

「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ー開発を目指し、一方で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機動的な研究を行うために、平成16年度も下記のような4つのサブグループに分けた方式をとった。同時にグループ間の連携は一層緊密にとり、所期の目的を達成するために、技術の補完をしあうことを強く奨励した。さらに必要に応じて領域内の他チーム（例えば電極問題に関しては浅井チーム）とも連携を取り合うことも視野に入れて研究を推進した。

平成16年度は、いよいよ具体的なデバイス構築の準備・遂行を視野に入れながら、引き続き各種の分子ナノパーツ合成に注力し、電子デバイス構築の立ち上げに向けて一段と充実した研究を行った。特に10 nm級長さの分子ワイヤーを当チームの基準とし、これとバルク電極接続のためのアンカー導入に焦点をあてている。さらに精密分子設計としては、電極問題に対する化学的な面からの理論的支援を中心に行った。

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

- ・24量体までの被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤーの効率の良い合成法の確立と基本物性の測定を行った。4量体オリゴマーのX線結晶構造解析では、期待通りの高い平面性とシリル置換基による完璧な共役系の被覆が明らかとなった。
- ・オリゴチオフェン分子ワイヤーのシリコン電極接合の条件検討を目的として、比較的容易に合成が可能なジヘキシル置換オリゴチオフェン4量体を基本骨格とし、末端エチニル置換オリゴチオフェン4量体と8量体、さらには両末端エチニル置換24量体（分子長約10 nm）の合成に成功した。
- ・6, 13位がシュウ酸ユニットで架橋されたペンタセン化合物の光による生成反応を詳細に検討し、この光反応が無酸素状態では定量的にペンタセンを与えることを見出した。さらに単分子デバイスに組み込むために、長軸方向に置換基を持つペンタセン誘導体

の前駆体を合成した。

- 拡張 π 電子系ポルフィリンオリゴマーを量子ドット部分として用いるため、ポルフィリン同士をアセンで縮合して π 電子系の融合したポルフィリンオリゴマーの合成法の開発（次頁図1）のように行った。さらに分子ワイヤーとして用いるチオフェンオリゴマーへのアンカーとしてチオール基を導入する前段階としてのための臭素基の導入を検討し、ビシクロ[2.2.2]オクタジエンを通じてプロモナフタレンと縮環したピロールの合成に成功した。
- 当チームの基準の一つとしている、平面接合対応の10nm級被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤーを、実用的逐次接合技術新規にも基づいて開発している。このような効率的な反応・精製法が確立すると多量・多様な試料分子を得ることが容易となり、研究のさらなる系統的進展が可能になると考えている。

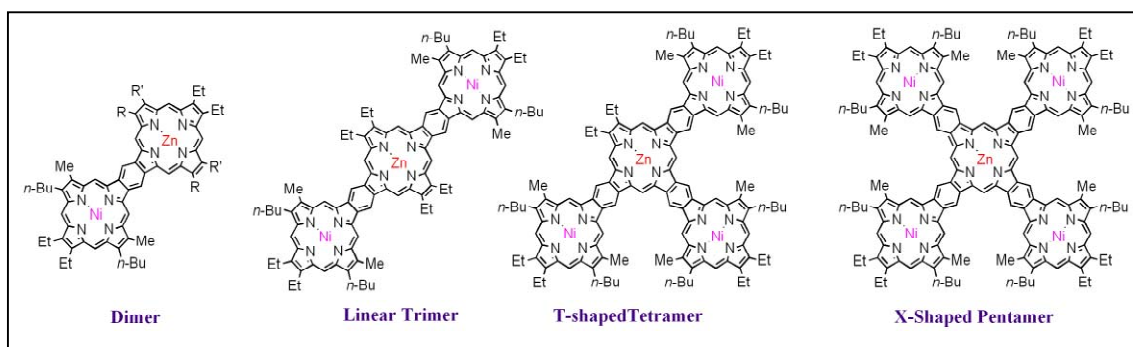


図1. 量子ドットのためのポルフィリンオリゴマー合成.

