

「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」
平成 22 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

山元 公寿

東京工業大学
教授

新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立

§ 1. 研究実施体制

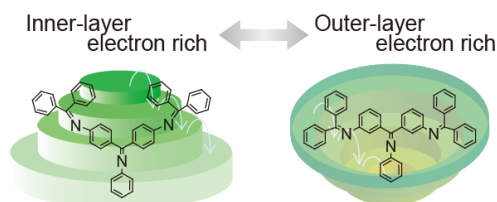
(1) 「山元」グループ(研究機関別)

- ① 研究代表者: 山元 公寿 (東京工業大学 資源科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 金属@ dendrimer の集積配列制御
 - ・ 精密金属集積法を基盤とした新金属ナノ粒子の創出システムの確立
 - ・ 新金属サブナノ粒子の機能創出
 - ・ 極限微細加工技術を目指した金属超微粒子配列手法の開発

§ 2. 研究実施の概要

(1) 逆電子勾配 dendrimer の創製による金属配列バリエーションの拡張

フェニルアゾメチン dendrimer ではその電子密度勾配に従って、内層から精密に段階的金属錯形成が可能であるが、フェニル環を挟んでパラ位にそれぞれ上流と下流のイミンが結合していた様式を、メタ位(図 1)に変更したところ従来とは完全に逆の電子密度勾配が得られ、金属錯形成が外層から段階的に進行する dendrimer の創製に初めて成功した。



Para-substituted dendrimer Meta-substituted dendrimer
図 1 パラ置換型とメタ置換型の樹状フェニルアゾメチン構造

トリフルオロ酢酸のプロトネーションを利用し、各層の塩基性を UV-vis タイトレーションにより解析したところ、4段階のそれぞれのプロトン化に対応する会合定数が得られ、パラ置換型(p-Gx: x = 1-4)では内層から外層に向けた塩基性の勾配を有しているのに対し、メタ置換型(m-Gx: x = 1-4)では完全に逆転しており、外層から内層に向けた塩基性の勾配であることが判明した(図 2)。

本手法によってサブナノ粒子の構成原子数バリエーションを大幅に拡張することができ、本プロジェクトを推進する上で鍵となる成果である。

K. Albrecht, N. Sakane, K. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12177.

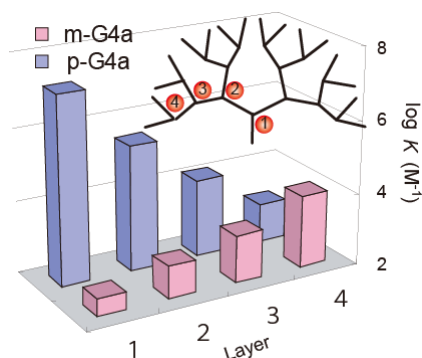


図 2 パラ置換型とメタ置換型 dendrimer それぞれの各層塩基性の比較

(2) 金属サブナノ粒子を用いたメモリ素子

フェニルアゾメチン dendrimer が集積する金属錯体の原子数を規定出来る点と、その内部で生成したサブナノ粒子を安定に保持出来る点を活用して、電極上における金サブナノ粒子内包薄膜のその場生成と、AFM 電流同時測定を用いた I-V 測定を行った。前駆体である 14 当量の AuCl₃ を集積したフェニルアゾメチン dendrimer (DPAG4) をスピコートによって ITO 電極基板にキャストし 50 nm の膜を作成した。紫外光照射によって Au 粒子に変換した状態を HAADF-STEM で観察したところサイズ分散の無い粒径 1.0 nm の粒子が観察された。

このキャスト膜表面を AFM にて形状観察したところ、10 μm 四方の範囲でラフネス 10 nm 程度の凹凸がみられたものの、大きな欠陥は確認されなかった。ピンホール等の欠陥が無い位置を選択し、探針と基板との間の I-V 計測を行ったところ、印加電圧によって電気抵抗が変化する抵抗可変型メモリ挙動が観測された。対照的に Au 粒子を含まない膜では全く電流が見られなかったことから、Au サブナノ粒子がメモリ素子として機能することが確認された。

T. Imaoka, M. Fushimi, A. Kimoto, Y. Okamoto, K. Takanashi, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1269.