

平成 21 年 5 月 13 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750013

研究課題名 (和文) 表面の非対称性を利用した分子・物質輸送に関する研究

研究課題名 (英文) Studies of transportation of molecules and materials caused by asymmetric surface properties.

研究代表者 山田 亮 (YAMADA RYO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：20343741

研究成果の概要：

金基板上に形成した単分子膜で生じる酸化還元反応を利用し、表面のぬれ性を可逆に変化させた。基板上の電極電位分布を制御することで、ぬれ勾配を発生させ、基板上の液滴を動かした。微量分析システムへの応用を意識し、小数分子の検出方法として一分子の電気伝導度を計測した。また、ソフトマテリアルの極微少な構造を作製するため原子間力顕微鏡を用いたリソグラフィ法を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	1,100,000	0	1,100,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,400,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	330,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面エネルギー、単分子膜、電気化学

1. 研究開始当初の背景

マイクロナノスケールの流路を利用した合成・分析システムは少量多品種の化学物質に対する高速かつ安価な次世代の化学プラントとして注目を集めている。究極的な微量分析用媒体として、分子二層からなる脂質二分子膜などの流動性を持つ分子膜を利用する方法も開発されつつある。しかし、微量流路中の液体や物質、とくに分子層を効率よく駆動する手法は開発段階にある。

2. 研究の目的

本研究では、単分子膜の可逆な電気化学反応を利用し、基板表面の表面エネルギーに勾配を持たせることで、自発的に液体を駆動す

る手法を開発する。

3. 研究の方法

図 1 に概要を示す。金薄膜基板表面に、フェロセニルアルカンチオール単分子膜を形成させる。電解質溶液中で 1. 溶液に対する電圧 (Voffset) と 2. 電極平面方向へのバイアス電圧 (Vbias) の二つの電圧を印加する。すると、金基板上に電気化学ポテンシャルの勾配が発生し、基板上でフェロセニルアルカンチオールが酸化されている区域 (親水性) と還元されている区域 (疎水性) に分かれる。

親水性表面と疎水性表面の境目では表面エネルギーの勾配が発生しており、この境目に置かれた液滴は非対称な力を受け一方

方向に偏った変形を起こす。

また、将来、微少液滴中に含まれる分子の分析を行うことを考慮し、ナノギャップ間に架橋された分子の電気伝導度から分子の同定を行うことが可能か、計測を試みた。

さらに、微少な液滴や有機物の塊を基板表面に配置する方法として、原子間力顕微鏡を利用した表面への物質の描画方法を研究した。

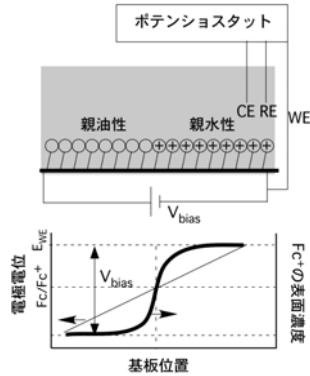


図 1. 単分子膜の電気化学反応を利用した表面の親水/疎水制御。

4. 研究成果

図2に V_{bias} 印可時に基板上におかれた複数の液滴（ニトロベンゼン）の写真を示す。液滴が置かれた場所に応じて接触角が変化し、予想されたとおり、基板表面の性質が親水性から疎水性へと変化している事が明らかとなった。また、 V_{offset} の値を変化させると親水性/疎水性の境目を基板平面方向に自由に移動させることができる。親水性/

