

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24241047

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Measurement of single-molecule devices connected with conductive polymer chains

研究代表者

大川 祐司 (OKAWA, Yuji)

国立研究開発法人物質・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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,700,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、導電性高分子鎖を連鎖重合反応によって成長させることで、機能を持った有機単分子に配線し、単分子デバイスを作成する方法を世界に先駆けて開発した。本研究は、このような系の電気伝導特性の計測法を開発し、評価することを目的とした。まず、この研究に適した絶縁体基板の検討を行い、六方晶窒化ホウ素基板が有望であることを見いだした。六方晶窒化ホウ素基板上に金属微小電極を作成し、さらに電極間に単一導電性高分子鎖を作成することに成功した。その他、二硫化モリブデン基板上的分子の選択的吸着や、分子膜をテンプレートとした金ナノ粒子配列法の開発等の成果を得た。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel method for fabricating single-molecule devices. In this method, a single conductive polymer chain is fabricated by a chain polymerization and connected to a single functional molecule. The purpose of this study is to develop and evaluate new methods of measuring electric transport properties of such single-molecule devices. We first examined appropriate insulating substrates for this study, and found that a hexagonal boron nitride was a good candidate. We then fabricated metal nano-electrodes on the substrate, and succeeded in creating single conductive polymer chains between the electrodes. In addition, we found selective adsorption of molecules on a molybdenum disulfide substrate, and also found the formation of arrays of gold nanoparticles on molecular layers.

研究分野：ナノアーキテクトニクス

キーワード：ナノ材料 走査プローブ顕微鏡 ナノデバイス 分子素子 導電性高分子

1. 研究開始当初の背景

今日の高度情報化社会を支えている CMOS デバイスの超微細化と超高集積化による発展は、CMOS デバイスの微細化の原理的な限界と、微細加工の技術的な限界の両方に直面しつつある。今日の情報通信社会をさらに発展させるためには、この2種類の限界を克服する、新原理・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研究がなされてきた。単分子デバイスは、1974年の単分子整流器の提案[1]以来、様々なデバイス機能の可能性を求めて盛んに研究が行われ、ナノテクノロジーの重要研究分野の一つとなっている。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、画期的な進展は長らくなかった。その理由は、機能分子の配線/連結を微細加工された金属細線によって行なうことが前提とされてきたからである。この方法には2つの重大な欠点がある。一つは、上で述べた微細加工技術の限界、もう一つは、機能分子と金属細線との電気的な接合が不十分かつ不安定であることである。我々は、これら2つの問題を同時に解決する、化学的ハンダづけと名付けた新しい分子配線法を世界に先駆けて開発した[2,3]。

化学的ハンダづけでは、まずジアセチレン化合物の自己集合分子膜を作成し、その上に機能を持った有機単分子を配置しておく。次に、走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を分子膜上に配置し、適切な電圧パルスを加えると、ジアセチレン化合物の連鎖重合反応が始まり、共役系の導電性高分子である、ポリジアセチレンが自発的に成長する[3,4]。連鎖重合反応が進行している末端は必然的に化学的に極めて活性な状態にあるため、配置してあった有機分子に到達すると、有機分子とポリジアセチレンとが結合した構造が自動的にできあがる。機能分子としてフタロシアニンを用いて行った化学的ハンダづけのデモンストレーションを図1に示す。単一フタロシアニン分子に二本のポリジアセチレン鎖が接続した系は、分子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[2,3]。

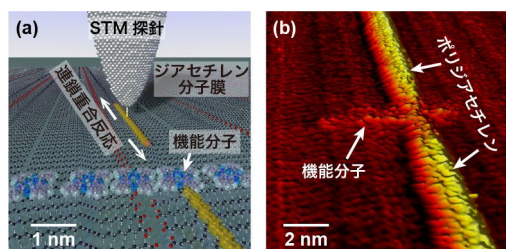


図1 化学的ハンダづけの (a)模式図と (b)STM像。

2. 研究の目的

上述のように、我々は、単分子デバイス作成の基盤技術となる、単一導電性高分子鎖作成法と、機能分子への配線法を手に入れている。本研究の目的は、このような有用な機能を持つと期待される系の電気伝導特性の計測法を開発し、評価することである。

