

真島 豊

東京工業大学応用セラミックス研究所・教授

高精度にサイズ制御した単電子デバイスの開発

§1. 研究実施の概要

無電解メッキの自己停止機能を用いてギャップ長を高精度に制御した5nm以下のナノギャップ電極を一度に高い歩留まりで作製するプロセスを確立し、分子構造を精密に規定することが可能な金属クラスターおよび金属錯体分子ワイヤーを単電子島としてナノギャップ電極間に選択的に集積することにより、常温で確実に動作する「高精度にサイズ制御した単電子デバイス」により論理回路を構築するための製造技術を確立することを本 CREST では目標としている。

H22 年度はナノギャップ電極を作製するプロセスとして新たに分子定規無電解メッキプロセスを開発し、分子鎖長を選択することにより、ギャップ長を 2~4 nm の範囲、±0.3 nm の精度で制御するナノギャップ電極作製プロセスを確立した。また、低温(9K)で、安定して、再現性のあるクーロンダイヤモンドを観察することが可能な、単電子トランジスタを作製するプロセス技術を確立した。

単電子デバイスの単電子島として用いる、金クラスターとポルフィリンアレイ骨格の合成は順調にすすんでおり、これらの微分コンダクタンス特性の計測を進めた。常温で繰り返しクーロンブロック特性を測定し、トンネル抵抗などの基本的なデータを蓄積している状況である。

常温におけるクーロンダイヤモンドの測定は、現在鋭意測定中である。

§2. 研究実施体制

(1)「真島」グループ

- ① 研究分担グループ長:真島 豊 (東京工業大学応用セラミックス研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・無電解メッキの自己停止機能のメカニズムの解明
 - ・ナノギャップ単電子トランジスタの動作実証

(2)「寺西」グループ

① 研究分担グループ長: 寺西 利治 (筑波大学大学院数理物質科学研究科、教授)

② 研究項目

- ・フリーベースおよび亜鉛ポルフィリン誘導体($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ (Zn)(2-SC_nP)、 $n = 0\sim 2$)の合成と同定
- ・フリーベースおよび亜鉛ポルフィリン誘導体で保護した微細 Au ナノ粒子の合成と構造解析

(3)「田中」グループ

① 研究分担グループ長: 田中 健太郎 (名古屋大学大学院理学研究科、教授)

② 研究項目

- ・ペプチド型ポルフィリンアレイの合成と同定
- ・超分子型ポルフィリンアレイの合成と同定

§3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

無電解メッキの自己停止機能を用いてギャップ長を高精度に制御した5nm以下のナノギャップ電極を一度に高い歩留まりで作製するプロセスを確立し、分子構造を精密に規定することが可能な金属クラスターおよび金属錯体分子ワイヤーを単電子島としてナノギャップ電極間に選択的に集積することにより、常温で確実に動作する「高精度にサイズ制御した単電子デバイス」により論理回路を構築するための製造技術を確立することを本 CREST では目標としている。

真島グループでは、年次研究計画に基づき本年度はまず、5nm以下のナノギャップ電極を無電解金メッキの自己停止機能を用いて再現性よく作製するためのプロセスについて検討した。新たに、界面活性剤であるアルキルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いて自己触媒型無電解金メッキを行い、アルキル鎖長を選択することにより2.3~3.3 nm の範囲でギャップ長を精密に制御することが可能な「分子定規無電解金メッキ法」(Molecular Ruler Electroless Gold Plating (MREP))を開発した。図1に分子定規無電解金メッキ後のナノギャップ電極のSEM像を示す。電極表面は平滑であり、ギャップ長が一様の間隔を残して止まっていることが分かる。これは、図2に示すように界面活性剤によってギャップ長が制御され、分子定規として機能したことを示唆している。図3にギャップ長のヒストグラムを示す。また、その平均値・分散値からフィッティングした正規分布を実線で示す。分子定規の長さに対応するピークが観測され、標準偏差は0.5 nmであった。このことは分子定規として用いる分子の長さでギャップ長をサブナノメートルの精度で制御できることを示している。

