

「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

本チームの研究目的は、シリコン電子素子では達成できないナノ電子デバイスである単一分子トランジスターを有機・無機融合分子系に基づくボトムアップ方式によって作製することである。18年度には、分子ワイヤーや分子ドットなどのナノパーツ作製、(2)電極接続のためのアンカーの作製、(3) ナノギャップ電極の作製と分子ワイヤー架橋の実現、(4)分子ワイヤーの電子構造の理論的解析などを中心として一段と研究が進展した。

今年度に特に注力した点、及び今後の見通しを以下に具体的に示す。

(1)今年度は、単一巨大分子内に単電子/正孔素子回路を構築するための機能パーツとして、分子内多重接合系モジュール、及び多端子型分子ジャンクションモジュールを開発した。以上で、根幹パーツ群が一通りそろったので、これらを回路として統合する方法論を最終年度に検討する。

(2)ナノギャップ電極接合による単分子導電性計測用として、両末端にアンカーを導入した 10 nm 鎖長のオリゴチオフェン分子ワイヤーを供給した。また、化学ゲート型分子トランジスタの開発に成功した。さらに各種三脚型アンカーの被覆分子ワイヤーへの組み込みや電極ゲート型単分子トランジスタへの展開を最終年度に行う。

(3)分子ドットとして、スピンを持った金属原子を容易に組み込めるポルフィリンやポルフィリン二量体を作製した。さらに、トンネル接合を介して分子ワイヤーパーツと接合した有機単分子素子の作製を最終年度に目指す。

(4)10 nm 幅のナノギャップ電極(金)の安定的供給の目処をつけることに成功し、当チームで作製したオリゴチオフェン分子ワイヤーの分子架橋に成功し、電流・電圧特性の測定に成功した。さらに、分子ドットを組込んだ単一分子トランジスターの作製及び計測を最終年度に目指す。

(5)分子ワイヤーモデルにおける電子伝導に対する分子振動との結合を定式化し、伝導電子の非弾性散乱の理論的解析を行う目処をつけた。さらに実際の分子ワイヤーにおける当該現象の解析を目指す。

2. 研究実施内容

(1) 分子ナノパーツ

オリゴチオフェン分子ワイヤーのナノギャップ金電極およびシリコン電極接合による導電性計測のために、高い溶解性を有するテトラ(ヘキシル)セキシチオフェン(6量体)を繰り返しユニットとして、24量体(分子長約10 nm)両末端へのエチニル及びチオールアンカーを導入した分子ワイヤーの供給を開始した。

さらにオリゴチオフェン系分子を用いて、被覆分子電線ブロック(1-10nm)とアルカン鎖ブロック(0.12-1.80nm)とを自在に接合可能な合成スキームを確立した。これにより大型パイ共役主鎖内の任意の位置に様々なサイズのアルカン系ポテンシャルバリアを複数個導入した多重接合系の構築が可能となった。多端子型分子ジャンクションの開発のために三端子系、四端子系及びそれらの複合系についても合成研究を行なった。ポルフィリンで終端したオリゴイン10量体の系統的な合成も完成した。

一方、トンネル接合部位としてビシクロ[2.2.2]オクタジエンを選び、分子ワイヤー接合のためプロモベンゼンをビシクロ[2.2.2]オクタジエンを介してポルフィリンと融合させた分子を合成した。また、アダマンタン骨格をもつ三脚形トリチオールとフェロセンをビス(p-フェニレンエチニレン)で結合した分子を合成した。分子デバイスのワイヤー候補として、幾つかの TTP 誘導体 (ST-TTP, CHSM-TTP) を用いたマイクロ結晶育成にも成功している。これらの結晶の伝導度測定を行ったところ、室温から半導体的な温度変化を示した。さらに単一分子スピノエレクトロニクスデバイスの実現へ向けて、局在スピンを有する芳香族アミン分子の設計・合成・物性解析を行なっている。

(2) ナノ電子デバイス構築

10 nm 級のナノバンドギャップ(金)を安定にある程度供給することが可能になり、10nm 長のオリゴチオフェン(24T)の分子架橋及び電流・電圧特性の測定に成功した。

