

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3月31日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710131

研究課題名（和文） 静電応力駆動型単分子スイッチの創製

研究課題名（英文） Development of electrostatic-force-controlled single-molecule switches

研究代表者

筒井 真楠 (TSUTSUI MAKUSU)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50546596

研究成果の概要（和文）：エレクトロマイグレーション自己破断接合法による分子サイズギャップ電極作製技術を開発し、同技術を応用して面内型ゲーティングナノポアを作製した。このデバイスを用いて、電極間に発生させた静電場の影響により、電極間を移動する単一分子の移動速度が大きく低下することを明らかにした。以上の結果は、電極間に架橋した分子の配向・形状を静電場で制御するタイプの静電応力駆動型単分子スイッチを設計する上での指針となる。

研究成果の概要（英文）：Electrode-embedded in-plane nanopore was developed by using the electromigration self-breaking method. Influence of a transverse electric field on single-molecule translocation dynamics in a nanochannel was investigated using this novel device. It was found that the molecular translocation speed can be significantly retarded by the electrostatic dragging of a negatively charged molecule. This finding may provide a useful insight for developing electrostatic-force-controlled single-molecule switches.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究代表者の専門分野：分子エレクトロニクス

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：分子デバイス、ナノコンタクト

1. 研究開始当初の背景

(1) 単分子エレクトロニクスの実現は、半導体産業におけるトップダウン手法の微細化限界に対するブレークスルーと成り得ることから、大きな期待がもたれている。本研究で開発する静電応力場を利用した単分子スイッチは、パデュー大学の Datta ら (Nano

Lett. 4 (2004) 565) によって理論的に提案されて以来、その動作実証に向けた実験が展開されてきている。スイッチに利用する分子-電極接点構造に依存した単分子電気伝導度は、アリゾナ州立の Tao らの実験結果に代表されるような成果が国内外で報告されている (JACS 128 (2006) 2135; Phys. Chem.

Chem. Phys. 8 (2006) 3876)。さらに、ロンビア大学の Venkataraman ら (Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 230) と研究代表者 (Chem. Sci. 1 (2010) 247) は、単純な機械制御により電極を意図的に変位させることで、単分子接合における電気伝導度のバイナリスイッチング動作の実証に成功している。しかし、ゲート電圧誘起の静電応力を利用した単分子スイッチの動作実証は、達成されていない。

一方、申請者はこれまで、ナノ加工 MCBJ を開発・応用し、従来技術に比べ飛躍的に安定な単分子接合の作製を可能にする自己破断接合法を確立してきている (Nano Lett. 8 (2008) 345)。また、これを基盤として、電極-分子接合の熱的安定性や局所加熱などの基礎物性評価に関する研究を展開してきている (Nano Lett. 8 (2008) 3293 ; Nano Lett. 9 (2009) 2433)。さらに、同手法に非弾性トンネル分光法を組み込むことで、電極間に架橋する単分子の種類・配向・接合構造を同定する機能を搭載した手法に発展させることに成功している (Nanoscale 1 (2009) 164)。その後、研究代表者は、この独自の単分子接合作製・評価技術を駆使することで、機械的応力を利用した単分子電気伝導度のバイナリスイッチ動作を実証し、静電応力駆動単分子スイッチの創製への道を拓いた (Chem. Sci. 1 (2010) 247)。

また、申請者は単分子 FET の開発に向けた 3 端子 MCBJ 素子の開発にも着手しており、その遂行過程において、ゲート電圧に誘起される静電応力を利用した電極間ギャップ距離制御を実証し、同技術を応用することで、分子-電極構造制御に基づいた単分子スイッチの実現可能性を見出した (第 69 回応用物理学学会学術講演会)。以上の経緯から、バックゲート電極組込み型ナノブリッジ接合を用いた静電応力駆動型単分子スイッチの創製とその性能評価に関する研究を構想するに至った。

