

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25年5月27日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310073

研究課題名（和文）単電子/正孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発

研究課題名（英文）Molecular Design for Monomolecular Integration of Single Electron/Hole Tunneling Devices

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（和文）：本プロジェクトでは、単電荷（電子/正孔）トンネル素子の単一分子内集積化のための逐次合成手法を開発した。単電荷トンネル素子は、4種の基本部品（クーロン島、トンネル接合、静電接合、ワイヤー）から構成される。そこで、これら根幹部品の候補となる、様々な分子ブロック群を設計・合成した。これら分子部品群から、単電荷トランジスタ、ターンスタイル、ポンプ構造を有する単一巨大モデル分子を構築できることを実証した。

研究成果の概要（英文）：In this project we have developed a step-wise synthetic protocol for mono-molecular integration of single-charge (electron/hole) tunneling (SCT) devices. The SCT devices comprise four basic functional parts: Coulomb island, tunnel junction, capacitive junction, and wire. First, we have designed and synthesized various types of molecular building blocks as a candidate for these fundamental parts. Then, we have demonstrated the fabrication of trial models of single-charge "transistor", "turn-style", and "pump" from the molecular component libraries.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2012年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	10,400,000	3,120,000	13,520,000

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：分子スケールエレクトロニクス、単電子トンネル素子、単一分子デバイス、量子エレクトロニクス、マイクロ・ナノデバイス、巨大分子

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、格段にエネルギー効率の高い情報処理デバイスの創出が緊急課題となっている。その有望候補として研究が進められているのが、荷電担体（電子/正孔）一個で動作

可能な単電子/正孔トンネルデバイスである。原理的に室温動作可能な単電子/正孔トンネルデバイスを得るためには、ナノスケールの「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る。さらに、大きな駆動電流が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の前提とされている。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電荷結合素子等が試作されているが、その高度集積化に必要な「原子レベルでバラツキのない微細構造体」の構築は至難である。一方、ボトムアップ法を利用した単電子/正孔トンネルデバイスの構築例としては、各種ナノギャップ電極中に金属微粒子、半導体クラスター、フラレン、 dendritic 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、ナノギャップ電極自体の作成は微細加工法によるため、その集積化の困難さの本質的な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単一分子内集積化法である。即ち、単電子/正孔トンネルデバイス回路の基本エレメント（クーロン島、トンネル接合、容量接合、ワイヤー等）を、逐次精密合成法により単一の分子骨格内に集積化するとアイデアである [C. JOACHIM, et al, Nature, 408, 541-548 (2000)]。本研究は、この近未来的（と揶揄されがち）なアーキテクチャを、「有機合成量子化学」の立場から、本格的に追求しようとする最初の挑戦である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、単一巨大分子骨格内に、単電子/正孔トンネルデバイスの集積回路を構築するための分子設計原理と合成技術を開拓することである。そのため、「パイ共役鎖中の荷電担体のサイズ (2-10nm) よりも十分に大きな一次元/二次元拡張パイ共役系を構築」し、かつ「個々の荷電担体の運動を制御するための機能部位を分子骨格内の任意の位置に導入」するための汎用巨大分子精密合成技術を開発する。これにより、系統的に大型テスト分子群を作製。ナノ計測/理論グループとの共同研究により、拡張パイ共役分子内の「個々の荷電担体（従来、統計平均的な挙動しか知られていない）」の構造と動力学を実験的に解明し、その合目的制御法を確立する。

3. 研究の方法

本研究の標的である単電子/正孔トンネルデバイスの基本エレメントとデバイス構成の実例を図-1 に示す。その主要な合成用パーツとして、すでに開発済みの「絶縁被覆層と位置選択的接合サイト付きの 1-55nm 級の汎用鎖状構築ブロック (図-2)」を用いる。この分子構築ブロックの特徴は、極めて高い可溶性と可精製性であり、これにより分子量で 10 万領域までの逐次合成が可能となる。さらに、図-3 に示すような機能変換多様性も有

しており、これにより巨大分子骨格内に、様々な電子的機能サイトが導入可能となる。これらの分子パーツ群を逐次接合することにより、各種の単電子/正孔トンネルデバイスのトライアルモデル群を構築していく。

