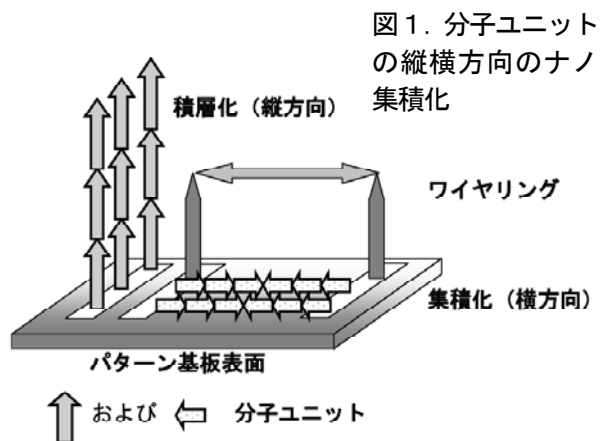


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-4. 錯体
小項目	1-4-5. 表面ナノ集積型錯体

概要（200字以内）

配位子あるいは錯体配位子の錯形成を利用する分子集積法は、ボトムアップ法の一つとしてサイズが一義的に決まったナノメートルサイズのナノ物質・ナノ構造の構築に適している。この手法を表面のナノ物質構築に適用することで、表面に形成されたナノ集積型錯体は、分子ワイヤ、電子の整流効果、小分子の内包・貯蔵およびその活性化、光電変換素子、高密度メモリ、発光デバイス、動的表面マシンなどのナノ機能材料への応用が期待される。



現状と最前線

錯形成を利用したナノ物質の合成は、種々の分子ユニットを配位子として用いて、金属イオンとの間の配位結合の形成により配位の方向性や立体構造を持たせることで無機-有機複合体を組上げることができる。この合成法を、固体表面上に拡張することで機能性分子ユニットをもつナノ錯体集積体を表面上に構築できる。機能性分子ユニットに配位基を導入することで金属イオンと配位子との錯形成を利用することで高さ（あるいは長さ）をきっちり制御させながら積層化することが可能となる。成長する距離がきっちりと規定されている点が分子量分布のある高分子とは大きく相違する点である。表面でのナノ構造として、(i)点（ドット）、(ii)線（ワイヤ）、(iii)面（レイヤ）の3つの構造が基本と考えられるが、我々は、錯体分子やナノシートなど種々の異なるサイズや次元性の異なるナノ材料に配位基を修飾することで、それらを構成ユニットとする種々のナノ構造を作製可能となる。(i)“分子点”としては、表面に多点吸着でき、かつ分子全体が垂直配向できるアンカー基により錯体ユニットの分子配向を固定させ、成長点として錯形成反応による集積体の構築に成功した。点からスタートとして、表面から縦・横の二方向に成長させることができる。縦方向の積層化としては、分子点を密に配列させ、その上に金属イオンを錯形成させ、さらに次の配位分子ユニットや二次元ナノシートの積層化によりレイヤ構造を作製できる。ユニットの種類を変化させることで、コンビナトリアル化学的手法が適応できる。積層構造にポテンシャル勾配を持たせることができ、整流デバイ

スや光電変換デバイスなどナノデバイス機能発現を実現できる。横方向の集積化としては、分子サイズで決められた長さだけずつ成長していくので、ある起点からの「分子モノサシ」を延ばすことが可能となる。(ii)線(ワイヤ)としては、パターン基板上の金上に分子を選択的に固定化させ、分子のもつDNAへのインターカレーターによるDNA捕捉能を利用することでナノ配線を基板上に作製できる。DNAをナノ微粒子や発光性の分子などで被覆化することで電導性や発光性などを制御できる。パターン基板上に触媒点をもたせて、そこからカーボンナノチューブやZnOやIn₂O₃などのナノワイヤを作製する方法も提案されている。これらのナノチューブ・ワイヤは種々のセンサー機能などのナノ電極への応用が考えられる。(iii)面としてレイヤ構造の構築には、高分子や酸化物ナノシートなどのユニット同士の静電力を利用して積層する交互積層法があるが、簡便で多くの材料に応用できる利点がある。固体表面から電位傾斜をもたせた電位勾配膜や酵素などのバイオ材料との融合系などの機能化に展開されている。

酸化チタンの単層剥離ナノシートは層内に鉄やコバルトなどの金属イオンをドーピングすることがこれらを用いることで巨大磁気光学応答や高容量誘電特性を示すことが明らかになっている。また、発光層にリン光性イリジウム錯体をドーピングし、正孔および電子輸送層をもつ積層型有機EL素子は実用化されつつあるし、色素増感型太陽電池などもナノ細孔を利用した表面修飾構造の構築が利用されている。これら実用化に近い技術も、ナノ構造の構築法を利用することでマクロな機能発現させていることから、表面でのナノ構造の構築が重要である。

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 基板表面の決まった位置への分子の規則的配列法 - トップダウン法で形成されたパターン上への選択的吸着は可能となっているので、これをさらに発展させて分子の配列制御できる手法を開発することが重要となる
- 2) 単一分子配線上での単一分子EL素子の構築およびそのセンサー応用 - ナノワイヤ上に配列させた発光錯体を利用したEL素子の構築とその応用
- 3) DNAなど生体高分子をテンプレートとしたナノ配線および配列技術応用
- 4) 分子に情報を蓄えられる単層分子メモリ系の構築

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 表面の分子点を望み通りの方向で結線する配線法
- 2) 人工光合成系を模倣したナノ集積錯体系による光電変換および物質変換システムの構築
- 2) 外部信号に応答した揺動などの分子の動的運動を利用したナノの運動をマクロな運動に変換する動的表面機械系の構築
- 3) 多層型分子メモリの構築

キーワード

金属錯体, ナノワイヤ, 積層化, ボトムアップ法, ナノ集積体

(執筆: 芳賀正明)