

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

小林 速男 (日本大学文理学部 客員教授)

主たる共同研究者

徳本 圓 (防衛大学校応用物理学科 教授 (平成14年11月～20年3月))

加藤 礼三 (理化学研究所加藤分子物性研究室 主任研究員(平成14年11月～20年3月))

杉本 豊成 (大阪府立大学先端科学イノベーションセンター 教授 (平成14年11月～20年3月))

森 初果 (東京大学物性研究所 准教授 (平成14年11月～20年3月))

中村 貴義 (北海道大学電子科学研究所 教授 (平成14年11月～20年3月))

松本 睦良 (東京理科大学基礎工学部 教授(平成14年11月～20年3月))

武井 文雄 (富士通(株)材料・環境技術研究所 統括部長付(平成14年11月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

3 - 1. 研究実施および成果の概要

本研究では分子物質がナノサイズの構造単位である分子の集積体であるという事実に基づき、構造単位である分子の構造自由度、設計性を利用して、物質の機能をナノサイズの領域から組み立てるという方針、新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築についての研究を推進した。本研究では種々の単一分子性金属の開発、物性評価を行った。主要な成果6件を以下にあげる。

- (1)単一分子金属、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が三次元フェルミ面を持っていることを証明した。このことにより(従来の分子の概念とは異なり)同一分子が“分子性を保ちながら”自己集積し、なおかつ金属結晶となることも可能であるという「新発見」が厳密に証明された。この研究は伝統的な分子の概念に少なからぬ影響を与えた。
- (2)tmdt 配位子に類似した種々の配位子を合成し、多くの単一分子性伝導体を得た。特に $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ と同型の一連の $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$ ($\text{M}=\text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$)を得ることができたが、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ は110 Kという、分子性伝導体としては、非常な「高温」で反強磁性金属になること、また、 $[\text{Pt}(\text{tmdt})_2]$ は粉末結晶を押し固めただけでヘリウム温度まで金属であること等を明らかにした。本研究の進展に伴い、従来の分子性伝導体とは異なる優れた特性を持つ分子性金属が得られ始めたと言える。
- (3)単一分子性金属の磁化測定について、AFM マイクロカンチレバーを用いた磁気トルク測定を行って $1\ \mu\text{g}$ 以下の単結晶試料で磁気量子振動の観測を成功しているなど、極微量試料の物性評価のための新しい測定技術を開発した。
- (4)分子集合体の電気的性質をナノサイズの分子レベルで制御し、新規な電子機能を発現させることを目的に、分子の自己集積能や超分子相互作用によって分子集積形態を制御する可能性を検討し、(a)分子導体のサイリスタ効果の発見、(b)チェッカーボード型電荷整列を示す分子導体の高圧超伝導相と巨大非線形伝導の発見、(c)ハロゲン結合によって構造制御された新規な分子性磁性伝導体の開発、などを達成した。
- (5)「有極性ゲスト分子をポーラス結晶に導入することによりゲスト分子由来の新規な誘電体を開発する試み」を行い、強誘電転移とフェリ磁性転移を示す初めてのポーラス物質の開発に成功した。また、分子の運動の自由度を利用した物質開発として、分子ローター構造を構築し、ローター部分に有極性の置換基を導入し、外部電場によって分子回転を制御することに成功した。また、同時に有極性分子の分極によって分

子ローター構造を持つ強磁性体の実現にも成功した。

(6) ナノサイズ分子特有の自己集積能を利用したデバイスの実現のための基礎研究として、LB 膜の技術を用いた分子ワイヤの構築、分子ナノドットの作製、分子ワイヤと金ナノ粒子の複合体の構築、などを通して分子ワイヤの伝導性の評価を行い、分子ナノテンプレートを用いた金属ナノワイヤの構築を最終的に成功させてナノワイヤの導電性の評価を行った。

3 - 2 . グループの実施項目と成果

3 - 2 - 1 . 小林速男グループ (担当: 新奇な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築)