- 1,3-ジチオール-2-イリデン縮合型TTF（テトラチアフルバレン）に、ジシアノメチレン基を導入した分子および、そのダイマー分子の合成に成功した。前者の分子はジシアノメチレン基の導入により、最長波長部の吸収が対応するケトン類縁体よりも100 nm以上長波長側へシフトしている。さらに架橋炭素鎖が短いダイマー分子では、酸化状態において2つの分子ユニット間が互いに相互作用していることも明らかとなった。
- アダマンタンに3個のチオール構造を結合した三脚形トリチオールと酸化還元応答型 π 共役系分子であるピチオフェン、フェニルピチオフェン、フェロセンを連結した化合物の単分子膜をAu基板上に作製し、膜上における π 共役系の酸化還元特性を評価した。
- アセチレンを直線状に10個並べた分子ワイヤーの合成に成功した。このワイヤーは、通常の実験室条件下で取り扱いが十分可能である。その長さ（3.6 nm）は、ナノギャップ電極に橋架けするには短すぎるが、走査トンネル顕微鏡（STM）によると単分子として十分観察可能である。現在、HOPGを基板として大気圧下でSTMを用いた単分子計測を開始している。

(b) ナノ電子デバイス構築グループ：組織化と集積化

- ・単一分子素子の作製に必要となるナノメートルスケールの間隙を持つ電極（ナノギャップ電極）の作製や，安定した電極-分子界面の構築を目的としている。
 - (I) ナノギャップ電極の作製：電気化学的メッキ方法と収束イオンビーム加工装置を併用することにより，10 nm以下のギャップを有する金属電極を歩留まりよく作製できるようになった。（次頁の図2）
 - (II) 電極/分子接続界面の電子状態解明：極低温STM/STSを用いて，金および銅表面に吸着したフタロシアニン多層膜の電子状態を明らかにした．吸着により分子の電子状態が変化することと，分子の配線接続箇所によって異なる電流-電圧特性が得られることを見いだした．
- ・単分子電子デバイスの電極接合部分を構築するため，(1) 剛直棒状ケイ素系高分子， π 共役系高分子の精緻設計・構造制御と創製・高純度精製，(2) 集束イオンビーム加工装置ならび表面加工技術を用いた半導体高分子・電極間の電極接合に関する技術開発を行っており，垂直配向・水平配向したポリシラン単分子膜の形成を制御できることを明らかにした．

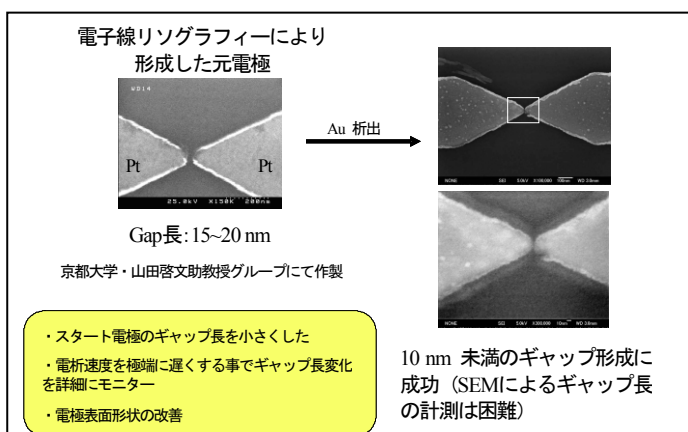


図2. 金属析出によるナノギャップ制御.

- ・金電極およびITO電極表面への精密高分子グラフト化手法を確立した．これによりバックゲート上に形成するナノオーダーの機能性絶縁層などへの応用が可能になりつつある．
- ・電極/分子接続界面の電子状態解明：極低温STM/STSを用いて，金および銅表面に吸着したフタロシアニン多層膜の電子状態を明らかにした．吸着により分子の電子状態と分子の配線接続箇所によって異なる電流-電圧特性が得られることを見出した．

(c) ナノ電子計測グループ：計測と評価

- ・従来の分子スケール電気特性評価のための分子薄膜試料作製に関する研究成果，およびダイナミックモード原子間力顕微鏡 (DFM) による有機分子-金属界面の高分解能表面電位計測法の開発をもとに，半導体的性格を有する有機分子系と金属電極との界面における電子構造を明らかにするため，接触電位 (CPD) と同時測定可能なナノプローブによる局所電気容量計測法 (局所 CV 計測法) を新たに開発した．
- ・具体的には，ダイナミック動作の走査型容量原子間力顕微鏡 (SCFM) を応用して，有機分子/金属電極界面における分子スケールでの空乏領域や電気二重層の可視化技術

