

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2008～2013

課題番号：20111016

研究課題名(和文) トップダウン空間規制電極による自己組織的分子機能創発

研究課題名(英文) Emergence of self-organized molecular system with Top-down nanoelectrodes

研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO, TAKUYA)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50229556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 58,300,000円、(間接経費) 17,490,000円

研究成果の概要(和文)：ナノスケール空間の少数分子系に現れるゆらぎや確率共鳴を利用して、論理デバイスおよびセンサーとしての機能創発を試みた。DNAを用いて酸化還元活性を有する分子のネットワークを形成し、電気的特性を調べた。その結果、クーロンネットワークモデルで良く記述できることがわかった。このような非線形応答を示す分子のネットワーク系を生かした応用として、確率共鳴素子の実験を行った。熱ノイズにより微弱な入力信号を高いS/Nで検出することに成功した。この成果は分子によるニューラルネットワーク構築の可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：We investigated that emergence of logic and sensor function in nano-molecular system induced by fluctuation and stochastic resonance. The self-organized redox-molecule/DNA network shows nonlinear electric properties that can be described by the Coulomb blockade network model. As a demonstration of the nonlinear network system, we have observed stochastic resonance without tuning for periodic input signals and thermal noise, which suggests a route to neural network composed of molecular materials.

研究分野：物性化学、表面科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ電極 自己組織化 分子エレクトロニクス バイオチップ 分子認識 ナノ構造体 微細加工 複製モールド

1. 研究開始当初の背景

自然界では、ゆらぎやノイズを積極的に利用し、柔軟性に富む情報処理が行われている。たとえば、ニューラルネットワークや生体組織では、確率的な要素が集合的に働き、欠陥に寛容な確率共鳴を基礎とする機能が実現している。そこで、ナノスケール空間の少数分子系に現れるゆらぎや確率共鳴を利用して、論理デバイスやセンサーとしての機能を発現する分子系の構築を試みた。分子の局在性を生かし、酸化還元準位を經由したナノスケールの空間におけるホッピング伝導を用いて、熱励起による「ゆらぎ」の効果を取り入れることを目指した。

2. 研究の目的

非線形な電子伝達特性を有する分子を自己組織的に配列することにより、熱による確率共鳴現象を示すデバイスを構築すること。本研究を通して、個々の分子物性の総和を超えた機能の創発を示すこと。

3. 研究の方法

非線形な電子伝達特性を有する分子として、シトクロム c、Mn12 核錯体を選んだ。これらの分子には、複数の価数をとることのできる金属原子が含まれ、かつ価数の変化に対して分子構造が極めて安定である。また、金属原子を含む分子の大きさが、およそ 3nm 以下であるため、トンネリングによる電子の授受が可能である。このような分子は、金属微粒子と同じようなクーロンブロック現象を示す。例として Mn12 核錯体の場合について、概念図を図 1 に示す。

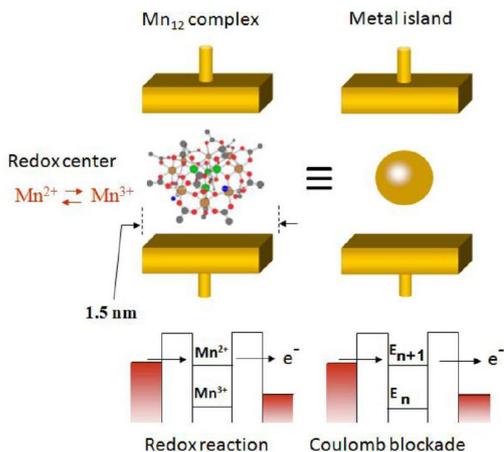


図 1. Mn12 核錯体と金属微粒子の電子的類似性

これらの分子を DNA に結合させることにより、ネットワーク状に配列した。(図 2 (b)) DNA は基板表面で 2 次元のネットワーク構造を形成することができる。シトクロム c は多数のアミン残基が分子の外側にあるため、DNA のリン酸基と静電的結合を形成する。また Mn12 核錯体には、アニリンを導入し、DNA のリン酸基と結合を形成するようにした。

基板上に形成した Mn12 核錯体 / DNA ネット

ワークの上に研究代表者らが開発してきた傾斜蒸着法を用いて、約 100nm のギャップ間隔を持つトップコンタクト電極を形成した。(図 2 (c)電気特性の計測は、極低温・真空プローバーを用いて、真空中で 10 K から 300 K の温度範囲で行った。