- a) 徳本グループと共同で、初めての単一分子性金属[Ni(tmdt)₂]の極微量単結晶を用いて、マイクロカンチレバーによる磁気トルク実験を行い、磁気量子振動を観測することに成功した。
- b) tmdt と類似した一連の“拡張 TTF-型配位子”を持つ種々の分子が形成する多くの単一分子性金属結晶の開発を行った。特に tmdt 配位子を持つ系[M(tmdt)₂]ではこれまでに中心金属として Ni 以外に M=Zn, Pd, Pt, Au を持つ系が得られたが、Zn 以外は Ni と同型構造を持つことが分かった。これらの単一分子性金属結晶の物性を測定し、これまで報告されていない多くの事実を見出した。
- c) 磁場誘起有機超伝導体 $-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ では、磁場誘起超伝導相と金属相の境界に FFLO 超伝導相が存在していることを示す貴重な実験結果等を得た。また、 $-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ についての様々な特異的な振る舞いを明らかにし、 $-(\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ の磁場有機超伝導の詳細な相図を得た。
- d) 光照射によって磁性と伝導性を制御することを目的に、光によってスピン状態をコントロールできるスピנקロスオーバー錯体、 $\text{Fe}(\text{qsal})_2$ と電気伝導を担う $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 分子と組み合わせて、高スピン-低スピン転移と電気抵抗がカップルした相転移を世界に先駆けて観測した。
- e) ポーラス分子性結晶 (ポーラス結晶 $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6][\text{guest}]$ (guest= H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , I_2 , ..., vacant)) を用い、ポーラスナノ空間に有極性分子を導入し、ゲスト分子の位置の自由度の温度による凍結、融解を利用して、新たな誘電性物質を作り出す可能性を検討した。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ をゲスト分子とする結晶は 160 K 近傍で (一次の) 強誘電転移を示すことが判明した。磁気転移温度は低い、強誘電転移を示す分子磁石は勿論世界で初めての例である。

3 - 2 - 2 . 徳本 圓グループ (微小試料の物性評価技術の開発)

- a) 分子性金属結晶 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ の磁気量子振動現象 (ドハース・ファンアルフェン (dH-vA) 効果等) の観測に成功し、単一成分の分子から構成される分子性金属結晶 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が真の金属であることを証明するフェルミ面の存在を示す直接的証拠を得た。
- b) 原子間力顕微鏡 (AFM) 用マイクロカンチレバーを用いて、 $-d$ 系有機超伝導体 $-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ 、 $-(\text{BETS})_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cl}_{4-y}\text{Br}_y$ などの微量単結晶試料 ($< 1 \mu\text{g}$) の磁気トルクを測定し、反強磁性相におけるスピン・フロップ転移の観測に成功した。この手法が 1 T 程度の比較的低磁場領域における微小単結晶の磁気的特性の測定に有効であることを実証した。
- c) 微量単結晶試料の電気的特性を測定できる新しい測定法として、櫛形電極を用いて電気化学的に $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$ 結晶を育成しそれをそのまま 2 端子法によって電気抵抗を測定する方法を開発した。4 端子法とほとんど変わらない、物質固有の電気特性を評価することを示すことに成功した。

3 - 2 - 3 . 加藤礼三グループ (担当: 超微小試料の物性評価技術の開発と超分子相互作用を利用した電子状態制御)

- a) 分子デバイスを実現する基礎を築くという観点から、 $\text{SiO}_2/\text{doped-Si}$ 基板上にリソグラフィーで金属 (金、白金、銀、銅) 電極を作製し、このシリコン基板上で直接電気分解あるいは化学反応を行うことによって、その場で、 $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ 、 $(\text{DMe-DCNQI-d7})_2\text{Cu}$ などの分子性導体のマイクロ/ナノサイズ単結晶を成長させ良好な電氣的コンタクトを得ることに成功し、その電気的特性を検討した。