の開発を行っている。

(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

- TTP (テトラチアペンタレン) などの有機含硫黄分子は有機導体構築のためのドナー分子として知られているが、このTTP誘導体を金電極に接合させた系の電子伝導特性を第一原理計算により評価した。電極へのアンカーとしてTTPの両末端は CH_2S 基に置換した。この構造を分子ワイヤーと見立てて、Landauer式に基づき密度汎関数法と非平衡Green関数による電子伝導特性解析を市販のソフト (TranSIESTA-C) を用いて行った。その結果、 $I-V_{s-d}$ 曲線は1.5 Vからの電流値の立ち上がりを示した。金電極のFermiエネルギーより約1.5 eV上に電子伝導に寄与する分子ワイヤー (TTP誘導体) 部のLUMOが存在し、バイアス電圧1.5 V印加まで電流値がゼロとなる $I-V_{s-d}$ 特性に関連づけられる。また $I-V_g$ 曲線の電流値は周期的ピークを示し、特に $V_{s-d}=2$ Vの条件で顕著であることが分かった。

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

ナノ電子デバイスのパーツとなる分子系の設計と合成を担当する。

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, 助教授)

研究項目：ナノ電子デバイス構築 - 組織化と集積化

ナノパーツを用いたデバイスを構築し、その組織化と集積化を担当する。

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

構築されたナノ電子デバイスに関する計測と評価を担当する。

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

本チームの研究活動全般を総括し、かつ理論的分子設計とナノサイエンス開拓を担当する。

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

- N. Negishi, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Harima, and Y. Aso, Synthesis and Photovoltaic Effects of Oligothiophenes Incorporated with Two [60]Fullerenes, *Chem. Lett.*, Vol.33, No.6, P.654-655 (2004).
- T. Otsubo, S. Ueno, K. Takimiya, and Y. Aso, Dendrimer-Encapsulated Oligothiophenes, *Chem. Lett.*, Vol.33, No.9, P.1154-1155 (2004).
- H. Kanato, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, T. Nakamura, Y. Araki, and O. Ito, Synthesis and Photophysical Properties of Ferrocene-Oligothiophene-Fullerene Triads, *J. Org. Chem.*, Vol.69, No.21, P.7183-7189 (2004).
- H. Uno, H. Watanabe, Y. Yamashita, and N. Ono, Extremely Large Cavity Assembled by Self-Interlocking of Distorted Biconcave Porphyrins, *Org. Biomol. Chem.*, Vol. 3, P. 448-453 (2005).
- H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, and N. Ono, Photo Precursor for Pentacene, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 46, P. 1981-1983 (2005).
- A. Kato, R. D. Hartnell, M. Yamashita, H. Miyasaka, K. Sugiura, and D. P. Arnold, Selective meso-Monobromination of 5,15-Diarylporphyrins via Organopalladium Porphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, Vol. 8, P.1222-1227 (2004).
- A. Kato, K. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, and M. Yamashita, A Square Cyclic Porphyrin Dodecamer: Synthesis and Single-Molecule Characterization, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P. 578-579 (2004).
- O. Yamane, K. Sugiura, H. Miyasaka, K. Nakamura, T. Fujimoto, K. Nakamura, T. Kaneda, Y. Sakata, and M. Yamashita, Pyrene-Fused Porphyrins: Annulation Reactions of Meso-Pyrenylporphyrins, *Chem Lett.*, Vol. 33, P. 40-41 (2004).
- T. Kitagawa, Y. Lee, N. Masaoka, and K. Komatsu, Generation and Properties of an Alkylated C₇₀ Cation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 44, No.9, P.1398-1401 (2005).
- A. Ito, M. Urabe, H. Ino, and K. Tanaka, 4-Thiazinyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl Cation: Robust Ferromagnetic Coupling against Conformational Change, *Current Appl. Phys.*, Vol. 5, No 2, P. 143-148 (2005).
- A. Ito, H. Ino, Y. Matsui, Y. Hirao, K. Tanaka, K. Kanemoto, and T. Kato, A Bindschedler's Green-Based Arylamine: Its Polycations with High-Spin Multiplicity, *J. Phys. Chem. A*, Vol.108, No.26, P.5715-5720 (2004).
- A. Ito, Y. Nakano, K. Tanaka, and T. Kato, Tetraarylethylene Having Two Nitroxide Groups: Spin-State-Switching by Conformation Change, *Chem.*

