

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4636466号
(P4636466)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int. Cl. F I
B 8 2 B 3/00 (2006.01) B 8 2 B 3/00
G O 1 Q 30/08 (2010.01) G O 1 N 13/10 1 2 1 E
G O 1 Q 60/10 (2010.01) G O 1 N 13/12 1 O 1

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-50964 (P2004-50964)	(73) 特許権者	399014484 ヴィジョンアーツ株式会社 東京都品川区大崎一丁目11番1号
(22) 出願日	平成16年2月26日 (2004.2.26)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(65) 公開番号	特開2005-238380 (P2005-238380A)	(74) 代理人	100110652 弁理士 塩野谷 英城
(43) 公開日	平成17年9月8日 (2005.9.8)	(72) 発明者	高見 知秀 東京都大田区南馬込4-39-2
審査請求日	平成19年2月13日 (2007.2.13)	(72) 発明者	山下 正廣 東京都八王子市別所2-9-1-406
		(72) 発明者	杉浦 健一 東京都八王子市南大沢1-15-19-203

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板に分子を固定する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子の周期間隔を制御して固定するための基板として擬一次元八口ゲン架橋金属錯体結晶を利用する、基板に分子を固定する方法であって、

[M(chxn)₂Br]Br₂を劈開して得た b c 軸表面を基板表面とし、当該基板表面の結晶構造の周期を利用することによって、前記基板に固定される分子の周期間隔が制御される、基板に分子を固定する方法。

【請求項2】

請求項1において、擬一次元八口ゲン架橋Ni錯体およびPd錯体を基板として用いる、基板に分子を固定する方法。

【請求項3】

請求項2において、擬一次元八口ゲン架橋金属錯体[Ni(chxn)₂Br]Br₂、[Pd(chxn)₂Br]Br₂、または[Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br]Br₂ (0<x<1) (chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane) を基板として用いる、基板に分子を固定する方法。

【請求項4】

請求項2において、擬一次元八口ゲン架橋混合金属錯体[Ni_{1-x}Co_x(chxn)₂Br]Br₂ (chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane) を基板として用いる、基板に分子を固定する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子の配列をナノメートルスケールで制御して固定するための基板として、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体結晶を用いる方法に関し、ナノテクノロジーにおいて基板上に分子を配列させるための技術として応用されるものであり、分子デバイス構築のための基盤技術となる。

【背景技術】

【0002】

近年ナノメートルスケールで基板上に分子配列を制御する技術（ナノテクノロジー）が注目されている。現在、基板として用いられている化合物に高配向焼結グラファイト(HOPG)、二硫化モリブデン(MoS_2)などがある（例えば非特許文献1、2参照）。これらの技術は基盤と分子の間に働く分子間力（ファンデルワールス力）を利用して分子を基板上に固定している。

10

【0003】

また、金結晶薄膜上にアルカンチオールを吸着させることにより自己組織化単分子膜を作製することが可能になっている（例えば非特許文献3、4参照）。この方法はアルカンチオールと金との間の結合力（ $20\text{-}50\text{ kcal mol}^{-1}$ ）を利用して、吸着したチオール分子が脱着することなく、表面を移動することができるという化学的性質を利用している。

【0004】

しかしこれらの基板では、表面の化学的性質や格子間隔を自由に制御する事は困難である。

【0005】

20

本出願に関連する先行技術文献情報としては次のものがある。

【非特許文献1】ギュンタロッド、ヴィーゼンダンガー（H.-J. Guntherodt and R. Wiesendanger）編，「走査トンネル顕微鏡I：清浄表面と吸着物被覆表面への一般原理と応用（Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces）」，（ドイツ），表面科学シュプリングァーシリーズ第20巻（Springer Series in Surface Sciences, Vol. 20），シュプリングァー社（Springer），平成6年（第2版改訂版），p. 25 - 205, 258 - 267