3. 研究の方法

電気伝導特性の計測法として、主に以下の3つの方法について検討を行った。

(1) 電子ビームリソグラフィーを用いて、数十から数百ナノメートルのギャップ幅を持った金属電極を基板上に作成する方法。作成した電極パターンの上にジアセチレン単分子膜を作成し、連鎖重合反応を誘起することで、ポリジアセチレン鎖を電極間に作成した。(2) 我々は独立に駆動できる複数の探針を持つ走査プローブ顕微鏡 (SPM) 装置を開発してきた。この多探針 SPM 装置を用いる、ポリジアセチレン鎖の観察・電気伝導特性の計測を検討した。

(3) グラフェンに原子レベルの欠陥を局所的に作成すると、グラフェンを局所的に絶縁体化することができる。絶縁体化した部分をまたぐようにポリジアセチレン鎖を作成することで、電気伝導特性の計測を行う方法を検討した。

4. 研究成果

(1) 様々な絶縁体基板上的ジアセチレン化合物の配列

当初の計画では、半導体である二硫化モリブデン (MoS_2) 基板上に微細加工電極とポリジアセチレン鎖を作成し、電気伝導特性を計測することを想定していた。しかし、実際に作成して計測すると、ポリジアセチレン鎖を流れると期待される電流よりもはるかに大きい電流が MoS_2 基板を通して流れてしまい、この実験のためには MoS_2 基板は適していないことがわかった。そこで、絶縁体である六方晶窒化ホウ素 (h-BN)、サファイアおよびダイヤモンド基板に、ジアセチレン化合物である 10,12-ノナコサジン酸がどのように吸着・配列するのかを調べ、実験に適切な基板の検討を行った。

その結果、h-BN 基板上でのみ、グラファイトや MoS_2 基板上で得られるのと同様の、分子の長軸が基板に平行に寝た自己集合単分子膜が得られた。

一方、サファイア基板上では分子は長軸が基板に対して立った状態で吸着する。ダイヤモンド基板の場合、表面を酸化処理した親水性表面と還元処理した疎水性表面とで分子配列は大きく異なり、酸化処理したダイヤモンド基板上では分子の長軸が立つのに対し、還元処理したダイヤモンド基板上では長軸が基板に平行に寝た分子が凝集した構造をとる。以上の結果等から、基板表面が疎水性の場合に分子長軸が基板に平行に寝た配列

をとり、親水性の場合には分子長軸が基板に立って吸着すると考えられる[論文審査中]。

(2) h-BN 基板上的導電性高分子鎖と微細電極の作成

上述のように、h-BN 基板上では、グラファイトや MoS_2 基板上で得られるのと同様の、分子の長軸が基板に平行に寝た自己集合単分子膜が得られる。この分子膜に紫外線を照射したり、加熱したりすると、光重合反応や熱重合反応が起こり、導電性高分子鎖を作成できることが確認できた。h-BN が、分子デバイス作成の絶縁体基板として有望であることを示す成果である。また、h-BN 基板上では光重合反応の確率がグラファイト基板上と比べて2桁程度も高くなることも見いだした。これは、基板の電子状態が広いバンドギャップを持つために、分子の励起状態の寿命が長くなるためと考えられる。

次に、電子線リソグラフィーにより、h-BN 基板上に 100 nm 程度のギャップ幅をもつ微細加工金属電極を作成した。そこにジアセチレン分子膜を作成し、熱重合を行うことで、電極間に単一導電性高分子鎖を作成することに成功した(図2)[論文審査中]。しかし、h-BN 基板上的微細電極の安定性は十分でなく、電流-電圧特性の信頼性のある結果を得るには今後のさらなる研究が必要である。

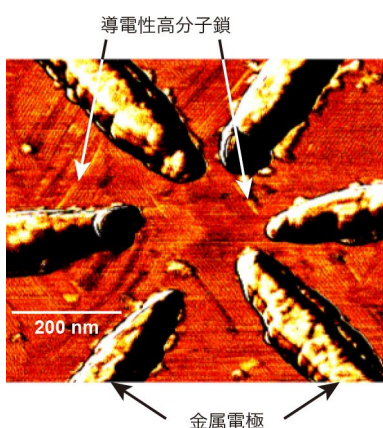


図2 h-BN 基板上的の微細電極間に作成した導電性高分子鎖の原子間力顕微鏡 (AFM) 像。

(3) 多探針 SPM の検討

多探針 SPM 装置を用いて計測を行う予備実験として、通常の一探針超高真空 SPM 装置を用い、グラファイトおよび MoS_2 基板上的のジアセチレン分子膜の観察および STM 探針による連鎖重合反応誘起が、超高真空環境下でも可能であることを確認した。また、探針を接触させる微細電極として金のナノ粒子の利用を検討し、数ナノメートルサイズの金ナノ粒子と単一ポリジアセチレン鎖の接続実験を行った。なお、作成したポリジアセチレン-金ナノ粒子接合系において、接合部付近のポリジアセチレン鎖が STM 像で低く観察される