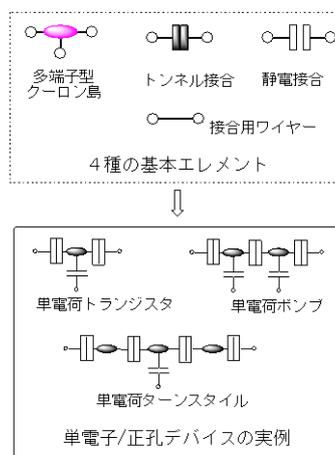


図-1：単電子/正孔トンネルデバイスの基本エレメントと実例

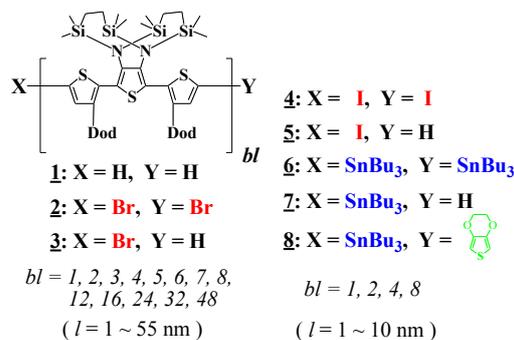


図-2：汎用分子構築ブロック

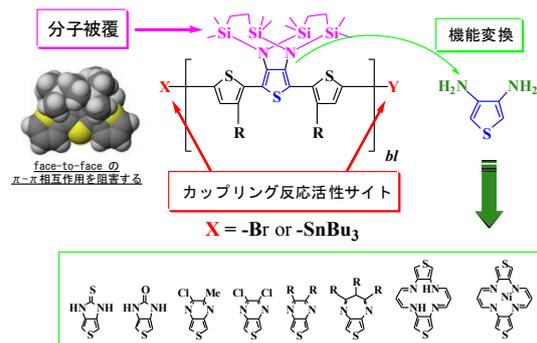


図-3：汎用分子構築ブロックの機能多様性

得られたトライアル分子群は、ナノスケール物性評価グループに供給し、「拡張パイ共役鎖中の荷電担体の構造と動力学の解明」、及び「基板表面上での単一分子構造・配座解析」を系統的に実施し、分子システムの定量的な設計指針を導く。

4. 研究成果

(1) 多端子型巨大分子の精密構築プロセスの開拓： 図-4に示す基本構成からなる単一分子内単電荷トンネルデバイスの、極めて汎用性の高い逐次精密構築プロセスを確立した。各論は以下のとおりである。

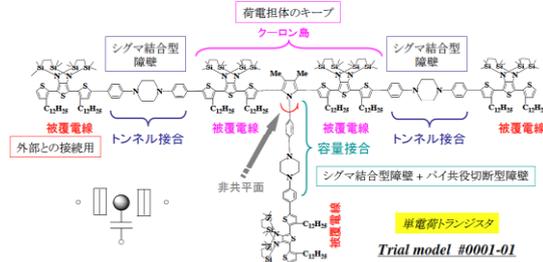


図-4：合成した単一分子内単電荷トンネルデバイスの基本構成例

① 図-1に示した単電子/正孔トンネル素子の根幹パーツのなかで、系統的知見が皆無である「トンネル/容量接合パーツ」と「多端子型クローン島パーツ」について重点的に開発研究を行った。

まず、トンネル/容量接合系について、その開発の突破口を開くため、ポテンシャル障壁の「高さ」と「長さ」を系統的に変化させて、「トンネル接合と容量接合の転移点」の構造条件を実験的に探りあてることとした。ポテンシャル障壁の仕様を、広範囲かつ精密に設定可能とするために、図-5に示すような「障壁構造チューニング用 (Fine ~ Coarse) 分子パーツ群」を活用することとした。これらを、大型分子骨格内の定位置に精密導入するため、図-6に例示するような合成用構築ブロック-ライブラリーを開発した。