【非特許文献2】ヴィーゼンダンガー、ギュンタロッド（R. Wiesendanger and H.-J. Guntherodt）編，「走査トンネル顕微鏡II：更なる応用と関連する走査手法（Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques）」，（ドイツ），表面科学シュプリングァーシリーズ第28巻（Springer Series in Surface Sciences, Vol. 28），シュプリングァー社（Springer），平成5年（第2版改訂版），p. 70 - 84, 314 - 317

30

【非特許文献3】アブラハム ウルマン（Abraham Ulman）著，「有機薄膜序説：ラングミュア-プロジェクトから自己組織化まで（An Introduction to Thin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly）」，（米国），アカデミック プレス社（Academic Press, Inc.），平成3年，p. 237 - 304

【非特許文献4】アブラハム ウルマン（Abraham Ulman），「自己組織化単分子膜の作製と構造（Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers）」，（米国），化学総説（Chemical Review），アメリカ化学会（American Chemical Society），平成8年6月，第96巻，第4号，p. 1533 - 1554

40

【非特許文献5】山下正廣（Masahiro Yamashita）、他9名，「疑似一次元臭素架橋ニッケル-パラジウム混合金属-ハロゲン鎖状化合物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}_3$ における，パラジウムII価とIV価の混合価電子状態の電子-フォノン相互作用と，ニッケルIII価状態の電子相関との間の競合による電荷密度波の強度の制御（Tuning of Charge Density Wave Strengths by Competition between Electron-Phonon Interaction of PdII-PdIV Mixed-Valence States and Electron Correlation of NiIII States in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni-Pd Mixed-Metal MX Chain Compounds $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}_3$ ）」，（米国），無機化学（Inorganic Chemistry），アメリカ化学会（American Chemical Society），平成11年10月14日（電子出版），第38巻，第22号，p. 5124 - 5130

50

【非特許文献6】山下正廣 (Masahiro Yamashita)、他18名、「コバルトIII価イオンのドーピングによる強電子相関を持つ疑似一次元臭素架橋ニッケルIII価錯体の電子構造の制御、 $[Ni_{1-x}Co_x(CH_3)_2Br]Br_2$ (Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni(III) Complexes with Strong Electron-Correlation by Doping of Co(III) Ions, $[Ni_{1-x}Co_x(CH_3)_2Br]Br_2$)」, (米国), 無機化学 (Inorganic Chemistry), アメリカ化学会 (American Chemical Society), 平成14年3月22日 (電子出版), 第41巻, 第8号, p. 1998 - 2000

【非特許文献7】松本章一 (Akikazu Matsumoto)、他4名、「アルキルアミン分子の有機高分子結晶への (Intercalation of alkylamines into an organic polymer crystal)」, (英国), ネイチャー (Nature), ネイチャー出版グループ (Nature Publishing Group) 平成12年5月18日号, 第405巻, p. 328 - 330

10

【非特許文献8】リー (S. H. Lee)、他3名、「ガリウムとアンモニアの直接反応で成長した、マグネシウムをドーピングした窒化ガリウム微結晶の同定 (Characterization of Mg-Doped GaN Micro-Crystals Grown by Direct Reaction of Gallium and Ammonia)」, (ドイツ), 固体状態物理(b):基礎研究 (physica status Solidi (b): basic research), ジョンワイリー アンド サンズ社 (John Wiley & Sons, Inc.), 平成13年11月13日 (電子出版), 第228巻, 第2号, p. 371 - 373

【非特許文献9】リ (Jianye Li)、他4名、「窒化ガリウムのナノ-リボン環 (gallium nitride nano-ribbon rings)」, (英国), 物理学雑誌:凝集体 (Journal of Physics: Condensed Matter), 英国物理学会 (Institute of Physics), 平成13年4月9日, 第13巻, 第14号, p. L285 - L289

