

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21143

研究課題名(和文) ナノスケール流体制御を用いた分子デバイスの階層化と情報処理に関する研究

研究課題名(英文) hierarchization of molecular devices and their information processing using nanoscale fluid control

研究代表者

大塚 洋一 (Otsuka, Yoichi)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：70756460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：1：ナノパターニング法として、ナノピペットを用いて微量体積の分子溶液を基板の上に展開する技術を開発した。本方法で、厚さが数百ナノメートル程度の導電性高分子のラインを形成できた。  
2：酸化膜付きシリコン基板上に形成された導電性高分子パターンの電気特性の研究において、光刺激に伴う電流ノイズの生成現象を見いだした。シリコン基板の表面光起電力による微小なポテンシャル変動によって、空間的に制限された伝導経路のホッピング伝導の変調が生じたと考察した。  
3：ナノパターニング法を用いることで、基板上の導電性高分子パターンの化学状態が溶液状態と類似することを見いだした。分子溶液の高速な乾燥過程によると考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子溶液を均一かつ自由自在に基板の上に展開する技術は、分子エレクトロニクス研究の基盤技術である。本研究ではナノピペットを用いる分子パターニング法を開発し、導電性高分子の特異な電気特性や化学状態を見いだすことに成功した。ナノリットル～ピコリットルの液体中の分子の状態や、その乾燥過程における分子配向の変化は未解明な事が多い。本研究は微小体積液体を伸展・乾燥する事で形成される分子パターンが、バルク状態とは異なる性質を示すことを実証した点で意義がある。本方法は様々な材料に適用することが可能であり、異種材料同士の分子パターンを介した情報処理プロセスの研究等への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：1: We developed a nanopatterning technique using a nanopipette to supply a trace volume of a molecular solution on a substrate. By this method, a line of conductive polymers with a thickness of about several hundred nanometers could be formed.  
2: In the study of the electrical properties of the conductive polymer patterns on the silicon oxide substrate, the generation of current noise was found to be associated with the light stimulation. The modulation of the hopping conduction in the spatially restricted conduction path was considered to be caused by the small potential variation due to surface photovoltage at the silicon substrate.  
3: Using nanopatterning technique, we found that the chemical state of the conductive polymer pattern on a substrate was similar to that of the solution state. It was considered to be due to the fast drying process of the molecular solution.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：分子デバイス ノイズ生成 光刺激 パターニング

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの分子エレクトロニクス研究では、単一分子素子型のデバイスを用いて、個々の分子素子の電気物性計測が可能となった。しかしながら、複数の分子素子が組み合わせられた、情報処理を実行できる分子デバイスは実現していない。一方で我々の脳神経ネットワークは、ミクロな神経細胞が相互に接続した、マクロな機能的階層構造を形成する。電気パルスが複数の細胞間に逐次的に伝搬することで、多彩な外部刺激に対して柔軟かつ高度な情報処理を行うことができる。

分子の柔軟性と、多様性、同質性を生かした分子デバイスで、脳のような情報処理を実現するためには、異なる分子素子を基板上に配置し、各々を配線し、分子デバイスを階層化する方法が必要である。申請者はこれまでに、キャピラリを用いた大気圧サンプリングイオン化法を開発してきた。本方法では、マイクロ流路を有するキャピラリを通じて、微小体積の溶媒を試料表面に付与することで、任意の位置の試料成分を溶媒に抽出・イオン化・質量分析を実施する。本手法の、キャピラリ先端部分からナノ〜ピコリットルの液体を基板上に付与することが出来るという特徴を、分子デバイスの階層化法技術に応用することを着想した。

### 2. 研究の目的

- 1: ナノスケールの分子素子の配置と配線を実現する分子パターンニング法を開発する。
- 2: 分子デバイスを階層化し、外部刺激に対する、脳機能の短期記憶と忘却に対応する電気特性を実現する。

