

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05060

研究課題名(和文)量子構造を持つ分子ワイヤの単分子伝導計測

研究課題名(英文)Conductance measurements from a quantum molecular wire

研究代表者

横山 崇 (Yokoyama, Takashi)

横浜市立大学・理学部・教授

研究者番号：80343862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(1)分子ワイヤを基板表面へ蒸着するエレクトロスプレー蒸着法の確立、(2)表面吸着した分子ダイオードの構造・電子状態計測(STM/STS)、(3)分子内に量子構造が組み込まれた分子ワイヤの精密合成に分類して進めた。特に、(2)に関してはドナー性分子とアクセプター性分子を基板上で積層させ、分子ダイオードを実現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコン半導体に基づくエレクトロニクス的高速化・高集積化の進歩は、現在飽和にさしかかり始めており、機能性分子を利用した素子の開発が今後必要となる。分子ダイオードはその必須要素となる。本研究はその基礎研究であり、ドナー性分子とアクセプター性分子を単分子レベルで積層させることでダイオード特性を示すことを明らかにした。この研究をさらに深め、このメカニズムをさらに深く明らかにすることで、分子ダイオードの本格的な実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we studied (1) electrospray deposition of large molecular wires, (2) electric measurements of single molecular diode, and (3) synthesis of molecular wires including quantum properties.

By adsorption of TCNQ as electron acceptor molecules on electron donor HB-HBC molecules, a molecular diode was achieved on the Cu(111) surface. We observed diode properties on the TCNQ/HB-HBC stacking layer by scanning tunneling microscopy.

研究分野：単分子エレクトロニクス

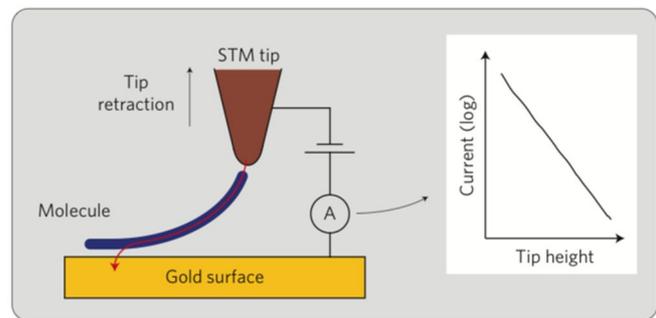
キーワード：分子ダイオード 走査型トンネル顕微鏡 ドナーアクセプター接合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

シリコン半導体に基づくエレクトロニクスの高速度・高集積化の進歩は、現在飽和にさしかかり始めている。一方、有機電界発光(有機 EL)素子や有機電界効果(有機 FET)素子など、有機分子を利用したデバイス開発が活発に行われている。有機分子は、化学合成によって大量に合成出来るだけでなく、様々な機能を組み込むことが可能である。さらに、単一分子を素子とする単一分子エレクトロニクスの研究も活発に行われている。特に、単一分子ワイヤの伝導特性測定は、2000 年前後のブレイクジャンクション(BJ)法の発展により、幅広く行われるようになった。この BJ には、板バネ状の基板を用いたメカニカルコントローラブル法と STM のポイントコンタクトを利用した方法がある。実際に、これらの方法を用いて様々な分子ワイヤの伝導特性が計測されている。阪大・多田グループは、オリゴチオフェン分子ワイヤの BJ 測定を行うことで、鎖長と伝導度の関係を明らかにしている。ただ、通常の BJ 法では、電極間に分子ワイヤが何本あるのか、どんな構造なのかなどは不明である。この問題を解決するために、低温 STM の単一分子観察と結びつけ、下図のように特定の分子ワイヤを STM 探針でピックアップすることで、個々の単分子ワイヤの伝導特性を測定することが可能となる(Kock et al. Nature Nanotech 2012)。

しかしながら、STM 観察と伝導計測を組み合わせたこのような報告例は、シンプルな構造の分子ワイヤがほとんどであり、分子内に量子構造などを付加したワイヤについての測定はほとんどない。



