

平成21年 6月 5日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510134

研究課題名（和文） 単一分子内多重トンネル接合系の精密構築法の開拓

研究課題名（英文） Development of Synthetic Methods for Precise Fabrication of Single Molecule Multi-tunnel-junctions

研究代表者

田中 彰治（TANAKA SHOJI）

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教

研究者番号：20192635

研究成果の概要：単一の大型 π 共役分子骨格内に、多重トンネル接合系を自在に構築する技術を確認するため、一連の可溶性・多機能型分子ブロック群を開発した。これらを用いた逐次合成プロセスにより、110nm 長までの絶縁被覆付き分子電線、20-30nm 長までの量子井戸付き分子電線や二重トンネル接合系、多端子系を構築した。これら大型分子系の単一分子伝導特性や、基板上への精密配置法について、ナノ計測研究グループと系統的に検討を進めた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ マイクロ・ナノデバイス

キーワード：単量子デバイス、分子スケールエレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

情報処理分野における電力消費は増大の一途であり、従来より格段にエネルギー効率の高い情報処理デバイスの創出は危急の課題となっている。その候補として研究が進められているのが電子一個で動作可能な単電子トンネル素子である。原理的に室温動作可能な単電子トンネル素子を得るためには、ナノサイズの「トンネル接合/量子ドット/トンネル接合系」の精密構築が不可欠となり、また大きな駆動電流は期待できないことから「高度に集積化」することが、その本来の性能発揮のために必要とされてい

る。これまでに半導体微細加工技術に基づくトップダウン方式により、単電子/正孔トランジスタや単電子 CCD 等が試作されているが、その高度集積化に必要な「再現性のあるサブナノメートルクラスの加工」は現在でも至難の技であり、21世紀前半の重要課題と位置づけられている。一方、量子ドット系の作成にボトムアップ法を利用した単電子トンネル素子の構築研究としては、各種ナノギャップ電極中に金属コロイド、半導体クラスター、フラーレン、 dendrimer 分子、 π 共役オリゴマー分子、CNTなどを配置した系について研究が行われている。

しかし、この方法論ではナノギャップ構造の作成は微細加工技術によるため、その集積化の困難さの本質的解決とはなりえない。以上の問題の抜本的解決策として提案されたのが **Mono-molecular-integration 法** である。即ち、「単電子素子回路に必要な基本モジュール（トンネル接合、容量接合、量子ドット、アンカーポイント、ワイヤ、外部接続端子）を単一分子骨格内に構築・集積化する」とのアイデアである。本研究は、この近未来的なアーキテクチャを本格的に追及しようとする最初の挑戦である。現時点では、大型単一分子鎖内の伝導特性に関する実験的知見は極めて貧弱である。よって、最初的一步から「根幹原理の探索」と「システム設計指針の構築」を進めていく必要があり、ナノ計測研究グループとの綿密な連携研究が必須要件となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「単一大型 π 共役分子内に多重トンネル接合系を組み込み、単一分子レベルで単電子/正孔トンネル素子回路として作動させる」ための複合機能集積化巨大分子システムの創出である。そのための分子合成課題として、様々なサイズや電子特性を有する π 共役セグメントやトンネル障壁、電極接続用アンカーポイント、多端子ジャンクション等を、単一分子骨格内の所定の位置に自在に構築可能な汎用精密有機合成プロセスを確立する。この構築技術により、一連の「多重トンネル接合系テスト分子群」を作製する。共同研究課題として、それらテスト分子群の単一分子伝導の計測実験から、分子内多重トンネル接合系に特徴的なキャリア移動特性（3次元バルク系とは異なると予想されている）を解析し、それを合目的に制御するための分子構造パラメータを解明する。即ち、 π 共役分子系を構築要素に用いる場合、その分子軌道準位と帯電エネルギーが単電子トンネリング特性を支配すると考えられる。よって、フロンティア軌道準位やオンサイトクーロン反撥を広範に変化させた分子モジュール群を用いて、多様な多重トンネル接合系を構築し、その電子構造特性と電荷輸送形態との相関を系統的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究の分子合成課題を達成するためには、特に「電子構造制御性」の高い「非周期的・定序配列型」の π 共役巨大分子の汎用合成法が必要となる。即ち、在来の有機合成分野で進展してきた、非共役系の立体構造の制御性に特化した生物系巨大分子の精密合成法の流用は不適である。一方、導電性高分子分野においては、分子量分布の無い（単