2. 研究の目的

(1) マクロなプローブ電極の機械的な位置操作に基づいたブレイクジャンクション法などの従来技術に対し、本研究ではシリコン基板上に作製する可変ナノギャップ電極を用いることで、より機械的に安定な実用デバイスに近い形態の単分子架橋構造の作製手法を新規に開発・応用する。さらに、この新規技術を用いて、デバイス応用を見据えた 3 端子構造を活用し、ゲート電圧による静電応力場を利用した単分子スイッチ動作を実証すると共に、そのスイッチ性能評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、3 端子素子構造を有する単分子架橋系をシリコン基板上に構築し、ゲート電圧誘起の静電応力場を利用した分子-電極接点構造制御による単分子スイッチ動作の実証及び性能評価を遂行する。そのために、まずシリコン基板上にバックゲート組込み型ナノブリッジ接合を作製し、ゲート電圧誘起静電応力を応用したナノギャップ形成手法を開発する。次に、この技術を用いて単分子接合を作製すると共に、ゲート電圧誘起静電応力によるその分子-電極接点構造制御を行い、静電応力駆動単分子スイッチ動作を実証する。そして研究の最終段階では、種類の電極金属、異なるバイアス電圧や周囲温度環境下で単分子スイッチの性能評価を行い、その影響を系統的に調べることで最適なデバイス構造を明らかにする。

4. 研究成果

(1) バックゲート組込み型ナノブリッジ電極の作製に向けた、分子サイズ (サブナノメートルスケール) 電極ギャップの形成手法を開発した。まず、シリコン基板上に電子線描画法を用いてマイクロ接合をパターンニングした。その後、RFスパッタによる金属蒸着及びリフトオフプロセスにより、幅 100 ナノメートルの狭窄部を有する金マイクロ接合を作製した。電極ギャップ作製のために、まず、室温・真空中で金マイクロ接合に通電し、狭窄部にエレクトロマイグレーションを誘起させた。その際、試料に印加する電圧は、接合抵抗値を指標としたフィードバック制御を行った。この手法を用いて、接合抵抗値が 1000 Ω 以上になるまで接合を狭窄させた。こうして形成される金原子サイズ接合を室温・一定電圧下で自発的に破断させると、接合コンダクタンスがステップ状に低下する現象が観察された。以上のプロセスを用いることで、1-0.5 ナノメートルサイズの金電極ギャップが 25% 以上の歩留まりで作製することに成功した (Fig. 1)。

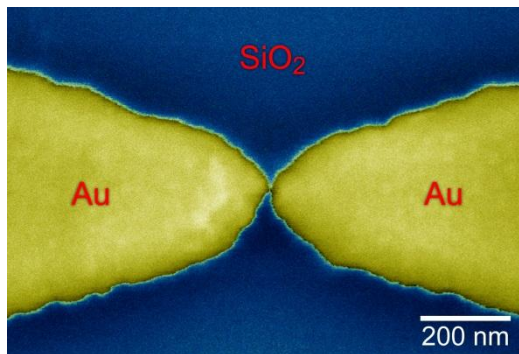


Fig. 1. Molecular-sized electrode gap formed by the electromigration self-breaking technique.

上記の手法により作製したサブナノギャップ電極を用いて、直径約0.8ナノメートルのフラーレン分子を対象に、電極間の電流計測による単分子検出を行った。その結果、金電極間に単一フラーレン分子が架橋したことを示唆するシグナルが観測され、このことから、今回開発した電極ギャップ作製手法が、単分子接合の作製に応用できるものであることを確認した。

(2) 電子線描画法などのナノ加工技術を用いて、50ナノメートルのナノ流路に電極ギャップを組み込んだ、電極埋込みナノ流路デバイスを作製した (Fig. 2 (a))。このデバイスを用いて、流路を泳動する単一分子を、埋め込み電極間に印加する電圧により生じる静電場で制御することを試みた。その結果、ナノ流路を1方向に泳動する負に帯電した分子は、埋め込み電極間の静電場の影響により、カソード電極表面に引き寄せられ、泳動速度が大きく低下することを明らかにした (Fig. 2 (b))。以上の結果は、電極間に架橋した分子の配向・形状を静電場で制御するタイプの静電応力駆動型単分子スイッチを設計する上での有用な指針となる。