ことがあり、ポリジアセチレン鎖と金との間の電荷移動が示唆された。これについては、再現性に関する検討が今後さらに必要である。一方、多探針 SPM 装置では、ジアセチレン分子膜の観察、探針による重合とともに安定して行うことができず、電気伝導特性の測定を行うためには、装置や条件を最適化していく必要がある。

(4) グラフェンの局所的絶縁体化の利用

ヘリウムイオン顕微鏡を用いてグラフェンに原子レベルの欠陥を導入することで、グラフェンの電気伝導特性を局所的に制御できることが、本研究期間中に報告された[5]。この技術が、本研究の単分子デバイスの電気伝導特性計測に利用できると考え、研究期間途中から検討を始めた。すなわち、グラフェンにヘリウムイオンを局所的に照射することで、数十ナノメートル程度の幅の領域のみを絶縁体化する。絶縁体化した領域をまたぐように単分子鎖配線デバイスを作成すれば、絶縁体化していないグラフェン領域をポリジアセチレン鎖と電気的に接触する電極として用いて、その電気伝導特性を計測できると期待できる。予備実験として、グラフェン上にジアセチレン単分子膜が作成できること、欠陥を導入したグラファイト基板上でもジアセチレン単分子膜の作成と重合反応が可能であることを確認した。また、グラフェンをのせる基板としては、引用文献[5]で使用しているシリコン酸化膜表面は表面の平坦度の点で不相当であり、原子レベルで平坦な h-BN やサファイア等が適している事がわかった。グラフェンをサファイア基板にのせ、電極を接続した後に、ヘリウムイオン顕微鏡によりグラフェンに欠陥を導入したデバイスの試作を行った。

(5) MoS_2 基板の欠陥サイトへのチオール分子の吸着と欠陥修復

本研究を進める中で見いだされた、研究開始当初は予期しなかった成果として、 MoS_2 基板の原子欠損サイトにチオール分子が選択的に吸着することを見いだした(図 3a-d)[6]。 MoS_2 基板の原子欠損サイトは STM 探針を用いて任意の位置に作成できることが知られている[7]ので、本研究成果と合わせることで、基板上的の任意の位置に分子を固定することができる。将来の単分子デバイスの分子配置法に利用可能な成果である。

さらに、吸着したチオール分子の S-C 結合を STM 探針により解離することで、 MoS_2 基板の原子欠損を修復できることも見いだした(図 3e, f)[6]。 MoS_2 を使った二次元膜デバイスの構造・機能制御への応用が期待できる。

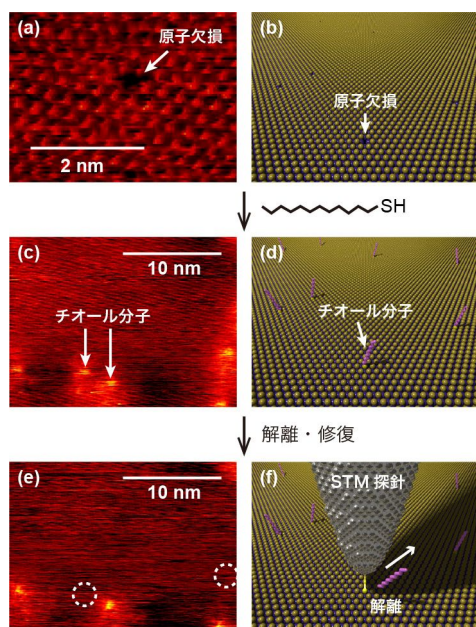


図3 (a,b) MoS₂表面の原子欠損サイトのSTM像と模式図。(c,d) ドデカンチオール分子が原子欠損サイトに吸着したSTM像と模式図。(e,f) STM探針によりチオール分子を解離した後のSTM像と模式図。破線円内にあった分子が解離して、原子欠損が修復された。文献6から許可を得て改変・転載。Copyright 2012 American Chemical Society.

