

# TIMS 研究交流会

日程：2004年6月15日(火) PM1時～PM4時30分

場所：総合研究棟B棟1階 0110「公開講義室」

目的：今後、TIMS各研究室間において、効果的で円滑な共同研究を行うため、お互いの研究内容・研究手法をわかりやすく紹介致します。

10分～20分発表の講演：質疑応答3分

40分～50分発表の講演：質疑応答5分

---

## <研究発表>

1. PM 1:00～1:50

応答性超分子による高次機能性分子システムの開発

秋根 茂久

(座長 後藤 博正)

---

2. PM 1:50～2:00

芳香族系らせん高分子の合成

飯田 洋

3. PM 2:00～2:10

ヘリカルポリアセチレンの合成と重合機構

森 泰蔵

4. PM 2:10～2:20

電解不斉重合

後藤 博正

(座長 秋根 茂久)

---

休憩 2:20～2:30

5. PM 2:30～3:10

大塚研究室の最近の研究内容

神田 晶申

6. PM 3:10～3:30

低温STMを用いた金ナノクラスターのトンネル分光

迫坪 行広

(座長 蓮沼 隆)

---

休憩 3:30～3:40

7. PM 3:40～3:50

製膜と評価装置

邱 徳威

8. PM 3:50～4:00

微細構造評価

徳田 規夫

9. PM 4:00～4:10

MOS トランジスタの作製

鬼沢 岳

10. PM 4:10～4:20

電気特性評価装置

後藤 正和

(座長 神田 晶申)

---

まとめ

神田 晶申

---

TIMS研究交流会終了後、総合研究棟B棟1階 0108「プレゼンルーム・交流サロン」にてPM6時30分頃まで懇親会を行います。

筑波大学物質工学系 後藤 博正

E-Mail: [gotoh@ims.tsukuba.ac.jp](mailto:gotoh@ims.tsukuba.ac.jp) TEL : 029-853-5128

# 「応答性超分子による高次機能性分子システムの開発」

鍋島研究室 助手 秋根茂久

## 超分子化学研究室・研究内容紹介

生体内では外部因子による機能制御として、外的刺激に反応して構造が変化することにより機能の調節を行うアロステリックシステムが特に良く知られており、生命の維持に重要な役割を果たしている。これを人工系に応用すれば、ゲスト認識能や触媒活性などの分子の機能発現を自在に制御できる知的分子システムを構築できると考えられる。さらに、このシステムは機能の増幅や分子メモリー、分子論理素子などの次世代型機能分子の創製につながることから現在非常に注目を集めている。そこで我々は、外部環境に応じて分子の構造や集合状態が変化する化合物を設計・合成し、その機能発現を意図的に制御することができる人工知的分子システムの開発を行っている。

例えば、3本のポリエーテル鎖の末端にそれぞれ 2,2'-ビピリジン部位を持つトリポダンドに Fe(II)イオンを作用させると、分子内で錯形成して二環式の擬クリプタンドが定量的に生成する (図)。この分子は内部に3本のポリエーテル鎖で囲まれた空間を持つきれいな3重ラセン構造をとっている。この擬クリプタンドのアルカリ金属イオン認識能について細かく検討したところ、前駆体であるトリポダンドと強く相互作用する Na<sup>+</sup>をほとんど認識せず、サイズの大きい Cs<sup>+</sup>をほぼ特異的に認識することがわかった。このことは、このシステムでは系中に Fe(II)を添加すると分子が大きな構造変化を引き起こし、アロステリック効果により Na<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>に対する認識能を逆転させられることを示している。