分散）大型 π 共役分子の合成は、「ランダム重合」と「ゲル濾過クロマト法による精製・単分散化」を繰り返す方法論で行われてきた。この手法の場合、周期的な構造を持つオリゴマーしか得られず、自在に多重トンネル接合系を単一分子内に構築するための手法としては不可である。

在来の大型分子構築法の弱点を克服するため、本研究では、中～大型サイズの各種 π 共役機能分子ブロック群をまず開発し（初期集積化）、それらを逐次接合していく方法論を採用した。本方式で大きな障害となるのは、系統的な構造修飾に必要な多種多様な機能ブロック群の開発には、一般的に多大な時間と労力が必要となることである。そこで本研究では、合成プロセスの共通化を最大限に図るため、「ハブ（HUB）機能ブロック」を開発した（図-1）。「ハブ機能ブロック」とは、これを起点として数ステップ以内に、 π 共役鎖ブロック（分子電線、量子ドット素材）、アンカーブロック（電極との接合用）、トンネル障壁ブロック、多端子型ブロック等に変換可能であり、かつ多段階合成に必須となる可溶性、可精製性、安定性をも兼ね備えたマルチユースの機能源型分子ブロックのことであり、本研究の方法論のツボとなるものである。

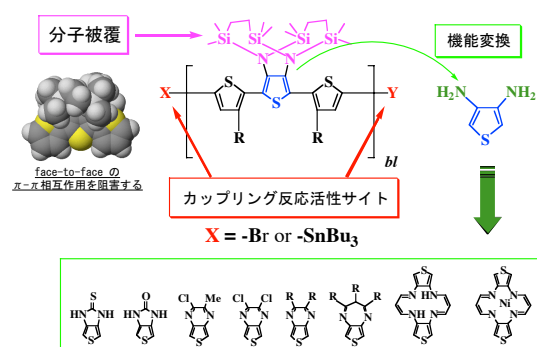
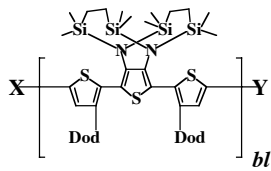


図-1：ハブ（HUB）機能ブロックの基本構造

共同研究課題を達成するため、試作した一連のテスト分子群を、各種のナノ分子計測技術を有する共同研究グループに送付し、計測・解析結果のフィードバックを受けて、分子設計仕様の改良を進めた。

4. 研究成果

(1) 基本構築ブロックの開発：本研究における根幹素材として、1nm から 40nm 長クラスまでの「ハブ機能ブロック」群の合成を達成した（図-2）。従来、10nm を越える単分散大型分子のグラムオーダーの合成は至難であったが、本研究では、現時点で 30nm 長クラスまでグラムオーダー合成が可能となった。



1: X = Br, Y = Br

2: X = Br, Y = H

$bl = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 16, 24, 32$

($l = 1 \sim 38$ nm)

3: X = I, Y = I

4: X = I, Y = H

5: X = SnBu₃, Y = SnBu₃

6: X = SnBu₃, Y = H

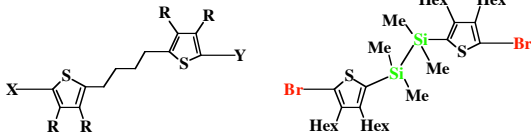
7: X = SnBu₃, Y =

$bl = 1, 2, 4, 8$

($l = 1 \sim 10$ nm)