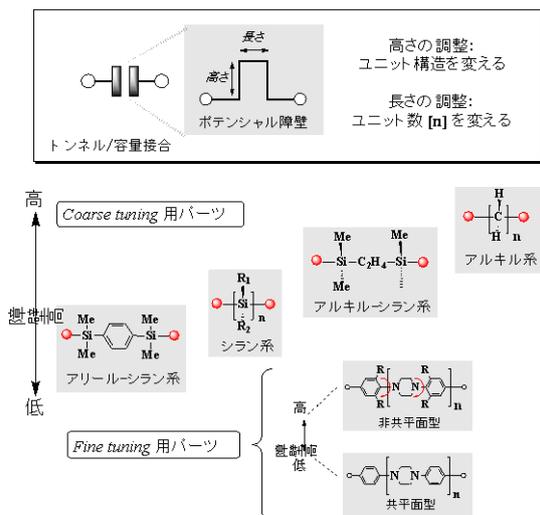


図-5：トンネル/静電接合系の分子設計戦略

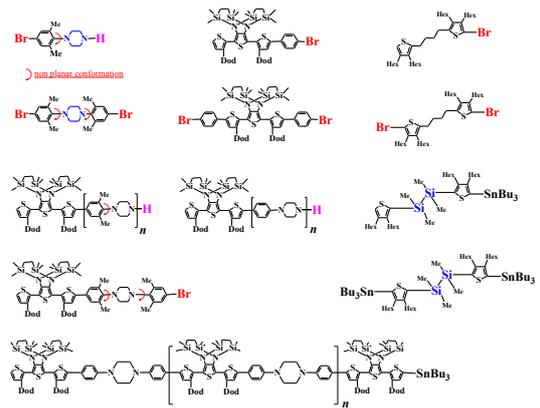


図-6：トンネル/静電接合系の構築ブロック

次に、多端子型クローン島の構築用として、図-7に示すような、「ピロール環/イミダゾール環をコアとする三端子系に、被覆型分子鎖を組み合わせた基本構造」を持つパーツ群を設計した。これらを大型分子骨格内の定位置に精密導入するために、図-8に例示するような合成用構築ブロック-ライブラリーを開発した。

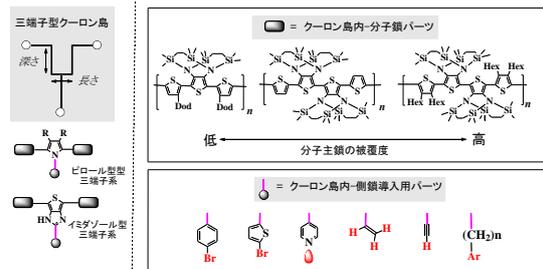


図-7：多端子型クローン島の分子設計戦略

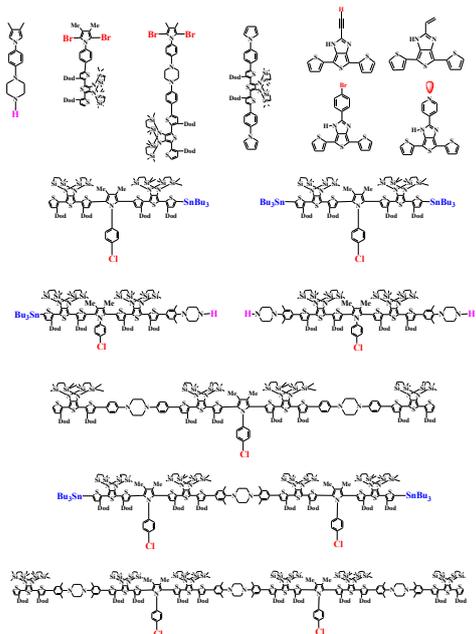


図-8：多端子型クローン島の構築ブロック

② 図-2、6、8の分子パーツ群を用いて、三端子系の「単電荷トランジスタ、ターンスタイル」、さらに四端子系の「単電荷ポンプ」の要素構造を、単一分子骨格内に集積化した大型分子の逐次合成に成功した。その結果を図-9にまとめる。ここで、ポイントとなるのは、これらが、図-2の最小分子ブロック ($1; bl=1$) を起点に構築されている点である。即ち、 $bl>1$ のブロックを使えば、同プロセスで、より大型の単電荷トンネルデバイス分子の構築が可能である。

