

3-10 研究施設

分子スケールナノサイエンスセンター

分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

小川 琢 治 (教授) (2003年2月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、ナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- c) 金ナノ粒子 / 有機分子 2次元構造体の電気特性の研究
- d) カーボンナノチューブ / 有機分子複合体の形成と分子スケールでの電気特性の研究
- e) 分子定規法によるナノギャップ電極の作成とこれを用いた電子素子の研究
- f) 二探針電導性原子間力顕微鏡(分子スケールプローバー)の作成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度までに、 $1\ \mu\text{m}$ に近い長さを持つ 共役ポルフィリンワイヤーが様々な表面上で多様な自己組織化様態を示し、高次の構造体を作ることを見出ししてきた。即ち、展開条件により(I)高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、(II)高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、(III)高さ約1.0 nm、鎖間距離約15 nmで並んだ構造体の3種類ができる。今年度は、この多様性を説明するために分子動力学計算による解析を行った。その結果、ポルフィリンワイヤーは、絡み合っただけのラセン構造を取るよりは、ポルフィリン面をお互いに平行に保った形で二本並ぶ構造を取りやすいことが分かった。このことから、高さが約1.0 nm、鎖間距離約15 nmの構造体は、おそらくポルフィリンワイヤーがスタックした二本鎖が並んだ構造であろうと思われる。更に、ポルフィリンの中心金属への配位を利用して、この高次の構造体を鋳型とした金ナノ粒子の1次元組織化に成功した。
- b) 共役ポルフィリンワイヤーを鋳型として用いた金ナノ粒子の1次元組織化以外に、分子自体の形態を利用して金ナノ粒子の1次元自己組織化にも成功した。
- c) 金の電極存在下で、金ナノ粒子と有機ジチオールを混合するだけで、二次元金ナノ粒子集合体が電極間に形成できる。例えば、ノナチオフェンジチオールを分子として用いた場合、一つの金ナノ粒子集合体の大きさはおおよそ6 nmと見積もられるが、AFMで測定した膜厚が18–24 nmであるので3–4層程度の薄膜で有ることがわかる。単に二つの原料を混合しただけであるのに、不定形の集合体にならずかなり均一な膜になる点が興味深い。その機構についてはまだ明らかになっていない。このデバイスの電流-温度特性から、伝導は分子を通過するトンネル機構と熱励起型の伝導機構の二つの重ね合わせであると考えている。分子の構造が変わると、できる集合体のモルフォロジーが変わったり、電気特性が変わることも明らかにしており、分子の特性を活かした電子素子作成の一手法として興味深い。
- d) これまでの単分子電気特性計測の結果のかなりのものが実は分子を計測していなかった可能性が指摘されてきて

おり、分子の電気特性を計測する際に本当に対象分子を計測しているのかどうかの確認が重要である。最も確実な方法は、対象分子の分子像を計測しながら計測する走査プローブ顕微鏡の手法であり、有機自己集合膜を用いたAFMやSTMの結果は信頼性の高い結果を与えている。しかし、孤立分子の横方向の電導性を計測することは困難であった。孤立分子の横方向の電導性を計測するには、絶縁性の基板を用いる必要があるが、絶縁性の基板を用いるとSTMを用いることはできない。また、接触型のAFMを用いると絶縁性基板での計測はできるが、カンチレバーが対象分子に触るので分子が動く可能性が高く計測が困難である。この矛盾を解決する手法としてPCI-AFMがある。これは、分子画像を計測する際にはタッピングモードを用いて分子を引きずらないようにし、電気計測を行うときにのみ分子に接触する方法である。この手法を用いると孤立した単一分子の横方向の電気特性を、分子の画像と同時に計測することが可能になる。この手法を用いる場合には、対象分子の片端に電極金属を蒸着する必要がある。しかし、蒸着した金属を電極として用いると最小の膜厚が数10 nmは必要であり、平均的な分子の大きさ(1–5 nm)よりも遙かに大きいため、電極周辺での計測が困難になる。この問題点を解決するためにカーボンナノチューブを電極として計測することを考えた。カーボンナノチューブは、直径が1 nm程度であり構造により金属的な電導性を示すものもある。このため、カーボンナノチューブを電極として用いると、電極上から電極から離れている部分まで連続的に単一分子の電気特性の計測が可能になる。これを実証するために、ポルフィリン単分子とポルフィリンワイヤーを用いた実験を行った。ポルフィリン分子が吸着した部分と吸着していない部分が区別でき、分子が存在する部分では整流性が現れ、分子が存在しない部分では対照的な曲線となることがわかった。

