

記憶する分子～マテリアルケミストリーの一例



1) マテリアルケミストリー :
エレクトロニクス志向の化学



2) ナノテクノロジーって何？
2020年の集積度と分子素子



3) 記憶する分子：単分子磁石



4) レポート課題

たとえば、ノートパソコン



1. 液晶ディスプレイ (有機EL、フィルタ)
 2. バッテリー (ポリアニリン、ラジカル)
 3. CD-R、DVD-R、Blu-Ray (光反応性色素)
 4. スピーカ (平面振動板)
 5. 外殻、骨組 (エンジニアリングプラスチック)
 6. 回路基板、フレキシブル基板
 7. LSI・IC ケース、放熱機構
 8. リソグラフィ技術 (フォトリソ)
- etc.



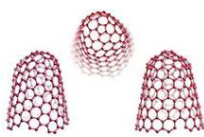
飯島 澄男

NEC特別主席研究員
1963 電気通信大学通信学科卒業

NECなど、カーボンナノチューブ電極採用の携帯機器向け
燃料電池を開発

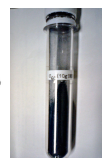
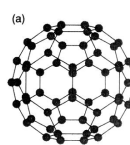
2001年8月30日

日本電気(株)らは、カーボンナノチューブの一種である“カーボンナノホーン”を電極に採用した小型燃料電池を開発した。エネルギー密度がリチウム2次電池の10倍など、将来的にはノートパソコンの数日間の連続使用などが可能に

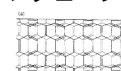


カーボンナノホーン

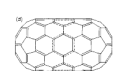
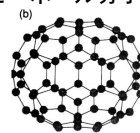
サッカーボール分子、C60



フラーレン
引き伸ばしたら
ナノチューブ

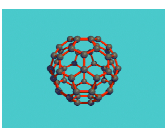


ラグビーボール分子、C70



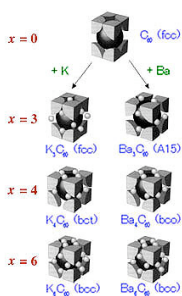
「線は帳面に引け」 by Euler
エッジの数 = 頂点の数 + 面の数 - 2

どんなフラーレンにも正五角形が12個ある



フラーレンC₆₀のアルカリ金属塩

(M⁺)₃(C₆₀³⁻)
超伝導体になる



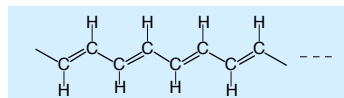
化合物	結晶構造	格子定数 (nm)	T _c (K)
Nb ₃ RfC ₆₀	sc (< 318K)	1.4028	3.5
Nb ₃ CsC ₆₀	sc (< 299K)	1.4046	12
KRf ₃ C ₆₀	fcc	1.4337	27
K ₂ RfC ₆₀	fcc	1.4267	23
K ₂ CsC ₆₀	fcc	1.4292	24
K ₃ C ₆₀	fcc	1.4240	19.3
Rf ₃ C ₂ C ₆₀	fcc	1.4555	33 (最高T _c)
Rf ₃ C ₃ C ₆₀	fcc	1.4431	31.3
Rf ₃ C ₄ C ₆₀	fcc	1.4384	29
Ca ₃ C ₆₀	sc	1.4010	8.4
Sr ₆ C ₆₀	bcc	1.0975	4
Ba ₆ C ₆₀	bcc	1.1171	7

有機超伝導転移温度の記録保持者!

ポリアセチレン、ドーピングしなければ絶縁体

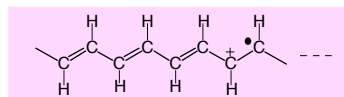
(白川英樹)