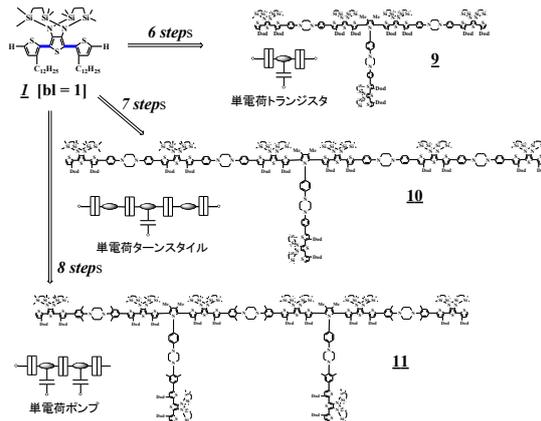


図-9：単一分子内単電荷トンネルデバイスの合成例

(2) 拡張パイ共役鎖中の荷電担体の構造と動力学的解明 (阪大・冨田/山田Gとの共同研究)：在来の電子デバイスと比較した場合、単電荷デバイスの最大の特徴は「荷電担体を (アンサンブル平均化することなく) 個々に精密制御する」ことにある。よって、巨大パイ共役系に保持された荷電担体の構造や動力学的の詳細は、単一分子内単電荷デバイスの設計の根幹情報となる。それについて実験的な知見を蓄積していくため、STM-ブレイクジャンクション法による単一分子伝導度計測の実験技法を進展させ、温度変化についても詳細に検討できるようにした。結果、単一分子伝導度や、その距離減衰パラメータ (β 値) の測定精度が向上し、様々な分子系で有為な比較検討が可能となり、単一分子内伝導現象について詳細な知見を得た。

① 図-10に示したように、本研究の主要分子鎖である (12) の β 値は、剛直共平面系の代表格である分子鎖 (13: 阪大 阿蘇 G) の β 値とほぼ同じであり、よって両者の有効パイ共役長が同程度であることが分かる。溶液中では、13の方が顕著に大きな有効パイ共役長を有することからすると、この結果は予想外である。理論的な配座解析の結果、STM-ブレイクジャンクションの測定条件下で分子鎖にかかる「引き延ばしテンション」により、12の主鎖が all s-trans 共平面配座 (末端間距離が最大となる) に強制的に固定化され

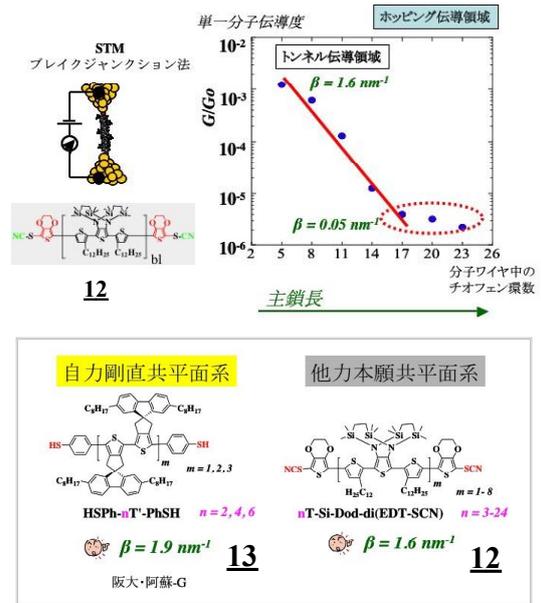


図-10：単一分子鎖伝導度の比較検討

ることが、この現象の要因と推定できる。一般に、分子ワイヤーを自力本願的に共平面・剛直化すると、溶解度が低下し、その精密合成を拡張する際に、大きな障害となってきた。しかし、他力本願共平面化、つまり「外力 (電極や基板との相互作用) に基づく分子ワイヤーの直線化・共平面化」が利用できるとなれば、溶解性や可精製性に優れた非剛直系オリゴマーを構築パーツとして活用可能となり、巨大分子系の精密合成が格段に容易となりえる。これは、地味なようで重要な知見である。さらに、他力本願共平面化の応用として、固定電極系において、電極間ギャップ長とチオフェンオリゴマーの最大伸展長 (all s-trans 共平面配座に対応) とを一致させると、ウェットプロセス条件下で自発的に高伝導性配座の分子架橋が形成されるとの知見も得ている (最近、東工大・真島 G で高精度のナノギャップ電極作製技術が確立したので、検証可能となった)。

