

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310078

研究課題名（和文） 機能性有機単分子への導電性高分子ナノワイヤーの配線

研究課題名（英文） Wiring single functional molecules using conductive polymer nanowires

研究代表者

大川 祐司 (OKAWA YUJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40242169

研究成果の概要（和文）： 化学的ハンダづけと名付けた、新しい単分子配線技術の開発に成功した。それは、走査トンネル顕微鏡を用い、有用な機能を持った有機単分子を狙って導電性高分子ナノワイヤーを連鎖重合反応によって成長させることにより配線するものである。連鎖重合反応が進行する先端は、化学的に極めて活性な状態にあるので、狙った単分子に出会うと、自発的に共有結合が形成される。これは、単分子デバイス回路の実現に向けて鍵となる技術となるだろう。

研究成果の概要（英文）： We developed a novel method for single-molecule wiring, which we call “chemical soldering.” In this method, a single conductive polymer nanowire is fabricated by initiating a chain polymerization by stimulation with a tip of scanning tunneling microscope. Since the front edge of chain polymerization has a reactive chemical species, when the chain propagation encounters an adsorbed single functional molecule, a covalent bond will be formed spontaneously. This result would be a key step in advancing the development of single-molecule device circuits.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2010 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2011 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 7,600,000 | 2,280,000 | 9,880,000 |

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) 分子素子 (2) ナノワイヤー (3) 走査トンネル顕微鏡 (4) ジアセチレン (5) フタロシアニン (6) 単一高分子 (7) 単分子化学 (8) ナノ構造形成・制御

1. 研究開始当初の背景

今日の CMOS デバイスの微細化と集積化による性能向上は近い将来に限界に達するので、情報通信デバイスの発展を持続させるためには新概念によるナノデバイスを早急に開発し実用化させる必要がある。この流れの中で、個々の有機分子に電子デバイスとし

ての機能を持たせようという単分子デバイスの提案がなされてきた。このような特異な機能を持った有機分子を単分子として活用しようという考えは以前から根強くあり、その実現に向けて多大の努力がこれまでになされてきたが、画期的な進展はいまだに見られていない。その理由は、機能性の有機単分

子を金属電極と電気的な障壁なしに接続する技術の開発に主要な関心が払われてきたことにある。その方向は2つの困難を孕んでいる。一つは、金属電極は従来の微細加工法によって形成されるので、Mooreの法則を越えて進展している今日のCMOSデバイスを集積度の点で大きくは越えられないと見られ始めたこと。もう一つは、金属電極と電気的な障壁なしに接続できる機能性の有機分子は化学の法則によって種類が限られるという難点である。これらを克服するためのほぼ唯一の方法は、機能性の有機単分子への配線を有機分子そのものすなわち導電性の有機分子鎖によって行うことである。この技術開発は、情報通信技術において世界の主導権を握ろうとしている我が国にとって避けて通れない挑戦である。

幸いにして、我々は、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針による刺激によって有機化合物の連鎖重合反応を誘起し、導電性高分子ナノワイヤーを任意の位置に作成する技術を世界に先駆けて開発してきた (Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409**, 683–684 (2001); *J. Chem. Phys.* **115**, 2317–2322 (2001))。すなわち、ジアセチレン化合物の自己集合分子膜を作成し、その任意の分子の上に STM 探針を置き、その探針と分子膜との間にパルス電圧をかけることによって、その点を起点とした連鎖重合反応が誘起され、ポリジアセチレン高分子鎖が生成することを見出したのである。ポリジアセチレンは典型的な π 共役構造の主鎖を持つ導電性高分子である。

2. 研究の目的

上記の連鎖重合反応制御による導電性高分子ナノワイヤー作成法を利用し、研究を推し進めることにより、機能を持った有機単分子にポリジアセチレン高分子ナノワイヤーを化学結合によって確実に接続する技術を確立することを目的とする。機能性の有機単分子をデバイスとして用いるには、電気伝導の確保という点でもまた構造の安定性という点でも、機能性分子の端と導電性高分子ナノワイヤーの末端とを化学結合によって確実に接続することが必要である。