- b) 分子性導体に導入できる新規分子の開発を目指し 共役系を拡張すると同時に、分子内に d 電子中心を複数個有する多核ジチオレン遷移金属錯体を構成成分とする分子性導体の合成を検討した結果、ジチオレン配位子を有する単核金属錯体と、tto2- (=tetrathiooxalate) 架橋配位子、および金属イオンを直接反応させることにより、二核あるいは三核錯体を合成することに成功した。
- c) ジハロピリジニウムカチオンを新規に合成し、金属錯体分子 Ni(dmit)_2 と組み合わせて、伝導性アニオンラジカル塩への超分子相互作用 (ハロゲン結合) の導入を試みた結果、伝導電子と局在スピン (共に Ni(dmit)_2 アニオン上の電子に由来する) が 4.2 K まで共存している、金属性伝導物質を得ることに成功した。
- 3 - 2 - 4 . 杉本豊成グループ (担当: 新しい d -系の開発)
- a) 屈曲型ドナー分子と磁性の FeX_4 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) イオンの電荷移動 (CT) 塩を用いて磁性分子伝導体の作製について検討し、これまでに強磁性分子半導体及び強い d -相互作用を持つ反強磁性分子金属の作製にそれぞれ成功した。また、リン脂質分子で修飾したシリコンウェハを電極に用いて屈曲型ドナー分子の電解酸化を行い、ナノサイズの分子半導体の作製にも成功した。強磁性分子半導体、 $(\text{EDT-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の作製と異常な誘電応答、新しい反強磁性分子金属、 $(\text{EDO-TTFVODS})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$ (1,2-ジクロロエタン) の作製、強い d 相互作用を持つ反強磁性分子金属、 $(\text{EDT-DSDTFVSDS})_2 \cdot \text{FeBr}_4$ の作製、分子伝導体、 $(\text{EDT-TTFVO})_4 \cdot (\text{FeCl}_4)_2$ のナノワイヤの作製についての成果を得た。
- 3 - 2 - 5 . 森 初果グループ (担当: 新規電子物性創出)
- a) チェッカボード型電荷秩序と競合する新規有機超伝導体 $(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2 \text{X}$ [$X = \text{PF}_6; T_c = 4.3 \text{ K}$ (4 kbar), $\text{AsF}_6; T_c = 4.3 \text{ K}$ (3.8 kbar)] とその巨大非線形応答を発見した。
- b) 伝導性電荷秩序を持つ系 $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{CsM}'(\text{SCN})_4$ で有機巨大非線形伝導と直流 交流変換サイリスタ効果を発見した。
- c) $T_c = 40 \text{ K}$ のマイクロフェリ磁性体単結晶の磁気特性を測定し、市販の SQUID に比べ 2 桁以上高い感度 $\sim 10^{-9} \text{ emu}$ で、転移点以下 35 K で強磁性を示すヒステリシスループを得るなど、市販の SQUID 装置では測定が不可能なマイクロ結晶の磁性評価を可能とした。そのための高温超伝導体を用いたマイクロ SQUID を製作した。
- 3 - 2 - 6 . 中村貴義グループ (担当: 分子性物質の材料化・システム化)
- a) $(\text{Cs}^+)_2$ [[18]crown-6] $_3$ [[Ni(dmit) $_2$]錯体について、結晶構造の解析から固相分子ローター構造の設計、超分子モーター構造と分子磁性体の複合化に関する新しい知見を得た。
- b) (Anilinium)[[18]crown-6][Ni(dmit) $_2$]塩中で、[18]crown-6 分子平面に垂直に配置した anilinium カチオンが、固体中で 180 度フリップ - フロップ運動を行っていることを、固体 $^2\text{H-NMR}$ の温度変化から確認した。同時に、[18]crown-6 分子の回転運動の存在が $^1\text{H-NMR}$ の測定から示されるなど、外部電場による分子ローターの回転制御に関しての新規な知見を得た。結晶内における有効な回転空間の保持を目標に、ステーター部位のサイズがより大きな dibenzo [18]crown-6 や dicyclohexyl[18]crown-6 分子を用いた超分子ローター構造の作製を試みた結果、m-fluoro-anilinium のような分子ローターの回転軸に垂直な方向に双極子モーメントが導入された超分子ローター構造の作製が可能となり、外部電場による超分子ローター構造の回転運動の制御が可能なシステムを実現した。
- c) 有機 - 無機ハイブリッド集積構造、電子活性なソフトマテリアル、分子性導体を出発点とした低次元ナノ構造も作製を行い、有用な実験的知見を得た。
- d) Langmuir-Blodgett (LB) 法やスピコート法に代表されるウェット法を用いて、分子の有する自己組織化を利用した電子活性なナノ構造ソフトマテリアルの作製を試みた結果、両親媒性マクロサイクリック bis-TTF 誘導体は、有機半導体ナノ構造の実現に対して非常に有効な分子系であることを明らかとした。

- e) 有機低分子の二次元相分離構造(相分離 LB 膜)を利用して集積ナノ構造の作製を行った。特に分子設計による有機低分子の自己組織化の制御によるパターン形成を行い、そのパターンを利用してテンプレートを作製し、そのテンプレートへの物質導入とその物性について検討した結果を得た。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

(1) 外部発表は以下のとおりである。

原著論文発表 (国内誌1件、国際誌144件)、

その他の著作物 (総説、書籍など) 4件、

学会発表・招待講演 (国内会議8件、国際会議17件)

口頭発表 (国内会議32件、国際会議120件)

ポスター発表(国内会議43件、国際会議48件)

国内出願特許: 10件 国外出願特許: 1件

十分な、そして質の高い研究成果発表が行われている。特に、磁場誘起分子性超伝導体や単一分子性金属の物質開発と物性評価(電子相図・フェルミ面決定など)は、世界的にみても特筆されるべき成果であり、またこの面に関する代表者らの総説論文(Cheical Review誌) 2件は引用件数も増大中で、優れた成果発信といえる。特許についても、ポラス誘電性物質などの物質製造関係の特許が出願されている。