## 2. 研究の目的

そこで本研究では、高分解能 STM による単一分子観察を行ってきた申請者が、分子内に量子構造を持つ巨大分子ワイヤの基礎物性を明らかにする。

ここで必要となるのは、

### 1. 低温 STM 操作技術

表面上の分子ワイヤを STM 観察し、トンネル分光によって電子状態を測定、上述のようなポイントコンタクト法によって伝導特性を測定する技術である

### 2. 基板表面への分子ワイヤ真空蒸着技術

分子ワイヤは通常の過熱による昇華法では真空蒸着できないので、後述のエレクトロスプレーイオン化法のような新しい技術が必要である

### 3. 分子ワイヤ精密合成技術

数十から数百 nm の鎖長をもつ分子ワイヤを精密に合成し、さらに量子構造も導入できる高度な合成技術である

などである。これらを軸に研究を進めた。

## 3. 研究の方法

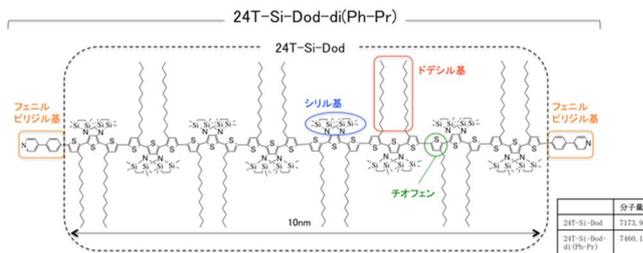
分子内にトンネル接合や量子ドットなどの量子構造が組み込まれた分子ワイヤの伝導特性を明らかにすることを目的とし、(1)分子ワイヤを基板表面へ蒸着するエレクトロスプレー法の確立、(2)表面吸着した分子ワイヤの構造・電子状態計測(STM/STS)、さらにはポイントコンタクト法による単一分子ワイヤの伝導特性計測、(3)分子内に量子構造が組み込まれた分子ワイヤの精密合成に分類し、研究を進めた。

## 4. 研究成果

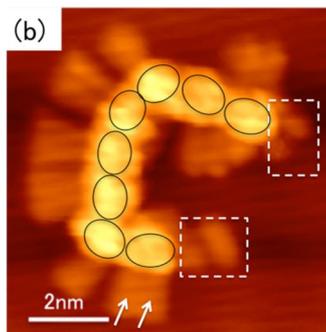
前節で示した3つのカテゴリーに分類し、研究成果を記述する。

(1) 分子ワイヤを基板表面へ蒸着するエレクトロスプレー法の確立

本研究では、右図のようなフェニルピリジン基を両末端に持つオリゴチオフェンワイヤを試料として用いた。この分子をテトラヒドロフランとメタノールの混合溶液に溶かし、それをエレクトロスプレーイオン化法によって、微細イオン液滴を作成し、超高真空チャンバーに導入した。基板としては、不活性なAu(111)表面を用いた。



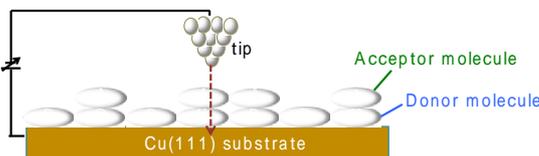
イオン化条件、蒸着条件などを最適化することによって、Au(111)表面上にこの分子を分散させて蒸着することに成功した。右図は、そのSTM像であり、丸で示した輝点は分子ワイヤのシリル基に対応しており、そこから伸びたひも状はアルキル鎖に対応している。この分子ワイヤ全体は曲がりくねっており、その両端に四角で示したフェニルピリジル基があることがわかる。



このフェニルピリジル基は金属原子と配位結合することができ、この表面をアニールした時、表面拡散した金原子がフェニルピリジル基との配位結合で架橋し、長く伸びた分子ワイヤが形成することが明らかになった。

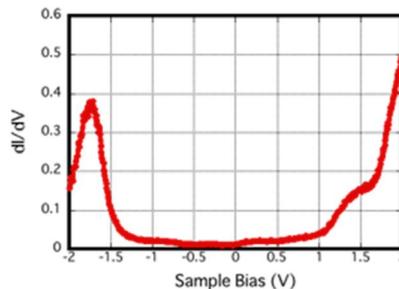
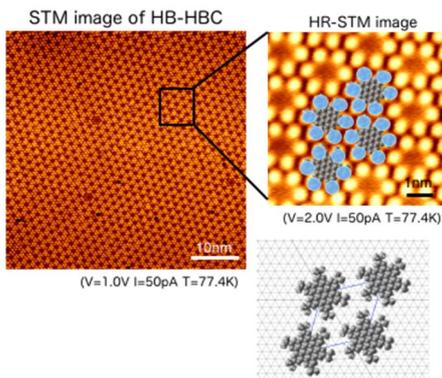
(2) 表面吸着した分子ワイヤの構造・電子状態計測