さらに、機能性単分子への導電性高分子ナノワイヤーの配線に成功したら、走査プローブ顕微鏡技術を用いた電子状態、電気伝導特性、発光特性等の測定を行い、さらに理論計算も合わせて、その物性に関する知見を得る。

3. 研究の方法

ジアセチレン化合物の重合反応では、まず一分子が励起されると、励起分子の末端に反応活性なラジカルが生じ、それが隣のジアセチレン化合物分子と反応して結合する。すると、その末端にまた反応活性なラジカルない

しカルベン (二配位の炭素) が生じ、それがまた隣の分子と結合して \cdots という具合に、末端の反応活性なラジカルあるいはカルベンが伝搬していくことにより、連鎖的に長いポリマーが成長していく。従って、連鎖重合反応の経路上に、あらかじめ機能を持った分子を配置しておけば、成長してきたポリマー末端と反応して結合するであろう。この目的のためには、ジアセチレン分子膜上で、分子が大きな塊とならずに、孤立した状態で安定に存在することが必要である。そこでまずは、これまでの我々の研究から孤立分子が安定に存在することがわかっている、フタロシアニン分子を用いて実験を行った。

まずグラファイト基板上にジアセチレン化合物のモノマー分子膜を作成し、その上に少量のフタロシアニン分子を真空蒸着した。次いで、大気中、室温でSTM観察を行い、孤立して吸着している分子を探した。そこに向けてSTM探針による連鎖重合反応の誘起を行うことにより、フタロシアニン分子とポリジアセチレンナノワイヤーとの接続を行った。

また、物質・材料研究機構の館山佳尚博士、胡春平博士らとの共同研究により、この系の第一原理理論計算を行い、化学結合を生じることの妥当性や、予想される特性についての検討を行った。

さらに、この系の電気特性の測定に向けて、グラファイト基板に代えて、半導体である二硫化モリブデン基板で同様に連鎖重合反応を制御することでポリジアセチレンナノワイヤーの作成を行った。さらに、二硫化モリブデン基板上に金のナノ粒子を作成し、そこにポリジアセチレンナノワイヤーを接続する実験も行った。

4. 研究成果

(1) フタロシアニン分子への導電性高分子ナノワイヤーの配線 (化学的ハンダづけ)

図 1a, b には、グラファイト基板上に作成したジアセチレン化合物 (10, 12-ノナコサジン酸) の自己集合分子膜、および、そこに少量のフタロシアニン分子を蒸着した後のSTM像を示す。図 1b に “Monomer”、“Dimer”、“Pentamer” と示しているのは、それぞれ 1 個、2 個、5 個のフタロシアニン分子からなるナノクラスターである。このように、フタロシアニン分子は 10, 12-ノナコサジン酸分子膜上でナノクラスターを作って吸着する。特に、5 個のフタロシアニン分子からなるペンタマーは、図 1c のように頻繁に観察されることから、比較的安定な構造である。図 1d, e にはフタロシアニンペンタマーの高分解能 STM 像とそのモデル図を示す。図 1e で矢印で示した、ペンタマー中の 2 つのフタロシアニン分子は、ジアセチレンの三重結合の直上に位置するため、連鎖重合反応の先端