(2) 研究チームは、新規な伝導・磁気・誘電機能を有する分子性物質の創製と将来の有機・分子エレクトロニクスの部材として発展可能性を追求してきた。チーム構成は6グループと多数の研究参加者からなり、当初は、多種多様な物質開発中心の計画であるため、プロジェクト的運営にそぐわないのでは、との危惧があったのは事実である。しかし、「真の革新的物質創製は継続的かつ基礎的な研究の積み重ねから生まれるものである」とのリーダーの強い信念に基づく研究活動は、特筆されるべき成果である「単一分子性金属」の開発をもたらし、またポラスナノ空間でのフェリ磁性強誘電体の合成など、極めて学術的価値の高い成果を生み出した。また、これらの物質群は、将来のエレクトロニクス応用を考える上でも、魅力的な部材としての可能性をもつ。各研究サブグループは共同して、計画に挙げた次の4つの課題に対して、高い研究成果を達成した。

(i) 磁気・伝導協奏機能を示す分子物質の開発と物性評価:

新規な電子機能性を有する分子磁性伝導体の構築を目指した。すでに、本チーム発足以前に、代表者らによって磁場誘起超伝導体の発見がなされていたが、これの物性評価と機構解明が進展すると共に、関連する磁性分子導体・半導体が開発された。また、磁性イオンを含まない分子性導体においても、電荷整列現象の融解・凍結を伴うサイリスタ効果などのスイッチング機能が発見された。

(ii) 革新的な機能材料を目指した単一分子性金属の開発と物性:

本チーム発足直前に初めての単一分子性金属Ni(tmdt)₂が代表者らによって発見されていたが、本プロジェクト研究での集中的な物質開発によって、拡張TTF-型配位子をもつ多くの単一分子性金属の合成が成功した。特に、本プロジェクトで開発されたAu(tmdat)₂と呼ばれる結晶は、金属状態を保ったまま、110Kという高い転移温度で反強磁性転移を示すことから、現在大きな関心を集めている。また、これらの物質のフェルミ面の決定など、種々の物性評価が系統的に行われた。将来の有機・分子エレクトロニクス部材への展開が期待される。

(iii) 有機ゼオライトの分子ナノ空間を利用した金属ナノワイヤの構築と電子物性:

当初予定されていた金属ナノワイヤの構築については、合成の困難性から方針を転換し、磁性を有するポーラスな宿主分子結晶に極性を有する分子ゲストを導入することによる、分子性磁性誘電体の開発を行った。これにより、分子性フェリ磁性強誘電体の創製に成功した。このようなナノ空間での磁性と電気分極の結合は代表者らの独創であり、今後の発展が強く期待できる。

() 分子性ナノワイヤ及び分子メカニカルデバイスの構築:

分子集積エレクトロニクスに必要となる分子性ナノワイヤの開発について、ウェット法(ラングミュア-プロジェクト法やスピンキャスト法)による有機低分子の相分離構造や自己組織化構造を利用した研究を実施したが、ナノ配線部材として利用できるレベルの到達には今後の課題を残している。また、分子ローターと分子磁性スピンの結合や、電場による回転制御可能な極性分子ローターの系の開発もなされた。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究では今後の有機・分子エレクトロニクスの実現に貢献すべく、広範な分子結晶、集合体、超分子系を対象に新規電子機能物質の開発と物性・機能評価が行われた。これらの成果は、いずれも高い学術的水準にあり、将来の発展に資する基盤的成果が得られている。ここで特筆すべきことは、「単一分子性金属の開発と物性評価」であり、これは導電性ポリマーや導電性有機錯体などの合成金属の研究の歴史においても、ひとつの到達点・金字塔とも言えるべき高い成果である。単一成分分子であることを利用した、ウエットプロセスでのナノスペース配線や、フェルミ準位の整合性の利点を生かした有機デバイスの電極など、今後の発展応用には多くの可能性がある。更なる分子系の開発と共に、種々の電子論的パラメータの評価など、今後とも重点的に推進すべき研究課題といえる。

また、各研究グループの成果として、分子集合体や超分子系において、磁性と伝導の結合や磁性と誘電性の結合など、複合機能化を目指した研究が行われた。今後の電子技術(エレクトロニクス)の展開の観点からは、磁性・伝導・誘電性・光物性などの各種機能の複合化は重要な方向である。最近のスピンロニクスやマルチフェロイックス研究への関心の高まりもこの一例である。本研究プロジェクトにおいても、ポーラスな磁性分子ホストを用いた、フェリ磁性(強磁性)強誘電体の開発などは、卓抜したアイデアと成果であり、今後のこの方向の発展が強く期待される。

本研究課題は将来のイノベーション創出に対して、基礎科学的成果の集積が基盤的な寄与を果たすと考えられる分野であり、この観点から、本研究成果は高く評価される。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

(1) 受賞関係

本研究成果と関連した顕著な受賞例として、

小林 速男: 日本化学会賞「磁性有機超伝導体及び単一分子性金属の研究」

(2006年3月)

徳本 圓: The Jack E. Crow Prize (2005年9月)

があり、また、若手も学会での若手奨励賞、進歩賞など(4件)を受賞している。