絶縁体



例えば酸化 I₂
2I⁻

電導体

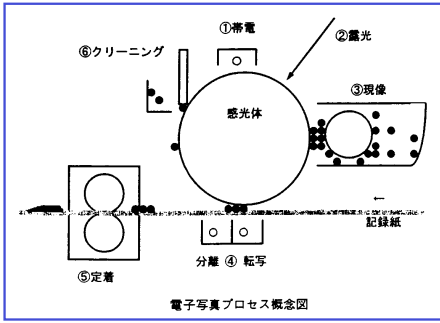


「満員の映画館では席替えができないが、
空席があれば席を移ることができる」

銅、銀、金よりも電導性のよい有機材料は、ざらにある。

実用例の一つ：

デジタルコピー機・レーザープリンタの原理



黒いところ → 露光されない → 静電気残る
 白いところ → 露光される → 静電気失う

+

電導体、磁石、
 これまで無機物に特有と思われてきた性質

なぜだろう？ どうしてだろう？
 この性質の起源、発現の原理を解き明かす
 (ここを「勉強」する必要がある)

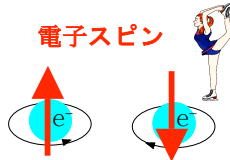
有機物にも、
 これらの性能を付与できるようになる

役に立つ画期的新材料の開発へ進む

反磁性と常(強)磁性を分けるもの

電子の性質 { 電荷 → 電導性
 磁荷 → 磁性

荷電粒子が運動
 → ソレノイド磁石の類推



ふつうの分子は一般に反磁性：磁石に吸い付かない
 (もっと正確には、磁場から押し出される)



反磁性

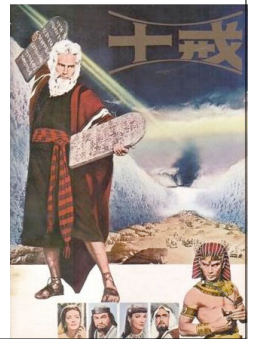
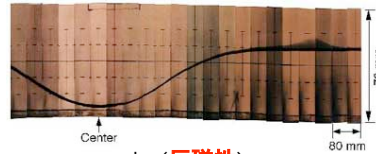
普通 偶数電子系
 オクテット則を
 思い出せ



反磁性と常(強)磁性を分けるもの

モーゼ効果 (反磁性)

水は磁場によって影響を受けにくい
 が、10 T 程度の強い磁場をかけること
 により、水面を割ったりする。この
 現象は「モーゼの奇跡」にちなんで、
 モーゼ効果と呼ばれる。



有機化合物で磁石を作るには？

奇数電子の分子 (ラジカル)

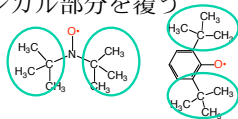
残念ながら、これは通常、安定には存在できない。

不安定では、エレクトロニクスに使えない。

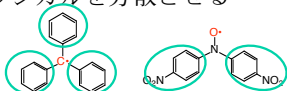


ラジカルを安定化させる工夫 『分子設計』

1) かさ高い置換基で、ラジカル部分を覆う
 (立体保護)

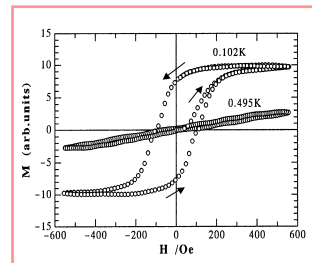
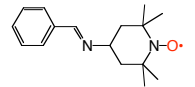


2) ベンゼン環などにラジカルを分散させる
 (非局在化)

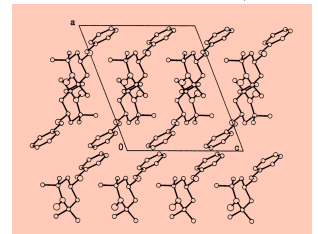


『有機磁石』世界で第三番目

電通大発の研究です！



強磁性体転移温度 0.17 K



結晶構造解析 →
 分子間のスピンの平行配置
 の理由が明らかに

11月24日(木)1時限「UECパスポートセミナー」@東4-201
 石田尚行 先進理工学科生体機能システムコース
 E-mail: ishi@pc.uec.ac.jp, HP: http://ttf.pc.uec.ac.jp/

記憶する分子～マテリアルケミストリーの一例

- 1) マテリアルケミストリー : エレクトロニクス志向の化学
- 2) ナノテクノロジーって何? 2020年の集積度と分子素子
- 3) 記憶する分子: 単分子磁石
- 4) レポート課題



