

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成14年度採択研究代表者

田中 一義

(京都大学大学院工学研究科 教授)

「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」

1. 研究実施の概要

本プロジェクトチームの目的は、動作環境の整備されたナノ電子デバイスの設計・構築・動作確認である。具体的なデバイスのイメージとしては、次々世代の電子デバイスとして期待される単分子トランジスタ開発を目指し、さらに単分子メモリー開発も射程に入れている。この目的達成のための研究を行うために、平成15年度も下記4のような4つのサブグループに分けた方式をとった。

平成15年度においては14年度に引き続き、頑丈な分子三脚、分子ワイヤー、分子ドットを一体的に含んだ被覆型分子ワイヤー、スピン偏極分子ワイヤーなど各種の分子ナノパーツ合成についての研究が充実しつつある。また同時にSi-C結合をベースとする電極/有機分子融合性インターフェースの開発などの具体的なデバイス構築の準備も行い、さらにナノ電子計測の準備としてダイナミックモード原子間力顕微鏡(DFM)による有機分子-金属界面の表面電位計測の立ち上げにも成功している。さらに精密分子設計としては、有機分子-金属界面の電極接合解析のための自然結合軌道(NBO)解析を用いる理論的支援を開始した。一方、バックゲート上に展開するナノからサブナノオーダーの厚みを持つ絶縁層としてのケイ素系高分子ないし有機高分子ブラシの作製にも注力しているところである。

現在、各種分子ナノパーツの合成は相当な成功を収めてきており、これらを用いてのデバイス構築の展望が開けて来ている。また特に今年度から、領域総括のあと押しによって『電極問題』を実験・理論両面から深い意味で考察する端緒が開けてきており、これを積極的に本研究に生かすことが当チームにとって非常に有益であると考えている。以上、現在までに得られている各サブグループの上記研究成果を有効かつ機動的に組合せて、さらに所期の目的を達するための努力を続ける。

2. 研究実施内容

(a) 有機・無機融合ナノパーツ合成グループ：分子設計と合成

・ 強固な炭素骨格をもつアダマンタンの金基板表面における自己組織化単分子膜の作製と、その評価を行い、さらにこの分子の配向及び分子-基板間の結合状態を評価した。具体的には*p*-ヨードフェニル基をもつ分子三脚の合成に成功した。この分子は多様な π 共役

系分子ユニットを三脚上部に連結できると期待され、すでに一部合成できている。

- ・ 高導電性分子ナノワイヤーの創出に向けて、チオフェン-テトラチアペンタレン(TTP)複合型オリゴマーの一般合成法の確立を目指している。従来法では困難であったチオフェン-テトラチアペンタレン(TTP)複合型オリゴマーの4, 5量体の合成に成功した。

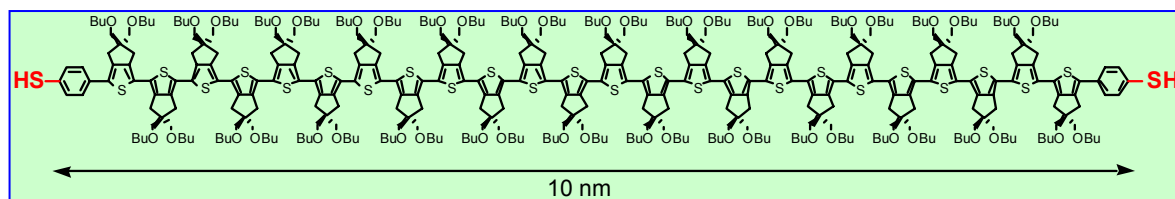
- ・ 「荷電キャリアの入/出力に適した構造部位」と「荷電キャリアの分子内安定保持に適した構造部位」の各々を単一分子鎖内の定位置に作りこんだ多機能化分子電線的设计・開発を目指して非被覆型オリゴチオフェン類(0.3-3 nm 長), および被覆型(1-10nm 長)オリゴチオフェン類について, 非被覆部位と被覆部位を様々なパターンで混在させた一連の新規大型鎖状分子群の合成に成功した。得られた各種オリゴチオフェンの電子供与・受容能や会合反応特性について, 電気化学的計測から比較検討している。

- ・ スピン偏極分子ナノワイヤーの創出に向けて, 二重交換相互作用機構が発現する可能性のあるオリゴアニリン系ポリラジカルの合成に成功した。溶液中で酸化剤により一電子酸化したのち, パルス電子スピン共鳴測定を実施した結果, 極低温下で, 主成分がスピン4重項種であり, 局在スピンと主鎖に発生した非局在電子の間に強磁性的相互作用が働くことを示すことができた。

