

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05638

研究課題名(和文) ノーマリーオフコンピューティングをめざすポリシラン 強磁性金属ハイブリッドの構築

研究課題名(英文) Fabrication of a hybrid of polysilane-ferromagnetic metal for normally-off computing

研究代表者

松浦 幸仁 (Matsuura, Yukihiro)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：00416322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画では、ポリメチルフェニルシランとメタクリルモノマーとの共重合体の合成に関する研究開発を行った。単一分子の電気伝導の測定では、共役系分子において、数10%のMR比を持つことが実験的に確認されている。ケイ素原子が直鎖状に連結して形成されたポリシランは、共役系分子同様に主鎖内に非局在化した電子が存在する。

本計画ではTMR素子に応用できる化学構造を持つポリシラン-メタクリル共重合体の合成し、この材料のTMR素子への応用の可能性を検討することを目的とした。その合成法としては、我々が開発した方法である、ポリシラン自体を光重合開始剤に用いてポリシラン-メタクリル共重合体を合成する方法を用いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を遂行してポリシラン-メタクリルブロック共重合体の化学構造を厳密に制御することが可能になり、ポリシランのトンネル磁気抵抗素子への応用の可能性をさらに高めることに成功した。また、量子化学計算により、らせん構造を持つ分子が高いスピン分極を誘起することが明らかになった。これを応用するために、メルカプト基をもつ有機分子とのエンチオール反応により、この有機分子とポリシランの間にS-C結合を形成して、ポリシラン-有機分子のハイブリッド薄膜を形成することに成功した。タンパク質の中にはチオール基があることから、この共重合体はタンパク質との結合を形成するのに応用できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this work, I have studied the synthesis of copolymers having polysilane and methacryl blocks. It has been already known that pi-cojugated molecules have a high tunnel magnetoresistance of several ten percent by using experimental measurements. Polysilane has a sigma-conjugation extending along the Si-Si main chain by the Si 3p electrons. In this plan, I have prepared polysilane-methacryl block copolymers, which can be applied to construct a tunnel magnetoresistance device. The synthetic method was photopolymerization of methacryl monomer using the polysilane as a photo radical initiator to leave the polysilane block for constructing the block copolymers. Furthermore, I have calculated the spin conduction in the polysilane-block copolymers and other related peptide structures to confirm the molecular structure for increasing the TMR ratios.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリシラン メタクリル 共重合体 スピン伝導

1. 研究開始当初の背景

近年、情報通信機器の急激な普及により消費電力低減が急務になっている。また、大災害による電源喪失から電子データを確実に保護することも重要になっている。そこで、電子のもつスピン(磁化)と電荷の自由度を同時に利用することで、エネルギー不要で記録保持ができる不揮発性メモリを構築し、従来の電力消費型揮発性メモリに置き換えることが検討されている。この技術が確立すれば常時電力オフ状態から入力があった瞬間だけ動作するような、いわゆるノーマリーオフコンピューティングの構築が可能となる。これら不揮発性メモリによる磁気データの高密度化を図るために1 cm²あたり1テラビットを超える磁気記録媒体の作製も検討されている。これを実現するためには、微小磁性体の磁気情報を読み取ることができる高密度磁気センサが必要であり、TMR効果を用いた素子はその候補の一つとして盛んに研究されている。

最近、TMR素子の開発において、メモリの集積度を上げるために、単一分子を強磁性電極に挟んで形成する分子系TMR素子の開発が盛んになってきている。この分子系メモリは、2016年に発表されたインテルXeon E5-2600v4 CPUのデザインルールの14 nmよりもかなり小さい分子レベルのデザインルール(1 nm以下)を有することから、少なくとも100倍以上もの電子回路の集積度の向上が見込まれる。さらに、この技術と融合して形成されたシリコン集積回路技術や光インターコネクト技術は、クラウドコンピューティング、スマートシティおよび自動車用エレクトロニクスなどに用いられる。これらの分野において経済産業省の2014年度の時点での試算でも、情報通信機器、家電、電子部品が200兆円以上の市場規模であることから相当な経済波及効果が期待できる。

単一分子の電気伝導の測定ではフラレーンなどの共役系分子において、磁気抵抗(MR)比が100%以上をもつ無機・金属化合物には及ばないものの、数10%のMR比を持つことが実験的に確認されている。ケイ素原子が直鎖状に連結して形成されたポリシランは共役系分子同様に主鎖内に非局在化した電子が存在する。その電子状態は共役と称される。ポリシランを基にTMR素子を構築すれば、同種の元素からなるシリコン基板との連結が容易で、しかも既存のLSI製造プロセスが適用できるメリットがある。我々のグループでは、ポリシランを化学的に修飾し金属表面に付加させる研究を行ってきた。また、ポリシランなどの共役系分子において、

共役系分子と同様にTMR効果を有することを第一原理による電気伝導の計算から予測してきた。これらの研究成果を発展させて、実際ポリシラン系電子デバイス構造を構築し電気伝導を測定することで、そのメカニズムを解明することは学術的にも価値があるものである。さらに、本研究計画で扱う共役系分子のTMR効果のメカニズムが明らかになれば、共役系分子や無機結晶系のTMR効果にも通じる、電気伝導と化学構造の関係が明らかにされるものと考えられる。