ウェアラブルコンピュータ

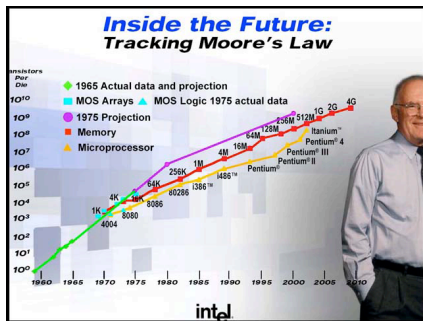


デートで行く映画館だって腕に付けたウェアラブルコンピュータで検索できてしまうのだ

「ウェアラブル・コンピュータ・ファッションショー」
<http://www.pc.mycom.co.jp/pcfan/news/1998/11/25/05.html>

CPU の集積度

1年半で約2倍の割合で向上してきた (ムーアの法則)



(Intel 社)

2020年の集積度は、2000年のその10000倍すなわち微細加工技術で、100倍が要求される?!

Intelは、2011年の末に次世代22nmプロセスルールを採用したCPUの量産開始を予告

Apple社製品の例 CPUのプロセススケール

適用製品	[iPhone]	[iPhone 3GS]	[iPad]
発売時期	2007年6月	2009年6月	2010年4月
製品を入手した地域	米国(2007年夏)	日本(2009年7月)	米国(2010年4月)
ダイ写真			
ダイ上の印刷	S5L8900B02	APL0298C05	APL0398B01
ダイ寸法(実測値)	8.5mm x 8.5mm	8.5mm x 8.6mm	7.3mm x 7.3mm
メーカー(推定)	Samsung社	Samsung社	Samsung社
基盤プロセス(推定)	90nm世代	65nm世代	45nm世代
実装コア数	約800万ゲート	約1200万ゲート	約1500万ゲート
CPUコア(推定)	ARM1176	Cortex-A8	Cortex-A8
CPUコアの最大動作周波数	400MHz(推定)	600MHz(推定)	1GHz
グラフィックス描画処理コア(推定)	PowerVR MBX	PowerVR SGX 535	PowerVR SGX 535
DRAMの実装形態	DRAMをダイ上に集積。容量不明	256MバイトのDRAMパッケージをPoPで実装	256Mバイト(128Mバイトx2)のDRAMパッケージをPoPで実装
パッケージの端子数	408端子	485端子	531端子

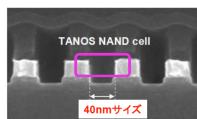
RAM (フラッシュメモリー)の集積度

1年で約2倍の割合で向上してきた (ホアン・チャンギュの法則 (Samsung))



レクサー, 128GB SDXC カードの出荷を開始

engadget.com/2011/03/15



フラッシュメモリーの電顕写真 (16 GB 相当)

40 nm → 16 GB
 30 nm → 32 GB
 20 nm → 限界?



16GB のフラッシュメモリ

竹内先生@東大

リソグラフィ技術とは:

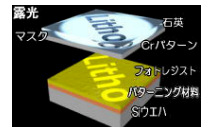
回路パターンの原版に光をあて、投影レンズで縮小し、ICの基板となるシリコンなどの薄板(ウェハ)に回路パターンを露光転写する。

ステッパー



ニコン製

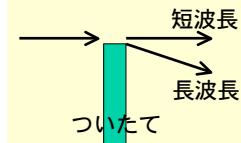
キヤノン製



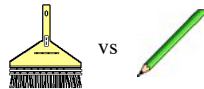
液晶ディスプレイや、ハードディスク磁気ヘッドの製造にも使用される。

●投影レンズの表面精度の誤差は、直径 20 cm で 10 nm 以下。東京ドームのグラウンドにたとえると、わずか 0.006 mm の凹凸。

波長を短くする方が、 回り込みや干渉を防げる



回路パターンは「マイクロの絵」
「マイクロの絵」を描く絵筆は細かいほどよい。



可視光 波長：380 ~ 780 nm
 高圧水銀ランプの紫外光 → 250 nm
 X線 → 1 ~ 0.01 nm (透過してしまう)