図-2 : 開発済みのハブ(HUB)機能ブロック群

さらに、ハブ機能ブロック群を補完する分子機能ブロックとして、トンネル障壁導入用ブロック (図-3)、多端子ジャンクション導入用ブロック (図-4) を開発した。



8: X = H, Y = Br, R = H

9: X = Br, Y = Br, R = H

10: X = H, Y = Br, R = -Hex

11: X = Br, Y = Br, R = -Hex

チオフェン-アルカン系バリアパーツ

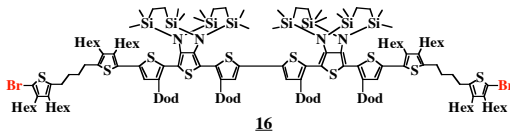
12: X = H, Y = Br

13: X = Br, Y = Br

14: X = H, Y = SnBu₃

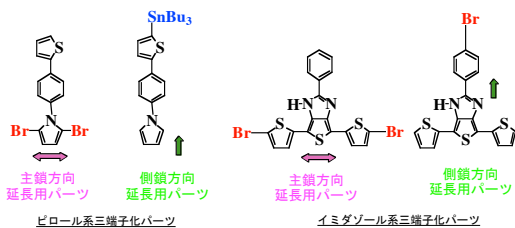
15: X = SnBu₃, Y = SnBu₃

チオフェン-シラン系バリアパーツ



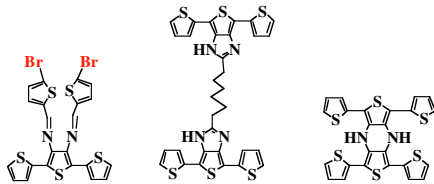
チオフェン-アルカン系二重トンネル接合パーツ

図-3 : トンネル障壁導入用ブロック群



ピロール系三端子化パーツ

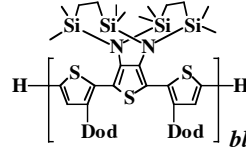
イミダゾール系三端子化パーツ



各種 四端子化用モジュールパーツ

図-4 : 多端子ジャンクション導入用ブロック群

(2) 各種計測用テスト分子群の構築 : 各種の計測実験用の初期試料として、基本機能ブロック群を組み合せ、一連のテスト分子群を作製した。即ち、絶縁被覆付き分子電線 (図-5、6)、量子井戸付き分子電線 (図-7)、多重トンネル接合付き分子電線 (図-8) である。

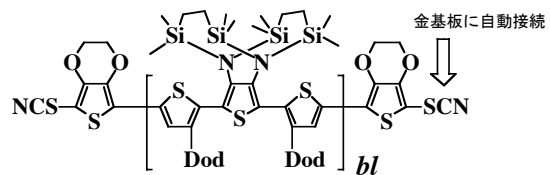


$bl = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 16, 24, 32, 48, 64, 96$

1 nm

110 nm

図-5 : 被覆分子電線の合成例

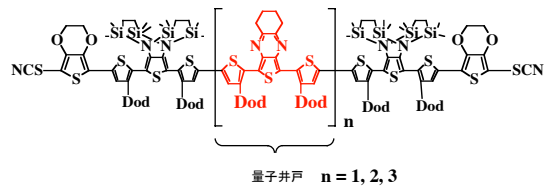


$bl = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 16, 24$

1 nm

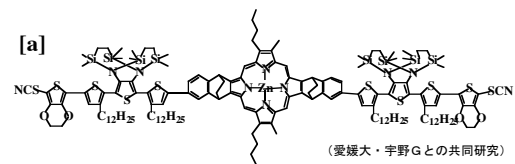
30 nm

図-6 : アンカー付き被覆分子電線の合成例



量子井戸 $n = 1, 2, 3$

図-7 : ポテンシャル井戸付き分子電線の合成例



(愛媛大・宇野Gとの共同研究)

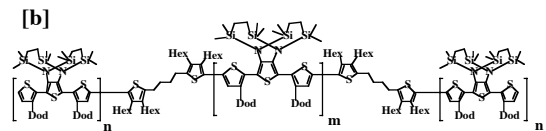


図-8 : 多重トンネル接合系の合成例

(3) 大型単一分子鎖伝導機構の解析 : 従来の単一分子伝導度の計測研究 (分子鎖長 1-2nm) に比較して、格段に広いサイズ範囲の分子鎖長-伝導度の関係性を明らかにするため、金電極に親和性を持つ SCN-アンカーを有する分子電線のシリーズを基本構築ブロック群から合成し (図-6)、その単一分