② 分子鎖長が増加すると、分子鎖内の主要な電荷輸送機構がトンネルからホッピングへと変移するとの知見は得ていた (図-10)。今回、温度依存性を検討した結果、温度変化でも主要伝導機構が変移し、その変移温度は鎖長に依存することが分かった (図-11)。その結果、ある温度範囲では、分子鎖の長い方が、短いものよりも伝導度が高いという、バルク電線ではありえない現象を見いだした。この現象は、荷電担体の性状 (荷電担体を収納するパイ共役系の性状ともいえる) に関係するものと考えられ、よって構造有機化学における「ラジカルイオンやパイ共役系の構造・物性制御技術」が、こういった特異な荷電担体の動力学的制御に応用可能であると期待できる。

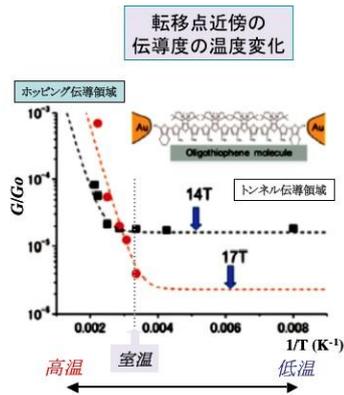


図-1 1 : 単一分子鎖伝導度の鎖長、および温度依存性

(3) 大形分子の基板上への精密実装技術の探索 (横浜市大・横山Gとの共同研究) : 単一分子内単電荷トンネル素子回路は、非周期的定序配列型の巨大分子であり、一般に、その配座構造の自由度は極めて大きい。よって、その「実際の機能発現現場である各種基板表面上」に設置した状態での構造情報が、単一分子内集積回路の本体開発、並びにその集積化/実装技術の整備のためには必須となる。よって、走査プローブ顕微鏡技術 (SPM法) に基づく「平坦基板上に孤立配置した大型単一分子の高分解能/直接観測技術」の確立とルーチン化を目指した。単一分子の高分解能観測の為には、清浄平坦基板上に、大型分子を (溶媒等の原子/分子レベルのゴミ無しで) 孤立して配置する必要がある。そのような高品位の計測サンプルを得るため、まずパルスジェット法によるサンプル作成を検討してきたが、溶媒分子等の除去が困難であり、計測をルーチン化するには至らなかった。しかし、新たにエレクトロスプレー法を適用したところ、チオフェン 24~288 量体 (10~120nm 長級) といった幅広いサイズ領域の巨大分子群について、良質な計測用サンプルの調製が可能となった。結果、置換基分解能の STM 像を得ることが可能となり、巨大分子鎖の直接配座解析を実施できた (図-1 2)。



図-1 2 : エレクトロスプレー法でサンプル調製した大型分子鎖群の高分解能 STM 像

前節で述べた通り、本研究で用いた鎖状分子ユニットは、溶液中のスペクトルデータ等からは「分子鎖の剛直性や共平面性は、小」と判定され、絡み合った屈曲構造をもつものと予想していた。しかし、直接配座解析の結果、平坦基板上では、側鎖部の吸着により主鎖の共平面配座が安定化され、60nm 長くらいまでは鎖状に伸展した分子鎖も観測されることが分かった。この結果は、分子-基板間相互作用を活用すれば、柔軟巨大分子の基板上での「その場-形状制御」が可能な事を示すものである。これをうけて、剛直系に比べ溶解性に優れた柔軟巨大分子系を活用したウェットプロセスによる分子配置法の開拓を進めている。

