

令和元年9月3日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02299

研究課題名(和文)分子グリッド配線技術による分子回路工学の創成

研究課題名(英文)Molecular Grid Wiring for Molecular Circuitry

研究代表者

彌田 智一 (Iyoda, Tomokazu)

同志社大学・ハリス理化学研究所・教授

研究者番号：90168534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子素子の本来のモチベーションである「分子で回路を創る」視点に立ち、分子・電極接合ユニットを高密度集積化した「分子グリッド配線」を提案した。これは、従来の「一対のナノギャップ電極を用いた夥しい回数 of 電気伝導測定と統計処理」を「夥しい数の超高密度ナノギャップ電極基板を用いた電気伝導特性の一括評価」に置き換え、マクロな電気伝導特性から配線された単一分子の電気伝導特性を高い再現性で一括評価する方法である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1個のサイコロを1000回振るのか、1000個のサイコロを一度に振るのか、同じ確率、統計を与えるなら、多数回の測定の代わりに高密度ナノ電極を用いた一回の一括測定に置き換える1分子計測の方法論を提案した。これは、単に1分子伝導の評価だけでなく、分子配線のネットワークを利用した高感度センシングのためのインターフェースとしての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We proposed a new methodology for one-time and reliable measurement of electric conduction property of a single polymer chain, called molecular grid wiring here, to realize the original motivation of molecular electronic devices. The method replaces the conventional hundreds-to-thousands-times measurement with the nano-gap electrodes by one-time and reliable measurement using a specially fabricated gold nanorod array electrode. The molecular grid wiring is an integrated technique: (1) fabrication of high-density gold nanorod array electrodes, (2) development of surface-initiated/terminated polymerization wiring for pi-conjugated polymers, (3) development of surface-enhanced Raman scattering monitoring of the surface-initiation and surface-terminations of the polymerization wiring, and (4) development of algorithm to derive electric conduction property of a single polymer wire from the gross conductivity.

研究分野：高分子化学，ナノ材料科学，電気化学

キーワード：分子グリッド配線 金ナノロッドアレイ 表面開始重合 表面増強ラマン散乱 伝導経路解析 分子素子 重合配線 共役系高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1974年 Ratner の分子ダイオードの提案以来、分子素子、分子回路をめざした学際的研究の進展が著しい。有機・超分子化学では刺激応答機能、高分子化学では共役系高分子、表面科学では STM、AFM による分子像とトンネル分光、理論科学では分子-電極システムの電子状態論など、過去十数年、多様な分野の研究者を魅了して、多くの要素技術が開発されてきた。特に、分子と電極を繋ぐ配線技術は、リソグラフィ、STM、Break Junction、電気めっき等さまざまなナノギャップ電極の提案により、単分子の接合技術が確立しつつある。多数回測定と統計処理の方法論は、最小要素の分子/電極接合を組み合わせた集積回路や、分子センシングや分子機能を外部に読み出すインターフェースなど工学的利用は望めない。分子を設計する化学者が思い描く「分子で回路を創る」とは隔絶の感がある。その結果、単分子の電気伝導特性の理解は深まったものの、本来の「分子で回路を創る」工学的な展開につながる分子配線技術の開発が必須である。

2. 研究の目的

我々は、分子素子の本来のモチベーションである「分子で回路を創る」視点に立ち、半導体 IC のような分子-電極接合ユニットの集積化に展開可能な「分子グリッド配線」を提案する。これは、従来の「一対のナノギャップ電極を用いた夥しい回数の電気伝導測定と統計処理」を「夥しい数の超高密度ナノギャップ電極基板を用いた電気伝導特性の一括評価」に置き換える新しい方法論である。

3. 研究の方法

本構想は、液晶ブロックコポリマーテンプレートプロセスによる超高密度金属ナノドット・ナノロッドアレイの作製技術と、そのナノドット（あるいはナノロッド）間を架橋配線した規則格子ネットワーク構造（グリッド）の巨視的なグロス伝導測定から架橋配線分子の伝導度を導く解析アルゴリズムを根拠としている。分子グリッド配線は、六方格子状に配置したナノ金属電極間を共役系高分子で配線したネットワーク構造を有する分子回路であり、前述した MCBJ や STM による「一対のナノギャップ電極を用いた夥しい数の電気伝導測定と統計処理」を、実験的に簡便な「夥しい数のナノギャップ電極をもつ分子ネットワーク配線基板による電気伝導特性の一括評価」に置き換え、配線分子鎖の電気伝導度を再現性良く計測するインターフェースとなる。これは、高密度 Au ナノロッドアレイ電極基板、重合配線のための共役系高分子、表面増強ラマン散乱 (SERS) による重合配線計測、六方格子グリッド配線の伝導経路解析の4つの要素技術を開発し、それらの統合によって分子グリッド配線が実証される。

4. 研究成果

(1) 高密度 Au ナノロッドアレイ基板の作製と生産体制の整備：両親媒性液晶ブロックコポリマー (PEO-b-PMA(Az)) 薄膜の特異なミクロ相分離による垂直配向 PEO ヘキサゴナルシリンダー構造をテンプレートとする金ナノナノロッドアレイの作製プロセスを開発した。ガラス基板にスパッタ法により作製した金薄膜上に、ブロックコポリマーを成膜、熱アニリングによって、垂直配向 PEO シリンダー構造を有するテンプレート薄膜を作製した。これを作用電極に、 HAuCl_4 水溶液より電気めっきを行い、PEO シリンダー内で選択的な Au ナノロッドが生長し、酸素プラズマ処理でブロックコポリマーを除去することで、Au ナノロッドアレイ基板を作製した。金ナノロッドの高さは 120 nm、直径は 12 nm、ロッド間距離は 17 nm、表面密度 1011 本/cm² であり、十数枚/週の安定した生産体制を整えた。作製した Au ナノロッドアレイ基板は表面プラズモン共鳴現象のため赤色の外観を呈する。この表面プラズモン共鳴により Au 近傍に存在する有機分子の表面増強ラマン散乱 (SERS) を測定できるので、金ナノロッド表面から開始するリビング重合、溶液中の生長ポリマーを捕捉する表面停止、両者を合わせた金ナノロッド間の重合配線を振動分光として追跡・計測が可能となった。また、電気めっき用の電極である下地の金薄膜の除去による各金ナノロッドの孤立化に成功し、電気伝導測定に適した面内絶縁性の金ナノロッドアレイ基板を開発した。

(2) 重合配線のための共役系高分子：重合配線は、エチニル基やチオール基などを介して Au 表面に固定化した開始剤から共役系高分子ワイヤを与える連鎖リビング重合が開始し、隣接ナノ中継電極の表面停止剤によって重合停止、つまり架橋配線することが要求される。この条件を満足する重合系である鈴木-宮浦クロスカップリング反応に基づいた AB 型モノマーの触媒移動型連鎖縮合重合により、ナノ電極間をドナー性の高分子鎖であるポリフルオレンで重合配線を検討した。一方、アクセプター性の共役高分子を与える連鎖縮合重合はこれまで報告されていなかった。そこで、我々は重合配線にも適用可能な新規重合系の開発にゼロから取り組み、その結果、ペルフルオロアリアル基とトリアルキシルシリル基を官能基とする AB 型モノマーが連鎖的な機構で重合し、アクセプター性の新規共役系高分子を与えることを見出した。目的とする連鎖重合のために、電子（芳香族）に結合したシリル基はフッ化物アニオン等との反応によって求核性 5 配位ケイ素（シリケート）が生成すること、またペンタフルオロフェニル基のような電子欠損性の芳香族においてに容易に芳香族求核置換反応が起きることの 2 点を考え、同一分子内にトリメチルシリル基およびペンタフルオロフェニル基を併せもつチオフェン 1 を新たに AB 型のモノマーとして設計し、重合を行った。5 mol% のテトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を添加すると速やかに重合反応が進行し、数平均分子量 (Mn) が 6700 で分子量分布の狭い (Mw/Mn = 1.55) ポリマーが高収率で得られた。開始剤とモノマーとの比を変え重合反応を行うと、得られるポリマーの分子量はほぼ直線的に変化し、さらにモノマー

の消費に伴い得られるポリマーの分子量は直線的に増加しつつも分子量分散度はほとんど変化しなかった。以上のことは、重合が連鎖的に進行していることを示している。また重合反応は位置選択的に進行し、ポリマーの主鎖構造はテトラフルオロフェニレン-チエニレンの規則的な繰り返しとなっていることを各種 NMR 測定より確認した。

(3) 表面増強ラマン散乱 (SERS) による重合配線の計測: Au ナノロッドの表面局在プラズモンによる増強電場と電極表面密度が極めて高いために、検出利得の高い表面増強ラマン散乱基板として機能する。分子グリッド配線では、重合配線の表面開始 (Lift-Off) および表面停止 (Touch-Down) を SERS 計測し、信頼性の高い架橋分子数を非破壊で測定する必要がある。Au ナノロッドアレイ基板を開始剤 1-bromo-4-ethynyl-benzene (Ini) のエタノール溶液に浸漬し、Ini の自己組織化単分子膜 (SAM) をナノロッド表面に形成させた後、bis(tri-tert-butylphosphine)-palladium のトルエン溶液で Pd 処理した。これを開始剤基板として用い、Na₂CO₃ 存在下、THF/H₂O 中室温での AB 型フルオレンモノマー (M) の表面開始重合を行った。得られた基板の蛍光測定ではポリフルオレン (PF0) 由来の蛍光が観測され、ポリマー鎖が基板表面に固定化されていることを確認した。重合後では、PF0 由来のラマンバンドが 1150-1450 cm⁻¹ に新たに出現していることが確認できる。また、Ini に特徴的な Phe-Br 由来の変角振動が重合後でも見えることから、Pd 化していない開始剤が残存していることがわかった。重合後ではこの Phe-Br バンドは減少したのに対し、C-C-Au 三重結合のバンドがほとんど変化していないことも Ini を開始点とした重合が進行したことを裏付ける。ベンゼン環領域においてもポリマー由来 (1605 cm⁻¹) だけでなく、Ini 由来のラマン散乱 (1577 cm⁻¹) が観測された。さらに、Pd 化したものの重合することなく失活して生成するエチニルベンゼン骨格が 1592 cm⁻¹ に出現することも別途モデル反応を行い確認した。これらを考慮してベンゼン環バンドの波形解析を行うことで、吸着 Ini 分子の開始効率を求めることができた。さらに、Au 基板を溶解させた後、遊離した PF0 を回収して SEC 測定を行ったところ、分子量ならびにピーク強度は重合時間とともに増加し、溶液重合と比較すると広い分子量分布であるものの、基板上でも単峰性分布の PF0 が生成していることが確認できた。表面開始重合と同様の手順で Ini/Ter 混合 SAM 基板を用いて配線重合を行い、4-16%の SAM 分子が配線できていることが明らかとなった。

(4) 六方格子グリッド配線の伝導経路解析: 分子グリッド配線は、高密度に配設したナノ中継電極を隣接架橋する 共役系高分子ワイヤが六方格子ネットワークを形成する。隣接格子点間の架橋数は分布をもつ非等価な六方格子ネットワークである。巨視的な 2 端子間 (数百マイクロン~ミリメートルスケール、この距離に架橋配線された分子/電極接合が約 104~105 個存在する) のグロス抵抗 (GR) から、隣接したナノ中継電極を架橋した 共役系高分子ワイヤ 1 本の電気特性を導くアルゴリズムを開発が必須である。グラフ理論や電気回路工学で使われる Y 変換を利用し、無限六方格子抵抗ネットワークの伝導経路解析アルゴリズムを開発した。グロス抵抗 GR から 分子グリッド配線の隣接格子点間の単位抵抗 r を求めることが可能となった。

(5) 統合技術としての分子グリッド配線の現状: Au ナノロッドアレイ電極基板の安定生産を整え、2 種類のパイ共役系高分子を対象に、Au ナノロッド間の表面開始および表面停止による重合配線の最適化を行っている。表面増強ラマン散乱および重合配線後の 共役系高分子の質量分析により、Au ナノロッドアレイ電極間の架橋配線の確認し、その電気伝導の測定段階にある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

Keiji Nose, Katsuya Noji, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji, Synthesis and Photophysical Properties for Water-soluble Fluorinated Poly(aryleneethynylene)s, Polym. Chem., 査読有, VOL.10, 2019, pp.612 - 618, DOI: 10.1039/c8py01461b

Soya Hatazaki, Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Keiji Nose, Tomokazu Iyoda, Adrian Kölsch, Heiko Lokstein, and Martin Vacha, Identification of Short- and Long-Wavelength Emitting Chlorophylls in Cyanobacterial Photosystem I by Plasmon-Enhanced Single-Particle Spectroscopy at Room Temperature, J. Phys. Chem. Lett., 査読有, vol.9, 2018, pp.6669-6675, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b03064

Mengdi Liu, Shuzo Hirata, Tomokazu Iyoda, Martin Vacha, and Piotr Piotrowiak, Excited State Behavior of Single Strand and Bulk P3HT in Contact with a Au-Nanowire Array, J. Phys. Chem. C, 査読有, vol.122, No.14, 2018, pp.7925-7933, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12444

Takanobu Sanji, Keiji Nose, Junko Kakinuma, Tomokazu Iyoda, Transition-Metal-Free Controlled Polymerization of 2-Polyfluorophenyl-5-trimethylsilylthiophenes: The Substituent Impact of Fluorine, Polym. Chem., 査読有, vol.7, 2017, pp.7116-7125, DOI: 10.1039/C6PY01831A

Takanobu Sanji, Junko Kakinuma, Tomokazu Iyoda, Synthesis of multiarmed thienylene-tetrafluorophenylene alternating copolymers under transition-metal-free conditions, Macromolecules, 査読有, vol.49, 2016, pp.6761-6767, DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01660

Asahi Motoshige, Junko Kakinuma, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji, A fast controlled synthesis of poly(p-phenyleneethynylene)s under transition-metal-free conditions, Polym. Chem., 査読有, vol.7, 2016, pp.2323-2328, DOI: 10.1039/c6py00030d
Zheng Gong, Jianhua Bao, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda, Takehiro Kawauchi, Piotr Piotrowiak, Generation dependent ultrafast charge separation and recombination in a pyrene-viologen family of dendrons, J. Phys. Chem. B, 査読有, vol.120, 2016, pp.4286-4295, DOI:10.1021/acs.jpcc.6b01844

〔学会発表〕(計 28 件)

野瀬啓二、山田真由理、西村由美、森田順子、彌田智一、金ナノロッドアレイ基板の作製と分子グリッド配線への応用、第 68 回高分子学会年次大会、2019

彌田智一、ナノ・マイクロスケールのテンプレート材料化学、IGER Seminar, Nagoya University, 2018

Tomokazu Iyoda, Molecular Grid Wiring based on Au Nanorod Array, ICC Final Meeting of The Rutgers University - Tokyo Institute of Technology NSF-JSPS International Collaboration in Chemistry Project, 2017

彌田智一、高分子ナノ相分離の展開と挑戦 メンブレン、ナノチャンネル、分子グリッド配線、関西大学化学生命工学部化学・物質工学科講演会、2017

彌田智一、分子回路工学をめざした分子グリッド配線技術、神奈川大学「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業高度に秩序化された無機ナノ構造体と精密構造有機高分子との融合による高機能材料の創製」講演会、2016

〔図書〕(計 2 件)

Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, World Scientific, World Scientific Reference of Hybrid Materials, vol.1 Block Copolymers, Chapter 5 Highly Regular Nanocylinder Structure of Liquid Crystalline Block Copolymers PEO-b-PMA(Az) Films and Its Templating Processes, 2019, 1500 (分担執筆 1 巻 5 章 253-283, ISBN 978-981-3270-51-0)

彌田智一 他、化学同人、CSJ Current Review 31、分子アーキテクニクス：単分子技術が拓く新たな機能、11 章分子回路工学のための重合配線、2018、220(分担執筆 11 章 122-128)

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：河内 岳大

ローマ字氏名：(KAWAUCHI takehiro)

所属研究機関名：龍谷大学

部局名：理工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁)：70447853

研究分担者氏名：小村 元憲

ローマ字氏名：(KOMURA motonori)

所属研究機関名：沼津高等専門学校

部局名：電気工学科

職名：准教授

研究者番号(8桁)：90401512

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。