子伝導度を STM-ブレイクジャンクション法により計測した(阪大・多田G)。結果、理論予想されていた「鎖長増加に伴うトンネル伝導からホッピング伝導への転移」を、鎖長 $\sim 7\text{nm}$ 近傍で実験的に初めて確認できた(図-9)。これは、従来の低分子系の計測では知り得ないデータであり、大型 π 共役系内の単一電荷キャリアの保持・移動の合目的制御を行なう上で基礎となる定量的知見である。

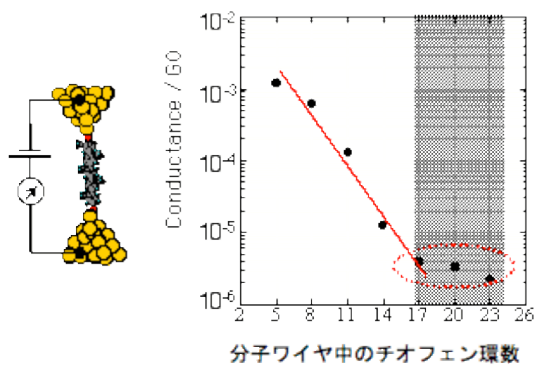


図-9：単一分子伝導度計測結果(阪大・多田G)

(4) 単一分子電線への量子井戸・障壁の導入効果の解析：単一分子内多重トンネル接合系の設計指針の実験的探索のため、分子鎖中央に「1nm 長級のオルトキノイド型低エネルギーギャップ系」、及び「 σ ギャップ系付きポルフィリン環」を導入したアンカーポイント付き分子電線(図-7 [n=1], 図-8-[a])を合成し、単一分子伝導特性を計測した(阪大・多田G)。結果、1nm 長規模の分子鎖内ポテンシャル変調の導入では、無変調系と比較して伝導度は顕著に向上したものの、単電子・ホール保持による効果は認められなかった。この結果を受けて、より長大な分子鎖内ポテンシャル変調を導入したテスト分子を新たに開発した(図-7 [n=2-3], 図-8-[b])。今後、このクラスの分子群について計測研究を実施する。その他、分子鎖中に光活性部位を導入した系についても検討を進めている。

(5) 大型分子の基板上への精密配置法の開拓：10-100nm 長の非周期的・定序配列型の巨大 π 共役分子を、物性計測ステージの定位置に、正しい配向・配座で設置する技術を確認することは、真実な計測実験を実施するための前提条件である。そのため、分子主鎖に非周期的な凸凹を意図的に導入し、「鍵と鍵穴原理」にて、基板表面上で適材分子が適所に自発的に定序配列化する方法論の開拓を進めた。第一段階として、側鎖アルキル鎖の導入により、長方形、及びオフセット付き長方形に形状制御したチオフェン六量体分子群について、銀(110)基板上での配列様式を高分解能 STM 観測により

検討した(横浜市大・横山G)。結果、分子形状の長方形からのズレの程度(オフセット比： a/b 、図-10参照)に応じて、分子集合形態に系統的な変化が生じることが分かった。より大型な分子系にオフセット比の制御を実施した場合の効果について、現在検討中である。

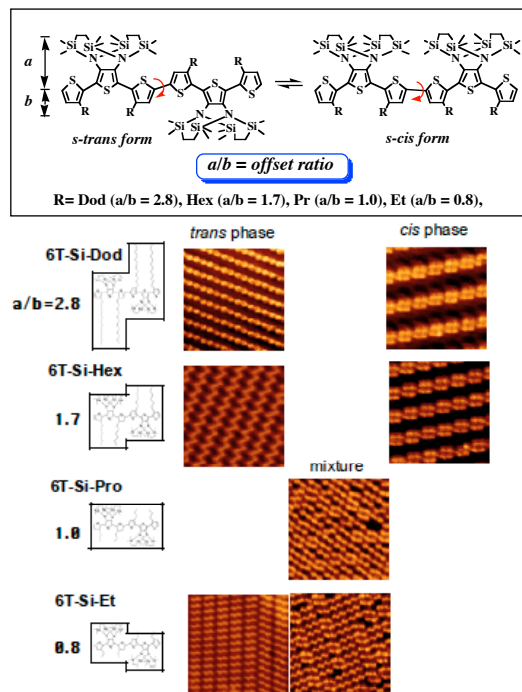


図-10：側鎖長変化による分子組織化の変化

(横浜市大・横山G)

