

平成23年 5月 31日現在

機関番号： 82401

研究種目： 若手研究(A)

研究期間： 2008~2010

課題番号： 20681014

研究課題名(和文)

超分子ナノワイヤーの冗長性拡張による金属化

研究課題名(英文) Metallization of supramolecular nano-wires by securing redundancy

研究代表者

山本 浩史 (YAMAMOTO HIROSHI)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・専任研究員

研究者番号： 30306534

研究成果の概要(和文)：

結晶性超分子ナノワイヤーの多芯化による金属化を目指して、Crystal Engineering に基づく新物質開発研究を実施した。目的としていた構成分子の合成には成功し、これを用いたハロゲン結合ネットワークの構築も出来たが、ネットワーク同士の相互貫入のため、多芯ワイヤーの構築には到らなかった。一方で得られたネットワーク構造は、直交ワイヤー結晶の様式を内在しており、今後の物質開発につながる重要な手がかりを得ることが出来た。

研究成果の概要(英文)：

Aiming at redundant multi-wire system, development of crystalline supramolecular nanowires was carried out. The syntheses and purification of component molecules were successful, but the obtained supramolecular structures were not forming nanowire structures because of the interpenetration. Despite the lack of the expected nanowire system, the structure of the novel supramolecular assembly is indicative of cross-bar nanowire crystal which is important in the future study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
総計	19,600,000	5,880,000	25,480,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：

- | | | |
|-----------|-------------|------------|
| (1) 超分子 | (2) ナノワイヤー | (3) ハロゲン結合 |
| (4) 分子性導体 | (5) 3次元配線技術 | (6) 絶縁被覆 |
| (7) 冗長性 | | |

1. 研究開始当初の背景

近年、単分子で電子素子を作製し、ナノメートルスケールでの電子機能を実現しようとする研究が盛んに行われているが、これらの単分子素子を規則的に並べて、さらに電氣的に配線する技術というものは未解決の問題として残されている。

研究代表者は超分子の概念によって低分子を集みさせ、より高次のナノ構造を創製する「ボトムアップ・ナノサイエンス」の立場から、有機分子を使った伝導性化合物の開発を行ってきた。その一環として、既に導電性分子(EDT-TTF)の一次元カラム構造を利用した直径1 nmの電線に対して絶縁性の超分子被覆を付けることに成功している。このような超分子ナノワイヤーは、分子にプログラムされた分子間相互作用(この場合は主にハロゲン結合)によって自己組織的に3次元の結晶構造を形成するため、将来的には超分子をうまく設計して結晶中でx方向のワイヤーとy方向のワイヤーが直交する系を開発し、本質的に3次元の超高密度配線を実現できるのではないかと期待できる。

これまでの研究では、合成したナノワイヤーは半導体であり、これを実際にナノワイヤーとして使用するには、いくつか解決しなくてはならない課題があることが分かっている。それは、ワイヤーが低分子で構成されているために格子欠陥に弱いことや、ワイヤーが全て平行に結晶化しているためにそのまますぐに配線材料としての使用は出来ないということであった。

2. 研究の目的

本研究では上に述べた課題のうち、主にナノワイヤーとしての基本的性質を改良し、その諸性質を明らかにすることを目的とした。そのためにまず(1)4芯以上の多芯ナノワイヤー結晶の構築を行ってワイヤーの冗長性を拡張し、格子欠陥があっても伝導性・金属性が損なわれないような新物質を開発すること、そして(2)絶縁被覆の厚みを厚くして、ワイヤー間に流れる漏れ電流を最小限に抑えることが出来るような新物質を開発することを目指して研究を行った。

まず(1)の多芯化であるが、これはナノワイヤーをより太くすることである。現在は1本のワイヤーに分子が1列しか入っていないが、これだと途中で格子欠陥があった時に電線がそこで途切れてしまう。こうした断線を防ぐには一本のナノワイヤーの中に複数の芯線を入れることが有効であると考えられる(これは通常の電線でも行われている

ことである)。多芯化のためには被覆の構成要素として用いていたTIE(=tetraiodoethylene)をより大きな分子に交換して、カラムの径を大きくすることが必要である。研究代表者は既に1本のワイヤーに2本の芯線を導入することに成功しており、このようなワイヤーの拡張をさらに行って格子欠陥があっても金属的伝導を示す超分子ナノワイヤーの作製を目指した。