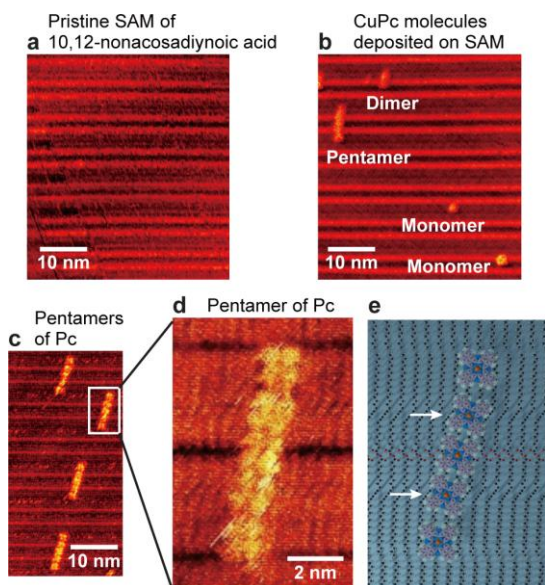


図1 フタロシアニンナノクラスターのSTM像。(a) グラファイト基板上的 10,12-ノナコサジン酸の自己集合分子膜。(b) 少量のフタロシアニン分子を蒸着後。(c-e) フタロシアニンペンタマーのSTM像とモデル図。発表論文⑤から許可を得て転載。Copyright 2011 American Chemical Society.

と十分に接近することが期待できるため、フタロシアニンペンタマーを用いて配線実験を行うことにした。

図2には、我々が行った配線実験の模式図を示す。まず、前述のように、ジアセチレン化合物分子の自己集合膜を作成し、その上にフタロシアニンペンタマーを配置する(図2a)。次に、STMの探針を分子膜上に配置し、適切な電圧パルスを加えて探針直下の分子を励起すると、その位置を起点としてジアセチレン化合物の連鎖重合反応が始まり、導電性高分子であるポリジアセチレンが自発的に成長していく(図2b)。連鎖重合反応が進行している最中のポリジアセチレンの先端は、化学的に極めて活性なカルベンになっていると考えられており、これが次々と隣の分子と反応して結合していく事により連鎖重合反応が進行していく。この反応活性なカルベンがフタロシアニン分子と十分に近付けば、両者の間で自発的な化学反応が起こり、機能分子と導電性高分子とが結合した構造が自動的にできることになるのである。つま

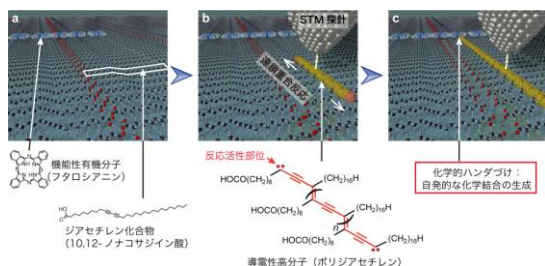


図2 化学的ハンダづけの模式図。

り、分子膜上に機能分子を配置した後は、STM探針を使って一度だけパルス電圧を加えるだけで、自動的に単分子配線が完成する。我々はこの方法を「化学的ハンダづけ」と名付けた。

化学的ハンダづけによる配線を実際に行った結果を図3に示す。図3b,cはそれぞれ化学的ハンダづけを1回、および2回行った後のSTM像である。このように、単一のフタロシアニン分子に2本の導電性高分子ナノワイヤーを接続できることが示された。

ここで、フタロシアニン分子と導電性高分子とは本当に結合してつながっているのか、図3のSTM像を見ただけではなかなか判別は難しい。そこで、様々な反応を仮定して第一原理理論計算を行った。その結果、連鎖重合反応の進行端にあるカルベンが、フタロシアニン分子のC-H結合に挿入して結合した時(図4a)に最安定な構造になることが確認できた。また、結合した時の最高被占準位(HOMO)の密度分布(図4bに赤と緑で示す)を計算すると、フタロシアニン分子との接続部近辺(図4bの白色楕円内)で密度分布が小さくなることがわかった。ここで図3のようなSTM像を注意深く見てみると、ポリジアセチレンの高さが接続部近傍で低くなって

