

平成22年 5月26日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19205016  
 研究課題名（和文）平行・垂直 $\pi$ 共役系で連結された微細金ナノ粒子超格子の電子輸送特性の  
 解明  
 研究課題名（英文）Elucidation of Electron Transport Properties of Small Gold  
 Nanoparticle Superlattices Connected with Parallel and Perpendicular  
 $\pi$ -Conjugated System  
 研究代表者  
 寺西 利治（TERANISHI TOSHIHARU）  
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授  
 研究者番号：50262598

研究成果の概要（和文）：微細 Au ナノ粒子を室温稼働単電子デバイスの単電子島として用いるためには、有機配位子層トンネル抵抗が低い必要がある。我々は、 $M\Omega$  レベルの抵抗を有するヘキサチオール程度の低分子量アルカンチオールを用いても、室温で Au ナノ粒子の粒径を制御する方法を開発した。さらなるトンネル抵抗の低減に向け、大環状 $\pi$ 共役分子（ポルフィリンおよびフタロシアニン誘導体）を面配位させた Au ナノ粒子の合成・物性評価を行ったところ、大環状 $\pi$ 共役分子の $\pi$ 軌道と Au 軌道間相互作用が発現し、特異な光学特性を示すとともに、トンネル抵抗が劇的に減少することを見出した。また、サイズ揺らぎによる物性変化のない Au<sub>25</sub> クラスターの大量合成、構造解析に成功した。一方、粒径 2 nm 程度の Au ナノ粒子が、電極間単電子輸送や室温クーロンブロックードを発現することを見出した。

研究成果の概要（英文）：When the small Au nanoparticles are used as single-electron islands for single-electron devices operated at room temperature, the tunneling resistance of organic ligands should be low as well as the quantum resistance. We developed a facile method to control the size of Au nanoparticles even by using hexanethiol with the tunneling resistance of  $\sim M\Omega$ . For further reduction of the tunneling resistance, various macrocyclic  $\pi$ -conjugated ligands were adsorbed on the Au nanoparticles in a face-coordination fashion. Very interestingly, we found quite unique optical properties as well as drastic reduction of the tunneling resistance due to the electronic interaction between the  $\pi$ -orbitals and Au orbitals. We also succeeded in the large-scale synthesis of Au<sub>25</sub> clusters. On the other hand, small Au nanoparticles were found to exhibit single-electron transport property and Coulomb blockade at room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	21,900,000	6,570,000	28,470,000
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
年度			
年度			
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノ材料、少数電子素子、トンネル現象、ナノ粒子、自己組織化、 $\pi$ 共役系、電子輸送特性

### 1. 研究開始当初の背景

二重トンネル接合を介したクーロンステアケースの発見以来、微細 Au ナノ粒子の単電子トンネル素子（単電子トランジスタ、フローティングゲートメモリ）への応用が注目されるようになった。すなわち、帯電エネルギーの大きい粒径 2 nm 程度の Au ナノ粒子を電子の量子化輸送（1～数個単位で輸送）物質として用いることで、室温でのクーロンブロッケード現象が実現できるため、その二次元超格子は、単電子トンネル効果を利用した素子への展開が期待できる。一方、トンネル抵抗低減には短鎖アルカンチオールを用いればよいが、安定な 2 nm 以下の微細 Au ナノ粒子を合成できないため、導電性に優れた  $\pi$  共役分子の利用が望まれていた。

### 2. 研究の目的

(1)  $\pi$  共役系が Au ナノ粒子表面に平行に位置する有機配位子として一連のポルフィリンおよびフタロシアニン誘導体を合成し、 $\pi$  共役部位をトンネル方向に垂直に配置することにより、トンネル抵抗の大幅低減を図る。  
(2) Au 単一ナノ粒子における電気伝導物性を走査トンネル分光 (STS) により評価後、微細加工で作製したナノギャップ電極（ギャップ長 < 20 nm）にナノ粒子を配置し、単電子デバイス性能を明らかにする。目標トンネル抵抗は、 $\sim 100$  k $\Omega$ （量子抵抗の約 4 倍）とする。

### 3. 研究の方法

(1) ポルフィリン誘導体配位子は、ポルフィンのメソ位に 2-(チオアセチルアルキル)フェニル基を有するものをターゲットとし、対応するアルデヒドを合成後、Lindsay らの方法を用いて合成する。いずれの配位子も、4～5 種類の配位子長のものを対象とする。Au ナノ粒子合成時のポルフィリン誘導体の化学的不安定性が懸念されるため、化学的に安定で有機溶媒に可溶性なフタロシアニン誘導体も同様に合成する。 $\pi$  共役系配位子保護 Au ナノ粒子の合成は、直接還元法あるいは配位子交換法により行う。Au ナノ粒子のターゲットサイズは、1~2 nm とし、最終的にはサイズ揺らぎのないクラスターを単電子島として用いる。

(2) Au 単一ナノ粒子の電子物性は、走査トンネル分光 (STS) により評価する。まず、Au ナノ粒子希薄溶液を Au(111)基板上に滴下・乾燥し、ナノ粒子を基板上に固定化する。STMにて Au ナノ粒子を確認後、STS 測定を行う。配位子層厚の違い（メチレン基数  $n$ ）

