された(図1)。有機デバイスの可能性ばかりだけでなく、有機伝導体特有の発振現象の起源に興味を持たれる。

また、最近シリコン基板上で化学反応や電気分解を直接行い、電極と基板に密着した微小サイズの分子性導体単結晶を作製する手法を開発した。これによりサイズ効果の測定・電界効果の測定・分子性導体のデバイス化に向けた研究の進展が期待できる。今年度は、アニオンラジカル塩(DMe-DCNQI)₂Ag の微小結晶を作製し(図2)、抵抗の温度依存性を測定した。その結果、バルク結晶で見られる 100Kでの金属-絶縁体転移がマイクロサイズの結晶でも確認出来た。また、北大の内藤らがバルク結晶で報告しているように、結晶全体に光照射した場合 250K付近で抵抗異常が出現し、結晶の片側だけに光を当てた場合にはpn 接合が形成され整流効果が発現することも確認できた(図3)。

また、分子ナノワイヤ-ナノ粒子からなる複合構造体を、LB 法を用い、下相水に金ナノ粒子を導入し、マイカ基板上にマクロサイクリック TTF 分子を累積することで構築した。金ナノ粒子濃度が 1×10^{-3} mM 以下の場合には、配向ナノワイヤの交差部分に金ナノ粒子が存在した複合ネットワーク構造が得られた。金ナノ粒子濃度が、 1×10^{-2} mM 以下の場合には温度が低下するにつれて抵抗値が上昇する真性半導体的な挙動を示し、複合構造の電気物性はナノワイヤ自身の伝導性から説明可能であった。一方、 5×10^{-2} mM 以上の金ナノ粒子濃度では、高温と低温領域で異なった活性化エネルギーを有する伝導挙動が観測された($E_{a1} = 0.10$ eV, $T > 172$ K, $E_{a2} = 3 \times 10^{-4}$ eV, $T < 123$ K)。高温では金ナノ粒子間のホッピング機構、低温ではトンネリング伝導による説明が可能であった(図4)。

また、分子ナノパターニングの研究を進めた。
長鎖脂肪酸とハイブリッドカルボン酸の混合 LB

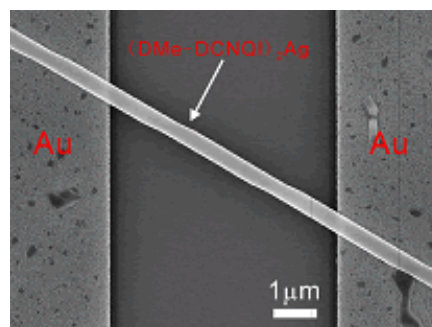


図2 金電極を架橋する(DMe-DCNQI)₂Ag の微小結晶

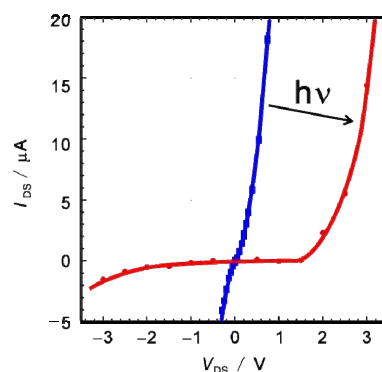


図3 (DMe-DCNQI)₂Ag の微小結晶の I-V 曲線：光照射の効果

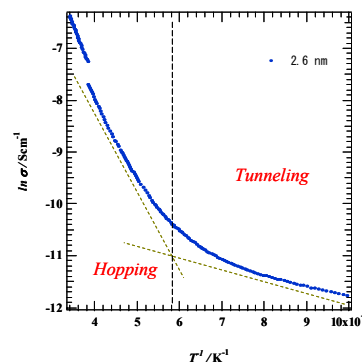


図4 ナノワイヤ-金ナノ粒子ネットワーク複合構造の電気伝導度。PET film 上にナノワイヤ-金ナノ粒子複合構造を作製し、2 端子法で測定。

膜の相分離構造は分子間相互作用に依存し、ナノメートルスケールあるいはマイクロメートルスケールのドメインが形成する。炭化水素鎖とフッ化炭素鎖の長さがドメイン界面における線張力に及ぼす効果を考慮することによりドメイン形状を説明することができた。シランカップリング剤を含む混合 LB 膜を加熱処理、溶媒処理することによりテンプレートを作製し、そのテンプレートに有機分子、金属を導入することが可能となった。