また、ウェットプロセスによる大型分子の基板上への精密配置技術を確認するため、10nm 級大型分子鎖をパルスジェット法により清浄金属基板上に配置し、その配座解析を高分解能 STM 観測により実施した(横浜市大・横山G)。結果、通常は立体障害のため存在比が小さい s-cis 型配座が、理論計算や真空蒸着法の実験結果から予想されるよりも顕著に多く存在することが判明した(図-11)。この要因は溶媒効果によるものと推定され、この知見を元に溶液中での分子鎖内配座制御に留意した新規分子群の開発をスタートさせた。

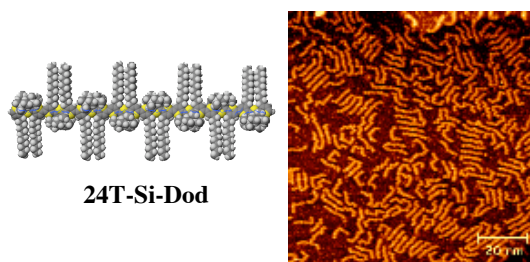


図-11：10nm 級大型分子鎖の高分解能 STM 像
(横浜市大・横山G)

位置づけ：現在、分子エレクトロニクスの開発研究には3つのクラスが存在する。第一は、「分子集合体中」の荷電キャリア群の平均的な動き、即ち「電流」を制御するもので、バルク分子エレクトロニクスと称するクラスである。第二は、「単一分子」中の「電流」を制御するものであり、現在主流の単一分子伝導度計測はこれに類する。そして第三が、「単一分子」中の「単一キャリア」を個別に制御・活用しようとするものであり、特に分子スケールエレクトロニクスと称するものである。本研究は、第二クラスの研究をベースとし、第三クラスに進むための根幹原理と構築技術を開拓していく局面に位置するものである。

本研究では、分子スケールエレクトロニクスと在来エレクトロニクスとの差異は、分子系のナノレベルでの構造自由度の高さに伴う「荷電キャリアの多様性」にあると想定している。実際、導電性高分子分野における荷電キャリアの描像は、シリコンを代表とする少数（精鋭）のバルク無機素材の研究から導かれた固体物理的な描像よりもはるかに多様である。即ち、荷電キャリアが存在する局所的分子構造に応じて、ラジカルイオン種（ポーラロン）、二価イオン種（バイポーラロン）、分子間ラジカルイオン対（ π ダイマー）、分子内ラジカルイオンペア（ポーラロン対）等の変幻自在の形態・サイズをとりうるのである。本研究の根底にあるのは、このような荷電キャリアの個性を分子内の局所構造を制御することにより合目的に操作するという発想であり、固体物理ベースの研究グループからは出てこない特異的なアプローチであるといえる。

インパクト：ボトムアップ型の代表的ナノ構造構築法である逐次精密有機合成法の適用範囲は、通常 1nm 以下のサイズ領域に限られてきた。例えば、1-10nm 級の分子の化学は「未踏化学領域（東北大学 21 世紀 COE）」と称されている。一方、トップダウン型の半導体微細加工技術では、100nm 以下が適用困難な領域とされている。よって、1-100nm のサイズ領域が、「精密かつ自在なモノ造りの未開領域」であるといえる。本研究は、この狭間領域をフルカバーしうるナノ構造体の精密構築プロセスを初めて例示したものである。さらに、本研究で開発した中-大型分子構築ブロック群は、これまでに様々な分野で開発されてきた膨大な電子・光・スピン機能分子と接合させることが可能である（同時に、溶解度も向上させることが出来る）。そのため、本研究は広範な研究分野で、「従来の常識に無いサイズ領域の分子を機能源とする分子物質科学技術」を創起するトリガーともなりえる。