ここでは、基板上での分子ダイオードの作成および、走査型トンネル顕微鏡(STM)による伝導測定を行った。分子ダイオードを実現するために、右図のようにCu(111)基板の上にドナー性を持つヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)分子を自己組織化配列させ、その上にアクセプター性を持つTCNQを蒸着した。これにより、(金属基板) (HB-HBC)



(TCNQ) (STM探針)という金属電極に挟まれた縦型の分子ダイオードが実現する。

まず、Cu(111)表面上に配列したHB-HBC分子について調べた。すると、左下図のようなSTM像が得られた。各分子は6個のブチル基に対応する輝点が中心のヘキサベンゾコロネンを取り囲むように配意していることがわかる。さらに、分子中心部でトンネル分光を行ったところ、右下図のようなスペクトルが得られ、HOMOに対応するピークが-1.8V、LUMOに対応するピークが+1.5Vとなっていた。



この敷き詰められたHB-HBC上にアクセプタ性のTCNQを室温で蒸着したところ、HB-HBC上に積層せず基板表面上に吸着してしまっ。これは、分子間の引力よりも基板との引力相互作用の方が大きいためと考えられる。そこで、蒸着中の基板温度を200K程度まで下げることで、TCNQ分子の表面拡散を抑えた。図は、低温蒸着後のSTM像であり、自己組織化配列したHB-HBCの上に輝点が見え、積層することが明らかになった。さらに、その位置を調べると、HB-HBC分子の直上にTCNQ分子が吸着していることが明らかになった。これは、HB-HBC中心のヘキサベンゾコロネンの共役とTCNQの共役が直接相互作用していることを示唆している。

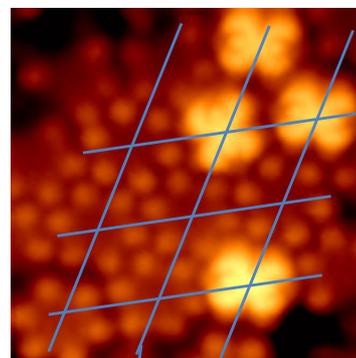
さらに、HB-HBC上に積層したTCNQの非占有STM像( $V_s=2.2V$ )を見てみると、LUMO軌道に近い形状をしており、電子状態を反映していると考えられる。ここから、TCNQのシアノ基がブチル

基を挟み込むように吸着していることがわかった。ただし、本来 HOMO の形状が期待できる試料バイアスが負の占有 STM 像でも同様な形状を示すことが明らかになった。つまり、正負両バイアスで同じく LUMO を反映した STM 像が得られた。このことは、基板から TCNQ に電子移動が起こり、LUMO が SOMO と SUMO に分裂した結果と考えられる。

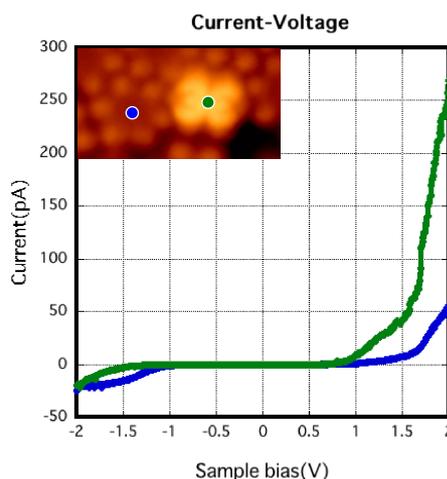
次に、得られた (HB-HBC) (TCNQ) 積層構造の伝導特性を調べた。右下図はその結果であり、青が HB-HBC 上で得られた I-V 曲線、緑が TCNQ 上で得られた I-V 曲線である。TCNQ 上の場合、正側の電流が負側よりも大きく非対称になっており、ダイオード特性を示していることがわかる。一方で、HB-HBC 上ではそれが見られなかった。

以上のように、Cu(111)上で HB-HBC と TCNQ を積層させることでダイオード特性が得られることが明らかになった。ただしこの場合、当初に期待していたドナー・アクセプターの積層構造ではなく、TCNQ が電子移動によってイオン化状態になっている。また、TCNQ をコロネンなどのアクセプター性を示さない他の分子に変えてもダイオード特性は見られなかった。