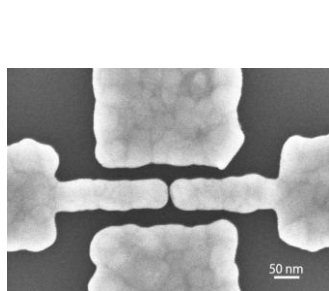


図1 分子定規無電解メッキ(MREP)法で作製したナノギャップ電極

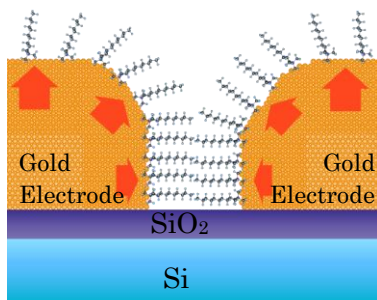


図2 MREP法によるナノギャップ電極の模式図

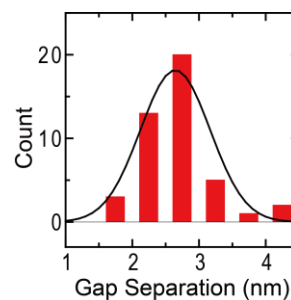


図3 MREP法により作製したナノギャップ電極のギャップ長のヒストグラム

走査トンネル分光(STS)を用いた寺西グループの金クラスターの電流-電圧特性では、常温で繰り返しクーロンブロッケード特性を観察した⁴⁾。田中グループのポルフィリンアレイ骨格のモノマーでは、書き換え可能なスイッチとして機能することを確認した。

金ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの構築に関しては、ナノギャップ間に金ナノ粒子を導入する方法を確立した。まず、3.4 nmの粒径の金ナノ粒子を用い、ジチオール分子で化学吸着した

単電子トランジスタにおいて、80Kでクーロンダイヤモンドを確認した²⁾。次に、コア粒径5.2 nmの粒径の金ナノ粒子をナノギャップ間に導入した単電子トランジスタのSEM像を図4に示す。ナノギャップ間に1個のナノ粒子が存在していることが分かる。この単電子トランジスタの微分コンダクタンスの測定結果(9 K)を図5に示す。図より、SEM

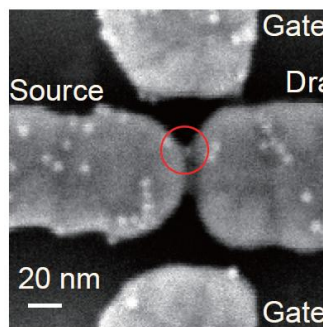


図4 単電子トランジスタのSEM像。ナノギャップ間に一つの金ナノ粒子がある

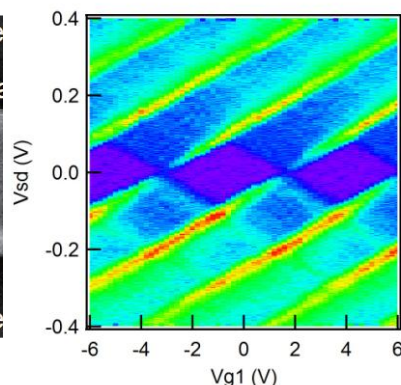


図5 単電子トランジスタ特性(微分コンダクタンスのゲート電圧依存性)

のSEMの画像が示唆するように、1つの金ナノ粒子がクーロン島として働いており、3周期に渡ってクーロンダイヤモンドが明瞭に観察されている。このような単電子トランジスタ特性を示す作製プロセスを今年度は確立した。常温におけるクーロンダイヤモンドの測定は、現在鋭意測定中である。