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の基板を用いて分子を固定する場合、基板表面が不活性なため、分子の配列を制御することは非常に困難である。我々は本発明において、基板と分子との親水的、あるいは疎水的相互作用を利用することにより、分子の配列を制御すること、および配列した分子を走査トンネル顕微鏡によって観測することを課題としている。このような課題を解決するための必要条件は(1)基板の清浄表面がえられること、(2)基板の電気抵抗がある程度小さい(10^6 cm以下)こと、(3)基板分子において親水性官能基と疎水性官能基とが規則的に配列していることが挙げられるが、現在までこれらの条件を満たす基板は皆無であった。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

我々はハロゲン架橋Ni, Pd錯体において初めてこれらの条件を解決することができ、基板として用いることにより分子を規則的に配列させ、それを走査トンネル顕微鏡によって観測することが可能であることを見出した。

【0008】

我々は最近、ハロゲン架橋Ni, Pd錯体を走査トンネル顕微鏡により観測することに成功した。これらの錯体はNiとBrがなす疎水的部分とNH-Brがなす親水的部分からなる。

40

【0009】

これらの錯体の疎水的、親水的相互作用および格子間隔を用いることによって、特定の分子を規則的に配列させることが可能となる。

【0010】

請求項1に係る発明は、分子の周期間隔を制御して固定するための基板として擬一次元ハロゲン架橋金属錯体結晶を利用する、基板に分子を固定する方法であって、 $[M(CH_3)_2Br]Br_2$ を劈開して得たbc軸表面を基板表面とし、当該基板表面の結晶構造の周期を利用することによって、前記基板に固定される分子の周期間隔が制御される、基板に分子を固定する方法である。

【0012】

50

請求項2に係る発明は、請求項1において、擬一次元ハロゲン架橋Ni錯体およびPd錯体を基板として用いる、基板に分子を固定する方法である。

【0013】

請求項3に係る発明は、請求項2において、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 、または $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($0 < x < 1$) (chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane) を基板として用いる、基板に分子を固定する方法である。

【0014】

請求項4に係る発明は、請求項2において、擬一次元ハロゲン架橋混合金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane) を基板として用いる、基板に分子を固定する方法である。

10

【0015】

これらの発明により、前述した課題を解決しようとするものである。

【発明の効果】

【0016】

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体の疎水的、親水的相互作用および格子間隔を用いることによって、特定の分子を規則的に配列させることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図1にハロゲン架橋錯体結晶の代表例として、 $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Co}$, chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane)の結晶構造の模式図を示す。図1における(a)はハロゲン架橋錯体 $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Co}$, chxn: 1R, 2R- diaminocyclohexane)のユニットとなる分子の構造式である。そして図1における(b)は、(a)に示した分子をハロゲン架橋して得られる結晶の立体構造模式図である。この結晶は、Ni原子1個にdiaminocyclohexane分子が上下に2個配位結合したものをユニットとして、このユニットがBr(臭素)などのハロゲン原子によってb軸方向に一次的に架橋されており、またc軸方向にはその一次的に架橋されて形成された鎖間の相互作用による結合が形成されている。これに対してa軸方向は弱い分子間力相互作用によって繋がっている。このため、この結晶を劈開することによって、bc面の清浄表面が容易に得られる。図1における(c)は、(b)に示した結晶の劈開によって得られるbc面の清浄表面の構造模式図である。

20

【0018】

擬一次元ハロゲン架橋Ni錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の場合には金属間距離はb軸(鎖内)で約0.52 nm、c軸(鎖間)で0.71 nmである。これらの距離はNiの代わりに一部を他の金属、例えばPdやCoに置き換えることによって変化させることが可能となる。具体的には $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 擬一次元ハロゲン架橋Ni錯体において組成比xを0から1の間で変化させることにより、b軸を0.517 nmから0.528 nmまで、またc軸を0.712 nmから0.707 nmまで変化させることができる(例えば非特許文献5参照)。

30

【0019】

従って、図2に示すように、擬一次元ハロゲン架橋錯体結晶を劈開して得られたbc軸表面を基板としてその表面上に様々な分子や材料を基板表面に並べることによって、これらの分子や材料の周期間隔を制御することができる。すなわち、本発明により、新物質や新規機能性材料を創製するために有効な基板が提供される事となる。