現状の問題点：微細リソグラフィー用に良い光がない

NEWS

CNET Japan

2003/12/02 23:12

「ムーアの法則」に壁 米インテル研究者が認める

チップメーカー各社が「ムーアの法則」と呼んでいるチップの性能の伸びが、まもなく壁に突き当たる。研究者がトランジスタのサイズ縮小の限界を理論付けるのは、特に目新しいことではない。しかし、**Intelの研究者の発言だというのは珍しく、チップ設計者が現在直面している問題を浮き彫りにしている。**

リソグラフィに基づく微細加工技術も結構頑張っているでも分子素子を使う解決策が最も直接的かつ強力

2020年のナノテクノロジー

現在、LSIの一つのトランジスタは ~1000 個の電子が移動することにより動作している。

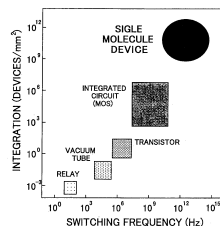
今後、集積度を ~1000 倍に高めたいのであれば、
1電子で動作する単分子素子を利用することで解決

計算速度と集積度の関係

パフォーマンス = 素子数 × クロック

高速応答の要求

1 THz 作動 → 光速 0.3 mm/psec
 10¹⁰ devices / chip → 2 nm²/device



2020年のナノテクノロジー

「ナノ」は次世代技術の合い言葉

10 ³	キロ(k)	10 ⁻³	ミリ(m)
10 ⁶	メガ(M)	10 ⁻⁶	マイクロ(μ)
10 ⁹	ギガ(G)	10 ⁻⁹	ナノ(n)
10 ¹²	テラ(T)	10 ⁻¹²	ピコ(p)

原子、分子って
意外に大きいよ！

髪の毛：0.08 mm = 80 μm (「マイクロン」)

光学顕微鏡下ピンセットで摘める金導線：15-10 μm

30 ~ 40 nm は、分子の大きさに迫っている！

これからは分子工学の時代だ！

Nature, 382, 54 (1996).

Electrical conductivity of individual carbon nanotubes

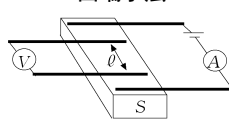
T. W. Ebbesen*, H. J. Lezec†, H. Hiura‡, J. W. Bennett*, H. F. Ghaemi* & T. Thio*

* NEC Research Institute, 4 Independence Way, Princeton, New Jersey 08540, USA
 † Micron Europe GmbH, Garmischer Strasse 4/V, 80339 München, Germany
 ‡ Fundamental Research Laboratories, NEC, 34 Miyukigaoka, Tsukuba 305, Japan

ナノチューブ一本の伝導度を測定した！

構造(太さ、ラセンのピッチ)に依存して、金属的電導体や半導体がある。

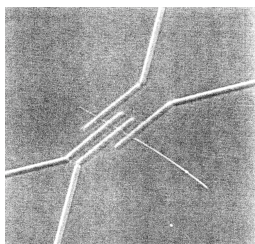
~四端子法~



$$V = RI$$

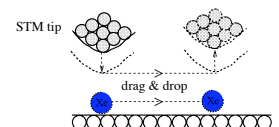
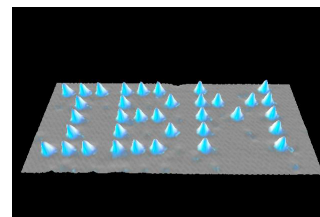
$$R = \rho (\ell / S)$$

ρ : 比抵抗
(物質に関わる定数)



D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Nature, 344, 524 (1990).