Commun., Vol. 2005, No. 3, P. 403-405 (2005)

- M. Ara, A. Sasahara, H. Ohnishi, and H. Tada, Non-Contact Atomic Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds, *Nanotechnology*, Vol. 15, P. S65-S68 (2004).
- R. Yamada, M. Ara, and H. Tada, Temperature Dependence of the Structure of Alkyl Monolayers on Si(111) Surface *via* Si-C Bond by ATR-FT-IR Spectroscopy, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P.492-493 (2004).
- T. Sakanoue, E. Fujiwara, R. Yamada, and H. Tada, Visible Light Emission from Polymer-Based Field-Effect Transistors, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, P. 3037-3039 (2004).
- M. Takada and H. Tada, Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy of Phthalocyanine Multilayers on Au(111) Surfaces, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 392, P.265-269 (2004).
- J. Nishida, Naraso, S. Murai, E. Fujiwara, H. Tada, M. Tomura, and Y. Yamashita, Preparation, Characterization and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoxaline Derivatives, *Org. Lett.*, Vol. 6, P.2007-2010 (2004).
- S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S Tokito, and Y. Yamashita, Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Heterocyclic Oligomers Containing a Thiazolothiazole Unit, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P.1170-1171 (2004).
- H. Sakai, Y. Furukawa, E. Fujiwara, and H. Tada, Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors with a Gate Insulator of Ta₂O₅ Formed by Sputtering, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P. 1172-1173 (2004).
- M. Muratsubaki, Y. Furukawa, T. Noguchi, T. Ohnishi, E. Fujiwara, and H. Tada, Field-Effect Transistors Based on Poly(*p*-phenylvinylene) Derivatives, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P.1480-1481 (2004).
- Y. Morioka, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, and Y. Yamashita, Novel Field-Effect Transistors Based on Bis(1,3-dithiol-2-ylidene) Compounds with a Conjugated Spacer Group, *Chem. Lett.*, Vol. 33, P.1632-1633 (2004).
- E. Fujiwara, M. Takada, Y. Yamashita, and H. Tada, Field-Effect Transistors Based on Single-Crystalline Wires of Bis-(1, 2, 5-thiadiazolo)-*p*-quinobis(1, 3-dithiole), *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, P. L82-L84 (2005).
- T. Sakanoue, E. Fujiwara, R. Yamada, and H. Tada, Preparation of Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors with Asymmetric Electrodes, *Chem. Lett.*, Vol. 34, P.494-495 (2005).
- S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y.

Yamashita, Novel p- and n-Type Organic Semiconductors with an Anthracene Unit, *Chem. Mater.*, Vol.17, P. S.1262-1264 (2005).

- A. Saxena, M. Fujiki, R. Rai, and G. Kwak, Fluoroalkylated Polysilane Film as Chemosensor for Explosive Nitroaromatic Compounds, *Chem. Mater*, Vol. 17, P. 2181-2185 (2004).
- A. Saxena, M. Fujiki, R. Rai, S. Kim, and G. Kwak, Highly Sensitive and Selective Fluoride Ion Chemosensing Fluoroalkylated Polysilane, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 25, P. 1771-1775 (2004).
- T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, Noncontact Atomic Force Microscopy Investigation of Phase-Separated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers with Different Head Groups, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 7B, P. 4545-4548 (2004).
- T. Yoda, T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, Submolecular-Resolution Studies on Metal-Phthalocyanines by Noncontact Atomic Force Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 7B, P.4691-4694 (2004).
- T. Fukuma, K. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada, Dynamic Force Microscopy at High Cantilever Resonance Frequencies Using Heterodyne Optical Beam Deflection Method, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 25, P.6287-6289 (2004).
- T. Ichii, H. Kawabata, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige, Molecular-Scale Investigations of Semi-Insulating Polymer Single Crystals by Noncontact Atomic Force Microscopy, *Nanotechnology*, Vol. 16, P. S22-S26 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：3件（CREST研究期間累積件数：5件）