- e) 分子定規法を用いて、5–10 nmのギャップを持つ電極を作成し、電極間に一定の大きさの金ナノ粒子を入れ電気特性を測定したところ、計算通りのクーロンブロック特性が得られた。他の手法で、このレベルのギャップの電極を再現性良く正確なギャップ幅で作成することは困難であり、分子定規法の手法の優秀さが確認できた。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)
- f) 二探針走査トンネル顕微鏡 (STM) は完成して、Si(7×7)の原子像が見えることを確認した。二探針以上の走査トンネル顕微鏡でこのレベルの原子分解能を持つものは世界初であり、設計の正しさが確認できた。現在、これを原子間力顕微鏡に拡張する作業を行っているが、そのために必要なカンチレバーの作成を行っているところである。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)

B-1) 学術論文

H. UNO, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OGAWA, H. N. YAMADA and N. ONO, "Photo Precursor for Pentacene," *Tetrahedron Lett.* **46**, 1981–1983 (2005).

H. YAMADA, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OKUJIMA, H. UNO, T. OGAWA, K. OHARA, K. MUKAI and N. ONO, "Novel Photochemical Synthesis of Pentacene and Its Derivatives," *Chem. Eur. J.* **11**, 6212–6220 (2005).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単分子の電気特性を調べる新たな流れ」, 化学9月号 (2005).

小川琢治, 「単一分子デバイス」, 第5版実験化学講座28, 日本化学会編, 丸善, 第3章第1節第1項, p.179–197 (2005).

B-4) 招待講演

小川琢治, 「分子電子素子のためのナノ構造体の形成」, 九州大学工学研究院応用化学講演会, 福岡, 2005年1月.

T. OGAWA, “Construction of Nano-structures for Molecular Electronics,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

H. TANAKA, “Electronic Property of Porphyrin on SWNT Electrode Measured by Point Contact Imaging Atomic Force Microscopy,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Gotemba (Japan), April 2005.

小川琢治, 「有機・無機ナノ構造体の形成と電気特性の計測」, 島根大学理工学部講演会, 松江, 2005年9月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” The Brazilian Society of Materials Research 2005, Recife (Brazil), October 2005.

田中啓文, 「ナノ伝導計測と超微細ナノファブリケーション」, オリンパスセミナー, 長野県上伊那郡辰野町, 2005年10月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” International Symposium on Molecular Scale Electronics, Tsukuba (Japan), December 2005.

H. TANAKA, “Organic molecules Working as Nanodevices on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Karuizawa (Japan), December 2005.

B-5) 特許出願

特願平11-360274, 「電気特性評価装置」, 長谷川剛, 中山知信, 奥田太一, 田中啓文, 青野正和, 1999年.

特願2002-064264, 「分子集積回路素子」, 松本卓也, 川合知二, 桑原裕司, 小川琢治, 松井真二(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223978, 「分子ワイヤ」, 小川琢治, 千原恵里, 馬場美幸(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223975, 「分子ワイヤおよびその製造方法」, 小川琢治, 小澤寛晃(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223971, 「有機金属錯体およびその製造方法ならびにそれを用いた電荷保持材料および単電子トランジスター」, 小川琢治, 遠藤弘章(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2004-351330, 「安定化無機ナノ粒子, 安定化無機ナノ粒子群, 安定化無機ナノ粒子の製造方法及び安定化無機ナノ粒子の利用方法」, 荒木幸一, 小川琢治, 水口英輔(独立行政法人科学技術振興機構), 2004年.

特願2004-65033, 「新規ポルフィリン化合物とその超分子構造体」, 佐藤弘一, 小川琢治(株)荏原製作所, 2004年.