また(2)の超分子被覆の絶縁性能向上であるが、これにはHFTIEB(=2,2',4,4',6,6'-Hexafluoro-3,3',5,5'-tetrakis(iodoethynyl)-biphenyl)という大きめの分子を使用して1 nm厚の絶縁被覆を作ることに成功しており、この結晶の場合 $10^{13} \Omega\text{cm}$ という非常に高い絶縁性能が証明されている。この点についてもさらに被覆を厚くして、ワイヤー間の漏れ電流をより減少させることを目的とした。

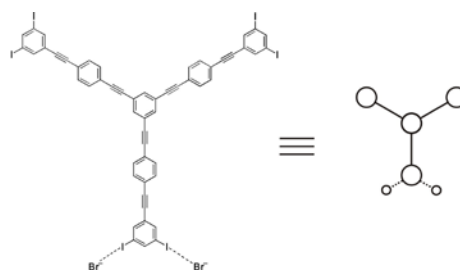
本研究の特徴は、ナノワイヤーの構造が結晶構造により精密に規定されており、しかもその構造が超分子のデザイン(Crystal Engineering)によって制御されていることと、その物性を改良するために多芯化という明確な指針があり、これを実行することで他のナノワイヤーにはない3次元規則配列と量子伝導現象が期待できることにある。

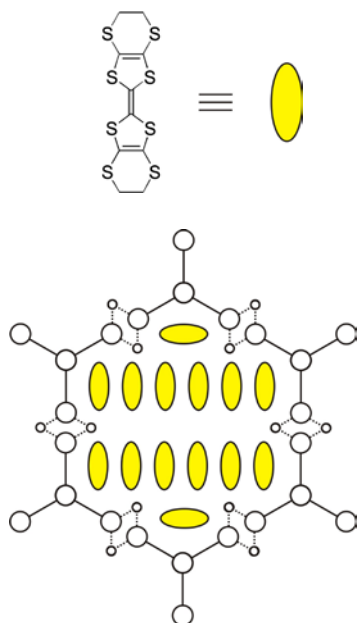
3. 研究の方法

多芯化を行うためには、絶縁性の超分子が作る空孔の直径を広げて、より多くの伝導性ドナー分子が中に取り込まれるようにすることが重要である。そのために、これまで用いていた含ヨウ素中性分子よりも大きなサイズの分子を合成して、これをハロゲン結合により集積化することによって超分子構築を行う。

具体的には、これまでの系で絶縁材料として使用していた超分子ネットワークに手を加えて、より大きな径のカラム構造を設計・合成する。そのために、パーツとなる含ヨウ素中性分子の合成法を確立する。(ここで含ヨウ素分子を用いるのは、超分子の構築に際して、ヨウ素の持つ強いハロゲン結合力を用いるためである。)合成を計画したのは例えば下図に示すようなヨウ素を多数含んだ分子である。こうした分子を合成した後に、電気分解により単結晶を作製し、X線構造解析によりなるべく多くの芯線の入った超分子ナノワイヤー

(下図に14芯ワイヤーのイメージ)を探索する。





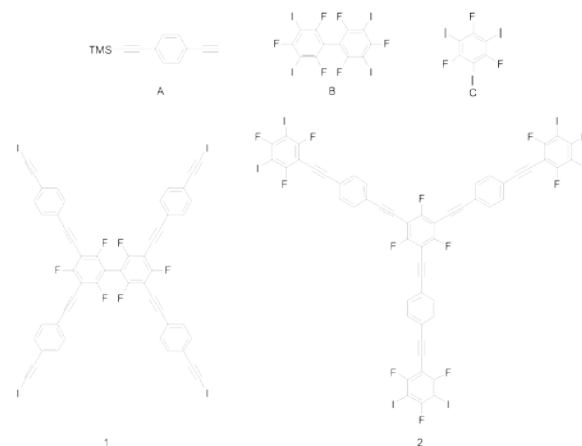
本研究は「設計・合成・結晶作製・構造解析・物性測定」という5つのステップを繰り返すことによって遂行される。それぞれのステップにおける工夫については以下の通りである。

まず設計のステップでは、これまで作ってきた多くの超分子構造のデータが参考になると同時に、実際に分子模型を作って考察を重ねたり、計算機科学者との連携によって結晶構造の予測に取り組む。合成のステップでは、超分子の構成要素である含ヨウ素分子の分析と分離精製に伴う困難が大きいことがこれまでの試行錯誤から明らかとなっているが、その対策としてAPCI-MS(LC/MSの一種)の使用やGPC, PBBカラムを使うことによってこの困難を乗り越えられることがおおよそ分かってきた。従ってこれらの分離装置等を本予算により購入し、効率的な分子の合成に取り組む。結晶作製のステップでは、振動による結晶の質低下やサイズ縮小を避けるために除振台や無振動恒温槽を用意してある。また、結晶のサイズ自体を小さくして格子欠陥の評価をすることも既に可能となっており、そのためのナノ結晶作製装置も準備が整っている。X線構造解析では、単位格子の大きな(一辺100Å程度)結晶の構造解析をする必要も出てくると予想されるので、Spring-8の使用を検討する。伝導性測定に関しては通常の4端子測定他に、絶縁抵抗測定装置とナノサイズ結晶測定装置を用いて評価を行うこととした。

4. 研究成果

最初は超分子ナノワイヤーの被覆に用いる含ヨウ素中性分子の合成ルート開拓を行

った。1,3,5-Trifluoro-2,4,6-triiodobenzeneを出発物質として、1,4-diethynylbenzeneにより分子骨格を拡張していく戦略で最初に検討を行った。分子量が小さい分子の合成に対してこの方法はある程度有効であったが、分子量が大きくなるにつれて反応が進まなくなり、最終目標の三回対称分子までたどり着くのが困難であった。これは分子量が大きくなるにつれて溶解度が落ち、反応が進みにくくなったためと考えられる。そこで目的物の溶解度を上げるために1,4-diethynylbenzeneの代わりに類似の直線性と剛直性を有する1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octaneを用いて反応を行った。その結果生成物の溶解度が改善され、量は少ないものの、目的の三回対称分子が得られることが明らかとなった。しかしながら結晶構造解析の結果、1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octaneは、分子の溶解度を上げるのには適しているが、ち密な結晶構造を作るのには適していないことが判明したので、フッ素原子の積極的導入と使用溶媒の工夫によって分子の可溶化を図った。その結果、2,2',4,4'-Tetrakis(4-iodoethynylphenylethynyl)-1,1',3,3',5,5'-hexafluorobiphenyl(1)の大量合成に成功し、そのX線構造解析を行うことが出来た。結晶中で当該分子はチューブ構造を形成しており、絶縁被覆材料として適した素材であることが確認できた。また、他の絶縁分子として、計画書に記した3回対称分子1,3,5-Tris[4-(1,3,5-trifluoro-2,4-diiodophenylethynyl)-phenylethynyl]-2,4,6-trifluorobenzene(2)の合成にも成功した。



次に当該分子が超分子集積構造を持った結晶を作ることを確認するために、ハロゲン化物四級アンモニウム塩との共結晶化を試み、いくつかの塩の結晶構造解析に成功した。結晶中では1が三次元のネットワーク構造構築が確認出来たが、実際には二つの副格子が相互貫入した構造となっていた。これは当該分子単体での結晶化においては見られなかった構造であり、三次元ネットワークを作ることにより出現した構造様式である。次に各種TTF誘導体のカチオンラジカルとの共結晶化を試み、1と臭化物イオン、そしてBPDT-TTFとの