Nickel(110) 表面に、35個のキセノン原子で字を書いた！



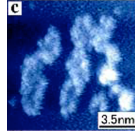
STM (Scanning Tunneling Microscope) の技術を使うと、原子レベルの観察のみならず、個々の原子を動かしたり並べたりできる。

DNA が電導性があり、分子導線に使えるのでは？



$3.4(\pm 0.2) \text{ nm} \times 10 = 34 \text{ nm}$

DNA 二重らせん構造の STM 観察



長さを制御した合成ポリマー --- ポリアセチレンの親戚から

$0.38 \text{ nm} \times 128 = \sim 50 \text{ nm}$

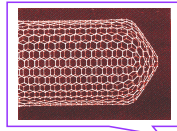
$0.38 \text{ nm} \times 256 = \sim 100 \text{ nm}$



ポリチオフェン

カーボンナノチューブ、長さはいくらでも。

数ナノメートルの直径をもつ



分子ダイオード

分子スイッチ

電場によってひねる

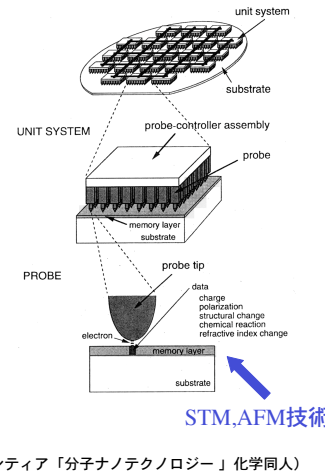
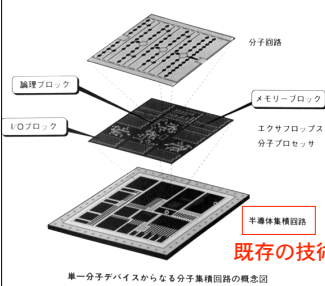
記憶素子

リングの位置により分子の軸方向の導電性が変化する。二つの状態を0と1に対応させれば、1bitの記憶素子となる。

トランジスタ

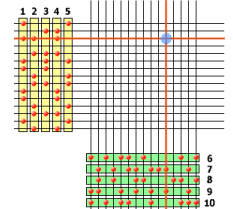
カーボンナノチューブをチャンネルに利用したCNT FET (Carbon NanoTube Field Effect Transistor)

日立の提案する機器構成の設計例

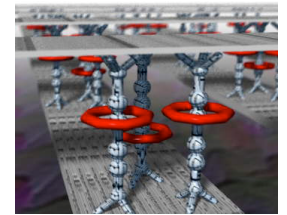


ヒューレットパッカド社の示した分子コンピュータへのロードマップ

ナノワイヤは、1,2,4,7,9のバルクワイヤに接合している、3,5,6,8,10のバルクワイヤには接合していない。そこで接合した状態を1,接合していない状態を0とすると、この分子スイッチのバイナリナンバーは1101001010ということになる。分子スイッチをアドレス化する方法になる。



メモリユニットを「外の世界」とつなぐ方法



棒にリングが絡まった形をした分子はロタキサン。ワイヤになっているのは、自己集合によって成長した希土類元素。

<http://www.nanoelectronics.jp/>

若い皆さんへのメッセージ

- 1) 日本は資源のとれない加工貿易の国だ
- 2) 技術立国せねばならない、技術力において世界における地位を占める
- 3) 技術立国日本の将来は僕に(私に)任せろ、という若者たちが増えてくれたら嬉しい

11月24日(木) 1時限「UECバスポートセミナー」@東4-201
 石田尚行 先進理工学科生体機能システムコース
 E-mail: ishi@pc.uec.ac.jp, HP: <http://tf.pc.uec.ac.jp/>

記憶する分子~マテリアルケミストリーの一例

- 1) マテリアルケミストリー : エレクトロニクス志向の化学
- 2) ナノテクノロジーって何? 2020年の集積度と分子素子
- 3) 記憶する分子: 単分子磁石
- 4) レポート課題

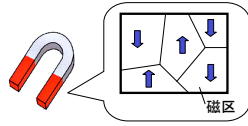


コンピューターの集積度向上

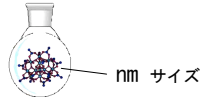
分子コンピューティング → 超高速、超高密度
分子・電子・光子、1個で動作・機能する素子は、究極のダウンサイジング

情報記録 → 単分子磁石 → 超高密度媒体

現在の HD の情報記録密度
1 bit/磁区



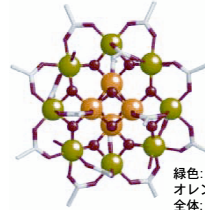
単分子磁石を用いた情報記録
1 bit/分子



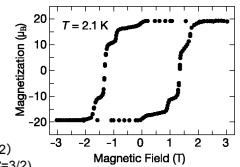
単分子磁石 (single-molecule magnets)