特願2005-203190, 「整流素子」, 田中啓文, 矢島高志, 小川琢治, 2005年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成協会 幹事 (1997-1998).

国際高等研究所 特別研究「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザイン」 プロジェクトメンバー (2001-2005).

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 幹事 (2002-2004).

国際高等研究所「電子系の新しい機能」 プロジェクトメンバー (2005-).

学会の組織委員

The First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員 (2000).

Asia Nano 2002, 組織委員 (2002).

Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 組織委員 (2003).

Asia Nano 2004, 組織委員 (2004).

International Symposium on Nano-organization and Function, 組織委員 (2004).

分子エレクトロニクス研究会, 組織委員 (2004).

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員 (2000-).

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子ナノテクノロジー研究委員会」委員 (2001-).

日本学術振興会「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザインに関する研究開発専門委員会」委員 (2001-2005).

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2003-).

日本学術振興会「電子系の新しい機能に関する研究開発専門委員会」委員 (2005-).

その他

独立行政法人通信総合研究所基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ 併任職員 (2000-).

東京大学物性科学研究所 嘱託研究員 (2000-2001).

産業総合研究所 客員研究員 (2002-).

科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」 チームアドバイザー (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

島根大学理工学部, 「物質化学特別講義」, 2005年9月28日-30日.

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「有機銅錯体によるsp²炭素活性化機構の研究」, 小川琢治 (1995年).

重点領域研究, 「含ピスマス-インターエレメント化合物の研究」, 小川琢治 (1997年-1999年).

西田記念基礎有機化学研究助成, 「機能性有機分子の合成とマイクロ電極アレイを用いた有機分子デバイス化の研究」, 小川琢治 (1997年).

委任経理金, 住友金属鉱山, 小川琢治 (1997年-).

長瀬科学技術振興財団, 小川琢治 (1998年).

基盤研究(B), 「分子エレクトロニクスに最適化した光機能性有機分子の合成と物性の研究」, 小川琢治 (1999年-2001年).

科学技術振興事業団さきがけ研究21, 「ナノ電極/有機分子組織体による次世代電子素子の創出」, 小川琢治 (1999年-2002年).

基盤研究(C)企画調査, 「分子スケールエレクトロニクス」, 小川琢治 (2000年).

科学技術振興事業団戦略的基礎研究, 「巨大ポルフィリンアレーのメゾスコピック構造デバイス」, 小川琢治 (2001年-2006年).

萌芽研究, 「機能性有機分子による単電子トランジスターの構築」, 小川琢治 (2002年-2003年).

基盤研究(A),「ナノ環境を利用した有機分子高次組織体の構築とその電子物性の研究」,小川琢治(2003年-2006年).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2004年).
萌芽研究,「ナノ球リソグラフィとシャドーコーン方によるナノロッド配列の作製とその光学特性評価」,田中啓文(2004年-2005年).
文部科学省科学技術試験研究「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」に関する研究開発,「原子スイッチを用いた次世代プログラマブル論理演算デバイスの開発 ナノギャップ形成に関する研究」,小川琢治,田中啓文(2005年-).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成石川カーボン科学技術振興財団,「カーボンナノチューブ配線上でナノデバイスとして動作する平面分子に関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成島津科学技術振興財団,「単層カーボンナノチューブ配線上へのナノサイズ分子デバイスの配置と点接触電流イメージング原子間力顕微鏡を用いた特性評価」,田中啓文(2005年).

C) 研究活動の課題と展望

長期的な展望としては,分子の概念の拡張と,その新しい系の物性を計測する新しい手法を開発することで,これまでに無い現象を発見することを目的としている。新しい概念の分子として,狭義の分子が金属構造体(金属ナノ粒子,金属ナノロッド)と作る複合体や,それが更にナノ電極のような巨視的な構造体と共有結合している系を考えている。これまでの考えでは後者は「素子」であり「分子」とは捉えられないが,それぞれの構造体が原子レベルで形状が揃っており,その構造体が個々の要素では現れなかった性質を持つようになると「分子」の定義に合うのではないかと考えている。現時点では,まだ個々の「素子」間のばらつきが大きいのが,ばらつきが無いように作成することで新たな地平が見えてくると期待している。