

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2005～2008

課題番号：18310084

研究課題名（和文） 原子テンプレート法による有機分子超構造作成手法の開拓

研究課題名（英文） Exploration of the method to control spontaneous superstructuring feature of organic molecules using atomic scale structure of the substrate as templates

研究代表者

田中 秀吉（TANAKA SHUKICHI）

（独）情報通信研究機構未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・主任研究員

研究者番号：40284608

研究成果の概要：

一連のファインプロセス、熱履歴処理、プローブ顕微手法等によって原子レベルにて加工、調整された基板表面の局所構造を有機分子の自己組織化現象を制御する「原子テンプレート」として利用しつつ、従来行われてきた化学合成手法によって有機分子超構造の自立形成を意図的に制御する「プログラム自己組織化」の自由度を高めた。これにより、これまでの手法では実現困難な有機分子超構造の作成手法に道を開いた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2006 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2007 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

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：ナノ構造形成・制御

1. 研究開始当初の背景

分子の自己組織化現象を利用して任意の高次構造をボトムアップ的に作成しようとする発想は従来のトップダウン的な微細加工技術を相補的に補う戦略として各方面から注目され、多くの研究が進められていた。確かに、化学合成手法によってナノスケールにて構造プログラムされた有機分子ユニットが基板上を自立的に拡散して高次構造を作成するというストーリーは極めて魅力的ではあるが、熱力学的な見地から考えればこれはある種の結晶化過程に過ぎず、作成される構造のバリエーションを増やしそ

の制御性を高めるためのアイデアや想定されるプロセスに技術的具体性を持たせるためのブレークスルーが必要であった。

2. 研究の目的

これまで、有機分子の自己組織化に関するこれまでの研究では個々の有機分子に付与された官能基の化学種と形状に基づく相互認識の制御に重点が置かれてきたが、本研究ではこれまであまり重視されてこなかった、基板の局所構造と個々の有機分子ユニットの親和性に注目し、その制御性を高めることに特に重点を置いた。具体的には、一連のフ

ファインプロセス、熱履歴処理、プローブ顕微鏡手法等によって原子レベルにて加工、調整された基板表面の局所構造を有機分子の自己組織化現象を制御する「原子テンプレート」として利用することで、これまでの化学合成手法によって有機分子超構造の自立形成を意図的に制御する「プログラム自己組織化」を融合しさらに高度化させることでこれまでにない有機分子超構造の作成手法を開拓することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

上述の目的を達成するために以下の4つの項目を設定して研究を展開した。

分子ユニットの探索とバリエーション拡充

基板の幾何学的形状や原子種に対して選択的な親和性を示すと予想される官能基を設定したポルフィリン分子を実際に化学合成してその基本物性をライブラリ化した。

基板上的局所電荷分布との親和性探索

TiO₂など、真空中における表面再構成によって電荷を伴った周期構造が形成される物質上にユニット内部に分極部位を有する分子を堆積し、その拡散凝集様式についてシミュレーション等を行い考察を進めた。

基板局所構造と分子ユニットの親和性探索

トップダウン型のファインプロセスや真空中熱履歴処理によって基板上に意図的に幾何学的な構造を形成し、これが各分子ユニットの拡散凝集特性に与える影響についてプローブ顕微鏡を主たる手段として単一分子レベルにて詳細に調べた。

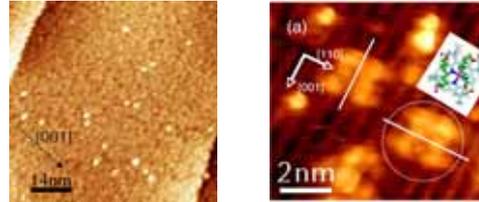
基板上的原子種との親和性探索

種々の官能基を置換した分子の拡散凝集特性のそれを配置する基板材依存性について調べた。また、大阪大学側が有する高度なプローブ制御技術に基づき基板表面に作成された原子スケール構造が分子凝集に際してのマーカーになるかどうかについて検討した。