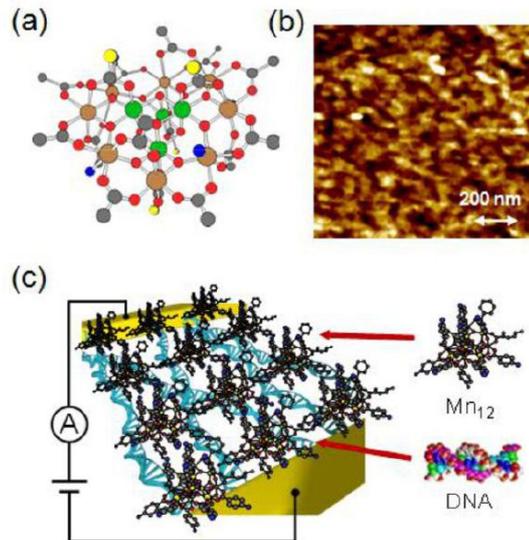


図 2. (a)Mn12 核錯体の分子構造、(b)Mn12/DNA ネットワークの AFM 画像、(c)ナノギャップ電極を用いたデバイスの模式図。

4. 研究成果

低温における Mn12/DNA ネットワークの電流-電圧 ($I-V$) 特性をみると、ゼロバイアス近傍では、コンダクタンスは完全にゼロであり、正負対称な閾値からの立ち上がりを示した。また、閾値電圧は温度上昇とともにゼロに近づくことも明らかになった。このような電気特性は、半導体的な電子状態や Fowler-Nordheim 機構を仮定した通常のトンネリングモデルでは説明できない。そこで、分子の酸化還元による電子二準位系とクーロンブロックは電子配置の点で等価であることに着目して、クーロンネットワークモデルによる解釈を試みた。クーロンネットワークの電流 - 電圧 ($I-V$) 特性は、 $I \propto \{(V/V_{th}) - 1\}^2$ で記述できることが、計算と実験からすでに分かっている。図 3 (a) は Mn12 / DNA ネットワークの電流 電圧 ($I-V$) 特性の実験結果 (プロット) と、クーロンネットワークモデルによるフィッティングの結果 (実線) である。 $I-V$ カーブは、このモデルで完全にフィットできることがわかる。図 3 (a) の上部挿入図にクーロンネットワークモデルの概略を示した。このモデルでは、ネットワーク中の複数のクーロンブロックを經由して電流が流れる。電流経路に存在する複数のクーロンブロックの電荷蓄積エネルギーの総和が閾値電圧 V_{th} に対応する。また、電流経路の分岐の次元が、 n 値に対応する。

このような電気的特性が界面の影響ではなく、デバイス内部の分子ネットワークによるものであることは、インピーダンス測定の結果からも支持された。図3(b)はコルコルプロットの結果である。明瞭な半円形のプロットが得られており、デバイス特性にイオン電流が介在していないこと、単緩和であることから、グレインの無い等価回路で表わされることが明確である。

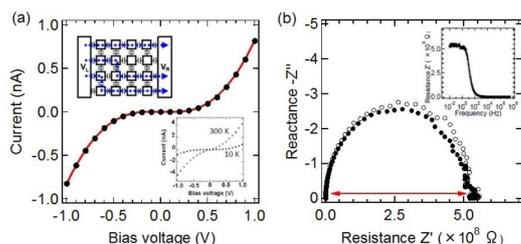


図4 . (a)Mn12/DNA ネットワークデバイスの I-V 特性：実験データ（黒丸）とクーロンネットワークモデルによる計算結果。上部挿入図はクーロンネットワークモデルの模式図。(b)Mn12/DNA ネットワークデバイスのインピーダンス測定結果。上部挿入図は周波数特性。

Mn12/DNA デバイスに周期的な微弱信号を入力し、ノイズを混合した場合の入力信号、出力信号の結果を図4(a,b)に示した。ノイズの振幅が大きくなるにつれて、微小入力信号と同期した出力が現れる。このときの相関係数とS/N比を(c)、(d)に示した。S/N比は入力ノイズ振幅に対してS/N=40のピークを持ち、確率共鳴現象の特徴を良く表している。この実験では、非線形応答を示すデバイス全体に、人工的な種類のノイズを加えた。