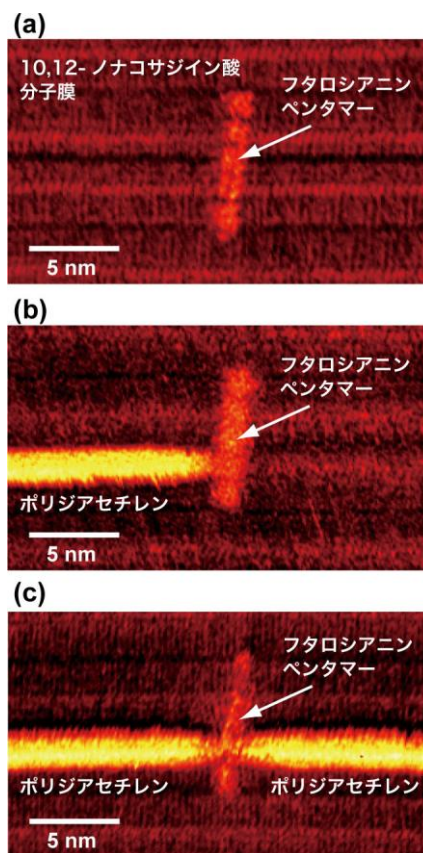


図3 化学的ハンダづけによりフタロシアニン単分子に2本のポリジアセチレンナノワイヤーを接続したSTM像。発表論文⑤から許可を得て転載。Copyright 2011 American Chemical Society.

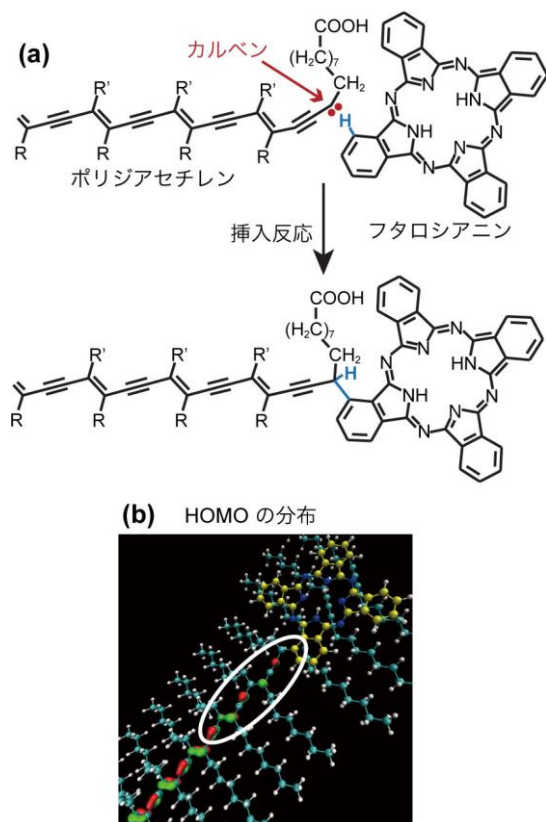


図 4 (a) 化学的ハンダづけによりフタロシアニン分子とポリジアセチレンナノワイヤーが接続する時の化学反応。(b) 第一原理理論計算による最適化構造と、最高被占準位 (HOMO) の分布。発表論文⑤から許可を得て転載。Copyright 2011 American Chemical Society.

いる。STM 像は試料の形状だけでなく、電子状態の影響も大きく受けるので、HOMO の密度分布が小さくなることは STM で低く観察されることと符合する。同様の実験を約 60 回繰り返した結果、約 70% の STM 像でポリジアセチレンの接続部近傍の高さが低く観察されることがわかった。(残り 30% の像では、ポリジアセチレンの高さはほとんど変わらず、フタロシアニンに結合せずにカルベンが不活性化した場合に帰属できる。) これらのことから、フタロシアニン分子と導電性高分子との結合が主反応として起きると結論できる。

また、フタロシアニン分子に二本のポリジアセチレンが接続したこの構造について、電子準位を計算して検討を行った。その結果、フタロシアニンの最低空軌道 (LUMO) とポリジアセチレンのポーラロン (電気伝導キャリア) の準位が一致するような特定の電位差をかけた時だけ大きな電流が流れると期待されることがわかった。すなわち、この構造は共鳴トンネルダイオードとして機能することが期待される。

このように、有機単分子に導電性高分子を

一本ずつ配線できる、化学的ハンダづけ法の開発に成功した。これは、単分子デバイス回路の実現に向けての鍵となる技術となるだろう。この成果は、多くの新聞、雑誌、ウェブサイト等で紹介されるなど、高い評価を受けている。