がトンネル抵抗に及ぼす影響を、アルカンチオール保護 Au ナノ粒子の結果と比較しながら詳細に検討する。目標トンネル抵抗値は、量子抵抗 (25.8 k $\Omega$ ) の約 4 倍の 100 k $\Omega$  とする。次に、Au ナノ粒子の電子輸送特性を、ナノギャップ電極により評価し、 $\pi$  電子系で結合した Au ナノ粒子の電子輸送特性理論の構築を図る。なお、Au 単一ナノ粒子の電子物性は、東京工業大学真島教授との共同研究により行う。

### 4. 研究成果

(1) まず、 $\sigma$  結合からなる有機配位子のトンネル層厚低減を目的とした低耐熱性低分子量子チオール保護 Au ナノ粒子の室温粒径制御法の開発について検討を行った。2 nm 程度のドデカンチオール保護 Au ナノ粒子トルエン溶液に、酸性度の異なるプロトン酸とソフト性の異なるハロゲン化物イオンを添加することにより、配位子の脱着および粒子の融合が促進され、2~7 nm の範囲で Au ナノ粒子の精密粒径制御に成功した (図 1)。本手法は、ヘキサチオールにも適用可能であった。

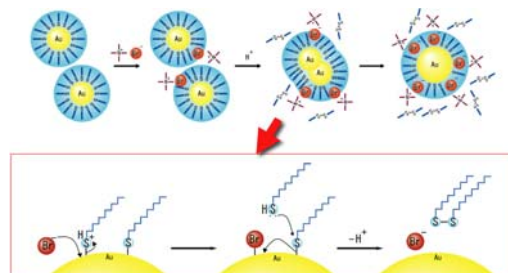


図 1. チオール保護 Au ナノ粒子の室温粒径制御メカニズム

次に、配位子殻厚さの劇的な減少および伝導パスへの  $\pi$  電子雲垂直挿入を実現するため、2 種類のポルフィリン誘導体を設計・合成・アトロプ同位体の単離・単結晶 X 線解析による同定後、ポルフィリン誘導体保護 Au ナノ粒子（粒径：1~10 nm）を合成した。2 種類のポルフィリン誘導体（図 2 挿入図参照）を用い合成した Au ナノ粒子（粒径 10 nm）の UV-vis スペクトルから、ポルフィリン環の Soret 帯のモル吸光係数が配位子単独の 1/5~1/15 に減少し、ピーク位置がわずかに長波長シフトした（図 2）。さらに、ポルフィリン環-金表面間距離が、ポルフィリンの電子構造や構造に影響を及ぼすことを明らかにした。また、ポルフィリン環の Soret 帯のモル吸光係数の減少は、Au ナノ粒子の粒径の減少に伴い小さくなり、ポルフィリン  $\pi$  軌道が Au のバンド構造と電子的相互作用することが示唆された。Au ナノ粒子表面に平面

配位したポルフィリンは、量子抵抗以下のトンネル抵抗を有することが STS 測定より示唆された。

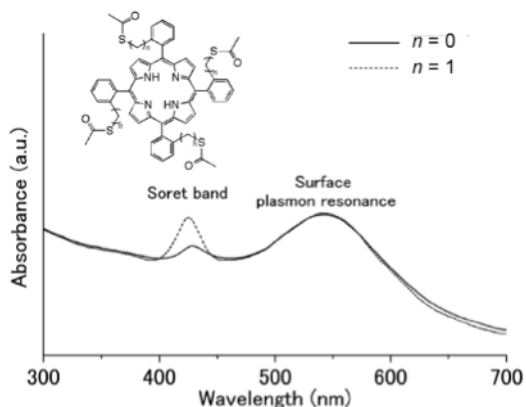


図2. 10 nm ポルフィリン誘導体保護 Au ナノ粒子の UV-Vis スペクトル

また、ポルフィリンより平面性の高いフタロシアニン誘導体を用いた場合には、フタロシアニンの Q 帯に帰属されるピークが消滅したことから、大環状  $\pi$  共役分子の  $\pi$  軌道-Au ナノ粒子表面距離を精密に制御することにより、量子抵抗近辺で配位子のトンネル抵抗を制御できる可能性があることが分かった。

一方、サイズ揺らぎによる物性変化のないナノ粒子として、Au クラスターの合成についても検討した。我々は、ホスフィンでソフトに保護された脂溶性  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3$  クラスターを水溶性有機配位子グルタチオン (GSH) により水相に抽出する過程で、水相に  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  クラスター (SG: グルタチオラート) が高選択的に形成することを見出した。この配位子交換法をスケールアップすることにより、1 バッチ反応で 200 mL の溶媒から ~70 mg もの  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  クラスターを合成することができた。 $\text{Au}_{25}$  クラスターの選択的形成は、Au 核の GSH に対するエッチング耐性の違いが原因であり (図3)、表面をソフトに保護した Au クラスターと他のチオール配位子との配位子交換反応でも高選択的に生成することが明らかになった。2008 年に、