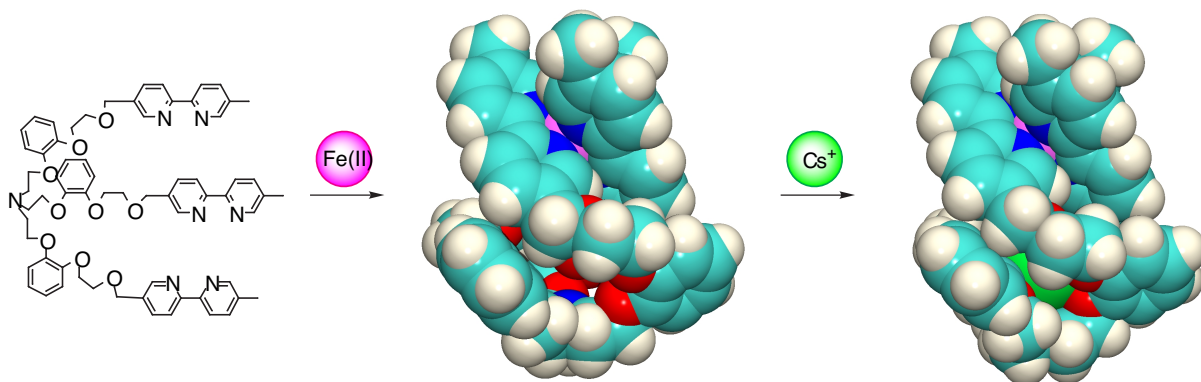


図 鉄(II)イオンの存在に反応してイオン認識能を制御できるホスト分子

## 超分子化学研究室・実験装置紹介

当研究室が所有する実験装置のうち主要なもの (核磁気共鳴装置、紫外・可視・近赤外分光光度計、円二色性分散計) など、研究を進めるうえで利用している実験装置などを簡単に説明する。

# 芳香族系らせん高分子の合成

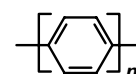
赤木・後藤 研究室

飯田 洋

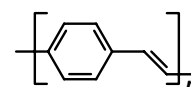
我々の研究室では、共役系高分子に液晶性などの機能を付加した機能性共役系高分子の研究を行ってきた。その中でも、ポリパラフェニレン (PPP)、ポリパラフェニレンビニレン (PPV)、ポリチオフェンなどの芳香族共役系高分子 (Scheme 1) は導電性に加え、蛍光性を有することから、発光材料への応用が期待されている。

また、共役系高分子に右か左のどちらかが優先的ならせん構造を発現させることができれば、その共役主鎖に軸不斉が生じ、右円偏光と左円偏光の吸収や蛍光において差が生じる、円偏光二色性の発現が期待できる。

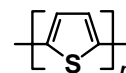
本研究では、二種類の方法を用いてポリパラフェニレン誘導体へのらせん誘起を試みた。一つはポリパラフェニレンの側鎖に光学活性な置換基を導入したもの (Scheme 2) を合成する方法である。もう一つは液晶性を有するポリパラフェニレン誘導体 (LC-PPP) に光学活性なバイナフトール誘導体やターフェニレン誘導体 (Scheme 3) を少量添加することにより、らせん構造を誘起させる方法である。これら二つの系について液晶性や吸収および蛍光における円偏光二色性を評価した。



poly-*p*-phenylene

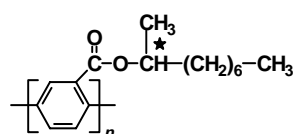


poly-*p*-phenylenevinylene

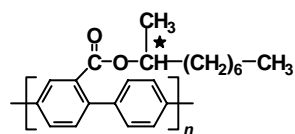


polythiophene

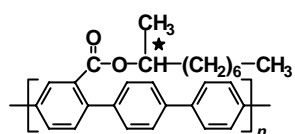
Scheme 1 Aromatic conjugated polymers



(*R*)- or (*S*)-PPP

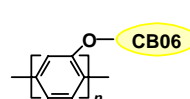


(*R*)- or (*S*)-PBP

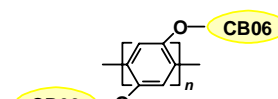


(*R*)- or (*S*)-PTP

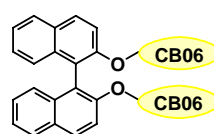
Scheme 2 PPPs with chiral substituents



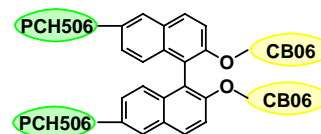
P(CB06)<sub>1</sub>PP



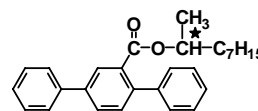
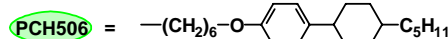
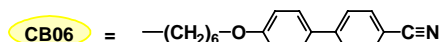
P(CB06)<sub>2</sub>PP