- ・ 長鎖アルキル鎖とグラファイト(HOPG)とが引力的相互作用を有することに着目し, 多数のアルキル鎖を有した機能性分子(ポルフィリンあるいはフタロシアニン)をHOPG上に配列させて単分子計測を試み, 明瞭な単分子像を得ることができた。

(b) ナノ電子デバイス構築グループ: 組織化と集積化

- ・ 単分子導電性計測を目的として, 電極接合部位を有するチオフェン分子ワイヤーの構築を行った。β位を5員環縮環によって完全にブロックしたチオフェンモノマーユニットを用いることでα位での選択的反応が可能となり, 6量体以上ではFe(III)試薬による酸化的2量化で鎖長を延ばすことができるようになった。こうして大量合成が可能となった24量体オリゴチオフェンにおいて末端官能基化を検討し, 臭素化後, シアノエチル基で保護されたスルフィド官能基を有するフェニルスズ化合物とのStilleカップリング, および塩基処理で両末端チオール化合物を得た。この分子長は10 nm程度であり, ナノギャップ電極での電導度測定を予定している。



- ・ シリコンウェハ表面上にグラフト重合させた異種高分子の選択的エッチングによるナノ凹凸パターン化(ナノキャビティー・チャンネルなどの構築), 選択的な無機物・金属生成により, パターン化複合表面の構築を行いつつある。

- ・ ウェットプロセスにより, 水素終端シリコンとC=C 2重結合を持つ分子を反応させてシリコン上に分子膜を作製し, 薄膜の熱的・化学的安定性を明らかにした。特に, 局所陽

極酸化リソグラフィーのプロセスで用いるフッ化アンモニウム溶液に対して十分な耐性があることを示し、リソグラフィー過程で有機膜が損傷を受けないことを明らかにした。

- 銅表面に吸着させたコバルトフタロシアニン分子上の特定の場所での dI/dV スペクトルを計測した。 -0.3 V のピークは中心のコバルト原子に由来する状態密度であり、HOMO-LUMO ギャップ内の 0.05 V 付近のピークは吸着により新たに誘起された状態密度であると考えられる。さらに電極/分子/電極の系において、電極に接する分子の電子状態は摂動を受けることが示され、分子の個性を調べるためには、少なくとも数層分の分子が必要になることが明らかになった。

- TTFを側鎖に有する新規電子供与性高分子の精密合成に成功し、その酸化還元特性には高分子効果が認められた。電子吸引性化合物との分子間CT錯体形成や電子吸引性モノマーとの共重合による導電性の発現が期待される。

- 化学反応性を有するSi-H末端剛直ポリシラン半導体を石英基板上への固定化、および反応性末端基を有する剛直ポリシラン半導体高分子のマイカ、金上での垂直配向固定化に成功した。さらに反応性末端基を有する剛直ポリシラン半導体高分子に親水処理を施した固体基板表面の任意の部位に有機半導体高分子を固定化することにも成功している。これにより、常温大気下で有機分子を固定化することが可能になった。

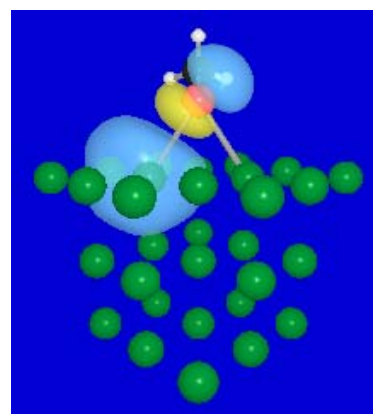
(c) ナノ電子計測グループ：計測と評価

- ヘキサセンおよび連結ポルフィリンの合成を目指し、特に後者は電極上に規則正しく配列させる目的で、ポルフィリンの β 位に様々な置換基を有するポルフィリン類の合成法の開発を行っている。

- これまでに開発した電圧制御水晶発振器(VCXO)を用いる位相同期FM復調回路をもつ高安定周波数検出装置を使用することで、FM検出方式の高感度ケルビンプローブ顕微鏡(KFM)を実現した。この装置を用いて、金属電極近傍の高配向オリゴチオフェン系分子薄膜(メチル末端オリゴチオフェン5量体)や交流電界による誘電泳動法を用いることで単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を金属電極間に架橋させて作製したFETなどの特性についての測定に成功している。

(d) 精密分子設計及び総括グループ：理論的分子設計とナノサイエンス開拓

- Au(111)面上へのアルカンチオール(CH_3S)の吸着モデルについて自然結合軌道(NBO)法により理論的に考察した。Au-Sの結合長は 2.710 Åとなり、Au表面の特定のサイトにおけるアルカンチオールの吸着ではAuの $6s$ 軌道が結合に関与している。さらにAu金属としての $6s$ 軌道が関与するNBOの軌道エネルギーは -8.254 eVから 0.176 eVの範囲にある。これらの軌道エネルギーの比較により、ほぼ半占されているAu-S反結合軌道(右図：エネルギー準位は -2.340 eV)とAu金属の $6s$ 軌道間の相互作用に基づく径路における電子移動が考えられる。