(6) 分子膜をテンプレートとした金ナノ粒子の配列

本研究を進める中で見いだされた、研究開始当初は予期しなかった成果である。ジアセチレン化合物の自己集合分子膜の上に金を蒸着すると、分子の配列構造をテンプレートとして金ナノ粒子も配列することを見いだした(図4)[8]。分子内の多重結合部分が金ナノ粒子の成長核として機能することによって考えられる。金属ナノ粒子の配列法として、ナノエレクトロニクスやナノフォトニクスへの応用が考えられる。

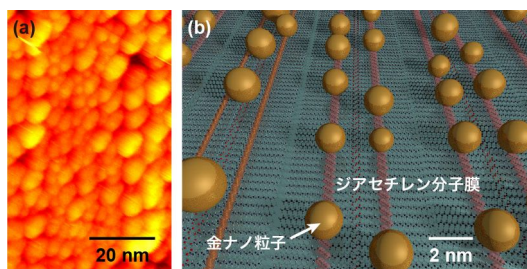


図4 MoS₂表面上の10,12-ノナコサジン酸自己集合分子膜をテンプレートとして配列した金ナノ粒子の(a) STM像と(b)模式図。文献8から許可を得て改変・転載。Copyright 2013 American Chemical Society.

<引用文献>

- A. Aviram and M.A. Ratner, "Molecular rectifiers", *Chem. Phys. Lett.*, **29** (1974) 277-283.
 Y. Okawa *et al.*, "Chemical wiring and

soldering toward all-molecule electronic circuitry", *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 8227-8233.

Y. Okawa *et al.*, "Controlled chain polymerisation and chemical soldering for single-molecule electronics", *Nanoscale*, **4** (2012) 3013-3028.

Y. Okawa and M. Aono, "Nanoscale control of chain polymerization", *Nature*, **409** (2001) 683-684.

S. Nakaharai, T. Iijima, S. Ogawa *et al.*, "Conduction tuning of graphene based on defect-induced localization", *ACS Nano*, **7** (2013) 5694-5700.

M. Makarova, Y. Okawa and M. Aono, "Selective adsorption of thiol molecules at sulfur vacancies on MoS₂(0001), followed by vacancy repair via S-C dissociation", *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 22411-22416.

S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa, "Surface modification of MoS₂ using an STM", *Appl. Surf. Sci.*, **60/61** (1992) 643-647.

M. Makarova, S. K. Mandal, Y. Okawa and M. Aono, "Ordered monomolecular layers as a template for the regular arrangement of gold nanoparticles", *Langmuir*, **29** (2013) 7334-7343.

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)

P. Koley, M. Sakurai and M. Aono, "Tunable morphology from 2D to 3D in the formation of hierarchical architectures from a self-assembling dipeptide: thermal-induced morphological transition to 1D nanostructures", *J. Mater. Sci.*, 査読有, **50** (2015) 3139-3148, DOI: 10.1007/s10853-015-8875-6

M. Makarova, S. K. Mandal, Y. Okawa and M. Aono, "Ordered Monomolecular Layers as a Template for the Regular Arrangement of Gold Nanoparticles", *Langmuir*, 査読有, **29** (2013) 7334-7343, DOI: 10.1021/la400177u

M. Makarova, Y. Okawa and M. Aono, "Selective Adsorption of Thiol Molecules at Sulfur Vacancies on MoS₂(0001), Followed by Vacancy Repair via S-C Dissociation", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **116** (2012) 22411-22416, DOI: 10.1021/jp307267h

[学会発表](計 21 件)

E. Verveniotis, Y. Okawa, M. V. Makarova, Y. Koide, J. Liu, B. Smid, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Komatsu, C. Joachim and M. Aono, "Diacetylene monolayers and aggregates self-assembled on atomically flat surfaces", 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, 2016 年 5 月 2-6 日, リール(フランス).

M. Makarova, E. Verveniotis, S. Nakaharai, T. Taniguchi, Y. Okawa and M. Aono, "Cleaning of Graphene and h-BN Surfaces after Lithography Process", The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), 2015 年 6 月 18 日, TOKI MESSE Niigata Convention Center (新潟県新潟市).

Y. Okawa and M. Aono, "Single molecule wiring to realize single molecule electronics", The 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2014), 2014 年 11 月 4 日, ハロン(ベトナム)(招待講演).