(*R*)- or (*S*)-CB06-Binaphthol



(*R*)- or (*S*)-CB06-PCH506-Binaphthol



(*R*)- or (*S*)-C9\*E-3P

Scheme 3 LC-PPPs and chiral compounds

## ヘリカルポリアセチレンの合成と重合機構

数理物質科学研究科 3年 赤木・後藤研究室所属 森泰蔵

### 【緒言】

我々は、ネマティック液晶(N-LC)に光学活性な物質をキラルドーパントとして添加することでキラルネマティック液晶(N\*-LC)を発現させ、これを不斉液晶反応場とシアセチレン重合を行い、主鎖がらせん状にねじれたヘリカルポリアセチレンを合成してきた。しかし、不斉液晶反応場でのヘリカルポリアセチレンの形成メカニズムは未だ明らかになっていない。そこで本研究では、不斉液晶反応場におけるヘリカルポリアセチレンのらせん形成メカニズムについて考察を行った。

### 【実験】

室温で安定な N-LC を示す PCH302 と PCH304 の等モル混合液晶に軸不斉を有する (R)-, (S)-PCH506-Binol をキラルドーパントとして 0.5 mole% 添加し、N\*-LC を調製した。調製した N\*-LC を等方相 ~ N\*相の相転移温度付近で偏光顕微鏡(POM)を用い、指紋状組織が成長・消失する過程を観察した。また、接触法を用いて調製した N\*-LC のらせんの向きを判別した。(R)体では右巻き、(S)体では左巻きのねじれが誘起されていることを確認した。走査型電子顕微鏡(SEM)観察により、(R)体を用いて誘起した N\*-LC で合成したヘリカルポリセチレンのらせんの向きは左巻き、(S)体では右巻きであることが分かった。つまり、N\*-LC のねじれの向きとヘリカルポリアセチレンのらせんの向きは逆であることが新たに分かった(Figure 1)。

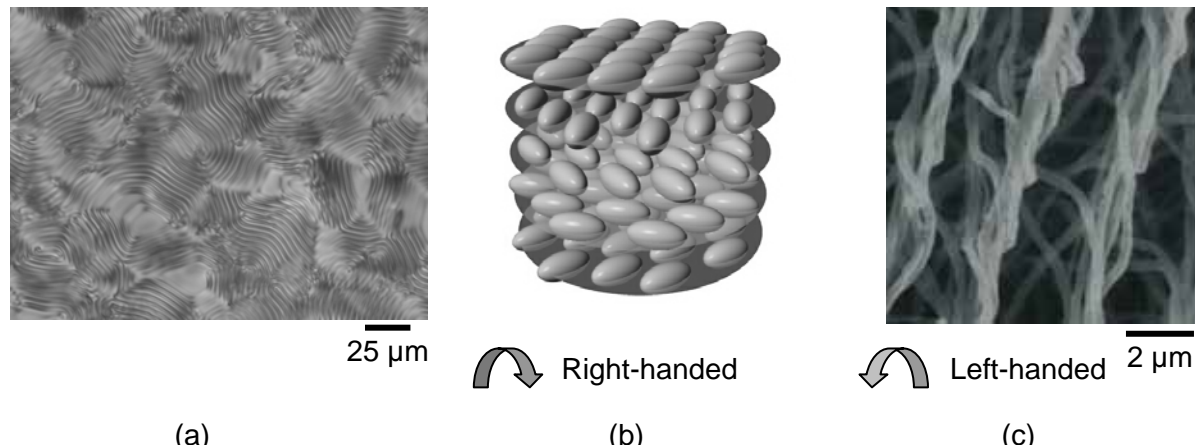


Figure 1 POM texture (a) and model structure (b) of N\*-LC (PCH302 : PCH304 : (R)-PCH506-Binol = 100 : 100 : 1), SEM image of helical PA synthesized under N\*-LC induced by (R)-PCH506-Binol (c).