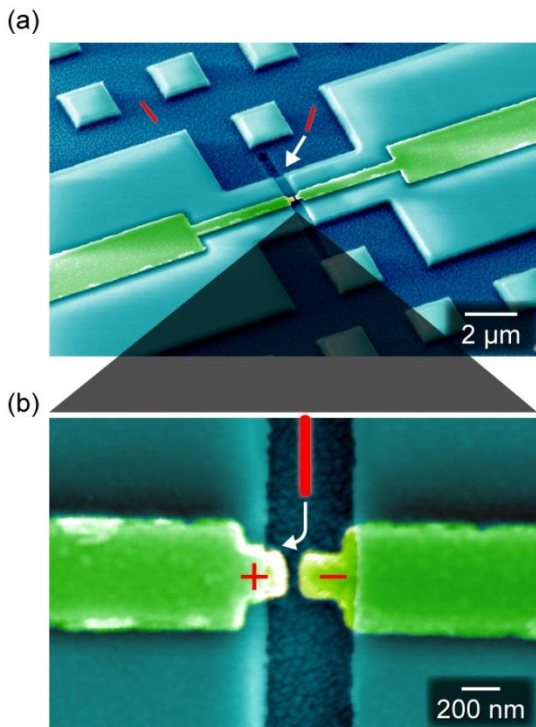


Fig. 2. (a) Electrode-embedded nanochannel structure consisting of 50-nm-sized electrode/channel and a micropillar array. Target molecules (red bars) in a salt solution electrophoretically flow through the channel. (b) The negatively charged molecules are attracted to the positively charged Au electrode when passing through the electrode gap.

(3) 静電応力駆動型単分子スイッチの最適動作温度条件を調べるために、ナノヒータ組込み型ナノ加工機械的破断接合を開発した。この新規ナノ構造は、ポリイミド薄膜上に作製された、Au ナノブリッジと、その両脇に作りこまれた2組の Pt ナノコイルで構成される。Pt コイルは、電気ヒーターや抵抗温度センサーとして利用できる。このデバイスの動作実証のために、金単原子接点の通電時に生じるジュール熱評価を行なった。その結果、準バリスティックに Au 単原子接点を伝導するホットエレクトロンによるエネルギー散逸のため、電流の下流側においてホットスポットが生じることを明らかにした。本技術は、静電駆動型単分子スイッチにおける最適なスイッチング性能をもたらす外部温度環境を検証する上での有用な実験基盤となることで、今後の単分子コンフィギュレーションスイッチの研究開発に活用されることが期待される。