寺西グループでは、年次研究計画に基づき、本年度はまず、Auクラスターを保護する多座配位型大環状π共役配位子(金属ポルフィリン誘導体)と金電極表面に自己組織化した軸配位子との錯形成を高効率で実現させるため、5種類のポルフィリン誘導体を合成した。具体的には、アセチルチオ基をフェニル基の2位に種々のメチレン基数($n = 0 \sim 2$)で連結したフリーベースのテトラフェニルポルフィリン(2-SC_nP, $n = 0 \sim 2$)を合成し、クロマトグラフィーにより配位性元素(S)が全て同方向を向いた $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ 異性体のみ分取した。これを酢酸亜鉛と反応させることにより、軸配位性金属イオンである Zn²⁺をポルフィリン環に導入した $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ Zn(2-SC_nP) ($n = 1, 2$)を合成し、単結晶 X 線構造解析まで行った(図6)。これらポルフィリン誘導体配位子存在下で Au クラスターを合成したところ、いずれの配位子を用いた場合でも、生成物は数種類の Au クラスターの混合物であり、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)でこれら混合物を単離することができ、粒径 1 nm 程度の微細で単分散なクラスターを得ることができた。吸収スペクトル測定の結果、Au クラスターポルフィリン平面間距離が近くなるほどポルフィリン Soret 帯吸光度減少が小さくなり、ポ

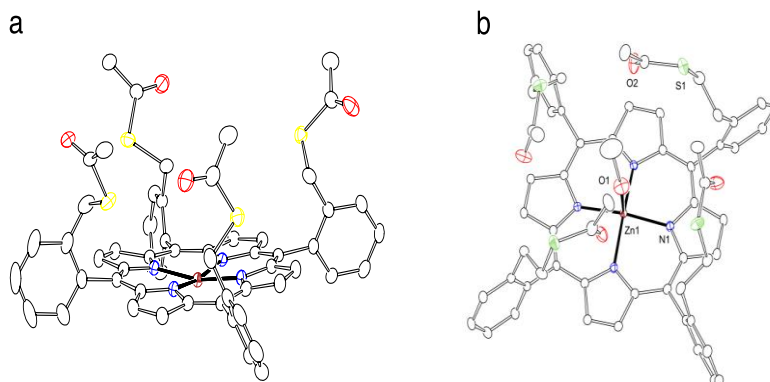


図6 (a) $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ Zn(2-SC₁P) および (b) $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ Zn(2-SC₂P)の結晶構造