さらにシロキサノ骨格を持つ1次元フタロシアニンワイヤー(バンドギャップ 1eV 程度、ワイヤー長 20-60nm 程度の半導体)を金電極表面上に構築し、フタロシアニンワイヤーと金電極の接合に成功した。またチオフェン誘導体の in-situ 重合による高配向導電性薄膜の創製を目指して、構造の制御されたポリスチレンスルホン酸ブラシの合成について検討した。重合条件の最適化により、高伸張・高配向ブラシの合成が可能となった。

(3) ナノ電子計測

分子をナノギャップ電極間に配向して接続することを目的として、電極間に高周波電界を加え分子を配向させる「誘電泳動法」を試みている。試料分子にはオリゴチオフェン 60量体(60T)を用いた。またギャップ部近傍の電極のみを薄膜化したナノギャップ電極の開発に成功した。

(4) 精密分子設計

オリゴチオフェンを分子ワイヤーとして取り上げ、チオフェン3量体、及びその中心に嵩高い置換基を持つ被覆型チオフェン3量体を構造単位とし、その3倍単位(9量体)までの中性、+1、+2 の荷

電状態に関して分子構造と電子状態を検討した。被覆したオリゴチオフェンは電荷キャリアの散逸を抑制するだけでなく、電荷保持部位としての役割も期待できることがわかった。

また分子ワイヤーモデルとしてのチオフェン分子における伝導電子と分子振動の結合による、非弾性散乱電流の解析に成功した。

3. 研究実施体制

(1)「有機・無機融合ナノパーツ合成」グループ

①研究者名

北川 敏一（三重大学大学院工学研究科 教授）

②研究項目

分子設計と合成

- (i) アダマンタン分子三脚をリンカーとする単一分子デバイスの電極接続状況の評価に向けての各種長さの分子ワイヤーで結ばれた分子三脚-フェロセン連結分子の合成。
- (ii) 単分子電気伝導体の開発を目指し、最も単純な π 電子共役系であるアセチレンに注目し、それを限界まで伸張させたオリゴアセチレンの系統的な合成と単分子計測。
- (iii) 単一巨大分子内に単電子/正孔素子回路を構築するための機能パーツとしての、分子内多重接合系モジュール、及び多端子型分子ジャンクションモジュールを開発。
- (iv) ナノ電子デバイスのワイヤーの開発を目的とした、金属的導電性を示す一連のテトラチアペンタレン(TTP)系分子導体のマイクロ結晶の育成、並びに高次 TTP 分子系の新規誘導体の合成。
- (v) スピン依存型単一分子素子用のコア分子の合成とその磁気物性の検討。

(2)「ナノ電子デバイス構築」グループ

①研究者名

畠田 博一（大阪大学大学院基礎工学研究科 教授）

②研究項目

組織化と集積化

- (i) ナノギャップ電極接合による単分子導電性計測用として、両末端にアンカーを導入した 10 nm 鎖長のオリゴチオフェン分子ワイヤーの供給。化学ゲート型分子トランジスタの開発。
- (ii) 10 nm 級ナノギャップ電極の安定供給及び分子架橋の実現。
- (iii) 金属や電子構造を考慮した半導体高分子の分子設計と創成、及び接合手法を開拓するための剛直棒状ケイ素系高分子の精緻設計・構造制御と創製・高純度精製。表面加工技術を駆使する半導体高分子・電極間の電極接合に関する要素技術研究。
- (iv) 分子鎖が顕著に伸張配向した高密度ポリマーブラシ膜をナノ電子デバイス構築のためのインターフェース層として活用するための自己組織化。

(3)「ナノ電子計測」グループ

①研究者名

宇野 英満 (愛媛大学総合科学研究支援センター 教授)

②研究項目

計測と評価

(i) 分子ドットとして、スピンを持った金属原子を容易に組み込むためのポルフィリンやポルフィリン二量体の作製。

(ii) 走査ナノプローブ技術による単一分子の直接的な電気特性評価を行うための1分子長以下のギャップを持つ電極(ナノギャップ)の作製・改良。さらに単一分子のナノギャップ電極への配向制御法の確立。