今後は、基板や分子の組み合わせを変えることで、このダイオード特性のメカニズムが明らかになると期待できる。



HB-HBC lattice



### (3) 分子内に量子構造が組み込まれた分子ワイヤの精密合成

本研究では「量子効果素子回路の単一平面分子骨格内への集積化」を目指し、非周期型/定序配列性巨大平面分子(100 nm x 100 nm 級)の逐次精密合成法の開拓を進めている。多様な分子機能サイトを実装可能な剛直性枠組み用の構築素材として、フェニレン/エチニレン系を採用して合成を進めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ie Yutaka, Okamoto Yuji, Inoue Takuya, Tone Saori, Seo Takuji, Honda Yasushi, Tanaka Shoji, Lee See Kei, Ohto Tatsuhiko, Yamada Ryo, Tada Hirokazu, Aso Yoshio	4. 巻 10
2. 論文標題 Highly Planar and Completely Insulated Oligothiophenes: Effects of $\pi$ -Conjugation on Hopping Charge Transport	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3197 ~ 3204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b00747	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 Terasaki Kohei, Yokoyama Takashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Structural Modification of DNA Studied by Scanning Tunneling Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 1780 ~ 1783
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpccb.8b12100	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 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 菊地努, 横山崇
2. 発表標題 Ge(111) $3 \times 3$ -Agと同時に形成した三角形状島のSTM観察
3. 学会等名 界面・表面分光ロスコピー2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊地努, 横山崇
2. 発表標題 Ge(111)-Ag表面のSTM/STS観察
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 元島 順, 横山 崇
2. 発表標題 Ag(110)上における蒸着量に依存したコロネン分子自己組織化
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 元島順, 鈴木奈央子, 横山崇
2. 発表標題 Si(111)-Ag表面上に配列したヘキサベンゾコロネン誘導体の低温STM観察
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊地努, 横山崇
2. 発表標題 Ge(111) 3×3-Agと同時に形成した三角形状島からのAg追加蒸着による超構造への成長
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木奈央子、横山崇
2. 発表標題 蒸着量に依存したAg(110)表面上でのセキシフェニル分子の自己組織化配列
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 籾山大樹, 横山崇, 田中彰治
2. 発表標題 末端ヒリジル基を有する長鎖オリゴチオフエン分子のSTM観察
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊地努, 横山崇
2. 発表標題 Ag/Ge(111)- 3x 3表面で複数存在するオリゴチオフエン分子の吸着構造とその配列
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津村ゆり子, 塚田秀行, 横山崇
2. 発表標題 ドナー・アクセプター単分子積層によって構築した分子ダイオード構造のSTM/STS観察
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木奈央子, 横山崇
2. 発表標題 Ag(110)表面上でのセキシフェニル分子の自己組織化配列
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 寺崎航平, 横山崇
2. 発表標題 エレクトロスプレー法によってAu(111)上に蒸着した生体分子のSTM観察
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木奈央子, 横山崇
2. 発表標題 Ag(110)表面上におけるセキシフェニル分子の蒸着量に伴う自己組織化配列
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺崎航平, 横山崇
2. 発表標題 エレクトロスプレー蒸着したタンパク質の単一分子STM観察
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuriko Tsumura, Hideyuki Tsukada, Takashi Yokoyama
2. 発表標題 STM/STS study of a molecular diode formed by donor-acceptor stacking on Cu(111)
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kouhei Terasaki, Takashi Yokoyama
2. 発表標題 Direct identification of various structures of DNA on Au(111) surface by LT-STM
3. 学会等名 The 8th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuriko Tsumura, Takashi Yokoyama
2. 発表標題 STM/STS study of stacked donor-acceptor molecules formed on Cu(111)
3. 学会等名 The 5th Ito International Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 彰治
2. 発表標題 第二段階単一分子内集積化のための分子ランナーの開発
3. 学会等名 第8回分子アーキテクトニクス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kouhei Terasaki, Takashi Yokoyama
2. 発表標題 STM imaging of various structures of DNA on Au(111) surface
3. 学会等名 The 5th Ito International Research Conference
4. 発表年 2017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
研究 分担 者	田中 彰治  (Tanaka Shoji)  (20192635)	分子科学研究所・安全衛生管理室・特任研究員   (63903)	