三成分系結晶を得ることが出来た。しかしながらこの場合も超分子ネットワークの相互貫入が見られ、ワイヤー構造の構築には到らなかった (図 1)。

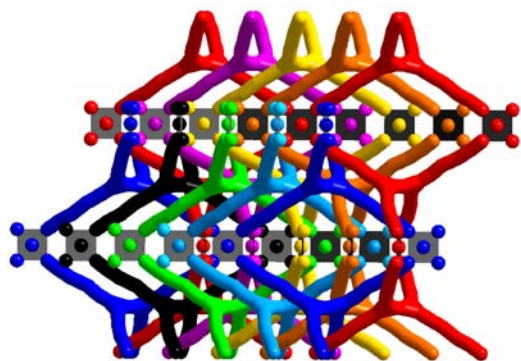


図 1 : 1 と臭化物イオンが作るネットワークの相互貫入の様子

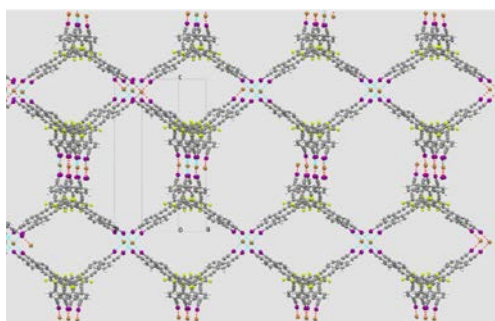


図 2 : 1 と臭化物イオンが作るネットワーク

とはいうものの、1 と臭化物イオンが作るネットワーク構造それ自体は大きなチャンネルを持っており (図 2)、しかもチャンネルが 2 方向に交差した構造を取っている。こうした構造は、将来 cross-bar 構造を持つ物質の設計において重要な手がかりとなるのではないかと期待される。

一方、三回対称分子 2 の結晶化にも取り組んだが、この分子は単体においても共結晶化条件においても良好な結晶を生成せず、X線構造解析には到らなかった。

以上の実験上の成果のほか、結晶性超分子ナノワイヤーの基本特許を米国において取得することも出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato
" Field-induced carrier delocalization in the

strain-induced Mott insulating state of an organic superconductor"

Phys. Rev. Lett., **103**, 116801/1-116801/4 (2009).

(査読有り)

2. H.M. Yamamoto, M. Hosoda, Y. Kawasugi, K. Tsukagoshi, and R. Kato
"Field effect on organic charge-ordered/Mott insulators"
Physica B:condensed Matter, **404**, 413-415 (2009). (査読有り)
3. F. Nad, P. Monceau, and H.M. Yamamoto
"Charge-ordered state and its stabilization in organic compounds"
Physica B:condensed Matter, **404**, 473-475 (2009). (査読有り)
4. Y. Kawasugi, H. M. Yamamoto, M. Hosoda, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, and R. Kato
"Strain-induced superconductor/insulator transition in thin organic single crystal field effect channel"
Appl. Phys. Lett., **92**, 243508/1-243508/3 (2008). (査読有り)
5. H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, H. Ito, T. Fukunaga, T. Suzuki, K. Tsukagoshi, R. Kato
"Conduction properties of micro-crystals of 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine metal (metal = Ag, Cu) complexes on SiO₂/Si substrates"
Solid State Sci., **10**(12),1757-1761 (2008). (査読有り)
6. F. Nad, P. Monceau, and H.M. Yamamoto
"A possible glass-like state in.theta.-(BEDIT-TTF)2CsZn(SCN)4 at low temprature"
Journal of Physics:Condensed Matter, **20**, 485211/1-485211-6 (2008). (査読有り)
7. H. M. Yamamoto, Y. Kosaka, R. Maeda, J. Yamaura, A. Nakao, T. Nakamura, and R. Kato
"Supramolecular Insulating Networks Sheathing Conducting Nanowires Based on Organic Radical Cations"
ACS Nano, **2**(1), 143-155 (2008). (査読有り)

8. 山本浩史, 「分子性導体のデバイス化と有機モットF E Tの開発」
Molecular Science, **4**, A0032/1-A0032/9
(2010). (査読有り)

[学会発表] (計 24 件)

国際会議招待講演 :