国内外の位置付け、インパクト : 量子効果デバイスの単一分子内集積化法を、現実的な目標として明示している研究グループは他にはない。本課題を実施するには、非周期的定序配列型の機能集積化巨大分子の精密構築が大前提となるが、その重要性に早期に気づき、ノウハウを長期にわたり蓄積してきた研究者 (一人で全合成実験を実施) は世界的にも皆無なので、当面は追随されないと想定している。実際、10nm 長クラスのパイ共役分子を逐次精密合成し、その単一分子伝導度でも計測できれば、それだけでも世界最高レベルの成果であると称することができるが、本研究で開発した汎用分子構築プロセスでは、10nm 長クラス程度の分子は「ただの出発原料」にすぎず、もう一桁上のサイズ領域における 2~4 端子系の逐次精密合成まで展開が可能である。かつ、それと同じ系列の分子系について、単一分子伝導度、その鎖長依存性と温度依存性、さらに基板表面への設置と高分解能観測技術などが確立しているの、合成・計測・理論のあらゆる側面から、系統的な研究を進展させる準備が世界に先駆けて整ったと考えている。

今後の展望 : シングルナノスケール (1~10 nm) の単一分子内単電荷トンネルデバイスの候補システムの構築法は、ほぼ確立した。次のステップとして、それらデバイス群を、デカナノからヘクタナノ領域 (10~100 nm) の平面単一分子骨格内に、合目的に集積化するための、大規模かつ汎用の逐次精密合成/精製技術を開発する。一方、個々のデバイスレベルでの実働化を目指して、各パーツの構造最適化を続ける。以上のような、巨大分子の逐次合成法の開発は極めて面倒であるが、その分子構築上の自由度は、重合法よりも桁違いに高い。よって、ひとたび逐次合成プロセスが確立できれば、「素材分子が容易に入手可能」といった非科

学的因子に拘束されることなく、着目すべき特性が最も純粋に発現すると想定される分子群を作製し、シンプルに研究を展開できる。そのような単純かつ正攻法で得られた知見こそが、分子スケールエレクトロニクスの実現への礎石となり得るであろう。

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3件)

① SK. Lee, R. Yamada, S. Tanaka, GS. Chang, Y. Asai and H. Tada, “Universal Temperature Crossover Behavior of Electrical Conductance in a Single Oligothiophene Molecular Wire,” *ACS Nano*, 6, 5078-5082 (2012). 査読有

DOI:10.1021/nn3006976

② 山田亮、田中彰治、冨田博一，“分子ワイヤーの電荷輸送機構”，*表面科学*，32，616-621 (2011). 査読有

<http://dx.doi.org/10.1380/jsssj.32.616>

③ SK. Lee, R. Yamada, H. Tada, and S. Tanaka, “Mechanism of Electrical Conduction Through Single Oligothiophene Molecules,” *Funct. Mater. Lett.* 3, 245-248 (2010). 査読有

DOI:10.1142/S1793604710001470

[学会発表] (計7件)

①川崎光徳，小暮勇太，横山崇，田中彰治，青島国広，「エレクトロスプレー蒸着法を用いた直鎖オリゴチオフェンのSTMによる単分子計測」，日本物理学会第68年次大会，2013年3月26日，広島大学（広島県）

②田中彰治，「単電荷トンネル素子の単分子内集積化のための合成ブロック群の開発」，第23回基礎有機化学討論会，2012年9月21日，京都テルサ（京都府）

③田中彰治，「三端子型単電荷トンネルデバイスの単分子内集積化のための合成設計」，第59回応用物理学関係連合講演会，2012年3月17日，早稲田大学（東京都）

④Lee See Kei, Ryo Yamada, Shoji Tanaka, Hirokazu Tada, “Temperature Dependent Charge Transport Mechanisms in Single Oligothiophene Molecule,” China-Japan Joint Symposium on Current and Future Molecular Electronics, 2011年10月25日，Nanjing, China

⑤田中彰治，「単電子トンネルデバイスのためのナノ接合系の分子設計」，第60回高分子討論会，2011年9月29日，岡山大学（岡山県）

⑥石川泰嗣，酒巻大輔，笛野博之，伊藤彰浩，田中一義，田中彰治，阿部幸浩，佐藤

万紀，小松陽子，和田恭雄，「電子伝導ワイヤー部位と発光部位を有する π 共役有機超分子の合成と物性」，日本化学会第91春季年会，2011年3月26日，神奈川大学（神奈川県）

⑦ 田中彰治，「有機単電子トンネルデバイスのための分子内電子接合用モジュールの開発」，第58回応用物理学関係連合講演会，2011年3月25日，神奈川大学（神奈川県）

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

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：