単分子デバイス回路の実現にはまださらなる研究開発が必要ではあるが、単分子デバイス回路が実用化されれば、現在よりもさらに小型、軽量で高性能、環境にも優しい情報処理装置ができると期待でき、私たちの生活を大きく変えるかもしれない。また、化学的ハンダづけはこれまで無かった単分子化学反応制御法であり、基礎化学的な見地からも興味深い。例えば図 4a に示した反応においては、自己組織化によってフタロシアニン分子とジアセチレン化合物分子との相対位置が決まっているので、そのことからカルベンがフタロシアニン分子のどこにどのような向きから接近するのかも決まっている。新しい反応位置制御法、立体化学制御法として捉えることもできるだろう。

(2) 二硫化モリブデン基板上でのポリジアセチレンナノワイヤーの作成

今後の展望として、上述のように作成した分子接合の電気的な特性を実際に測定して評価していく必要がある。分子接合の電気特性に関する知見は基礎科学的にも興味深く、また、今後の単分子デバイス回路の設計指針として重要なものになるだろう。

そのための予備実験として、まず、これまで用いてきたグラファイト基板上に代えて、半導体である二硫化モリブデン基板上で同様にジアセチレン化合物分子膜を作成し、連鎖重合反応を制御することで導電性高分子鎖の作成を試みた。その結果、二硫化モリブデン基板上でもグラファイト基板上とよく似た配列の分子膜を作成できることがわかった。ただし、二硫化モリブデン基板上では、グラファイト基板上の分子膜と異なり、ドメインごとに分子間の距離や分子の角度にばらつきが生じることを見出した。また、STM 探針による連鎖重合反応誘起にも成功し、二硫化モリブデン基板上ではグラファイト基板上よりも 4 倍程度高い確率で連鎖重合反応が起きることがわかった。これらはいずれも、グラファイト基板上に比べて二硫化モリブデン基板の方が分子を弱く吸着することに由来している。

さらに、二硫化モリブデン基板上に金のナノ粒子を作成し、そこにポリジアセチレンナノワイヤーを接続することにも成功した。接続部近辺の様子を詳細に観察し、ポリジアセチレンナノワイヤーと金電極との接触における電荷移動の詳細 (金属からポリジアセチレンへの正孔の移動) を明らかにした。この

結果については現在論文を準備中である。これは、分子デバイス回路の設計にとって重要な指針となるだろう。

単一ポリジアセチレン鎖そのものや、本研究で作成した分子接合の電気的特性の測定に関しては、平成 24 年度からの基盤研究(A)「導電性高分子鎖によって配線した単分子デバイスの機能計測」にてさらに研究を進めていく予定である。

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 6 件)

- ① Y. Okawa, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, S. K. Mandal and M. Aono, “Controlled chain polymerisation and chemical soldering for single-molecule electronics”, *Nanoscale*, 査読有, **4** (2012) 3013-3028.
- ② 大川祐司、青野正和、「化学的ハンダづけ～導電性高分子による単分子レベルでの微細回路配線～」、*MATERIAL STAGE*、査読無、**12** (2012) 10-11.
- ③ 大川祐司、館山佳尚、青野正和、「単分子デバイス実現に道開く『化学的ハンダづけ』」、*工業材料*、査読無、**60** (2012) 12-13.
- ④ 大川祐司、館山佳尚、青野正和、「化学的ハンダづけ?! - 単分子デバイス回路実現に大きな前進」、*化学*、査読無、**66** (2011) 28-30.
- ⑤ Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski and M. Aono, “Chemical Wiring and Soldering toward All-Molecule Electronic Circuitry”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **133** (2011) 8227-8233.
- ⑥ S. K. Mandal, Y. Okawa, T. Hasegawa and M. Aono, “Rate-Determining Factors in the Chain Polymerization of Molecules Initiated by Local Single-Molecule Excitation”, *ACS Nano*, 査読有, **5** (2011) 2779-2786.