Y. Okawa, "On-surface synthesis of single conjugated polymer chains for single molecular wiring", International Workshop "On-Surface Synthesis", 2014 年 5 月 28 日, レ・ズッシュ(フランス)(招待講演).

M. Makarova, Y. Okawa, T. Taniguchi and M. Aono, "Hexagonal Boron Nitride as a Substrate for Electrical Studies of Polydiacetylene Chains", MANA International Symposium 2014, 2014 年 3 月 5 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

M. Makarova, Y. Okawa, T. Taniguchi and M. Aono, "Self-assembly and Polymerization of Diacetylene on Hexagonal Boron Nitride Substrates for Electrical Studies of Single Polydiacetylene Chains", TNT Japan 2014, 2014 年 1 月 29-31 日, 東京国際展示場(東京都江東区).

M. Makarova, Y. Okawa, S. K. Mandal and M. Aono, "Ordered Arrays of Gold Nanoparticles on a Diacetylene Self-Assembled Monolayer Template", ACSN12 & ICSPM21, 2013 年 11 月 7 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

Y. Okawa, "Single Molecular Wiring Toward Single Molecular Electronics", 2013 CMOS Emerging Technologies Research Symposium, 2013 年 7 月 17 日, ウィスラー(カナダ)(招待講演).

Y. Okawa, S. K. Mandal, M. Makarova and M. Aono, "Single Polymer Connection to Single Molecules and Metal Nanoclusters", 2013 NIMS Conference, 2013 年 7 月 2 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

Y. Okawa, S. K. Mandal, M. Makarova and M. Aono, "Interconnects with Single Conjugated Polymers", 2013 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC 2013), 2013 年 6 月 14 日, 京都リサーチパーク(京都府京都市)(招待講演).

大川祐司、「単一高分子配線技術」、日本学術振興会 半導体界面制御技術第 154 委員会 第 86 回研究会、2013 年 4 月 18 日、東京大学生産技術研究所、(東京都目黒区)(招待講演).

Y. Okawa, S. K. Mandal, M. Makarova and M. Aono, "Single Molecular Interconnects by Controlling Chain Polymerization", 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2013 年 4 月 2 日, サンフランシスコ(アメリカ合衆国)(招待講演).

M. Makarova, Y. Okawa and M. Aono, "Selective adsorption and subsequent dissociation of thiol derivatives at sulfur vacancies on MoS₂(0001)", 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM20), 2012 年 12 月 17 日, 沖縄かりゆしアーバンリゾート・ナハ(沖縄県那覇市).

Y. Okawa and M. Aono, "Chemical Soldering for Single Molecule Electronics", 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN-2012), 2012 年 10 月 22 日, ブリスベン(オーストラリア)(招待講演).

Y. Okawa and M. Aono, "Chemical Soldering: New Method for Single Molecular Interconnects", 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), 2012 年 9 月 25 日, 国立京都国際会館(京都市)(招待講演).

〔図書〕(計2件)

Y. Okawa, S. K. Mandal, M. Makarova, E. Verveniotis and M. Aono, "On-Surface Synthesis of Single Conjugated Polymer Chains for Single-Molecule Devices", Springer, On-Surface Synthesis, Advances in Atom and Single Molecular Machines, edited by A. Gourdon, 2016, 287 (167-179).

大川祐司、青野正和、「導電性高分子を用いた単分子配線法」、エヌ・ティー・エス、導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線、2014, 205 (213-218).

〔その他〕

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/OKAWA_Yuji-j.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

大川 祐司 (OKAWA, Yuji)
国立研究開発法人物質・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)
国立研究開発法人物質・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

櫻井 亮 (SAKURAI, Makoto)
国立研究開発法人物質・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：60280731

久保 理 (KUBO, Osamu)
大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
研究者番号：70370301
(平成27年度より連携研究者)

中払 周 (NAKAHARAI, Shu)
国立研究開発法人物質・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：90717240
(平成27年度より参加)

小川 真一 (OGAWA, Shinichi)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・招聘研究員
研究者番号：00590085

(平成27年度より参加)

(3)連携研究者

ヒル ジョナサン (HILL, Jonathan P.)
国立研究開発法人物質・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

館山 佳尚 (TATEYAMA, Yoshitaka)
国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー
研究者番号：70354149

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

石井 宏幸 (ISHI, Hiroyuki)
国立研究開発法人科学技術振興機構・さきがけ研究者
研究者番号：00585127