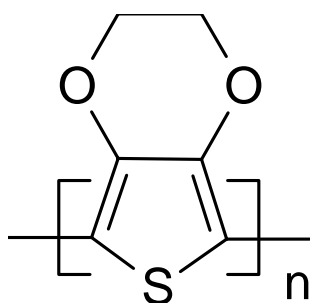
### 【結果】

N\*-LCの成長・消失過程を観察することにより、本研究で用いたN\*-LCの自己組織化構造モデルを提案した。また、これまでに当研究室で行われた実験結果をもとに不斉液晶反応場であるN\*-LCとヘリカルポリアセチレンの相関を明らかにした。これをもとに不斉液晶反応場におけるヘリカルポリアセチレンのらせん形成メカニズムを考察した。

# 電解不斉重合

筑波大学学際物質科学研究センター・数理物質科学研究科・物質工学系

講師 後藤 博正

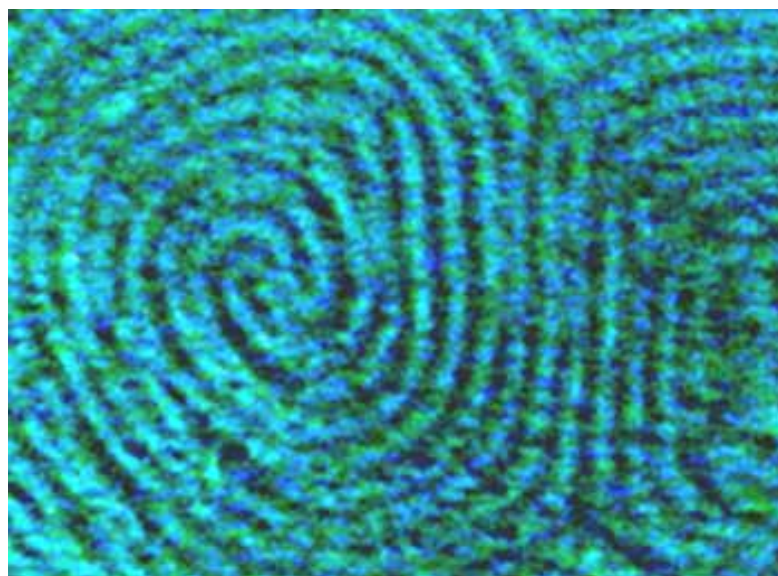


PEDOT

ラセン構造をもつカイラルな液晶性反応場(キラルネマティック液晶)でポリアセチレンを合成することにより、この液晶のもつ、ラセン構造を反映して、ポリアセチレンのフィブリルがラセン構造を形成しながら成長した「ヘリカルポリアセチレン」が当研究室により合成された。この研究を背景とし、本研究では電解重合をキラル液晶中を行うことを試みた。

まず、液晶性化合物に支持電解質を混入することにより「液晶性電解質」を作成し、これに光学活性な化合物(キラルドーパント)を少量混入させ、ラセン構造を有する「キラル液晶電解質」を作成した。つぎに、この中でモノマーを電解重合させ、円偏光二色性を有するポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を合成した。

通常の電解重合は等方的な電解液を用いて行うが本研究は液晶を溶媒とした電解液を使うことに加え、光学活性な液晶系を用い、光学活性な共役系性高分子を得ることに特徴がある。また、いかに分子不斉を作り出し、制御するかは自然界の不斉の存在理由とあわせてきわめて重要な課題となっている。本方法では、液晶が触媒としても、反応物としても反応に関与せず、「場」の提供のみを行い、これが電極界面と作用する。これにより得られた高分子が特定の立体構造(ラセン構造)を形成する。



10  $\mu\text{m}$

本研究を通して「電解不斉重合」という新概念の確立を行った。今後は物理学の手法を借りて、微細構造や重合機構などを解明していきたい。

## 大塚研究室の最近の研究内容 神田晶申

物理学系大塚研究室の全般的な紹介をします。

主な研究テーマ

1. 微小ジョセフソン接合と散逸、量子相転移
2. 強磁性単一電子トランジスタ
3. 単一金属微粒子の電子状態
4. カーボンナノチューブの電気伝導
5. メソスコピック超伝導体の磁場応答

## 低温 STM を用いた金ナノクラスタのトンネル分光

### 筑波大学数理物質科学研究科 迫坪行広、物理学系講師 大木泰造

ナノ構造体の電子輸送現象、特に単一電子を扱う系を考える場合その化学ポテンシャルを知ることは重要である。単一電子素子の特性はいわゆる背景電荷の存在によって大きな影響を受けるが、その原因や量についての系統的な研究はほとんど行われていない。我々は、STM を用いて種々のサイズを持つ金ナノクラスター系の電気化学ポテンシャルの分布を詳細に測定した。