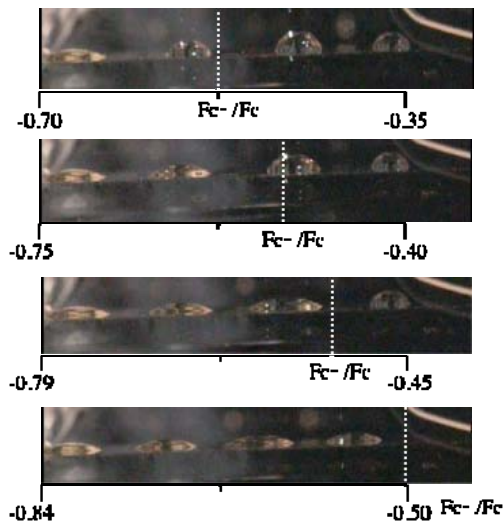


図 2. V_{bias} 印可時の表面のぬれの分布。

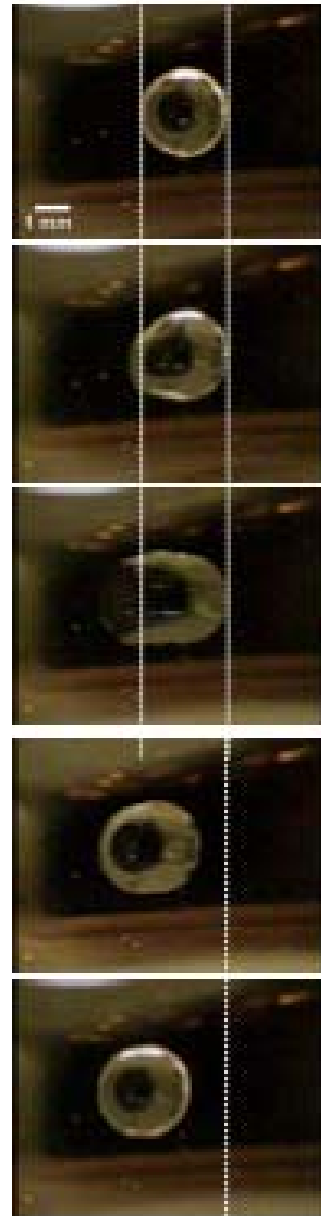


図 3. V_{offset} 変化によるぬれ分布の変化に伴う油滴（ニトロベンゼン）の移動。

疎水性の境目を繰り返し基板上を往復させると、液滴は一方方向へ偏った変形を繰り返し、結果として移動した（図3）。

脂質二分子膜に対しても同様の仕組みでの流動誘起を試みたが、脂質膜が酸化したフェロセニルアルカンチオールに吸着すると表面がほぼ絶縁化され、その後の電気化学反応が起こらなくなった。

微少液滴を駆動した後、電極対による分子分析を行うことを考慮し、一分子の電気伝導度計測を行った。

測定には、走査型トンネル顕微鏡（STM）を利用したブレイクジャンクション法

を用いた。この方法では、分子が溶けた溶液中で繰り返し探針と基板をぶついたり離したりを繰り返し、両者が引きちぎれる瞬間に過渡的に形成される電極/分子/電極構造を流れる電流を計測する。測定対象には、両末端にチオシアノ基を有するオリゴチオフェン分子を用いた。

その結果、オリゴチオフェン分子は分子の長さ 7 nm までは電気伝導度が指数関数的に、より長い分子では直線的に変化することなどを見いだした (図 4)。オリゴチオフェン分子骨格の周りを取り囲む側鎖の構造を一部変えると電気伝導度が変化したことから、電気伝導度により分子の種類を区別することが可能と期待される。

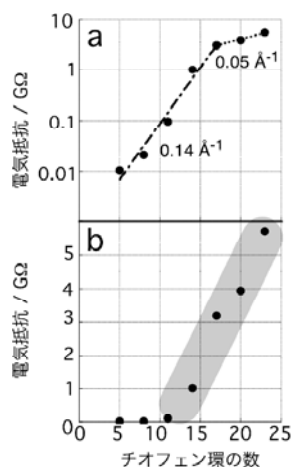


図 4 分子長にたいするオリゴチオフェン節の電気抵抗。

より微少な液滴や液滴に類する構造を基板上に構築するために、原子間力顕微鏡を利用した微細加工法を開発した。探針の表面に導電性ポリマーを塗布し、針を金基板に接触させた後に電圧を印加すると、金基板上に導電性ポリマーのパターンを描くことができた。その他、半導体性の有機分子など、これまでにナノスケールでの描画が困難であった物質に対してもこの手法が適用可能であることがわかり (図 5)、今後の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)
(全て査読有り)

- (1) R. Yamada 他, Electrical Resistance of Long Oligothiophene Molecules, Appl. Phys. Express, 2, 25002(3pages), 2009.
- (2) R. Yamada 他, Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires, Nano. Lett., 8, 1237-1240, 2008.
- (3) R. Yamada 他, Observation of the transition from tunneling to hopping