本年度も種々の新規な分子性伝導体が開発された。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ X (X = PF $_6$, AsF $_6$) は新たに発見された有機超伝導体である。これらの系は 90K 付近で金属—絶縁体転移を起こすが、絶縁相はチェッカーボード型の電荷秩序相である。加圧する事により超伝導が出現する。超伝導の対称性、および電荷秩序との競合は今後の興味深い課題である。新たな磁性伝導体としては、単一分子性金属[Au(tmdt) $_2$]が分子性伝導体としては前例のない高温 (100 K) で、高伝導性を保ったまま反強磁性伝導体に転移すること、また、屈曲した分子構造を持つ新しい平面 π 分子 EDO-TTFVO (図 5) の FeCl $_4$ 塩、(EDT-TTFVO) $_2$ FeCl $_4$ が 3 K で反強磁性金属となることが見いだされた。前者の高い磁気転移温度は室温分子性磁性金属の開発の可能性を示唆するものであろう。その他、スピנקロスオーバー転移を示す新たな磁性伝導体の構築を行った。

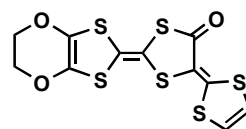


図 5 EDO-TTFVO 分子

λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ は有機超伝導体、 λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ と磁場誘起超伝導体、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の「有機合金系」である。低温での電気抵抗を調べ、 $x \approx 0.4$ の結晶では磁場が伝導面に平行にかけられたとき、ゼロ抵抗と金属状態の間で、磁場と温度に依存しない、新たな抵抗一定状態を示す事が見いだされた。この「新しい抵抗現象」の今後の展開に興味を持たれる。

また、以前報告した 10 K 程度の低温でフェリ磁性を示すポーラス分子物質、Mn $_3$ (HCOO) $_6$ (Solv), (Solv=H $_2$ O, CH $_3$ OH, C $_2$ H $_5$ OH, ...) の誘電性を調べた。一次元チャンネル内に挿入されたゲスト分子 (Solv) に応じて、低誘電率 (低温) — 高誘電率 (高温) 相転移をする系が見いだされた。また、更に最近強誘電性を示す系なども見出されている。本物質以外にも非常に大きな誘電率を示すポーラス分子物質も見いだされており、今後の発展が期待できるものと思われる。

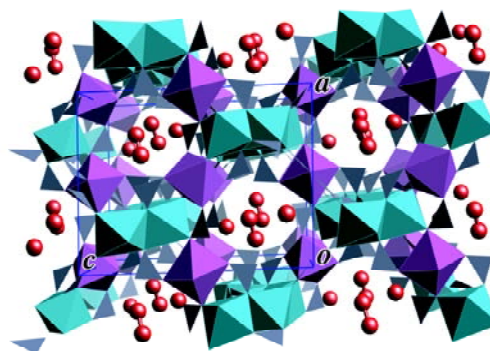


図 6 新規分子性誘電物質、Mn $_3$ (HCOO) $_6$ (Solv)
Solv=H $_2$ O, CH $_3$ OH, C $_2$ H $_5$ OH, ...

分子ローターへの展開を目指した回転可能な超分子システム構築については、(ph-NH $_2$) $_2$ [[18]crown-6] $_3$ [Ni(dmit) $_2$]錯体でアニリン分子のベンゼン環のフリップ運動を確認していることを受けて、フリップ運動を電場制御して一方向回転させることを目指し、オルト、メタ置換アニリン誘導体を導入した錯体の結晶作成を進めている。

また、微小な機能性分子物質の物性評価技術の開拓に関しては、本年度は微小磁性体測定を目指した Micro-SQUID システムの構築を進めた。高温超伝導体 YBCO 製 Micro-SQUID 素子を Flux Locked Loop 回路で駆動し、4.2K で一定外部磁場 0.42T の下で、ノイズレベル $6 \times 10^{-7} \Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}}$ という高感度な磁束計として正常に動作することを確認した。

3. 研究実施体制

「小林」グループ

①研究分担グループ長：小林 速男（自然科学研究機構分子科学研究所、教授）

②研究項目：本研究課題「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」の推進を目指して、次のような研究課題を行う：（１）磁気・伝導協奏機能を示す新規分子磁性伝導体やスピנקロスオーバー転移を示す光・磁気・伝導性多重機能性分子物質の開発とその物性評価、（２）新規な単一分子性金属の開発とその特性研究。本年度は昨年計画したにもかかわらず進めることが出来なかった微少単一分子性金属結晶の物性評価、ナノ物質特性の研究を推進したい、（３）ナノ分子空間を利用した新機能分子システム特に新規な誘電特性を持つ分子物質の構築を行う。

「徳本」グループ

①研究分担グループ長：徳本 圓（産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門、研究グループ長）

②研究項目：有機分子性金属の電気的および磁気的特性の評価において、新しい微少単結晶の物性測定法を開発し、従来の測定限界を越える。また、日米科学技術協力協定「有機超伝導体の物性評価」のパートナーである、米国フロリダ州タラハシ市にある国立強磁場研究所（National High Magnetic Field Laboratory）の Brooks 教授と協力して、低温強磁場中における電気的・磁気的物性の測定を行う。特に、分子性金属のフェルミ面の存在を示す直接的証拠となる磁気的量子振動現象（シュブニコフ・ドハース効果、ドハース・ファンアルフェン効果、角度依存磁気抵抗効果 (AMRO) など）の観測を通して、その電子構造を決定する。

また、平成 15 年度末に導入した走査プローブ顕微鏡を用いた評価技術の開発を進め、新たに微少（ナノ）電極の作成と電気特性評価の実験に着手する。

「加藤」グループ

①研究分担グループ長：加藤 礼三（理化学研究所加藤分子物性研究室、主任研究員）

②研究項目：分子性ナノ構造体の機能を制御する上で、分子間相互作用の理解と制御が本質的に重要である。しかしながら、現段階では、分子間相互作用を

意図的に制御するにはほど遠い状況である。本研究では、「化学的」手法によって、分子性ナノ構造体における分子間相互作用を制御し、それを電子物性（主に伝導性）制御へと発展させ、革新的分子性ナノ構造体の創出を目指す。具体的には、超分子的相互作用（自己組織化）を利用した結晶構造制御を検討する。超分子的相互作用としては、電子不足ヨウ素とルイス塩基とのハロゲン結合や、Te とカルコゲン原子間の“Secondary bond”と呼ばれる分子間相互作用等を利用する。また、超分子構造を持つ分子電線の構築とその伝導性の評価を行う。

「森」グループ

- ①研究分担グループ長：森 初果（東京大学物性研究所、助教授）
- ②研究項目：分子物質において、機能性ナノ分子の形成および置換により、「新機能の構築」および「新機能の取り込み」を行い、新規な電子物性を創出する事を目指す。

「杉本」グループ

- ①研究分担グループ長：杉本 豊成（大阪府立大学大学院理学系研究科、教授）
- ②研究項目：伝導性 π 電子と局在dスピンの強く相互作用し、強磁性でかつ半導体的な伝導性を示す分子系を作成し、さらに分子性スピントロニクス材料への展開を目指す。

「中村」グループ

- ①研究分担グループ長：中村 貴義（北海道大学電子科学研究所、教授）
- ②研究項目：将来の集積分子エレクトロニクス実現のため、分子性物質の材料化とシステム化を研究する。そのために分子性物質のナノ材料化を行うとともに、それらを用いてデバイスプロトタイプを作製することを目指す。また、超分子構造と分子性導体・磁性体を分子レベルでシステム化することにより、デバイスアクションに繋がるような新しい機能を開拓する。本年度は、（１）分子性物質の材料化については、これまでに得られているマクロサイクリック TTF に基づく分子性ナノワイヤについて、金微粒子などと組み合わせることで新たな複合ネットワーク構造の作製と評価を引き続き行う。さらに、マクロサイクリック TTF の誘導体化を行い、また、C60 をはじめとする種々のアクセプターとして組み合わせることで、様々な電子状態、表面モルホロジーを持つナノ構造の構築を行い、デバイスへの展開を目指す。また、（２）相分離 LB 膜を利用したナノワイヤ、ナノ螺旋構造の作製を行う。特に分子間相互作用のチューニングによるナノ構造の制御とともに、ナノワイヤ、

ナノ螺旋の形状の鋳型に物質を導入する手法を開発し、その構造を制御する。(3) 分子性物質のシステム化については、種々のクラウンエーテルおよび有機アンモニウムを組み合わせ、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ のカウンターカチオンとして結晶内に導入することで、引き続き分子回転可能な超分子システムを構築する。特に、キラルな構造を超分子部分に導入することを目指し、一方向回転実現への足がかりを得る。さらに、高温超伝導体からなる SQUID 素子を用いて、MicroSQUID システムを構築し、種々の磁性物質の測定に供することを目指す。また、(4) 一次元ないし梯子型構造をとる金属錯体を合成し、および鎖間の相互作用を制御するための架橋基を導入することにより、結晶中で高次のネットワークが形成される集積体を構築する。この結晶の電気伝導性等の物性を測定することで、分子デバイスとしての可能性を検討する。