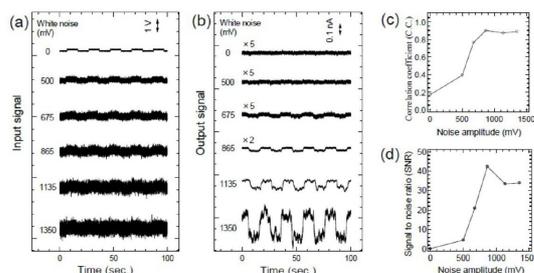


図4 . デバイス全体に外部ノイズを与えたときの (a)入力信号、(b)出力信号、(c)相関係数、(d)S/N比。

一方、本デバイスは、内部の構成要素である個々の分子も非線形応答を示すことが期待されるので、これら個々の分子に独立のノイズを与えることができれば、より効果的な確率共鳴現象が観測されるはずである。そこで、独立ノイズとして振る舞う熱ノイズを与える目的で、デバイスの動作温度を上昇させた。その結果を図5に示した。図5(a)に示したように、入力信号は一定であり、人工的なノイズ注入は行っていない。しかし、温度上昇とともに、次第に入力と同期した周期信

号が出力に表れる。温度は熱ノイズの振幅に比例するので、温度の関数として相関係数とS/Nを求めたのが図5(c)、(d)である。独立かつ複数のノイズが、それぞれ複数の電流経路に挿入されるので、ピークが現れなくなるが、S/Nがおおよそ300と著しく増大しているのが分かる。

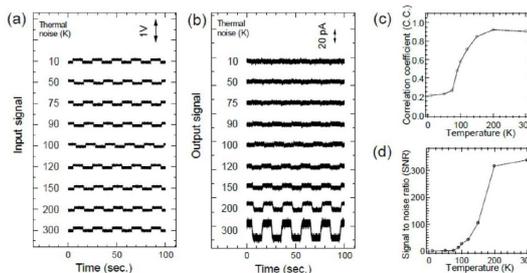


図5 . デバイスの温度を上昇させたときの(a)入力信号、(b)出力信号、(c)相関係数、(d)S/N比。

以上のように、個々の分子の特性が創発的に働き、多くの分子から構成されるデバイスにおいて確率共鳴現象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17件)全部査読あり

松本卓也、電子移動反応に立脚した分子エレクトロニクス、産業と技術、65[4]巻、2013、pp.57-60、

URL:<http://www6.ocn.ne.jp/~seisan/654/654-57.pdf>

松本卓也、シトクロムcを用いた酸化還元ネットワークにおける確率共鳴現象、化学工業、64[8]巻、2013、pp.580-584

URL: <http://www.kako-sha.co.jp/>

Y. Hirano, Y. Segawa, T. Kawai, T. Matsumoto, Stochastic Resonance in a Molecular Redox Circuit, J. Phys. Chem. C, 117[1]巻、2013、pp.140-145、

DOI: 10.1021/jp310486z

Y. Hirano, K. Ojima, Y. Miyake, T. Kawai, T. Matsumoto, Emergence of High-density DNA Origami Network by Dewetting with a Binary Solvent, Chem. Lett., 41[11]巻、2012、pp.1459-1461、

DOI:10.1246/cl.2012.1459

Y. Hirano, Y. Segawa, F. Yamada, T. Kuroda-Sowa, T. Kawai, T. Matsumoto, Mn12 Molecular Redox Array Exhibiting One-Dimensional Coulomb Blockade Behavior, J. Phys. Chem. C, 116[18]巻、2012、pp.9895-9899、

DOI: 10.1021/jp301778r

T. Matsumoto, E. Mikamo-Satoh, A. Takagi, T. Kawai, Single Molecular

Observation of DNA and DNA Complexes by Atomic Force Microscopy、Current Pharmaceutical Biotechnology、13[14]巻、2012、pp.2589-2598、
URL: <http://www.ingentaconnect.com/content/ben/cpb/2012/00000013/00000014/art00007>
Y. Maeda, T. Matsumoto, T. Kawai、Imaging of Transverse Electron Transfer through a DNA Molecule by Simultaneous Scanning Tunneling and Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy、ACS Nano、5[4]巻、2012、pp.3141-3145、DOI:10.1021/nn200291f
H. Matsuura, H. Hokonohara, T. Sugita, A. Takagi, K. Suzuki, T. Matsumoto, T. Kawai、DNA Observation with Scanning Tunneling Microscope using a Solution、J. Appl. Phys.、109[3]巻、2011、pp.034701 (5pp)、DOI: 10.1063/1.3527056
B. K. Lee, N. G. Choa, H. Tanaka, N. Y. Hong, D. P. Kim, H. Y. Lee, T. Kawai、Photocurable Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-based Resists for Nanoimprint Lithography: Fabrication of High-Aspect Ratio Structures and Replica Molds、Langmuir、26[28]巻、2010、pp.14915-14922、
DOI: 10.1021/la1025119
S. Tabuchi, Y. Otsuka, M. Kanai, H. Tabata, T. Matsumoto, T. Kawai、Nano-scale Resistivity Reduction in Single grain of Lead Phthalocyanine、Organic Electronics、11[5]巻、2010、pp.916-924、
DOI: 10.1016/j.orgel.2010.02.011
A. Takagi, F. Yamada, T. Matsumoto, T. Kawai、Electrostatic Force Spectroscopy on Insulating Surfaces: the Effect of Capacitive Interaction、Nanotechnology、20[36]巻、2009、pp.365501(7pp)、
DOI: 10.1088/0957-4484/20/36/365501
E. Mikamo-Satoh, F. Yamada, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai、Electrostatic Force Microscopy: Imaging DNA and Protein Polarizations One by One、Nanotechnology、20[14]巻、2009、pp.145102(6pp)、
DOI: 10.1088/0957-4484/20/14/145102
N.G.Choa, B.K.Lee, H.Y.Lee, T.Kawai, H.Tanaka、Direct Fabrication of Integrated 3D Au Nanobox Arrays by Sidewall Deposition with Controllable Heights and Thicknesses、Nanotechnology、20[39]巻、2009、pp.395301 (6pp)、
DOI: 10.1088/0957-4484/20/39/395301
B.K.Lee, H.Y.Lee, P.N.Kim, K.Y. Suh、