[Mn₁₂] 単分子磁石 (Gatteschi et al., *Nature* 1993, 365, 141)

初めて単分子由来のヒステリシスを観測



緑色: Mn(III) (S=4/2)
オレンジ: Mn(IV) (S=3/2)
全体: S_{total}=10



希土類単分子磁石

○ Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ のフタロシアニン塩 (石川@中央大)

単鎖磁石: 一次元ポリマー構造による単分子磁石

○ 有機ラジカル - Co²⁺ イオン交互配置 (Gatteschi)

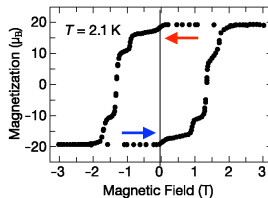
○ Mn二核 - Ni 交互配置 (山下@東北大)

熱力学の教えるところによれば、

同温、同圧、同体積、同物質の同物質は、
同一の熱力学的エネルギー状態をもつ

経路によらないエネルギー: 「ポテンシャル」

分子が、二つの値 (エネルギー状態) を持つとしたら、
この原理に反する。



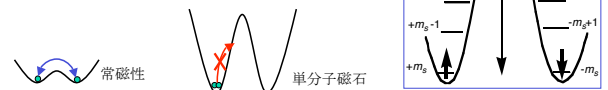
右から来たときと
左から来たときで
違う値を持ってよい?

分子にどうやって記憶を植え付けるのか?

答: 磁化の緩和が著しく遅くなる現象を利用する

『Arrhenius 挙動』

- 熱活性型にエネルギー障壁 Δ を乗り越える
- $\Delta \gg k_B T$ になると、 Δ を越えられない



Arrheniusは、本来は反応速度の研究者

反応速度の温度変化

一般に、温度を上げると反応は速くなる。アレニウスによる実験式は、

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

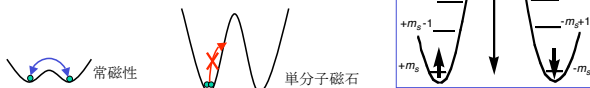
ここで、 E_a は活性化エネルギー、 A は頻度因子。 (E_a を Δ と書く)

分子にどうやって記憶を植え付けるのか?

答: 磁化の緩和が著しく遅くなる現象を利用する

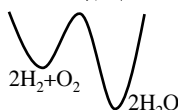
『Arrhenius 挙動』

- 熱活性型にエネルギー障壁 Δ を乗り越える
- $\Delta \gg k_B T$ になると、 Δ を越えられない



準安定状態 vs 真の安定状態 (エネルギー曲線の極小 vs 最小)

例) H₂とO₂を混合して、何年も放置しても
水にならない。
エネルギー障壁を乗り越えられないから。



分子にどうやって記憶を植え付けるのか?

答: 磁化の緩和が著しく遅くなる現象を利用する

固体中に置かれたイオンや原子のもつ磁気モーメントには、
次の3つのタイプがある

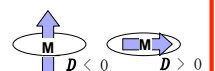
「どの方向を向くことに、特に選り好みはしません」

「一方向を向くのが好きだが、他の二方向はいやだ」 (軸異方性)

「二方向を向くのが好きだが、他の一方向はいやだ」 (面異方性)

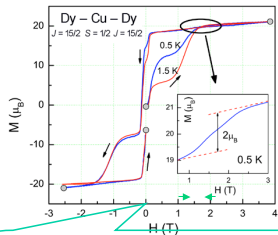
単分子磁石であるための必要条件:

- 1) スピン量子数が多い
- 2) 磁気異方性が強い
- 3) 分子間相互作用は無い



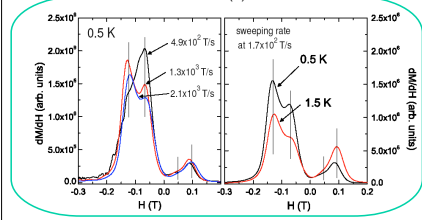
[DyCuDy]: ヒステリシス曲線

電通大発の
単分子磁石!