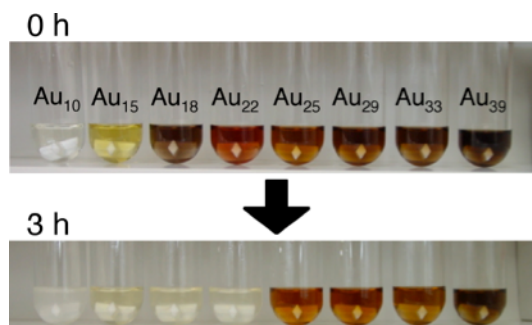


図3. 種々の構成原子数からなる Au クラスターの GSH によるエッチング挙動の差異

$\text{Au}_{25}$  クラスターの単結晶 X 線構造解析結果が報告され、6 個の -SR-Au-SR-Au-SR- ステイブル構造が正二十面体  $\text{Au}_{13}$  コアに硫黄を介して結合した構造となっていることが分かった (図4)

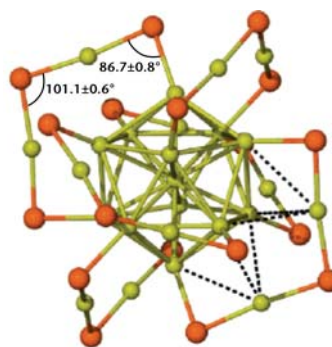


図4.  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$  クラスターの結晶構造 (Heaven et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.)

(2) 微細 Au ナノ粒子の電子物性として、Au-Ti をコートした  $\text{SiO}_2$  カンチレバー上に作製した微細 Au ナノ粒子超格子を 86 MHz で振動させることにより、ナノ粒子を通しカンチレバー-STM プローブ間で単電子輸送ができることを実証するとともに、単電子トンネルデバイス作製に向け、EB リソグラフィと無電解金メッキ法を併用することで 5 nm ギャップ金電極の作製に成功した。さらに、ナノギャップ電極間に、酸-塩基相互作用を利用し配置した 1.8 nm Au ナノ粒子において、トンネル抵抗が物理吸着と比較し大きく減少するとともに、室温でクーロンブロックドが発現することを見出した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi, "Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near IR Region", *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17736-17737. (査読有)
- ② M. Kiguchi, T. Takahashi, M. Kanehara, T. Teranishi, K. Murakoshi, "Effect of End Group Position on the Formation of Single Porphyrin Molecular Junction", *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 9014-9017. (査読有)
- ③ M. Kanehara, J. Sakurai, H. Sugimura, T. Teranishi, "Room Temperature Size Evolution of Thiol-Protected Gold

Nanoparticles Assisted by Proton Acids and Halogen Anions”, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1630-1631. (査読有)

- ④ M. Kanehara, H. Takahashi, T. Teranishi, “Gold(0) Porphyrins on Gold Nanoparticles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(2), 307-310. (査読有)
- ⑤ Y. Azuma, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Majima (8人中4番目), “One by One Single-Electron Transport in Nanomechanical Coulomb Blockade Shuttle”, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 053120(1-3). (査読有)
- ⑥ Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsukunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, T. Tsukuda, “Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au<sub>25</sub> Clusters against Core Etching”, *Small* **2007**, *3*, 835-839. (査読有)

[学会発表] (計38件)

- ① T. Teranishi, “Patchy Nanoparticles: Synthesis and Structure-specific Functions”, The 13th Asian Chemical Congress, Sep. 14, 2009, Shanghai (China).
- ② T. Teranishi, “Unique Optical and Electronic Properties of Macrocyclic  $\pi$ -conjugated Ligand-protected Gold Nanoparticles”, Hybrid Materials 2009, Mar. 16, 2009, Tours (France).
- ③ T. Teranishi, “Fabrication and Electronic Properties of  $\pi$ -Conjugated Ligand-Protected Gold Nanoparticle Superlattices”, The 10th International Symposium on Bio-technology, Metal Complexes and Catalysis, May 14, 2008, Zhengzhou (China).
- ④ T. Teranishi, “Electronic Properties of Self-Assembled Gold Nanoparticles”, 12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes, Aug. 30, 2007, Fukuoka (Japan).
- ⑤ T. Teranishi, “Unique Electronic and Optical Properties of Self-Assembled Gold Nanoparticles”, The 12th Asian Chemical Congress, Aug. 25, 2007, Kuala Lumpur (Malaysia).

[図書] (計4件)

- ① 寺西利治、「配位空間の化学 —最新技術と応用—」、(株)シーエムシー出版、pp. 329-336、2009.
- ② 寺西利治、「金ナノテクノロジー：その基礎と応用」、(株)シーエムシー、pp. 260-272、2009.
- ③ M. Kanehara, T. Teranishi, “Bottom-up

Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films”, American Scientific Publishers, pp. 1-34, 2009.

- ④ M. Kanehara, T. Teranishi, “Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: the Issue of Size-Control”, Elsevier, pp. 361-366, 2008.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/teranisi/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺西 利治 (TERANISHI TOSHIHARU)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授  
研究者番号：50262598

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

金原 正幸 (KANEHARA MASAYUKI)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・助教  
研究者番号：40375415