T.Kawai、Nanoarrays of Tethered Lipid Bilayer Rafts on Poly(vinyl alcohol) Hydrogels、Lab on a chip、9[1]巻、2009、pp.132-139、DOI: 10.1039/B809732A

〔学会発表〕(計62件)うち招待講演19件
松本卓也、巨大分子の酸化還元ネットワークを用いた確率増幅デバイス 特別企画公演 単一分子電子伝導とノイズ、揺らぎ～脳型電子素子への道、日本化学会第94春季年会(2014)、2014年3月30日、名古屋大学 東山キャンパス (愛知県名古屋市)

Takuya Matsumoto、Stochastic Resonance in a Molecular Redox Circuit、International Conference on Small Science (ICSS 2013)、2013年12月17日、The Red Rock Casino Resort and Spa、(Las Vegas Nevada, USA.)

Takuya Matsumoto、Redox-Active Huge Molecular Network Exhibiting Noise-Induced Stochastic Enhancement、International Union of Materials Research Societies -International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM 2012)、2012年9月24日、PACIFICO YOKOHAMA (Yokohama Japan)
Takuya Matsumoto、Noise-Induced Stochastic Enhancement for a Device Based on Cytochrome C and DNA Nanonetwork、12th European Conference on Organized Films (ECOF12)、2011年7月20日、Sheffield Hallam University (Sheffield UK)

松本卓也、巨大分子ネットワークを用いた確率増幅デバイス、2011年春季第58回 応用物理学関係連合講演会、2011年3月25日、神奈川工科大学 (神奈川県・厚木市)

松本卓也、ニューロンを模倣した表面ネットワーク分子デバイスへのアプローチ、第29回表面科学学術講演会、2009年10月27日、タワーホール船堀 (東京)

〔図書〕(計2件)

松本卓也、NTS、「超分子ナノエレクトロニクス」超分子サイエンス&テクノロジー - 基礎からイノベーションまで - (国武豊喜監修)第3章 超分子の新しい展開とナノマテリアル、第2節 超分子デバイス、2009、1244 (642-646)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: ナノインプリントリソグラフィー用の高耐久性レプリカモールドおよびその作製方法

発明者: B.K.Lee, H.Y.Lee, 川合 知二,
N.Y.Hong, D.P.Kim,

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号：特願2009-0006902
出願年月日：2009年6月5日
国内外の別：国内

取得状況（計1件）

名称：THE MANUFACTURE METHOD OF HIGH
DURABLE REPLICA MOLD FOR
NANOLOTHOGRAPHY

発明者：T.Kawai, H.Y.Lee, B.K.Lee,
N.Y.Hong, D.P.Kim

権利者：ChungNam 大学、大阪大学

種類：国際特許分類 B29C-033/38

番号：登録番号 10-0928184

取得年月日：2009年11月17日

国内外の別：国外（韓国）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO TAKUYA)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：5 0 2 2 9 5 5 6

(2) 研究分担者(H.23.10.18 削除)

李 恵リョン (LEE HEA-YEON)
大阪大学・産業科学研究所・特任教授
研究者番号：0 0 3 6 2 6 3 2

(3) 研究協力者

平野 義明 (HIRANO YOSHIAKI)
大阪大学・理学研究科・特任研究員
研究者番号：1 0 4 3 4 8 9 6

三宅 雄介 (MIYAKE USUKE)
大阪大学・工学研究科・特任助教