40

【0020】

擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶は、Ni錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ を無水メタノールに溶かして作製した溶液にTetra-n-butylammonium bromideを支持電解質として加え、電解酸化することによって電極に析出させることによって得られる。数mmの結晶を得るためには、1週間から2ヶ月程度の時間をかけて電解酸化を行っている。図3に、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像を示す。b軸の周期0.517 nmとc軸の周期0.712 nmに対応する周期構造が観察されている。このように劈開によって原子スケールで平坦かつ清浄な基板表面を得ることができることが実証された。

50

【 0 0 2 1 】

次に、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶は、Pd錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ を、上記のNi錯体のときと同様な方法によって得られる。図4に擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像を示す。b軸の周期0.528 nmとc軸の周期0.707 nmに対応する周期構造が観察されている。このようにPd錯体の場合においてもNi錯体のときと同様に、劈開によって原子スケールで平坦かつ清浄な基板表面を得ることができると実証された。

【 0 0 2 2 】

最後に、混合擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($0 < x < 1$)の結晶は、Ni錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ とPd錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ を混ぜて無水メタノールに溶かして作製した混合溶液を上記と電解酸化によって得られる。図5における(a)は、組成比が0.08のときの結晶を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像である。図5における(b)は、組成比が0.40のときの結晶を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像である。図5における(c)は、組成比が0.76のときの結晶を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像である。このようにNiとPdの混合錯体の場合においても、NiやPdの錯体のときと同様に、劈開によって原子スケールで平坦かつ清浄な基板表面を得ることができると実証された。

【 0 0 2 3 】

また、Coを用いた混合擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($0 < x < 1$) (例えば非特許文献6参照)の場合についても、ここでは像を示さないが上記と同様な方法で基板表面を得ることが可能である。

【 0 0 2 4 】

本発明で、擬一次元ハロゲン架橋錯体結晶基板のb軸において得られる約0.5 nmの周期は、有機分子を並べるときに生じる共通周期であることが知られており(例えば非特許文献7参照)、この周期を利用することによって様々な分子の周期間隔を制御して並べることが可能となる。

【 0 0 2 5 】

また、新規機能性材料として期待されているカーボンナノチューブの直径は代表的なもので0.5 nmであり、本発明における基板のb軸において得られる約0.5 nmの周期とほぼ一致する。このことを利用して、カーボンナノチューブを本発明の基板表面に揃えて並べることにより、新規材料への応用も考えられる。

【 0 0 2 6 】

さらに他の例を挙げると、青色発光ダイオードの材料として知られているGaNの結晶のc軸周期は0.517 nmであるが(例えば非特許文献8参照)、GaNのナノリボンになるとこの周期が0.518 nmになることが報告されている(例えば非特許文献9参照)。つまり、GaNのc軸周期間隔の制御により、GaNの構造や性質を制御することも可能である。

【 0 0 2 7 】

従って、図2に示すように、本発明で示した擬一次元ハロゲン架橋錯体を基板として様々な分子や材料を基板表面に並べることによって、これらの分子や材料の周期間隔を制御することができる。すなわち、本発明により、新物質や新規機能性材料を創製するために有効な基板が提供される事となる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

【図1】ハロゲン架橋錯体結晶の代表例として、 $[\text{M}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Co}, \text{chxn}: 1\text{R}, 2\text{R}-\text{diaminocyclohexane}$)の結晶構造の模式図である。

【図2】擬一次元ハロゲン架橋錯体を基板として様々な分子や材料を基板表面に並べた状態の概念図である。

【図3】擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像を表した図である。

【図4】擬一次元ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Pd}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を劈開して得たbc軸表面を走

10

20

30

40

50

走査トンネル顕微鏡で観察した像を表した図である。

【図5】NiとPdの混合錯体の場合における、組成比xがそれぞれ0.08,0.40,0.76のときの結晶を劈開して得たbc軸表面を走査トンネル顕微鏡で観察した像を表した図である。