4. 研究成果

TiO₂単結晶表面の再構成構造に現れる電荷分布が基板上的分子配列を制御するテンプレートとして有効に作用することを単一分子レベルにて確認した。具体的には、超高真空中での熱処理により基板表面に形成したTi原子配列と0厳正配列のストライプ構造上に分子内に強い分極構造を導入したポルフィリン分子を堆積しそのコンフォメーショ

ンを単一分子レベルにて調べた。その結果、基板上的分子は常にその中央サイトが酸素原子の列上に位置しつつ、常に同じ方向に向かって規則正しく配置することがわかった。分子全体の形状に注目すると平坦な基板上に堆積している場合より僅かにゆがんで観測されるが、これは分子内の分極分布と基板上に現れた電荷分布がうまくかみ合うような配置になっていることが第一原理計算によって確認された。



左図：真空中熱処理によって TiO₂ 上に形成された再構成構造

右図：左図の表面に堆積したポルフィリン系分子の STM イメージ

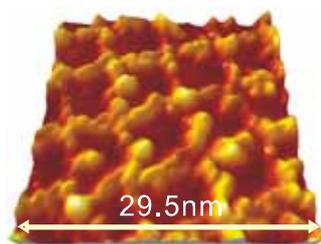
また、基板上に形成した1次元構造をテンプレートとして利用することで9nmピッチの分子グリッド構造を自発的に形成させることに成功した。具体的な手順としては、まずは金の単結晶表面をオフセット研磨した後真空中で適当な熱処理を施し、表面に規則的なステップ構造を作成した。この際に基板上に等間隔かつ平行に形成される無数のステップエッジラインをテンプレート構造に見立てつつ金基板との化学親和性を適度に調整したポルフィリン分子についてその拡散凝集プロセスがこの1次元構造によってどのような影響を受けるのか単一分子分解能にて観測した。その結果、隣接する2つの分子同士がその距離に応じてフリップフロップ的に相対的なコンフォメーションを自立的に調整しつつかみ合う様子が観測された。その様子を下図に示す。通常の平坦な



金基板のテラスエッジ上で2つの分子が互いに接近しながら自立的にかみ合っペア化、結合する様子

基板上ではこのような現象は起きないことを確認しており、これは1次元構造をもつテンプレートへの閉じ込めにより新たな分子配列秩序が発現したものと解釈される。この2つの分子のかみ合いは比較的強固であり、結合後はペア状態を維持したままエッジライン上を拡散する。そこで、次のステップとして、このペアを新たな部品要素とみな

しつつ、規則的に並んだ隣接テラスエッジ間の「距離」をテンプレートとみなし、エッジライン間を橋渡しするように官能基を調整した分子ユニットを堆積した。各プロセスにおける熱処理等を最適化した結果、左図に示



基板上に自発的に形成された
9nm ピッチの分子グリッド構造

すような極めて精密に敷き詰められた分子グリッド構造を自立的に形成させることに成功した。このピッチは基板のオフセット角度やペア分子の構造を適切に選択することにより調整可能であり、より複雑な高次構造を作成する際の足場として、あるいはそれ自身をより高次の構造を作成する際のテンプレートとして利用することが可能である。これらは分子間相互作用にテンプレートとしての基板構造が介入した結果として形成されたより高次の分子超構造であり、本研究課題が達成目標として掲げているもののひとつである。さらに、マニピュレーションによる原子配列制御とその微細構造のテンプレート活用についても積極的に取り組んだが、研究実施期間内に原子組み換えプロセスと分子堆積プロセスを融合するには至らなかった。これは双方のプロセスに求められる条件が大きく異なるためであり、結果として、大阪大学側の実験装置と NICT 側の実験装置の双方での独立の作業を進めつつ将来的な融合の機会を模索することとした。ただし、この作業に必要な装置やシステムの開発・改良作業は本課題の主たる実験手段であるプローブ顕微鏡技術の底上げに大きく貢献し、上述のような研究成果の創出につながったことを強調しておく。

本研究課題に関わる原子組み換え作業の高精度化、高効率化に付随する実験によって、異種原子を意図的に近接させた場合の構造緩和、それに伴う局所構造の形成などが実際に確認されている。このような構造が超分子構造作成に際してのテンプレートとして有効であることはこれまでの研究成果により明らかである。本課題については今後も大阪大学側との研究協力を進めつつ将来的な展開課題として取り組んでいく所存である。

また、この研究を進める際の必要性から、大阪大学と情報通信研究機構の双方にある真空システム間で試料の受け渡しを行うための小型軽量の真空チャンパーシステムを開発した。この作業に際して新たに発生した新技術については特許を申請して権利化を

図り派生技術の社会還元にも積極的に取り組んだ。

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 13 件)

- (1) 田中秀吉、鈴木仁、上門敏也、奥野好成、益子信郎、基板上ポルフィリン系分子構造体のナノスケールにおける観察と配置制御、表面科学 Vol. 27, p72-78, 2006、査読無
- (2) S. Tanaka, B. Grevin, P. Rannou, H. Suzuki, S. Mashiko, Conformational studies of self-organized regioregular poly (3-dodecylthiophene)s using NC-AFM in UHV condition, Thin Solid Films, Vol. 499, p168-173, 2006、査読有
- (3) S. Tanaka, H. Suzuki, M. Inada, T. Kamikado, S. Mashiko, Frequency-Modulated Non-Contact Atomic Force Microscopy Study of Heat-Treated Oxide Surface with Organic Molecules, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, p2045-2048, 2006、査読有
- (4) M. Inada, L. Scifo, S. Tanaka, B. Grevin, H. Suzuki, S. Mashiko, Scanning Tunneling Microscopy of Porphyrin-Based Molecules on TiO₂ Surfaces, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, p2103-2105, 2006、査読有
- (5) 鈴木仁、山田俊樹、田中秀吉、三木秀樹、上門敏也、奥野好成、益子信郎、有機分子によるナノ構造の形成とその評価、機能材料 Vol. 27, p11-16, 2007、査読無
- (6) M. Inada, S. Tanaka, H. Suzuki, S. Mashiko, L. Scifo, B. Grevin, A. Castaings, J.-C. Marchon, STM Observation of Zinc(II) bridled chiorporphyrin molecules on titanium dioxide surface, Thin Solid Films Vol. 516, p2582-2585, 2008、査読有
- (7) M. Abe, Y. Sugimoto, T. Namikawa, K. Morita, N. Oyabu, S. Morita, Drift-compensated data acquisition performed at room temperature with frequency modulation atomic force

microscopy, Applied Physics Letters
Vol. 90, 203103-1~3, 2007, 査読有

- (8) A. Ohiso, Y. Sugimoto, M. Abe, S. Morita, Tip-Induced Local Reconstruction on the Pb/Ge(111) Surface Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 19, p5582~5585, 2007 査読有
- (9) Y. Sugimoto, S. Innami, M. Abe, O. Custance, S. Morita, Dynamic force spectroscopy using cantilever higher flexural modes, Applied Physics Letters 91, p931200~931202, 2007, 査読有
- (10) A. Ohiso, M. Hiragaki, K. Mizuta, Y. Sugimoto, M. Abe, S. Morita, Atom-by-Atom Chemical Coordination Effect Observed in Noncontact AFM Topography of Pb/Si(111)-(Ö3xÖ3) Mosaic Phase, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 6, 79~83, 2008, 査読有
- (11) 阿部真之、杉本宜昭、森田清三、原子間力顕微鏡 - 超高分解能イメージングから原子操作, 原子識別のツール -、未来材料, 8, 6~9, 2008, 査読無
- (12) 阿部真之、杉本宜昭、森田清三、原子の指紋 - 原子間力顕微鏡による元素識別 -, 現代化学, 11, 2007, 22~26, 査読無
- (13) 阿部真之、杉本宜昭、森田清三、原子分解能を有する原子間力顕微鏡法の新展開, 日本物理学会誌 62, 829~837, 2007, 査読無

[学会発表](計 23 件)

- (1) S. Tanaka, H. Suzuki, M. Inada, T. Kamikado, S. Mashiko, FM-NCAFM investigation of individual organic molecules on insulating substrates, 9th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2006 年 7 月 17 日、神戸
- (2) S. Tanaka, SPM applications on molecular technologies, International Symposium of SPM Roadmap 2006, 2006 年 7 月 16 日、神戸
- (3) S. Tanaka, H. Suzuki, M. Inada, T.

Kamikado, S. Mashiko, NCAFM Studies of Nano-meter Scale Organic Molecules on Oxide Surfaces, ICN+T2006, 2006 年 8 月 2 日, Basel

- (4) H. Suzuki, L. Scifo, M. Inada, S. Tanaka, B. Grevin, A. Castaing, J.-C. Marchon, S. Mashiko, STM studies of metal-bridged chirophyrin molecules on reconstructed surfaces, ICN+T2006, 2006 年 8 月 2 日, Basel
- (5) S. Tanaka, H. Suzuki, M. Inada, T. Kamikado, S. Mashiko, FM-NCAFM Investigation of Individual Organic Molecules on Insulating Substrates, Trends in Nanotechnology 2006 (TNT2006), 2006 年 9 月 5 日、France
- (6) 田中秀吉、鈴木仁、上門敏也、横山士吉、益子信郎、酸化物基板上における単一有機分子コンフォメーションの精密観測と制御、日本物理学会 2006 年秋の分科会、千葉
- (7) M. Inada, S. Tanaka, H. Yamamoto, I. Umez, A. Sugimura, Hopping Conduction in chain-like silicon nanowires, 28th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS 2006), 2006 年 7 月 25, Vienna
- (8) M. Inada, S. Tanaka, H. Suzuki, S. Mashiko, L. Scifo, B. Grevin, A. Castaing, J. C. Marhon, STM Observation of Chiral-Porphyrin molecules on titanium dioxide surface, The 7th International Conference on nano-molecular Electronics (ICNME 2006), 2006 年 12 月 14 日、Kobe
- (9) H. Suzuki, S. Tanaka, S. Mashiko, M. Inada, L. Scifo, B. Grevin, A. Castaing, J. Marchon, STM Studies of Metal-Bridged Chirophyrin Molecules on Reconstructed Surface, The 7th International Conference on nano-molecular Electronics (ICNME 2006), 2006 年 12 月 13 日、Kobe
- (10) S. Tanaka, H. Suzuki, M. Inada, T. Kamikado, S. Mashiko, FM-NCAFM Studies of Single Organic Molecules on Insulating Substrate, The 7th International Conference on nano-molecular Electronics (ICNME

2006), 2006年12月13日、Kobe

- (11) 山本裕、稲田貢、上田里永子、梅津郁朗、田中秀吉、齊藤正、杉村陽、バルスレーザアブレーション法を用いて作製した水素終端 Si ナノチェーンにおけるホッピング伝導、2006年秋季第67回応用物理学会学術講演会、2006年9月30日、立命館大学
- (12) 田中秀吉、FM-NCAFM Investigation of Individual Organic Molecules on Insulating Substrates、応用物理学会第5回NICE討論会、大阪産業大学 梅田サテライト(2006年10月31日)
- (13) 田中秀吉、「基板上ナノスケール有機分子構造体の精密観測と制御 -より現実的なボトムアッププロセスを目指して-」応用物理学会学術講演会、2007年9月5日、北海道工業大学
- (14) 田中秀吉、上門敏也、鈴木仁 High resolutional imaging and conformational control of nano-meter scale organic molecules using FM-NCAFM, 10th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2007年9月18日、Antalya, Turkey
- (15) 田中秀吉、上門敏也、照井通文、鈴木仁、有機分子ユニットの逐次蒸着による超分子構造作成、日本物理学会 第63回年次大会、2008年3月24日 近畿大学
- (16) K.Suzuki, S.Kitamura, S.Tanaka, K.Kobayashi, H.Yamada, Frequency Modulation Atomic Force Microscopy for High-resolution Imaging in Liquids、International Conference on Nanoscience+Technology(ICN+T)2008、2008年7月22日、Keystone, Colorado
- (17) 吉田博史、坂上弘之、高荻隆行、田中秀吉、上門敏也、大友明、鈴木仁、Au(111)基板上のポルフィリン誘導体分子構造の超高真空走査トンネル顕微鏡による観察、応用物理学会 学術講演会、2008年9月3日 中部大学(愛知県)
- (18) S.Tanaka, T.Kamikado, H.Suzuki, S.Kitamura What factors determine SPM imaging features of organic molecules?, 11th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2008年9月17日