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文 (原著論文) 発表

- 著者氏名: Kimiko Yamamoto, Emiko Fujiwara, Akiko Kobayashi, Yuichi Fujishiro, Eiji Nishibori, Makoto Sakata, Masaki Takata, Hisashi Tanaka, Yoshinori Okano, and Hayao Kobayashi
論文題名: Single-component Molecular Conductor $[\text{Zn}(\text{tmdt})_2]$ and Related Zn Complexes
書誌事項: Chemistry Letters, Vol.34, No.8, P.1090-1091 (2005)
発表日付: 20050425
- 著者氏名: Sarah S. Staniland, Wataru Fujita, Yoshikatsu Umezono, Kunio Awaga, Stewart J. Clark, HengBo Cui, Hayao Kobayashi, and Neil Robertson
論文題名: A unique new multiband molecular conductor: $[\text{BDTA}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$
書誌事項: Chemical Communications, No.25, P.3204-3206 (2005)
発表日付: 20050427
- 著者氏名: Bin Zhang, Zheming Wang, Hideki Fujiwara, Hayao Kobayashi, Mohamedally Kurmoo, Katsuya Inoue, Takehiko Mori, Song Gao, Yan Zhang, and Daoben Zhu
論文題名: Tetrathiafulvalene $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$: An Organic-Inorganic Hybrid Exhibiting Canted Antiferromagnetism
書誌事項: Advanced Materials, Vol.17, P.1988-1991 (2005)
発表日付: 20050510
- 著者氏名: Akiko Kobayashi, Biao Zhou, and Hayao Kobayashi
論文題名: Development of metallic crystals composed of single-component molecules
書誌事項: Journal of Materials Chemistry, Vol.15, No.34, P.3449-3451 (2005)

発表日付:20050900

- 著者氏名:Heng-Bo Cui, Kazuyuki Takahashi, Yoshinori Okano, Hayao Kobayashi, Zheming Wang and Akiko Kobayashi

論文題名:Dielectric Properties of Porous Molecular Crystals That Contain Polar Molecules

書誌事項:Angewandte Chemie International Edition , Vol.44, No.40, 6508-6512 (2005)

発表日付:20051014

- 著者氏名:Saika Otsubo, Kazuyuki Takahashi, HengBo Cui, Yoshinori Okano, and Hayao Kobayashi

論文題名:Organic Metals Based on an Asymmetric π Donor PEDT-TSF, (PEDT-TSF)₂FeX₄ (PEDT-TSF=Pyrazinoethylenedithiotetraselenafulvalene;; X=(Cl,Br)

書誌事項:Chemistry Letters , Vol.34, No.12, P.1598 (2005)

発表日付:20051027

- 著者氏名:山本浩史, 伊藤裕美, 加藤礼三, 重藤訓志, 塚越一仁

論文題名:Direct Formation of Micro-/Nano-Crystalline 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine Complexes on SiO₂/Si Substrates and Multi-Probe Measurement of Conduction Properties

書誌事項:Journal of American Chemical Society, vol.128(3)700-701

発表日付:20060125

- 著者氏名:田村雅史, 竹中康司, 高木英典, 水貝俊治, 田嶋陽子, 加藤礼三

論文題名:Spectroscopic evidence for the low-temperature charge-separated state of [Pd(dmit)₂] salts

書誌事項:Chemical Physics Letters, Vol.411, No.1-3, P.133-137 (2005)

発表日付:20050805

- 著者氏名:Takaashi Hiraoka, Yohsuke Kamata, Takuya Matsumoto, Hideki Fujiwara, Toyonari Sugimoto, Satoru Noguchi, Takekazu Ishida, Hiroyuki Nakazumi, Hiroko Aguri Katori

論文題名:Metallic/semiconducting behaviors and an antiferromagnetic ordering of FeBr₄⁻ d spins in (Benzo-TTFVS)₂•MX₄(M = Fe, Ga;; X = Cl, Br)

書誌事項:Journal of Materials Chemistry, Vol.15 P3479-3487 (2005)

発表日付:20050827

- 著者氏名:Hideki Fujiwara, Kenji Wada, Takashi Hiraoka, Toshiki Hayashi , Toyonari Sugimoto, Hiroyuki Nakazumi, Keiichi Yokogawa, Masayasu Teramura, Syuma Yasuzuka, Keizo Murata, and Takehiko Mori

論文題名:Stable Metallic Behavior and Antiferromagnetic Ordering of Fe(III) *d* spins in



書誌事項:Journal of the American Chemical Society, Vol.127, No.41, P.14166-14167
(2005)

発表日付:20051019

- 著者氏名:Shinya Kimura, Hideaki Suzuki, Tomoko Maejima, Hatsumi Mori, Jun-Ichi
Yamaura, Toru Kakiuchi, Hiroshi Sawa, and Hiroshi Moriyama

論文題名:Checkerboard-Type Charge-Ordered State of a Pressure-Induced
Superconductor, β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆

書誌事項:Journal of the American Chemical Society, Vol.128, No.5, P.1456-1457 (2006)

発表日付:20060208

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 4 件 (CREST 研究期間累積件数 : 8 件)