展望：昨今、単一分子レベルの伝導特性の実験的研究の進展は停滞気味である。その切実な要因は（非科学的ではあるが）、市販品に「目あたらしいサンプル分子」が皆無なことである。それ故、最も基本となる実験技術である「計測ステージへの試料分子の精密設置法」の開拓が停滞している。要するに、練習不足・経験不足なのである。残念ながら、一連のテスト分子群を新規開発可能な学際的分子合成セクションを有する研究機関は僅かしかない。この現状に抵抗するため、研究資金と体力の続く限り、なるべく多くのナノ計測研究グループに大型分子試料群を供給し、地道に巨大分子のハンドリング技術の底上げを図りたい。

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4件）

① R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, “Electrical Resistance of Long Oligothiophene Molecules,” *Appl. Phys. Express*, **2**, 025002/1-025002/3 (2009). 査読有

② R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka, and H. Tada, “Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires,” *Nano Lett.*, **8**, 1237-1240 (2008). 査読有

③ T. Yokoyama, S. Kurara, and S. Tanaka, “Isomeric Discriminating and Indiscriminating Assembly of Adsorbed Oligothiophenes on Ag(110),” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12590-12593 (2008). 査読有

④ F. Nishiyama, K. Ogawa, S. Tanaka, and T. Yokoyama, “Direct Conformational Analysis of a 10 nm Long Oligothiophene Wire,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5272-5275 (2008). 査読有

〔学会発表〕（計11件）

① 田中 彰治, 「機能集積化巨大分子の逐次合成のための汎用構築ブロックの開発」, 基礎有機化学討論会, 2008年10月3日, 大阪

② 山田 亮, 熊澤 宏晃, 渡邊 大智, 田中 彰治, 冨田 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年3月27日, 船橋

③ R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, “Conductance of Single Oligothiophene Molecules Measured by the STM Break Junction Method,” 15th

International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 2007年12月6日, 熱川

④ Shoji Tanaka, "Development of Building Blocks for Molecular Single Electron Switching (MOSES) Devices," CREST workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, 2007年11月20日, 京都

⑤ R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka, and H. Tada, "Conductance of Single Oligothiophene Molecules," CREST workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, 2007年11月19日, 京都

⑥ H. Kumazawa, R. Yamada, S. Tanaka, and H. Tada, "ELECTRICAL CONDUCTANCE OF OLIGO-THIOPHENE MOLECULES -Effect of potential well in a molecular wire," CREST workshop on Molecular Nano-Electronic Devices, 2007年11月19日, 京都

⑦ 田中 彰治, 「ナノ構造体の逐次精密構築のための10nm超大型素材分子群の開発」, 第68回応用物理学会学術講演会, 2007年9月6日, 札幌

⑧ R. Yamada, D. Watanabe, T. Noutoshi, S. Tanaka, and H. Tada, "Studies on electrical conductance of oligothiophene molecules by a break junction method," The international workshop on electron transport through a linked molecule in nano-scale, 2007年8月18日, 東京

⑨ D. Watanabe, T. Noutoshi, R. Yamada, S. Tanaka, and H. Tada, "Study on electrical properties of single molecules by a break junction method," A3 Foresight Program Meeting and Summer School, 2007年7月26日, Beijing, China

⑩ R. Yamada, T. Noutoshi, S. Tanaka, and H. Tada, "ELECTRICAL CONDUCTANCE OF OLIGO-THIOPHENE MOLECULAR WIRES MEASURED BY AN STM BREAK-JUNCTION METHOD," International Conference on Electrified Interface 2007, 2007年6月25日, 札幌

⑪ R. Yamada, T. Noutoshi, S. Tanaka, and H. Tada, "CONDUCTANCE OF OLIGOTHIOPHENE MOLECULES," Joint symposium on fundamental aspects of nanostructured materials and electrocatalysis 2007, 2007年6月23日, 札幌

(2)研究分担者
無し

(3)連携研究者
無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 彰治 (TANAKA SHOJI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイ
エンスセンター・助教

研究者番号：20192635