(4)「精密分子設計及び総括」グループ

①研究者名

田中 一義 (京都大学大学院工学研究科 教授)

②研究項目

理論分子設計

(i) 分子ワイヤーとしてのオリゴチオフェンについて、非被覆型分子と被覆型分子における電子構造の理論的検討。

(ii) 分子ワイヤーモデルにおける電子伝導の非弾性散乱の理論的解析。

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 著者名: Yoichi Matsuzaki, Atsushi Nogami, Akihiko Tsuda, Atsuhiko Osuka, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: A Theoretical Study on the Third-Order Nonlinear Optical Properties of π -Conjugated Linear Porphyrin Arrays
掲載誌: Journal of Physical Chemistry A, Vol. 110, P.4888-4899 (2006)
発刊年月日: 20060413
- 著者名: Ken Tokunaga, Tohru Sato, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: Vibronic Coupling in Benzene Cation and Anion: Vibronic Coupling and Frontier Electron Density in Jahn-Teller Molecules
掲載誌: Journal of Chemical Physics, Vol. 124, No.15, P.154303 1-10 (2006)
発刊年月日: 20060421
- 著者名: Akihiro Ito, Yoshiaki Nakano, Masashi Urabe, Kazuyoshi Tanaka, and Motoo Shiro
発表論文タイトル: Structural and Magnetic Studies of Copper(II) and Zinc(II) Coordination Complexes Containing Nitroxide Radicals as Chelating Ligand

掲載誌: European Journal of Inorganic Chemistry, Vol.17, P.3359-3368(2006)

発刊年月日: 20060724

- 著者名: Takashi Yokoyama, Saki Kurata, and Shoji Tanaka
発表論文タイトル: Direct Identification of Conformational Isomers of Adsorbed Oligothiophene on Cu(100)
掲載誌: Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110. P.18130-18133 (2006)
発刊年月日: 20060826
- 著者名: Hiroyuki Fueno, Masashi Hayashi, Kai Nin, Aiko Kubo, Yoji Misaki, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: Orbital Analysis of TTF Molecules Adsorbed on the Au Surface
掲載誌: Current Applied Physics, Vol. 6, No. 5, P.939-942 (2006)
発刊年月日: 20060900
- 著者名: Yoji Misaki, Aiko Kubo, Wakana Matsuda, Hiroyuki Fueno, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: Synthesis and Properties of Higher Homologs of Extended TTP Donors
掲載誌: Current Applied Physics, Vol. 6, No.5, P.934-938 (2006)
発刊年月日: 20060900
- 著者名: Manami Noda, Yoji Misaki, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: Structures and Electrical Properties of Molecular Conductors Based on Bis-fused TF Donors with Bis(alkylthio) Groups
掲載誌: Current Applied Physics, Vol. 6, No.5, P.943-947 (2006)
発刊年月日: 20060900
- 著者名: Hiroko Yamada, Emi Kawamura, Sadaaki Sakamoto, Yuko Yamashita, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, and Noboru Ono
発表論文タイトル: Effective Photochemical Synthesis of an Air-Stable Anthracene-Based Organic Semiconductor from Its Diketone Precursor
掲載誌: Tetrahedron Letters, Vol. 47, P. 7501-7504 (2006)
発刊年月日: 20060907;
- 著者名: Hiroko Yamada, Emi Kawamura, Sadaaki Sakamoto, Yuko Yamashita, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, and Noboru Ono
発表論文タイトル: Effective Photochemical Synthesis of an Air-stable Anthracene-based Organic Semiconductor from its Diketone Precursor
掲載誌: Tetrahedron Letters, Vol. 47, P.7501-7504. (2006)
発刊年月日: 20060907
- 著者名: J. Nishida, S. Murakami, H. Tada, and Y. Yamashita
発表論文タイトル: n-Type and Ambipolar FET Characteristics Using Pyrazinophenanthrolines Linked with Oligothiophenes,,

掲載誌: Chemistry Letters, Vol. 35, P.1236-1237 (2006)

発刊年月日: 20060930 (Web)