金(111)基板に生成したジチオール自己組織化単分子膜に金を蒸着することで、金基板上に絶縁膜を介して固定された金ナノクラスターを作製できる (T.Ohgi, APL79(2001)2453) (図 1 挿入図)。クラスターのサイズは蒸着量によってコントロール可能である。このクラスターに対し STM を用いトンネル分光を行った。ナノクラスターはその微小さゆえに静電容量が非常に小さい。このため 30K において既に I-V 特性に明瞭なクーロン階段及びクーロンブロッケイドが見られ(図 1)、これから金ナノクラスターの静電容量およびその電気化学ポテンシャルと金基板のフェルミ面との差 ( $\mu$ ) を知ることが出来る。

この結果、クラスターの静電容量はそのサイズの減少と共に減少することがわかった。さらにクラスターの電気化学ポテンシャルは金基板の化学ポテンシャルを中心に分布し、クラスターのサイズの減少 (帯電エネルギー  $E/2$  の増加) に伴い、 $\mu/E$  の分布の幅が減少することがわかった (図 2)。今回の実験条件下においてクラスターの直径が 1nm 以下ではその分布の裾が  $E$  に達していない。このことはクラスター内の余剰電子数とそのサイズ以下では固定されることを示しており、その値はおそらくゼロであると考えられる。図 2 における分布の先鋭化はクラスターの電気的中性化を示すものである。一方、 $\mu$  自体の分散はクラスターのサイズが小さくなるに従い増加することがわかった。我々はその原因がクラスターの電子状態にあると考えている。バルクの金属は連続的な電子状態を持っているが、クラスターのような非常に小さな領域に電子が閉じ込められると量子効果があられ、電子状態は離散的になる。このことが金ナノクラスターと金基板の化学ポテンシャルが必ずしも一致しない要因となっている可能性がある。我々はこのこと確かめるためトンネル分光による金属ナノクラスターの離散準位を観測しようと考えている。現在は 4.2K 以下において金ナノクラスターのトンネル分光をする準備を整えている段階である。

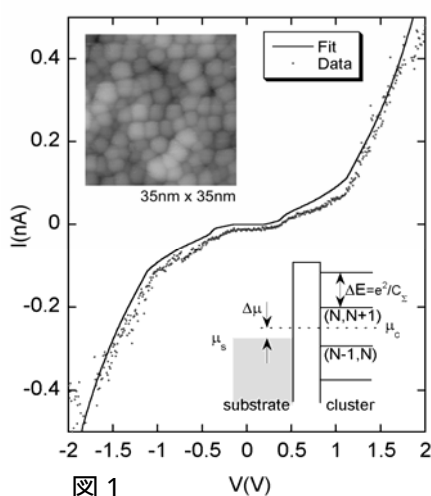


図 1

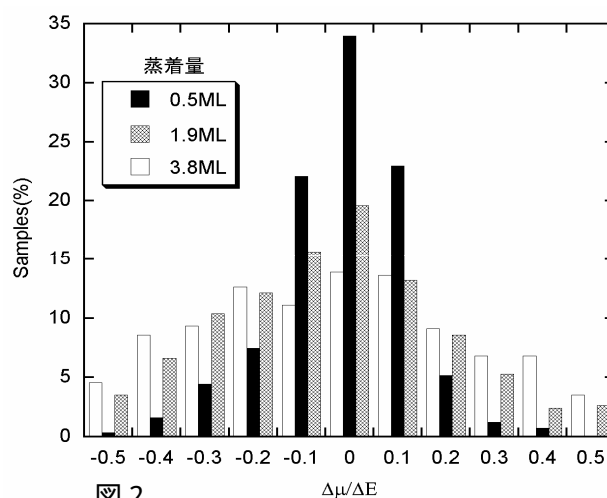


図 2

## 製膜と評価装置

邱徳威

さまざまな電子デバイスは薄膜によって作られている。その薄膜の作成方法は、MBE, PLD, スパッタなどに代表される物理気相法 PVD と、MOCVD や ALD などの化学気相法などがある。新しい素子開発には薄膜生成は不可欠であり、山部研で使用されている製膜装置および装置と結合した評価装置について述べる。