### 3. 研究の方法

- 1: ナノピペットを用いたナノパターンニング法を開発し、電場・溶媒場の制御に基づいた分子配向法の研究を実施した。
- 2: 階層化された分子デバイスの構築と脳機能に対応する電気物性の研究を実施した。

### 4. 研究成果

#### ① 分子パターンニング法の開発

今回開発した実験用装置の写真を図1に示す。本装置は、①先端が数マイクロメートル〜数百ナノメートル程度の開口部を有するガラスキャピラリ、②ガラスキャピラリの角度を調整するための固定ジグ、③ガラスキャピラリと基板の位置関係を調整するための顕微鏡2台、④ガラスキャピラリを基板表面に対して走査するためのXYZ自動ステージ、⑤ガラスキャピラリに分子溶液を導入するためのシリンジポンプ、⑥溶液に高電圧を印加するための高圧電源から構成されている。さらに、キャピラリの走査速度、キャピラリ先端と基板間の距離を制御するために、⑦LabVIEWベースの自動ステージ制御用プログラムを制作した。

図1中央部の破線領域内の様子を図2に示す。ガラスキャピラリが基板に対して斜め方向に設置されており、ガラスキャピラリ近傍に対向電極が設置されている。ガラスキャピラリには予め分子溶液が充填されている。キャピラリの先端部分が基板に近接した状態で、分子溶液と対向電極の間に高電圧を印加することで、キャピラリ先端部から分子溶液を安定的に流出させ、基板上に付与できることを確認した。

当初は分子溶液をガラスキャピラリに導入するためにシリンジポンプを使用していたが、実験条件の詳細な検討の結果、ガラスキャピラリにあらかじめ分子溶液を導入しておき、ガラスキャピラリ内の溶液に金属細線を介して電圧を印加することで、分子溶液をキャピラリから導出し、パターンニングを実施できることを見出した。

#### ② DNA分子のパターンニング

DNAは二重らせん構造内に光励起可能な色素分子をインターカレートすることが可能で、光刺激に応答する分子ネットワークへの応用が考えられる。DNA溶液のSiO<sub>2</sub>基板上へのパターンニングを検討した結果を示す。図3はパターンニング工程のキャピラリ先端部分の様子を観察した結果である。キャピラリ先端部分から溶液が流出している状態で、キャピラリと基板の距離を制御すると、両者の間に溶液の液架橋が形成された。この状態を維持しながら、試料ステージを一次元方向に走査することで、一定の幅のDNA溶液が基板上に付与できた。

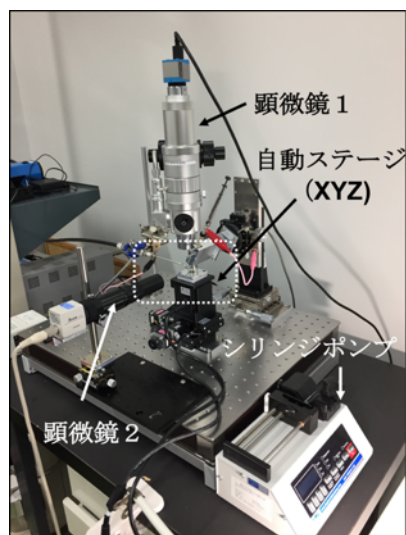


図1 実験装置の写真

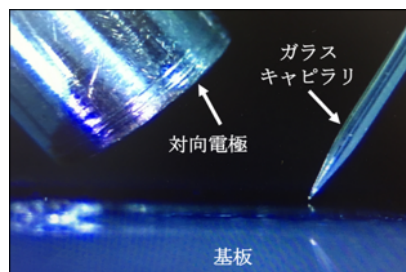


図2 ガラスキャピラリ先端部分の様子

図4にDNAパターンの走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。キャピラリの走査速度を変化させたところ、パターンの線幅が15~100 $\mu\text{m}$ の間で変化することが分かった。この結果は、キャピラリからの溶液の流出速度が一定の条件下において、キャピラリの走査速度を制御することで、基板上に付与される溶液の体積を制御できることを示している。

また、DNAと色素分子の混合溶液のパターニングを蛍光観察したが、DNAの構造を観察することができなかった。これはパターニングを行う際に、プローブ先端を観察するために白色光が照射され、これによる消光が生じたものと考えられる。

### ③ 金ナノ粒子溶液のパターニング

金ナノ粒子は、電気物的には帯電エネルギーが小さく、電子がナノ粒子に閉じ込められる事を利用したクーロンブロッケード特性が知られている。また光学的には、光とナノ粒子の電子の相互作用による表面プラズモン共鳴が生じ、ナノ粒子表面に増強電場が生じることが知られている。これらの特性を活用することで、伝導電子の生成や伝導特性を制御した分子デバイスの実現が期待できるが、金ナノ粒子が互いに相互作用しうる粒子間距離を維持することが重要である。

DNAと同様に、粒径50nmのクエン酸修飾された金ナノ粒子溶液のパターニングを行ったところ、パターンの線幅が溶液の印加電圧に対して、0.9~1.4 $\mu\text{m}$ の間で変化し、その傾向が二次曲線に乗ることが分かった(図5)。しかしながら、基板上における粒子の密度が低いこと、溶媒中に残留するクエン酸と考えられる不純物が基板に残存することがわかり、金ナノ粒子の密度の向上と溶媒中の残留物を低減することの必要性が明らかとなった。

### ④ C8-BTBTのパターニング

C8-BTBT (2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン)はp型有機半導体で、高い移動度を示すことが知られている。本分子を分子ネットワーク内部に組み込むことで、ゲート電圧制御によるスイッチング素子として利用できると考えられるため、分子パターニング法を用いたC8-BTBTのパターニングを検討した。

C8-BTBTクロロホルム溶液(1.4mol/L)のパターニング結果を図6に示す。上記②と③とは異なり、電解質を含有しない溶液系では、印加電圧に対して線幅が変わらないこと、線幅はキャピラリの走査速度に対して変化することが分かった。また、パターンの光学顕微鏡観察からは、複数の微結晶が存在しており、線幅の減少に対して微結晶の大きさも減少する事が確認された。しかしながら、C8-BTBTのパターンは電気伝導性を示さず、結晶性の向上が必要であることが分かった。溶媒種や基板表面の化学的性質に対する結晶性の違いを検討することが必要である。

### ⑤ SPAN分子のパターニングと外部刺激に対する電気応答

導電性高分子である自己ドーパ型ポリアニリン(SPAN; self-doped polyaniline)は水溶性であり、分子パターニング法と組み合わせることで伝導配線として用いられると考えられる。また、形状が

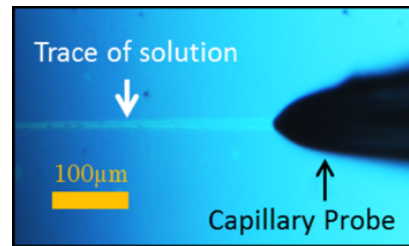


図3 DNA溶液を用いた、分子パターニングの様子

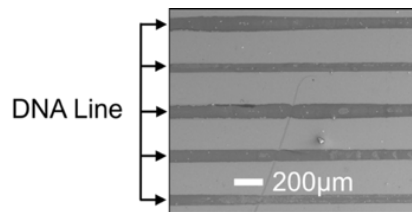


図4 SiO<sub>2</sub>基板上に形成された、DNAパターンの走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果

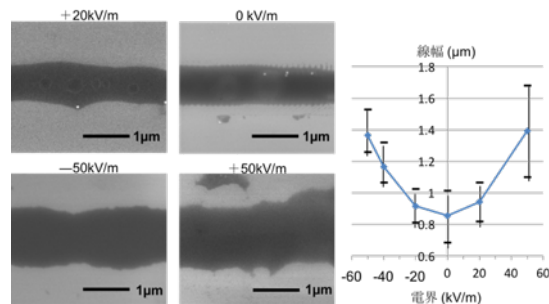


図5 SiO<sub>2</sub>基板上に形成された、クエン酸修飾金ナノ粒子溶液のパターニングのSEM像と、線幅と電界の相関

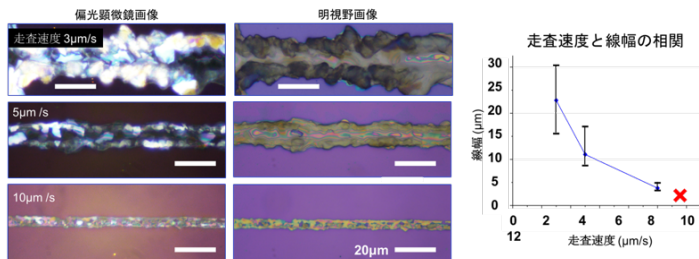


図6 SiO<sub>2</sub>基板上に形成されたC8-BTBTの光学顕微鏡観察と、パターンの線幅とキャピラリの走査速度の相関

ナノスケールに制限された分子パターン自体が、バルクとは異なる電氣的・化学的特性を示すことが出来れば、配線機能と、外部刺激に対する電氣的機能の両方を実現できることが期待出来る。

SPAN 溶液を SiO<sub>2</sub> 基板へパターンニングを行った結果を図 7 に示す。楕形電極間にラインパターンを形成することができた (図 7(b))。開口径 500 nm のナノピペットを用いて、走査速度 50 μm/s の条件下において、線幅 4 μm、厚さが約 100 nm のラインが確認された (図 7(c-e))。本試料の電流-電圧特性はオーミックな特性が示された (図 7(f))。

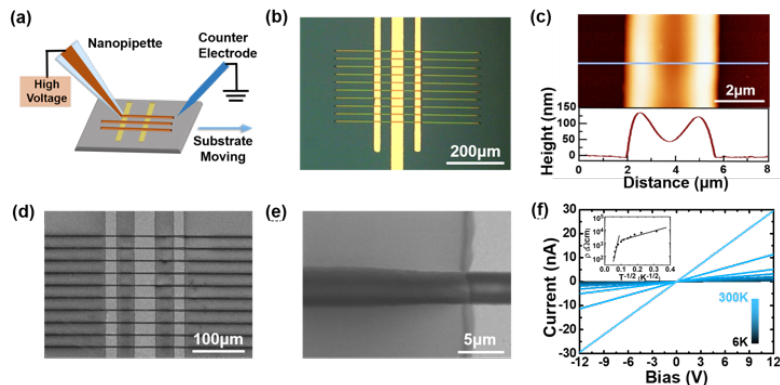


図 7 (a) SPAN 分子のパターンニングの概要図、SiO<sub>2</sub> 基板の上に形成された SPAN ラインパターンの (b) 光学顕微鏡像、(c) AFM 像、(d, e) SEM 像、(f) 電流電圧特性。

次に、SPAN ラインパターンの外部刺激に対する電気特性の変化として、光刺激に対する電流値の変化を計測した。試料に一定の電圧を印加した状態で、波長が 532nm のレーザー光を間欠的に試料に照射したところ (図 8(a))、レーザーの照射下において電流の変動が生じることが見いだされた (図 8(c))。同じ化学組成を有する石英基板上に形成した場合 (図 8(b)) には、同様の現象は認められなかった。また、SiO<sub>2</sub> 基板のみ、導電性高分子を電極間にドロップキャストすることで作製した二次元薄膜 (図 8(d)) や、伝導性が高い条件のラインパターンでは、光照射による効果が認められなかった。以上の結果より、導電性高分子を介した電流値の変動は、ナノスケールで薄膜化したラインパターンに固有の現象であることが見いだされた。

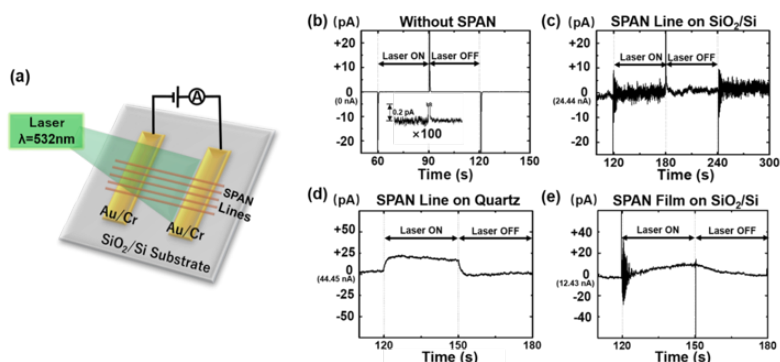


図 8 (a) SPAN ラインパターンの光刺激による電流変化の計測の模式図、(b) SiO<sub>2</sub> 基板のみ、(c) SiO<sub>2</sub> 基板の上に形成されたラインパターン、(d) 石英基板上に形成されたラインパターン、(e) SiO<sub>2</sub> 基板上に形成されたドロップキャスト膜の電流-時間特性。レーザーの照射タイミングを図中に示す。

電流変動の周波数解析を行ったところ、光照射に伴う電流値のパワースペクトル密度が 1~25 Hz の範囲でほぼ一定の値を示し、温度依存性が無いことが見いだされた (図 9(b,c)) また、SiO<sub>2</sub> 基板のみではレーザーの照射に伴う変化は優位に小さい事が確認された (図 9(a))。また、レーザー光の強度と電流値の変化幅を検討した結果、強度が増加するにつれて変化が抑制される事が見いだされた (図 10(a,b))。

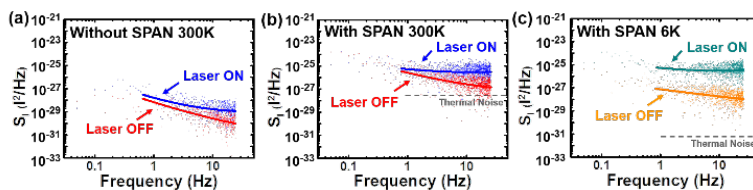


図 9 電流ノイズの PSD スペクトルの比較。(a) SiO<sub>2</sub> 基板のみ、300K、(b) SiO<sub>2</sub> 基板上に形成されたラインパターン、300K (b) SiO<sub>2</sub> 基板上に形成されたラインパターン、6K。

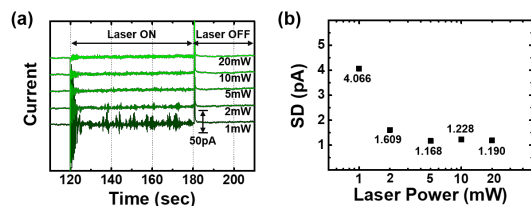


図 10 レーザー光強度に対する電流変動幅の変化

光刺激に伴う電流ノイズの生成機構として、基板の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面における表面光起電力に起因した基板表面の電位の変動が、導電性高分子中のメタリックグレインを介したホッピング伝導を局所的に変調するモデルを提案した (図 11 (a,b))。

分子パターンを介した電荷移動が、光照射による基板の局所的なポテンシャル変動に由来するかどうかを検討するために、同一の  $\text{SiO}_2$  基板上に二つのデバイス構造を形成し、レーザー光照射時の電流ノイズの変化を比較した。その結果、各々のデバイスの電流ノイズが相関を示さなかったことから、基板の局在化されたポテンシャル変動が異なる電流ノイズを誘導する事が示された (図 12)。

以上、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上にパターンニングされた、厚さが 100nm 程度の SPAN ラインパターンを用いて、光刺激により電流ノイズがオンサイトで発生することを実証した。電流ノイズの発生機構として、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面での表面光電圧による局所電界の変動が、空間的に制限された SPAN ラインパターンを介したホッピング伝導を変調するというモデルを提案した。

分子パターンニング法を用いた導電性ポリマーのパターンニングは、分子の電子状態と周囲の電場との相互作用を効果的に利用した分子デバイスの作製のために有用であると考えられる。既存の材料ベースのノイズ発生器と比較して、オン/オフ状態の制御が可能で、温度に影響を受けないという特徴を、私たちが知る限り初めて実現した。このようなオンサイトで独立したノイズ発生は、生物を模倣したノイズを活用する情報処理デバイスに組み込むことが期待出来る。

## ⑥ SPAN パターンの化学状態の研究

分子パターンニング技術を用いて、自己ドーピング型ポリアニリン (SPAN) の化学状態をラマン分光法を用いて検討した。金基板上に SPAN 溶液をライン形状にパターンニングした場合と、同溶液をドロップキャストした場合、また溶液表面のラマン分光計測の比較を行ったところ、ドロップキャストの場合には計測位置ごとにラマンスペクトル形状が変化し、不均一な化学状態を示したのに対して、パターンニング試料は溶液試料と非常に類似したラマンスペクトルを示した。またパターンに沿ってラマン信号が均一であった。

ナノピペット先端から流出するナノリットル〜ピコリットルの微量の分子溶液は基板上でプローブと基板の間のメニスカスを形成し、伸張される過程で速やかに乾燥することによって薄膜構造の均一性が高まったと考えられる。以上より、分子パターンニング技術が均一な分子デバイス構造を作製する上で有用であること、また溶液中の化学状態を反映した分子デバイス構造を形成できることが分かった (論文投稿予定)。

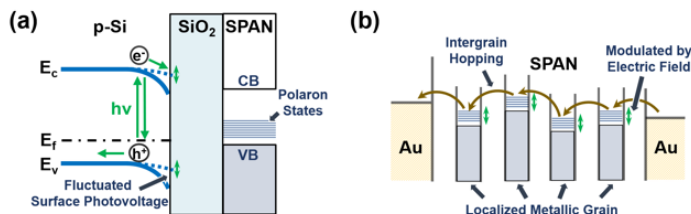


図 11 (a)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面での表面光起電力の変動により発生する電界の模式図。緑色の矢印はレーザー照射時のキャリア分離と蓄積を示し、両頭矢印は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面でのキャリア分離により発生する表面電場の変動を示す。SPAN の内部に形成されたメタリックグレインのポテンシャルが、基板の電界の変動により変調される。(b) SPAN ラインパターンにおける電流ノイズの発生機構の模式図。茶色の矢印は局在化したメタリックグレイン間のキャリアのホッピング伝導を、緑色の矢印はメタリックグレインの Polaron state が基板の電界により局所的に変調されることを示す。

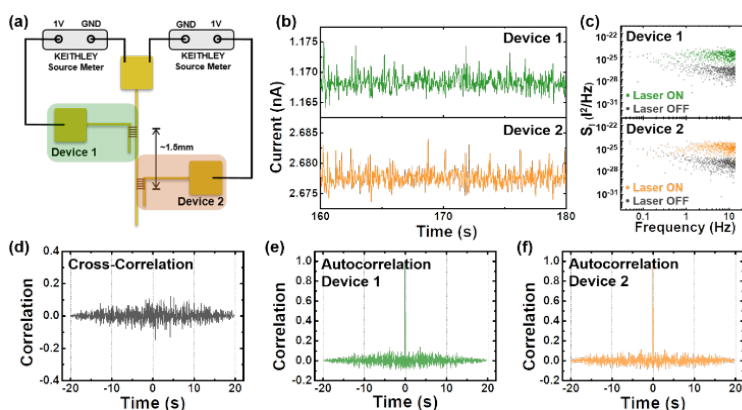


図 12 (a) 同一基板上の独立した 2 つのデバイスの電流-時間特性の同時計測を示す模式図。(b) バイアス電圧 1V、レーザー照射下での 2 つのデバイスの I-t 特性の比較。(c) 両デバイスで生成された電流ノイズの PSD の比較。(d) 両デバイスの I-t データの相互相関。(e), (f) 各デバイスの I-t 特性の自己相関。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Otsuka Yoichi, Nishijima Satoshi, Sakamoto Leo, Kajimoto Kentaro, Araki Kento, Misaka Tomoki, Ohoyama Hiroshi, Matsumoto Takuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Chemical Control of Electronic Coupling between a Ruthenium Complex and Gold Electrode for Resonant Tunneling Conduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 24331 ~ 24338
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.9b05569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bao Jiannan, Riko Etoh, Yoichi Otsuka, Yuki Usami, Takuya Matsumoto	4. 巻 -
2. 論文標題 Local-field-induced current noise in shape-limited self-doped polyaniline	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/ab96e4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuyoshi Kohigashi, Yoichi Otsuka, Ryo Shimazu, Takuya Matsumoto, Futoshi Iwata, Hideya Kawasaki, Ryuichi Arakawa	4. 巻 5
2. 論文標題 Reduced Sampling Size with Nanopipette for Tapping-Mode Scanning Probe Electro Spray Ionization Mass Spectrometry Imaging	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 S0054
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5702/massspectrometry.S0054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Jiannan BA0, Yoichi Otsuka, Yuki Usami, Takuya Matsumoto
2. 発表標題 Electronic Noise Generation in Conductive Polymer/Metal Nanoparticle Molecular Network by Optical Stimulation
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jiannan Bao, Yoichi Otsuka, Yuki Usami, Takuya Matsumoto
2. 発表標題 Electronic Noise Generation in Conductive Polymer/Metal Nanoparticle Molecular Network by Optical Stimulation
3. 学会等名 第九回分子アーキテクトロニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鮑建楠、大塚洋一、宇佐美雄生、松本卓也
2. 発表標題 導電性高分子/金ナノ粒子ネットワーク構造の光応答とノイズ生成
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江藤 理杏、大塚 洋一、上堀内 武尉、松本 卓也
2. 発表標題 ナノピペットを用いたC8-BTBTのメソスコピック分子パターンニング法の検討
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小東剛、嶋津亮、大塚洋一、松本卓也、岩田太、川崎英也、荒川隆一
2. 発表標題 ナノサイズピペットの利用によるタッピング型走査プローブエレクトロスプレーイオン化質量分析イメージングの空間分解能
3. 学会等名 第64回質量分析総合討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大塚洋一、小東剛、嶋津亮、岩田太、松本卓也、荒川隆一
2. 発表標題 走査型プローブエレクトロスプレーイオン化の高空間分解能質量イメージングへの挑戦
3. 学会等名 第64回質量分析総合討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 小東剛、嶋津亮、大塚洋一、松本卓也、岩田太、川崎英也、荒川隆一
2. 発表標題 タッピング型走査プローブエレクトロスプレーイオン化法によるフィルム印刷物の質量分析イメージング
3. 学会等名 第21回高分子分析討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大塚洋一、小東剛、小林和生、岩田太、松本卓也、荒川隆一
2. 発表標題 ナノピケットを用いた走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法の高空間分解能化の検討
3. 学会等名 2016年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Riko Etou, Yoichi Otsuka, Futoshi Iwata, Takuya Matsumoto
2. 発表標題 Patterning of Nanomaterials With Charged Nanovolume Solution
3. 学会等名 Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (国際学会)
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 江藤理杏、大塚洋一、岩田太、松本卓也
2. 発表標題 ナノ体積液体の帯電を活用した分子パターンニング
3. 学会等名 第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大塚洋一
2. 発表標題 走査型エレクトロスプレーイオン化法 (SPESI) の質量イメージングへの展開
3. 学会等名 SIMS研究会 8 (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 大塚洋一
2. 発表標題 走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法の開発とイメージング質量分析への応用
3. 学会等名 蛋白研セミナー・大阪大学産学連携セミナー (招待講演)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----