2. 研究の目的

申請者のグループが開発したポリシラン自体を光ラジカル重合開始剤に用いて重合する方法は、複雑な有機分子モノマーを予め合成することなく、メタクリルモノマーを通じて機能性官能基を選択的に、かつ簡便にポリシラン鎖に導入することができる。また、昨年、銅系の触媒を用いることで、ポリシランとメタクリル部分の配列を精密に構造制御できる可能性を見出した。これらの研究成果を用いて、強磁性金属とのハイブリッドを形成することができるので、新規なハイブリッド材料の作製およびナノデバイスの構築による電気伝導メカニズムの解明という点で学術的な独自性を有する。また、高感度の分子系TMR素子を作製して、電力を用いずに記録を保持するノーマリーオフコンピューティングシステムを実現するという観点で、この研究計画は大いに創造性を有する研究テーマである。さらに、この研究計画は、例えば東北大学の安藤康夫教授らの研究グループで開発された脳磁場を計測する高感度センサ(日本経済新聞2017年11月24日)等、生体計測用分子系TMRデバイスを形成して高度な医療技術にも応用できるという観点からも創造性を有するものである。

3. 研究の方法

ポリシラン自体を光ラジカル重合開始剤に用いる系にリビングラジカル重合の手法を適用し、ポリマー構造の精密な制御を行った。我々はN-プロピル-2-ピリジルメタンイミン-CuBr系の触媒を使用すれば、ポリシランから生じたシリルラジカルにより、メタクリル酸メチルが重合し、しかも反応時間により分子量が制御されるものと考えられる。また、ポリシラン共重合体を金属表面に付加して規則的に配列した構造の形成も行う。

具体的には、この光重合法によりポリシランとメタクリルとのブロック共重合体を合成し、続いてこのブロック共重合体自体を、再度光ラジカル重合開始剤に用いることで、選択的にポリシラン鎖の両末端にメタクリルユニットをもつポリシラン共重合体を合成する。さらに、この共重合体に自己組織化プロセスを適用して硫黄原子と金属の間に化学結合を生成することで強磁性電極とのハイブリッドを形成し、両電極がポリシランで架橋されたデバイス構造を構築する。こ

のハイブリッド構造が形成されれば、両電極に接続した官能基を通じてポリシラン鎖に電気が流れることになる。

4．研究成果

結果的に、リビングラジカル重合による精密な構造制御の方法の確立には達しなかった。しかし、グリシジルやイソシアネートなどの反応性官能基をもつポリシラン - メタクリルブロック共重合体の合成には成功した。さらに、これらの共重合体に、特定の官能基をもつ有機分子の結合に成功して、タンパク質分子のポリシランへの付加の可能性を見いだした。また、研究の途中でらせん構造をもつペプチド分子がトンネル磁気抵抗を高めることを量子化学計算で見いだしたので、タンパク質とポリシランのハイブリッド形成の時期目盛り形成への有用性を発見するに至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 6件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Matsuura, F. Kato	4. 巻 1188
2. 論文標題 Structure-dependent spin transport in a DNA molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Compt. Theor. Chem.	6. 最初と最後の頁 112943
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.comptc.2020.112943	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuura, F. Kato	4. 巻 539
2. 論文標題 Spin transport in a DNA molecule modified by cytosine methylation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Phys	6. 最初と最後の頁 110946
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemphys.2020.110946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukihito Matsuura	4. 巻 528
2. 論文標題 Coherent spin transport in a DNA molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 110537-110537
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.chemphys.2019.110537	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukihito Matsuura	4. 巻 105
2. 論文標題 Single-molecule tunnel magnetoresistance of azulene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica E	6. 最初と最後の頁 219-233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physe.2018.09.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukihito Matsuura, Iseki Taniguchi	4. 巻 69
2. 論文標題 Single-molecule tunnel magnetoresistance of p-type doped polypyrrole	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 114-119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.03.028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuura, F. Kato, M. Okita, T. Tachikawa,	4. 巻 544
2. 論文標題 Coherent spin transport in a natural helical protein molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 111107(1-4)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemphys.2021.111107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 F. Kato, Y. Matsuura, M. Ohikita, T. Tachikawa	4. 巻 34
2. 論文標題 Preparation and applications of a polysilane-allyl methacrylate copolymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Tech.	6. 最初と最後の頁 255-258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.255	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuura	4. 巻 130
2. 論文標題 Coherent spin transport in a natural metalloprotein molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 184301 (1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0069552	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuura	4. 巻 777
2. 論文標題 Tunnel magnetoresistance of a natural protein molecule	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 138741(1-4)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2021.138741	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 加藤史也、松浦幸仁、大北正信、立川友晴
2. 発表標題 メタクリル酸アリルとポリシランとの共重合体の合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (2020年) (オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yukihito Matsuura
2. 発表標題 Spin transport in a homo-catenated molecular chain of group 14 elements
3. 学会等名 3rd International Conference On Applied Surface Science, Italy, Pisa (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Kato, Y. Matsuura, M. Ohikita, T. Tachikawa
2. 発表標題 Preparation and applications of a polysilane-allyl methacrylate copolymer
3. 学会等名 The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Matsuura
2. 発表標題 Spin transport in a DNA molecule
3. 学会等名 17th International conference on Advanced Nanomaterials,
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中辻賢人、松浦幸仁、大北正信、立川友晴
2. 発表標題 天然タンパク質分子の電気伝導およびスピン分極に関する理論的研究
3. 学会等名 第31回バイオ・高分子シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中辻賢人、松浦幸仁
2. 発表標題 メチル化シトシンをもつDNA分子におけるスピン伝導の理論的研究
3. 学会等名 第70回高分子討論会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------