### 1. 分子線エピタキシー(MBE: molecular beam epitaxy)

MBEは、 $10^{-10}$ Torr以下の超高真空中で、堆積したい物質を別々の容器(セル)に入れて加熱し、蒸発昇華により気相として基板上に供給し、薄膜成長を行う方法である。真空度が高いので容器を飛び出した分子は互いに衝突することなく、基板に到達する。進む方向のそろった分子の流れを分子線と呼んでいるので、このエピタキシーの方法を分子MBEと呼ばれている。[金属または金属酸化物薄膜の形成：Al, Hf, Ba, Ti, Ce, Sr]

#### a. 反射高速電子回折法(RHEED:reflective high energy electron deflection)

RHEED は一般的に 10 ~ 30keV 程度の電子線を試料表面に数度程度の浅い入射角で入射させて電子の波動性により結晶格子で回折された電子線を蛍光スクリーン上に投影して、結晶表面の様子をリアルタイムで観察する方法である。入射角度が浅いので電子線は試料表面から数原子層しか侵入せず、表面からの回折が大きいため表面構造に極めて敏感である。

#### b. オージェ電子分光法(AES:Auger electron spectroscopy)

オージェ電子の脱出深さは表面より数 nm 以下であるため、試料最表面に存在する元素について好感度に検出することができる。ピーク形状の違いから化学結合状態が区別できる場合もある。

### 2. スパッタ

イオンをターゲットに衝突させることによって、ターゲットの粒子をたたき出して試料に薄膜をつける方法。

DC(直流)スパッタ： 一番シンプルなスパッタではあるが、導電体のターゲットしか使えない。[電極形成 Al, Pt]

RF(高周波)電源により、ターゲットが絶縁体でもスパッタを行える。[金属または金属酸化物薄膜の形成：Al, Hf, BaTiO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>]

### 3. 真空蒸着

真空中で金属を抵抗加熱によって蒸発させて、試料に蒸着する方法。[電極形成 Al]



## 微細構造評価

筑波大学大学院 博士課程 数理物質化学研究科 電子・物理工学専攻  
山部・蓮沼研 徳田 規夫

近年、系を小さくすることで現れる様々な量子力学的効果が実験的に観察されている。それらの効果は、単に学術的な域に留まらず、光学、磁気、電子機器等への応用が非常に注目を集めている。これらの研究が盛んに行われるようになった背景には、実験装置の感度、分解能の向上が挙げられる。我々はウェハスケール可能な技術で Si 表面上に1次元ナノ細線構造を作製し評価を行っている(図1参照)。今回は、我々がその研究で使用している装置の特徴と簡単な動作原理の説明、実際の測定例を示す。

我々の研究において、表面形状の観察としては原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)、表面の分子構造の解析としてはフーリエ変換全反射赤外吸収分光法(Fourier Transfer-Infrared spectroscopy Attenuated Total Reflection: FT-IR-ATR)、また表面の微量元素の定量的な評価としては全反射蛍光 X 線装置(Total Reflection X-Ray Fluorescence: TXRF)を用いている。特に AFM に関しては、局所的な評価に非常に有用であり、あらゆる固体材料に適用でき、さらに表面形状の観察だけではなく、電圧を印加することにより同時にリーク電流分布(図2参照)や針の位置を固定することで局所的な電流-電圧特性の測定、また、ケルビンプローブ法を用い表面形状像と同時に表面電位の測定(図3参照)も可能である。

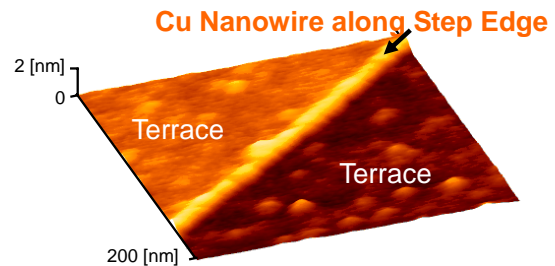


図1 200 nm × 200 nm の銅ナノ細線をもつ Si(111)表面3次元 AFM 像

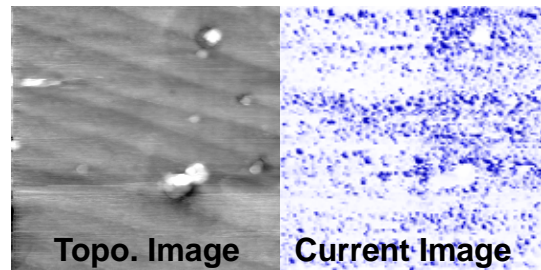


図2 Si(111)表面を Cu で強制汚染を行った後、1.4 nm の熱酸化膜表面の  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  の CAFM 像。サンプルバイアスは -3V で固定。電流像の青い点が電流が流れていることを示す。