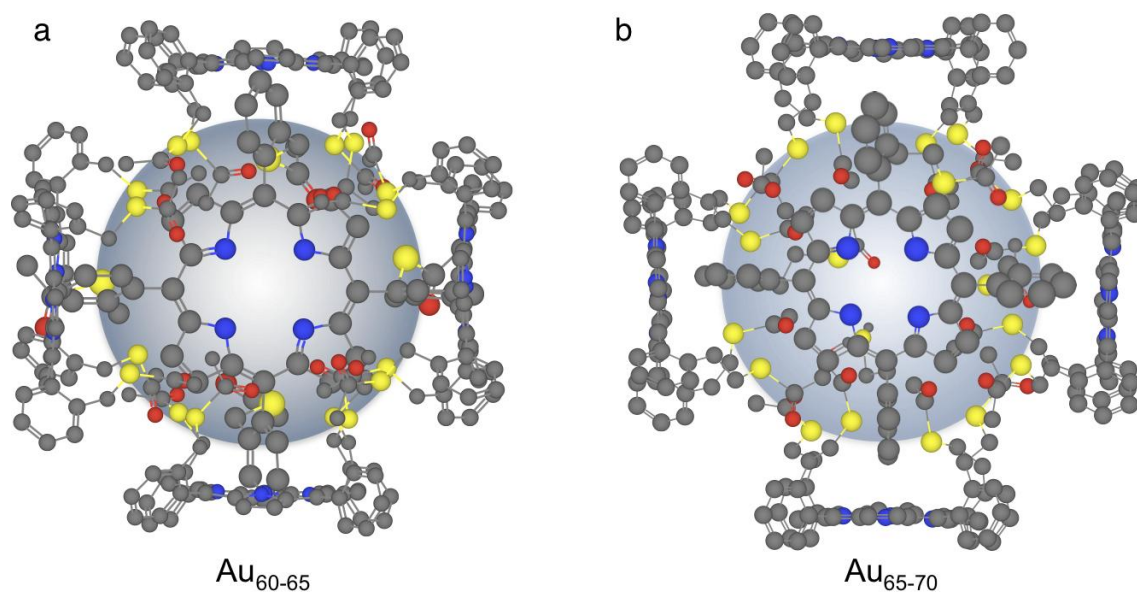


図7 (a) $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ (2-SC₁P)保護 Au₆₀₋₆₅ クラスタおよび (b) $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ (2-SC₂P)保護 Au₆₅₋₇₀ クラスタの模式図

ルフィリン π 軌道-Au 軌道間相互作用が Au クラスタ-ポルフィリン平面間距離に大きく依存することが明らかとなった。また、質量分析および元素分析の結果、Au クラスタが60~70個の Au 原子からなり、6個のポルフィリン誘導体で保護されていることが示唆された(図7)。この Au クラスタの幾何構造は、サイコロのような正六面体であると考えられることから、ナノギャップ電極間にスムーズに選択集積できる可能性が高い⁸⁾。

田中グループでは、年次研究計画に基づき、ロタキサン形成を駆動力とした、超分子的なポルフィリン-フタロシアニン異種アレイの構築(図8)を行った。クラウンエーテルの弱く負に帯電した酸素原子と、正に帯電した2級アンモニウム基が相互作用することにより、効率的にロタキサンを形成する。そこで、4本の2級アンモニウムアルキル鎖をメソ位に導入したポルフィリンをテンプレートとし、クラウンエーテルを側鎖に導入したフタロシアニンのディスクリートな会合を行った、ロタキサン形成は共有結合ではないポロジカルに解離ができない構造であり、4カ所のロタキサン形成を同時に持つポルフィリン-フタロシアニン異種ダイマーの構築が確認された。ポルフィリン側鎖のアンモニウム基の数により、集合するフタロシアニンの数をプログラムできると考えられる。



図8 ロタキサン形成を駆動力としたポルフィリン-フタロシアニン異種アレイの構築

また、金属錯体の形成を駆動力とした、折りたたみ-展開分子構造スイッチが可能なアーム型ポルフィリン分子を構築した。ポルフィリンの側鎖に、ドナー・アクセプター相互作用をするキノンを、ビビリジンを介して結合し、ビビリジン部位の金属鎖形成をトリガーとした大きな分子構造変化をもとに、ポルフィリン-キノンの電子的相互作用を制御することに成功した。亜鉛イオンがビビリジンに結合することにより、ポルフィリンとキノンの空間的距離が離れ、ポルフィリンの蛍光強度が増大した。酸化還元性の分子コンポーネントの電子構造を外部因子により制御する方法論への展開を検討している。