[学会発表] (計 9 件)

- ① Y. Okawa and M. Aono, “Single molecule wiring by single polymer chain”, 12th International Workshop on Stress-Induced Phenomena in Microelectronics (Stress Workshop 2012), 2012 年 5 月 29 日, コープイン京都, 京都府京都市 (招待講演).
- ② Y. Okawa, S. K. Mandal, T. Hasegawa and M. Aono, “Rate-Determining Factors in

the Tip-Induced Chain Polymerization”, MANA International Symposium 2012, 2012 年 3 月 2 日, つくば国際会議場, 茨城県つくば市.

- ③ Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa, J. K. Gimzewski and M. Aono, “Conductive Polymer Chain Wiring to a Functional Molecule via Chemical Soldering”, MANA International Symposium 2011, 2011 年 3 月 3 日, つくば国際会議場, 茨城県つくば市.
- ④ Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa and M. Aono, “Wiring a single functional molecule by using conductive linear polymers”, ElecMol’ 10: 5th International Meeting on Molecular Electronics, 2010 年 12 月 9 日, MINATEC, Grenoble, France.
- ⑤ 大川祐司、S. K. Mandal、胡春平、館山佳尚、S. Goedecker、塚本茂、長谷川剛、青野正和、「フタロシアニン単分子へのポリジアセチレンによる分子ナノ配線」、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 14 日、大阪大学、大阪府豊中市.
- ⑥ Y. Okawa, S. K. Mandal, C. Hu, Y. Tateyama, S. Goedecker, S. Tsukamoto, T. Hasegawa and M. Aono, “Connecting single conductive polymers to a single functional molecule”, 10th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2010), 2010 年 8 月 18 日, KINTEX, Seoul, Korea.
- ⑦ Y. Okawa, S. K. Mandal, T. Hasegawa, S. Tsukamoto, C. Hu, Y. Tateyama, J. P. Hill, K. Ariga and M. Aono, “Connection of polydiacetylene nanowires to a single functional molecule via covalent bonds”, 22nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2009), 2009 年 11 月 19 日, シェラトンホテル札幌, 北海道札幌市.
- ⑧ 大川祐司、MANDAL S. K.、長谷川剛、塚本茂、胡春平、館山佳尚、HILL J. P.、有賀克彦、青野正和、「単一導電性高分子による分子ナノ配線」、第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 17 日、熊本大学、熊本県熊本市 (依頼講演).
- ⑨ Y. Okawa, T. Hasegawa and M. Aono, “Wiring single metal-phthalocyanine molecules with conjugated polymers”, The 53rd International Conference on Electron, Ion and Photon Beam

Technology & Nanofabrication (EIPBN2009)、2009年5月29日、Marco Island Marriott Resort, Marco Island, Florida, USA (招待講演)。

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：分子電子デバイス及びその製造方法
発明者：大川祐司、青野正和、長谷川剛、有賀克彦、館山佳尚
権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願2009-169740、特開2011-023678
出願年月日：2009年7月21日
国内外の別：国内

[その他]

報道関連

朝日新聞, 2012年4月2日
日経産業新聞, 2011年5月31日
科学新聞, 2011年5月20日
日刊工業新聞, 2011年5月9日
現代化学, 2011年8月号
ACS News Service Weekly PressPac, 2011年7月20日
tce today, 2011年6月9日
C&EN, 2011年5月13日
PhysOrg, 2011年5月13日
Chemistry World, 2011年5月12日
Podcast: Science Elements, Episode 213, 2011年7月25日
他

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/05/p201105060.html>
http://nims.nims.go.jp/nano_sys_org_gr/top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大川 祐司 (OKAWA YUJI)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号：40242169

(2) 研究分担者

有賀 克彦 (ARIGA KATSUHIKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者
研究者番号：50193082

(3) 連携研究者

ヒル ジョナサン (HILL JONATHAN P.)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：30421431

小林 伸彦 (KOBAYASHI NOBUHIKO)
筑波大学・数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：10311341