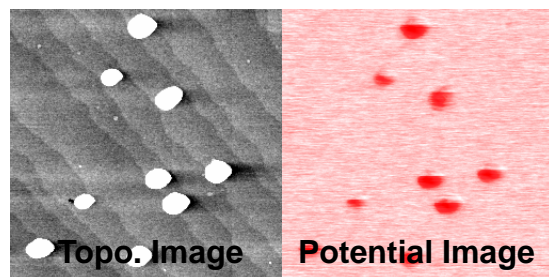


図3 Si(111)表面を Cu で強制汚染を行った後、1.4 nm の熱酸化膜表面の  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  の KFM 像。左の形状像の白い部分は銅酸化物である。それに対応して電位が低くなっていることがわかる。

## MOS トランジスタの作製

MOS 構造{金属(Metal)-酸化物(Oxide)-半導体(Semiconductor)構造}は、超集積回路(ULSI)のトランジスタやキャパシタを作る重大な構造である。そのため我々は、その構造を作製し、評価を行っている。その作製にはクリーンな環境が必要なため、クラス 1000~10000 のクリーンルーム、水中の金属等を取り除く超純水装置、用途別に分られた炉を使用している。また、電極形成のために Al 蒸着装置や露光装置なども用いている。当日は簡単な MOS キャパシタの作成法になぞらえて、それらの設備について説明する。



クリーンルーム内での作業風景

### ・クリーンルーム

フィルターを通して空気を循環させ、外気より陽圧にすることで、塵や埃の少なくした部屋。クラス 1000 とは、1 立方フィート(約 28.3 )中に、 $0.5\mu\text{m}$  以上の粒子が 1000 個以下である環境を示す。(普通の外気中のクラスは数百万程度)

### ・超純水装置

MOS デバイス不良の原因となる、水中の金属イオンを取り除くことの出来る装置。

### ・炉

石英管内を均一かつ高温に加熱し、純度の高いガスを流すことができる。酸化やシンター処理、アニール処理等に用いられている。

### ・Al 蒸着装置

$1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度の低真空中で、Alを抵抗加熱によって蒸発させ、Al膜(MOS構造のMetal膜)を作成することが出来る。

### ・露光装置

紫外線が照射されることで材質が変わる溶液(レジスト)を基板の上に塗布し、回路パターンが描かれた金属マスクの上から紫外線を照射することで、任意な形に薬液処理に強い膜を作ることが出来る。膜に覆われない部分を薬液で溶かすことで、回路パターンが出来上がる。

## 電気特性評価装置

筑波大学 山部研究室

D2 後藤 正和

### 概要

我々の研究室では、MOSデバイスにおいて現在主流に用いられているSiO<sub>2</sub>絶縁膜、今後必要とされる高誘電率(high-k)絶縁膜、それぞれに対する電気的特性の評価を行っている。

信頼性の高い絶縁膜を得るためには、様々な角度からの電気特性評価から得られる情報が必要不可欠であるため、主に電流・電圧評価装置、容量評価装置などをプログラム制御により組み合わせることで多様な評価を行っている。また、測定時のサンプル温度などを変化させて評価することも可能である。

今回は、それらの装置の組み合わせ例や実際の測定例などを示す。

### 電気特性評価装置

電気特性の評価装置は以下に示すようなシステムを組み、自動測定が可能となっている。サンプルとしては、12inch ウェハスケールまでのあらゆる大きさのものが測定できる（冷却する場合は 2cm×2cm 程度まで）。これらのシステムは全て Control PC 上の Hp-Basic によってプログラム制御されており、データの取得、保存等もこの PC によって管理されている。プログラミングすることによって、所望の測定を容易に行うことが可能。

- 電流・電圧測定装置
    - 電流 - 電圧(I-V)特性
    - 電流 - 時間(I-t)特性
    - 電圧 - 時間(V-t)特性
    - 等々
  - 容量測定装置
    - 容量 - 電圧(C-V)特性
    - 容量 - 時間(C-t)特性
    - 等々
- これらを組み合わせることで自動測定可能。