○ $H < 0.2$ Tでステップ構造が見え、この出現場所は温度と磁場掃引速度に依存しない

→ 磁化の量子トンネル

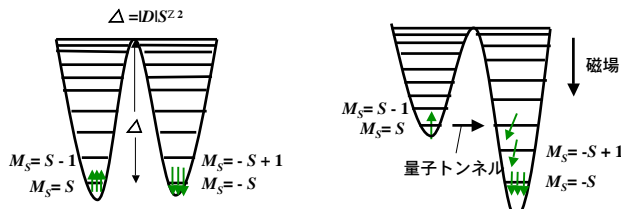


← 磁化のジャンプを詳細に調べるために、微分 dM/dH をとったもの

磁化の量子トンネル

磁気モーメントの上向きと下向きの状態間でエネルギー障壁が存在する。

S^2 : 磁気モーメントの大きさの量子数
 D : 磁気異方性の大きさ



ゼロ磁場ではモーメントは2つの井戸に等しく存在

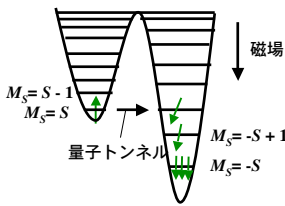
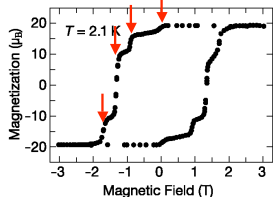
両井戸の準位が一致したときにトンネルが起こる

磁化の量子トンネル

磁気モーメントの上向きと下向きの状態間でエネルギー障壁が存在する。

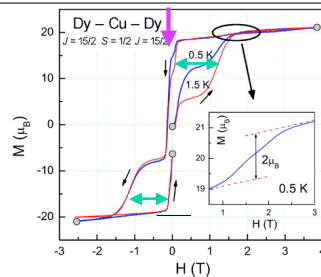
S^2 : 磁気モーメントの大きさの量子数
 D : 磁気異方性の大きさ

例: $[Mn_{12}]$ (Gatteschi et al.)



両井戸の準位が一致したときにトンネルが起こる

単分子磁石のまとめ



孤立分子で、磁気ヒステリシスを示す。
量子効果が見えたら、その証拠となる。

しかし、測定はまだバルクのサイズに頼っているとどこに難点がある。
(単分子アクセスの工学上の問題)

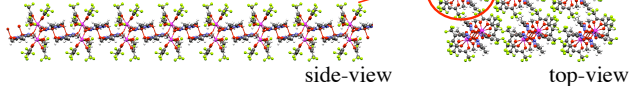
単分子磁石

情報記録 → 単分子磁石 → 超高密度記録媒体
ナノテクノロジー

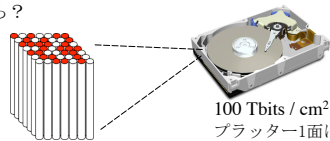
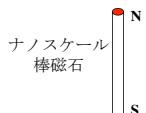
分子・電子・光子、1個で動作・機能する素子は、究極のダウンサイジング

$[Dy_2Cu_2]_n$ (磁的に一次元の鎖状錯体)

一本の鎖で磁気ヒステリシスを示す
磁化容易軸は鎖方向



これをもしHDDに使ったら?



100 Tbits / cm² (予想)
プラッター1面につき 1 Pbits!
P(ペタ)はT(テラ)の1000倍

レポート課題

(1) 反応速度が、 $\exp(-E_a/RT)$ に比例するものとする
($R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T は絶対温度)。

室温 (300K) で、温度を10度上げたら反応速度が2倍になった。この反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。電卓のない場合、絶対温度を T_0, T_1 として立式するだけで可。

(2) 磁性体は磁場が加えられると磁化される。この過程に活性化エネルギーが存在することを証明するためには、周期的に変化する磁場を用いて実験するとよいという。

「何を測れば」「何が判るか」「それはなぜか」を考えよ。
論理を説明できればよく、装置を組み立てるには及ばない。