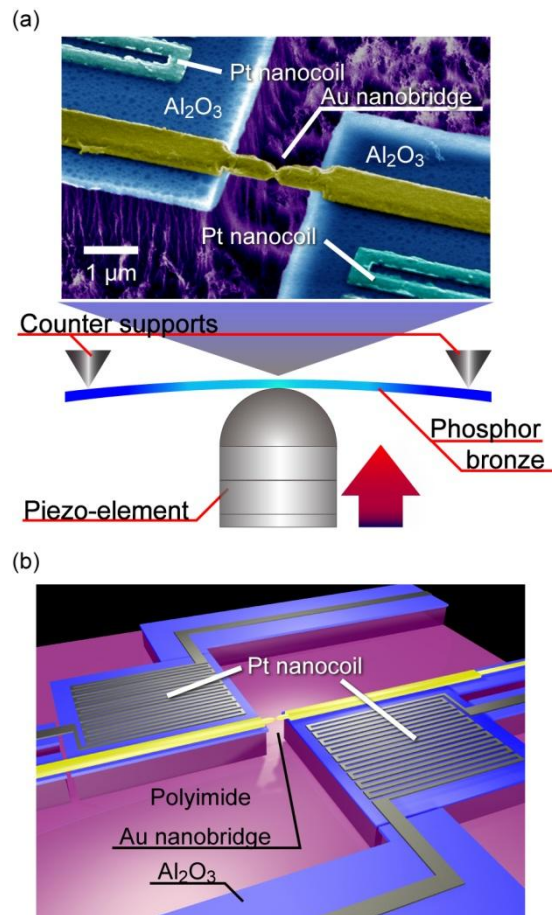


Fig. 3. (a) Scanning electron micrograph and (b) a schematic illustration of a microheater/thermometer-embedded mechanically-controllable break junction fabricated on a polyimide-coated phosphor bronze substrate. The Au nanobridge at the center can be broken by bending the substrate and create a pair of electrodes with nano-separation.

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 Makusu Tsutsui, Sadato Hongo, Yuhui He, Masateru Taniguchi, Nobuhiro Gemma, and Tomoji Kawai, Single-nanoparticle detection using a low-aspect-ratio pore., ACS Nano, 査読有, 6 巻, 2012, in press (DOI: 10.1021/nn300530b).
- ② Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, and Tomoji Kawai, Unsymmetrical hot electron heating in quasi-ballistic nanocontacts., Scientific Reports, 査読有, 2 巻, 2012, 217.
- ③ Makusu Tsutsui, Kazuki Matsubara, Takahito Ohshiro, Masayuki Furuhashi, Masateru Taniguchi, and Tomoji Kawai, Electrical detection of single methylcytosines in a DNA oligomer., Journal of American Chemical Society, 査読有, 133 巻, 2011, 9124-9128.
- ④ Makusu Tsutsui, Sakon Rahong, Yoko Iizumi, Toshiya Okazaki, Masateru Taniguchi, and Tomoji Kawai, Single-molecule sensing electrode embedded in-plane nanopore., Scientific Reports, 査読有, 1 巻, 2011, 46.
- ⑤ Makusu Tsutsui, Takahito Ohshiro, Kazuki Matsubara, Masayuki Furuhashi, Masateru Taniguchi, and Tomoji Kawai, Atomically controlled fabrications of subnanometer scale electrode gap., Journal of Applied Physics, 査読有, 108 巻, 2010, 064312.
- ⑥ Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, and Tomoji Kawai, Single-molecule identification via electrical current noise., Nature Communications, 査読有, 1 巻, 2010, 138.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 筒井真楠、ナノ電極による非標識 DNA のメチル化検出、日本化学会第92回春季年会、2012年3月26日、慶応大学(神奈川県)
- ② 筒井真楠、低アスペクト比ポア構造を用いた単一粒子検出、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)

- ③ 筒井真楠、Heat dissipation in a current-carrying quasiballistic atom-sized contact、The 15th SANKEN International Symposium 2012、2012年1月12日、大阪大学(大阪府)
- ④ 筒井真楠、In-plane gating nanopore for single-molecule electrical DNA sequencing、7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、2011年11月10日、大阪大学(大阪府)
- ⑤ 筒井真楠、In-plane型ゲーティングナノポアを用いた単分子電気伝導度計測、第72回応用物理学学会学術講演会、2011年9月2日、山形大学(山形県)
- ⑥ 谷口正輝、コンフィギュレーションスイッチング単一分子デバイスの動作機構、日本物理学会、2010年9月25日、九州工業大学(福岡県)
- ⑦ 筒井真楠、金単原子接合に生じるジュール熱評価、日本物理学会、2010年9月25日、九州工業大学(福岡県)
- ⑧ 谷口正輝、分子運動スイッチ単一分子デバイスの開発、応用物理学学会学術講演会、2010年9月16日、長崎大学文教キャンパス(長崎県)

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: 電界を用いた表面電界制御による1分子生体分子の速度制御技術とそのデバイス制御方法

発明者: 川合知二、筒井真楠、谷口正輝

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-017325

出願年月日: 2012年1月30日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 真楠 (TSUTSUI MAKUSU)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 50546596

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし