

Title	C60分子薄膜における分子間化学反応の局所制御とその応用に関する研究
Author(s)	中谷, 真人
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57481">https://hdl.handle.net/11094/57481</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	中谷真人
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第24085号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	C <sub>60</sub> 分子薄膜における分子間化学反応の局所制御とその応用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 桑原 裕司 (副査) 教授 遠藤 勝義 教授 森川 良忠 教授 森田 瑞穂 教授 安武 潔 教授 山内 和人 准教授 有馬 健太

### 論文内容の要旨

本論文の目的は、C<sub>60</sub>分子間の重合反応が固体C<sub>60</sub>の性質や形態へ及ぼす効果を単分子尺度で明らかにすると共に、C<sub>60</sub>分子間の重合反応と解重合反応を単分子レベルの精度で制御する方法論を示し、さらに、この方法論が分子機能素子の駆動原理として有用であることを実証することである。この目的のため、本論文は以下の7章から構成される。

第1章では、本研究の背景について述べ、研究の目的を明確に定義した。

第2章では、本研究の主体となる走査トンネル顕微鏡法/分光法(Scanning tunneling microscopy / spectroscopy; STM / STS法)の概要、測定原理、および測定結果の取り扱いについて詳細に解説すると共に、STM法によって制御される局所的化学反応の概要についても記した。

第3章の前半では、本研究における主要な試料であるC<sub>60</sub>超薄膜を分子線エピタキシー法によって作製した結果について記した。ここでは、基板材料[GraphiteおよびSi(111)]の表面の清浄化および不活性化を適切に行うことで、固体C<sub>60</sub>と同様の幾何学構造(分子配列、分子間距離、面間隔)をもつC<sub>60</sub>分子薄膜を、厚さを単分子層オーダーで制御して形成できることを示した。また、本章の後半では、基板表面に化学活性な領域と不活性な領域が共存する場合、C<sub>60</sub>分子層は後者へ選択的に積層することを示した。これを利用してC<sub>60</sub>ナノリボン構造体を構築

した結果についても記した。

第4章では、エネルギー100 eVおよび2 keVの電子線照射によってC<sub>60</sub>超薄膜へ誘起される分子間化学反応をSTM/STS法に基づいて調べた結果を記した。ここでは、電子線照射したC<sub>60</sub>超薄膜では、金属的あるいは半金属的な電子構造をもつ重合体が形成されることを記した。また、この重合体はC<sub>60</sub>の[2+2]シクロ付加体よりも熱的に安定であることも記した。

第5章では、STM探針とC<sub>60</sub>超薄膜のトンネル接合においてC<sub>60</sub>分子間へ誘起される重合反応と解重合反応の局所的な制御法について系統的に調べた結果を記した。ここでは、C<sub>60</sub>超薄膜中の意図した分子位置において、重合反応（[2+2]シクロ付加体の形成）と解重合反応（[2+2]シクロ付加体の解離）を室温下で選択して誘起できることを示した。反応制御性を決定付ける因子がSTM探針下の強電界によって分子へ誘起される静電的イオン化であることを実験結果および理論計算から明らかにした。即ち、探針下の分子が負および正イオン化される条件では、それぞれ重合反応および解重合反応が選択的に誘起される。また、重合反応と解重合反応を誘起するためには、STM探針からのトンネルキャリア注入による分子の電子励起も必要であることを示した。

第6章では、第5章で示したC<sub>60</sub>分子間化学反応の局所制御法を利用した超高密度情報蓄積に関する基礎的研究を行った結果を記した。ここでは、記録媒体として3及び4分子層の厚さをもつC<sub>60</sub>超薄膜を用い、重合反応と解重合反応を局所制御することで、不揮発のデジタル情報を超高密度（190 Tbit/inch<sup>2</sup>）で記録、消去、再記録できることを示した。また、蓄積した不揮発情報を効率的に読み出す方法も示した。さらに、記録情報の多値化に関する基礎的検討も行った。

第7章では、本論文の総括を記すと共に、今後の展望について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

情報処理、情報通信、そして情報蓄積を担う各電子素子の著しい微細化や高集積化の傾向を維持するために、全く新しい素子の駆動原理を提案し、それを実現するための材料系やアーキテクチャを開発することが強く求められている。この次世代素子の構成要素として分子材料が広く研究されている。分子材料系の特徴として、個々の分子が機能を有するナノ構造体であり、尚且つ、その機能を化学的に制御・調整できることが挙げられる。このため、制御された化学反応を“単分子レベル”で誘起する方法論は、分子スケール素子の駆動原理としてや、高度に機能設計されたナノ構造体を構築するための要素技術として利用価値が高い。

本論文は、C<sub>60</sub>分子間化学反応（重合反応と解重合反応）に関する微視的理解、その局所制御法の確立および応用についてまとめたものである。主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) 導電性基板 [Si(111)およびHOPG] 上への固体 C<sub>60</sub> の良質な超薄膜化を実現している。これは C<sub>60</sub> 分子間化学反応を STM/STS 法を利用して調査する上で必要な要素技術である。
- (2) C<sub>60</sub> 超薄膜へエネルギー100 eV および 2 keV の電子線を照射すると、金属的あるいは半金属的な電子構造をもつ重合体が形成されることを STM/STS 法から示している。
- (3) C<sub>60</sub> 超薄膜と金属探針のトンネル接合において、基板電圧の極性を制御することで C<sub>60</sub> 分子間の重合反応と解重合反応（それぞれ [2+2] シクロ付加体の形成と解離）を室温で選択的に誘起できることを見出している。
- (4) 上記の反応制御性と各制御因子（基板電圧値、探針-分子間距離、分子膜厚等）との関連を系統的に調べ、その結果、重合反応と解重合反応を単分子レベルの精度で自由自在に制御できることを実証している。
- (5) 上記の選択的な C<sub>60</sub> 分子間化学反応が探針下の強電界による分子の静電的イオン化を介して誘起されることを実験結果および理論計算から明らかにしている。これら (3) ~ (5) によって、C<sub>60</sub> 分子間化学反応の可逆性と局所性を室温で自在に制御する方法論が明確に示されている。
- (6) 上記の分子間化学反応の局所制御法に基づくデジタル情報の蓄積方式を提案している。これは、重合反応を誘起し C<sub>60</sub> 多層分子膜表面へ幾何学的な窪みを形成した状態を“1”、窪みが無い状態を“0”としてデジタル情報を構成するものである。実際に、不揮発のデジタル情報を 190 Tbit/inch<sup>2</sup> の超高密度で記録、消去、再記録できることを示している。さらに、記録情報を電気的に識別する方法を提案し、これを利用した記録情報の読み出しについても実証している。
- (7) 探針位置調整と記録信号入力の自動制御に関する基礎的検討を行い、超高密度情報を 152 bit/s 以上の速度で記録できることを示している。
- (8) C<sub>60</sub> 重合体の重合度の制御によって記録情報の多値化を図れることを示し、その基礎的検討を行っている。

以上のように、本論文は、C<sub>60</sub>分子間の重合反応が固体 C<sub>60</sub>の性質や形態へ及ぼす効果を単分子スケールで明らかにすると共に、C<sub>60</sub>分子間の重合反応と解重合反応を単分子レベルの精度で制御する方法論を示し、それをを用いた斬新な超高密度情報蓄積方法を提案しその基本動作を実証している。よって本論文は博士論文として価値あるものとして認める。