3. 研究実施体制

有機・無機融合ナノパーツ合成グループ

研究分担グループ長：北川 敏一（京都大学化学研究所助教授）

研究項目：有機・無機融合ナノパーツ合成 - 分子設計と合成

ナノ電子デバイス構築グループ

研究分担グループ長：埴田 博一（岡崎国立共同研究機構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授）

研究項目：ナノ電子デバイス構築 - 組織化と集積化

ナノ電子計測グループ

研究分担グループ長：宇野 英満（愛媛大学総合科学研究支援センター教授）

研究項目：ナノ電子計測 - 計測と評価

精密分子設計及び総括グループ

研究分担グループ長：田中 一義（京都大学大学院工学研究科教授）

研究項目：精密分子設計及び総括 - 理論的分子設計とナノサイエンス開拓

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

01整理番号：160401004

著者氏名：Hidemitsu Uno, Akane Masumoto, and Noboru Ono

論文題名：Hexagonal Columnar Porphyrin Assembly by Unique Trimeric
Complexation of a Porphyrin Dimer with π - π Staking: Remarkable
Thermal Behavior in a Solid

書誌事項：J. Am. Chem. Soc., Vol.125, No.40, P.12082-12083 (2003)

発表日付：20030913

02整理番号：160403007

著者氏名：Masato Ara and Hirokazu Tada

論文題名：Friction Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with
Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds

書誌事項：Applied Physics Letters, Vol.83, NO.3, P.578-580 (2003)

発表日付：20030717

03整理番号：160401005

著者氏名：Hidemitsu Uno, Kentaro Inoue, Takushi Inoue, and Noboru Ono

論文題名 : Cyclo-oligomerization of 2-(Hydroxymethyl)pyrroles with Electron-Withdrawing Groups at β -Positions: Formation and Structural Elucidation of Porphyrinogens and Hexaphyrinogens

書誌事項 : Organic & Biomolecular Chemistry, Vol.1, No.21, P.3857-3863 (2003)

発表日付 : 20031029

04整理番号 : 160402004

著者氏名 : Atsushi Wakamiya, Daisuke Yamazaki, Tohru Nishinaga, Toshikazu Kitagawa, and Koichi Komatsu

論文題名 : Synthesis and Properties of Novel Oligothiophenes Surrounded by Bicyclo[2.2.2]octene Frameworks

書誌事項 : Journal of Organic Chemistry, Vol.68, No.22, P.8305-8314 (2003)

発表日付 : 20031031

05整理番号 : 160402005

著者氏名 : Yangsoo Lee, Toshikazu Kitagawa, and Koichi Komatsu

論文題名 : Electron-Transfer Induced Substitution of Alkylated C₆₀ Chlorides with Proton Sponge

書誌事項 : Journal of Organic Chemistry, Vol.69, No.2, P.263-269 (2004)

発表日付 : 20040123Pub/20031217Web

06整理番号 : 160403023

著者氏名 : Masato Ara, Akira Sasahara, Hiroshi Onishi, and Hirokazu Tada

論文題名 : Non-Contact Atomic Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds

書誌事項 : Nanotechnology, Vol.15, P.S65-S68 (2004)

発表日付 : 20040113

07整理番号 : 160403030

著者氏名 : Teiji Satou, Toyofumi Sakai, Takeshi Kaikawa, Kazuo Takimiya, Tetsuo Otsubo, and Yoshio Aso

論文題名 : α , ω -Bis(quiquethienyl)alkanes as a π -Dimer Model of Polythiophene

書誌事項 : Organic Letters, Vol.6, No.6, P.997-1000 (2004)

発表日付 : 20040224

08整理番号 : 160403031

著者氏名 : Ryo Yamada, Masato Ara, and Hirokazu Tada

論文題名 : Temperature Dependence of the Structure of Alkyl Monolayers on
Si(111) Surface via Si-C Bond by ATR-FT-IR Spectroscopy

書誌事項 : Chemistry Letters, **33**, 492-493 (2004)

発表日付 : 20040300

09整理番号 : 未

著者氏名 : Takaaki Ishibashi, Masato Ara, Hirokazu Tada and Hiroshi Ohnishi

論文題目 : Molecular Conformation of n-Alkyl Monolayers Covalently Bonded to
Si(111)

書誌事項 : Chemical Physics Letters, **367**, 376-381 (2003).

発表日付 : 20030110

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数 : 2件 (CREST研究期間累積件数 : 2件)