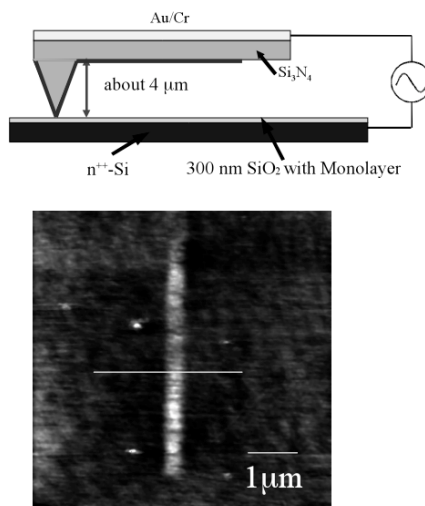


図 5 原子間力顕微鏡をもちいた有機材料の微細加工方法の模式図 (上) とシリコン酸化膜上に描画されたチオフェン (下)。

carrier transport through single oligothiophene molecules, MRS Proceedings, 1091-AA05-75, 2008.

(4) 山田 亮, 多田博一, 有機半導体/金属電極界面の問題 I I, 応用物理, 76, 1399-1403, 2007.

(5) R. Yamada, H. Tada, Transport of a droplet by directional deformations with asymmetric electrode, Colloids and Surfaces A, 276, 203, 2006.

[学会発表] (計 14 件)

- ①木村亮太, 山田亮, 多田博一, シリコン酸化膜上における有機半導体のディップペンナノリソグラフィ, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009/3/31, 筑波大学.
- ② Ryota Kimura, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Dip-Pen Nanolithography of Organic Semiconductors on Silicon Oxide, Fifth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2009/3/15-18, 宮崎.
- ③ Ryota Kimura, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Dip-pen nanolithography of low-molecular-weight organic semiconductors on silicon oxide surfaces, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2008/9/29, 大阪.
- ④ 木村亮太, 山田亮, 多田博一, 電界支援ディップペンナノリソグラフィ, 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 2008/9/2-5, 春日井.

⑤ 木村亮太, 前田剛彰, 山田亮, 多田博一, 難溶性有機材料のディップペンナノリソグラフィ, 第 55 回応用物理学会関係連合講演会, 2008/3/27-30, 船橋.

⑥ 山田亮, 熊澤宏晃, 渡邊大智, 田中彰治, 多田博一, 長鎖オリゴチオフェン分子ワイヤーの電気伝導度測定, 第 55 回応用物理学会関係連合講演会, 2008/3/27-30, 船橋.

⑦ Ryo Yamada, Hiroaki Kumazawa, Shoji Tanaka, Hirokazu Tada, Electrical Conductance Measurement of Single Oligothiophene Molecules, MRS meeting, 2008/3/24-28, San rancisco.

⑧ Takeaki Maeda, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Dip-pen Nanolithography of Conductive Polymers on SiO₂, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2007/12/6-8, 熱川.

⑨ Ryo Yamada, Hiroaki Kumazawa, Shoji Tanaka, and Hirokazu Tada, Conductance of Single Oligothiophene Molecules Measured by the STM Break Junction Method, 15th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2007/12/6-8, 熱川.

⑩ Takeaki Maeda, Ryo Yamada, Hirokazu Tada, Patterning of conductive polymers on silicon dioxide by dip-pen nanolithography, 2nd International Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, 2007/12/1-5, 淡路島.

⑪ R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, Conductance of Single Oligothiophene Molecules, CREST workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, 2007/11/19-20, 京都.

⑫ 山田亮, 熊澤広晃, 田中彰治, 多田博一, 単一分子の電気抵抗を測る, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2007/11/10-11, 三重.

⑬ 山田亮, 多田博一, 単分子層の電気化学反応による表面スイッチングとベクトル輸送, 第 27 回表面科学講演大会, 2007/11/1-3, 東京.

⑭ 前田剛彰, 山田亮, 多田博一, ディップペンナノリソグラフィによる絶縁体基板上への導電性高分子のパターニング, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007/9/3-8, 札幌.

⑮ 山田亮, 水玉をあやつる科学, 特定領域研究「極微構造反応」研究成果公開シンポジウム, 2007/3/26-27, 大阪.

[図書] (計 1 件)

近藤 敏啓, 山田亮, 魚崎浩平, 「ナノテクのための化学・材料入門」 第 5 章分担執筆, 共立出版, 2007.

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 物体表面のぬれ性の可逆的制御方法

発明者: 山田亮, 多田博一

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: P4246656

取得年月日: 2009.4.2

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 亮 (YAMADA RYO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 20343741