- 著者名: Yutaka Ie, Tetsuro Kawabata, Takahiro Kaneda, and Yoshio Aso
発表論文タイトル: Thieno[3,4-d]imidazolium-Containing Molecular Wire: Switching Behavior of Photoinduced Intramolecular Electron Transfer
掲載誌: Chemistry Letters, Vol. 35, No. 12, pp. 1366-1367 (2006)
発刊年月日: 20061104
- 著者名: Yasukazu Hirao, Haruya Ishizaki, Akihiro Ito, Tatsuhisa Kato, and Kazuyoshi Tanaka
発表論文タイトル: The Poly(Radical Cation) of a Star-Shaped Oligoarylamine - Detection of Excited High-Spin States
掲載誌: European Journal of Organic Chemistry, Vol. 2007, Issue 1, P.186-190 (2007)
発刊年月日: 20061117
- 著者名: Masaaki Ishikawa, Michiya Fujiki, and Masanobu Naito
発表論文タイトル: Highly Organized Phthalocyanine Assembly onto Gold Surface through Spontaneous Polymerization
掲載誌: Chemistry Letters, Vol.36, No.2, P.304-305 (2007)
発刊年月日: 20070120
- 著者名: N. Hatanaka, M. Endo, S. Okumura, Y. Ie, R. Yamada, Y. Aso, K. Tanaka, and H. Tada
発表論文タイトル: Electrical Conductance Measurement of Oligothiophene Molecular Wires Using Nanogap Electrodes Prepared by Electrochemical Plating
掲載誌: Chemistry Letters, Vol. 36. P.224-225 (2007)
発刊年月日: 20070205
- 著者名: Satoshi Katano, Yousoo Kim, Hiroaki Matsubara, Toshikazu Kitagawa, and Maki Kawai
発表論文タイトル: Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)
掲載誌: Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, No. 9, P. 2511-2515 (2007)
発刊年月日: 20070206;
- 著者名: Nobukazu Negishi, Yutaka Ie, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai, Hirokazu Tada, Takahiro Kaneda, and Yoshio Aso
発表論文タイトル: Synthesis of Dendritic Oligothiophenes and Their Self-Association Properties by Intermolecular π - π Interactions
掲載誌: Organic Letters, Vol. 9, No. 5, P.829-832 (2007)
発刊年月日: 20070207;
- 著者名: S. Ando, D. Kumaki, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita
発表論文タイトル: Synthesis, Physical Properties and Field-Effect Transistors of Novel

Thiazolothiazole-Phenylene Co-oligomers,”

掲載誌:Journal of Materials Chemistry, Vol. 17, P.553-558 (2007)

発刊年月日:20070214

- 著者名:Masaru Endou, Yutaka Ie, Takahiro Kaneda, and Yoshio Aso
発表論文タイトル:Synthesis of 10-nm Scale Oligothiophene Molecular Wires Bearing Anchor Units at Both Terminal Positions
掲載誌:The Journal of Organic Chemistry, Vol. 72, No. 7, P. 2659-2661 (2007)
発刊年月日:20070227 (Web)
- 著者名:Nobukazu Negishi, Yutaka Ie, Hirokazu Tada, Takahiro Kaneda, and Yoshio Aso
発表論文タイトル:Ambipolar Characteristics of Dendritic Oligothiophene/Fullerene Linkage Molecules
掲載誌:Chemistry Letters, Vol. 36, No. 4, P.544-545 (2007).
発刊年月日:20070314 (Web)
- 著者名:M. Daini, K. Tanaka, and Y. Misaki
発表論文タイトル:Structures and Electrical Properties of New PDT-TTP Conductors.
掲載誌:Multifunctional Conducting Molecular Materials, G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, and K. Tanigaki eds., RSC Publishing, P.75-78(2007).
発刊年月日:20070300
- 著者名:S. Matsumoto, M. Hayashi, H. Fueno, K. Tanaka, H. Miyamoto, Y. Misaki
発表論文タイトル:Structures and Properties of DT-TTF Derivatives Possessing Dicyanomethylene Group as the Acceptor Unit
掲載誌:Multifunctional Conducting Molecular Materials, G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, and K. Tanigaki eds., RSC Publishing, P. 127-130(2007).
発刊年月日:20070300

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:2 件 (CREST 研究期間累積件数:8件)