Madrid, Spain

- (19) 田中秀吉、上門敏也、大友明、鈴木仁 基板上ポルフィリン分子の STM/AFM/KFM 単一分子スケール観測、日本物理学会 年次大会、2008年9月22日 岩手大学(岩手県)
- (20) S.Tanaka, T.Kamikado, A.Otomo, Recognition and self-orientation of porphyrin-based molecules confined in 1-dimensional structures on a substrate, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008)、2008年12月8日、Kobe, Japan
- (21) S.Tanaka, T.Kamikado, Mutual recognition and orientation of porphyrin-based molecules confined in 1-dimensional structures on a substrate, 4th International Meeting on Molecular Electronics (ElecMol08)、2008年12月10日 Grenoble, France
- (22) M.Yamanaka, M.Hori, Y.Ohya, S.Tanaka, K.Ijiro, S.Shingubara, Fabrication of Magnetic Nanowires Sandwiched with Gold For Self-Assembling of NW sensors, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008)、2008年12月17日、Kobe, Japan
- (23) H.Yoshida, H.Sakagami, T.Takahagi, S.Tanaka, T.Kamikado, A.Otomo, H.Suzuki, Conformational Change of Porphyrin Derivative Adsorbed on Au(111)、8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008)、2008年12月18日、Kobe, Japan

[図書](計1件)
S. Morita (Ed.)
Springer
Roadmap of Scanning Probe Microscopy
2006年、総201ページ

[産業財産権]
出願状況(計7件)
イオンポンプ装置
田中秀吉
独立行政法人 情報通信研究機構

特願 2007-35568
2007年2月18日
国内

試料変換アダプター方法及び機構・装置
田中秀吉
独立行政法人 情報通信研究機構
特願 2007-35570
2007年2月18日
国内

顕微鏡及びその観測方法
田中秀吉、瀧口義浩
独立行政法人 情報通信研究機構
特願 2007-187560
2007年7月18日
国内

精密ポジショナー
田中秀吉、瀧口義浩
独立行政法人 情報通信研究機構
特願 2007-35571
2007年2月18日
国内

試料変換アダプター方法及び機構・装置

田中秀吉
(独)情報通信研究機構
PCT/JP2008/000227
2008年2月14日
国外

イオンポンプ装置
田中秀吉
(独)情報通信研究機構
PCT/JP2008/000225
2008年2月14日
国外

イオンポンプシステム
田中秀吉
独立行政法人 情報通信研究機構
特願 2008-33222
2008年2月14日
国内

取得状況(計2件)
ポテンシャル特異点を用いたナノデバイスの製造方法
田中秀吉、上門敏也、鈴木仁、益子信郎
(独)情報通信研究機構
特許第 3931236 号
平成 19 年 3 月 23 日
国内

プローブ
大友明、古海誓一、三木秀樹、鈴木仁、田中秀吉、益子信郎
(独)情報通信研究機構
特許第 4217794 号
平成 20 年 11 月 21 日
国内

6. 研究組織
(1)研究代表者
田中 秀吉(TANAKA SHUKICHI)
独立行政法人情報通信研究機構未来 ICT 研究センターナノ ICT グループ・主任研究員
研究者番号: 40284608

(2)研究分担者

(3)連携研究者
鈴木 仁(SUZUKI HITOSHI)
広島大学大学院先端物質科学研究科・准教授
研究者番号: 60359099

阿部 真之(ABE MASAYUKI)
大阪大学工学系研究科・准教授
研究者番号: 00362666

森田清三(MORITA SEIZOU)
大阪大学工学系研究科・教授
研究者番号: 50091757