1. "Monocrystalline supramolecular nanowires"
Nano S&T, Dalian, China (25, Oct. 2011) (予定)
2. "Crystalline halogen-bonded network for nanowire sheath"
IUCr. satellite meeting, Madrid, Spain (21, Aug. 2011) (予定)
3. "Crystalline insulation sheath for molecular nanowires"
14th Asian Chemical Congress, Bangkok, Thailand (6, Sep. 2011) (予定)
4. "Supramolecular nanowires constructed with halogen bonding"
Asian International Symposium -Organic Crystals-, Kanagawa, Japan (28, Mar., 2011)
5. "Field-induced Mott-transition in an organic FET interface"
Workshop on Dirac Electron Systems 2011, Tsukuba, Japan (19, Jan., 2011)
6. "Field Effect Transistor Based on an Organic Mott-Insulator"
ICSM2010, Kyoto, Japan (7, July, 2010)
7. "Mott-Transition in Organic FET device"
OFET2010, Diablerets, Switzerland (6, May, 2010)
8. "Halogen-bonded supramolecular assembly in molecular conductors"
ACS Meeting, Washington D. C., U.S.A. (16, Aug. 2009) :CrystEngComm Sponsored Lecture
9. "Field effect transistor based on an organic Mott insulator"
ISSP Workshop, Chiba, Japan (11, Aug.

2009)

依頼講演 :

1. 「2020年の分子エレクトロニクス」
分子研所長招聘研究会、愛知 (3, Mar. 2011)
2. 「分子性導体のデバイス化と有機モットFETの開発」(分子科学会奨励賞記念講演)
分子科学会、大阪(16, Sep. 2010)
3. 「有機電荷移動錯体のデバイス化」
高機能有機分子デバイス研究会、名古屋 (15, Dec. 2009)
4. 「モット絶縁体を用いた有機F E T」
NSFCセミナー、物材機構、筑波 (11, Nov. 2009)
5. 「有機モットF E Tの新展開」
日本物理学会 (シンポジウム)、東京 (28, Mar. 2009)
6. "Nano-Science of Molecular Conductors"
IPCP seminar, Chernogolovka, Russia (15, Apr. 2008)
7. "Molecular conductors with Supramolecular assemblies based on Halogen bond"
Milan Politechnico, Milano, Italy (13, Dec. 2008)

国際会議発表 (招待講演以外) :

1. H. M. Yamamoto, H. B. Cui, R. Kato (Poster)
"Concave Halogen-Bonding Ligands for Supramolecular Structure"
Pacifichem2010, Hawaii, U. S. A. (18, Dec. 2010)
2. H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, N. Tajima, T. Fukunaga, K. Tsukagoshi, R. Kato (Oral)
"Organic Mott-Transition FET"
Pacifichem2010, Hawaii, U. S. A. (19, Dec. 2010)
3. H. M. Yamamoto, H. B. Cui, R. Kato (Poster)
"Concave Halogen-Bonding Ligands for Supramolecular Structure"
ISMSC2010, Nara, Japan (7, Jun. 2010)
4. H. M. Yamamoto, Y. Kosaka, A. Tajima, M. Tamura, A. Nakao, R. Kato (Poster)

“Supramolecular Bi-Functional Conductor
(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂”
ISCOM2009, Hokkaido, Japan (15, Sep.
2009)

研究室・専任研究員
30306534

5. H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, N. Tajima, T.
Fukunaga, K. Tsukagoshi, R. Kato (Poster)
“Field Effect on Organic Mott Insulator”
ElecMol08, Grenoble, France (9, Dec. 2008)

(2) 研究分担者

6. H. M. Yamamoto, Y. Kosaka, J. Yamaura, A.
Nakao, R. Kato (Poster)
“Molecular Conductor Nanowires Sheathed
by Supramolecular Networks”
ElecMol08, Grenoble, France (10, Dec.
2008)

(3) 連携研究者

7. H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, M. Hosoda,
K. Tsukagoshi, R. Kato (Poster)
“Field Effect on Charge Ordered Insulator”
ECRYS08, Corse, France (26, Aug. 2008)

8. H. M. Yamamoto, Y. Kawasugi, N. Tajima, T.
Fukunaga, and R. Kato (Oral)
“Field effect on molecular conductors”
ICSM2008, Recife, Brazil (10, Jul. 2008)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称：“MONOCRYSTAL, NANO WIRE MATERIAL,
ELECTRONIC ELEMENT, AND METHOD OF
PRODUCING NANO WIRE MATERIAL”

発明者：山本 浩史

権利者：科学技術振興機構

種類：米国特許

番号：U.S. Patent No.7771820B2

取得年月日：2010/8/10

国内外の別：国外

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/molecule/member/yamamoto/yamamoto.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 浩史 (YAMAMOTO HIROSHI)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研