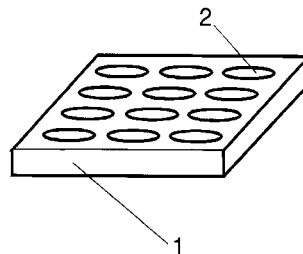
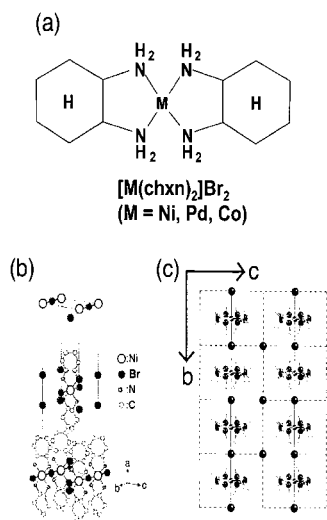
【符号の説明】

【0029】

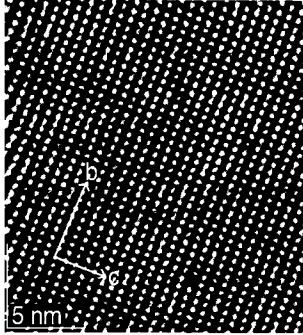
- 1 擬一次元ハロゲン架橋錯体基板
- 2 基板上に配列した分子

【図1】

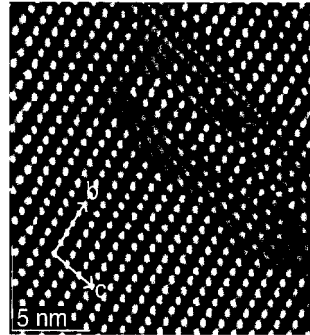
【図2】



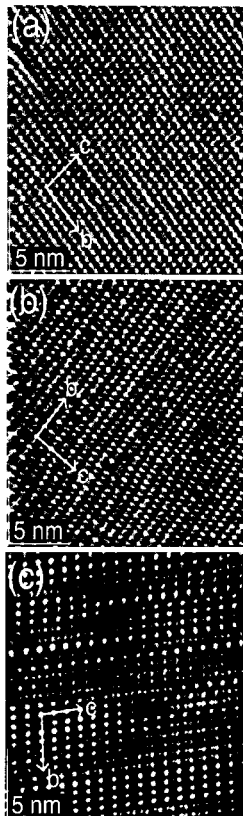
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 高石 慎也

東京都八王子市下柚木355-207

審査官 佐藤 久則

(56)参考文献 特開2003-243745(JP,A)

特開2001-194383(JP,A)

特開2003-086829(JP,A)

特開2002-220300(JP,A)

特開2001-277200(JP,A)

特開2001-181842(JP,A)

特開平10-228681(JP,A)

特開平01-265096(JP,A)

特開平01-224383(JP,A)

国際公開第03/078384(WO,A1)

国際公開第03/026017(WO,A1)

M. Yamashita et al., Tuning of Electronic Structures of Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni(III) Complexes with Strong Electron-Correlation by Doping of Co(III) Ions, [Ni_{1-x}Co_x(Chxn)₂Br]Br₂, Inorganic Chemistry, 米国, American Chemical Society, 2002年3月22日, 41, 1998-2000

M. Yamashita et al., Tuning of Charge Density Wave Strengths by Competition between Electron-Phonon Interaction of PdII-PdIV Mixed-Valence States and Electron Correlation of NiIII States in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Ni-Pd Mixed-Metal MX Chain Compounds Ni_{1-x}Pd_x(chxn)₂Br₃, Inorganic Chemistry, 米国, American Chemical Society, 1999年10月14日, 38, 5124-5130

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B81B 1/00-7/04、

B81C 1/00-99/00、

B82B 1/00-3/00、

G01N35/00-37/00、

G01Q10/00-90/00