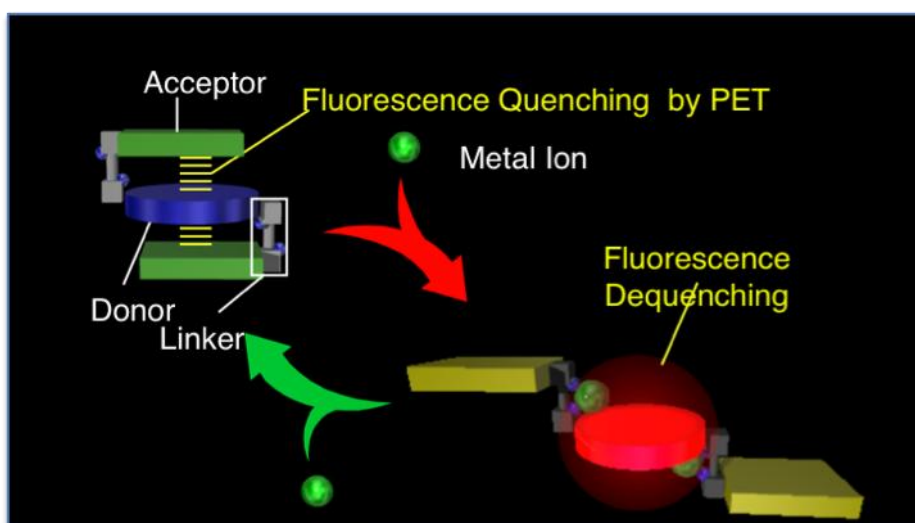


図9 折りたたみ-展開分子構造スイッチが可能なアーム型ポルフィリン分子の構築

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Shigeki Hattori, Shinya Kano, Yasuo Azuma, and Yutaka Majima
 “Surface Potential of 1,10-Decanedithiol Molecules Inserted into Octanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)”
J. Phys. Chem. C, 114 (18), pp 8120–8125, 2010. (DOI: 10.1021/jp101998q)
2. Yasuo Azuma, Yuhsuke Yasutake, Keijiro Kono, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima
 “Single-Electron Transistor Fabricated by Two Bottom-Up Processes of Electroless Au Plating and Chemisorption of Au Nanoparticle”
Jpn. J. Appl. Phys. 49 090206(3), 2010. (DOI: 10.1143/JJAP.49.090206)
3. Masachika Iwamoto, Daisuke Ogawa, Yuhsuke Yasutake, Yasuo Azuma, Hisashi

- Umemoto, Kazunori Ohashi, Noriko Izumi, Hisanori Shinohara, and Yutaka Majima
“Molecular Orientation of Individual Lu@C82 Molecules Demonstrated by Scanning Tunneling Microscopy” (表紙ページ)
J. Phys. Chem. C, 114 (35), pp 14704–14709, 2010. (DOI: 10.1021/jp1023394)
4. Shinya Kano, Yasuo Azuma, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima
“Room-Temperature Coulomb Blockade from Chemically Synthesized Au Nanoparticles Stabilized by Acid–Base Interaction”
Appl. Phys. Express 3 105003 (3), 2010. (DOI: 10.1143/APEX.3.105003)
5. Luis De Los Santos Valladares, Angel Bustamante Dominguez, Justin Llandro, Seiichi Suzuki, Thanos Mitrelias, Richard Bellido Quispe, Crispin H. W. Barnes, and Yutaka Majima
“Attaching Thiolated Superconductor Grains on Gold Surfaces for Nanoelectronics Applications”
Jpn. J. Appl. Phys. 49 093102 (5), 2010. (DOI: 10.1143/JJAP.49.093102)
6. Luis De Los Santos Valladares, Lizbet Leon Felix, Angel Bustamante Dominguez, Thanos Mitrelias, Francois Sfigakis, Saiful I Khondaker, Crispin H W Barnes, and Yutaka Majima
“Controlled Electroplating and Electromigration in Nickel Electrodes for Nanogap Formation”
Nanotechnology 21 445304 (8), 2010. (doi: 10.1088/0957-4484/21/44/445304) (表紙ページ)
7. Yasuo Azuma, Norihiro Kobayashi, Simon Chorley, Jonathan Prance, Charles G. Smith, Daisuke Tanaka, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima
“Individual transport of electrons through a chemisorbed Au nanodot in Coulomb blockade electron shuttles”, *J. Appl. Phys.* 109, 024303, 2011.
(DOI:10.1063/1.3525833)
8. Ryota Sato, Masayuki Kanehara, and Toshiharu Teranishi
“Homoepitaxial Size Control and Large-Scale Synthesis of Highly Monodisperse Amine-Protected Palladium Nanoparticles”, *Small* 7 (4), 417–545, 2011.
(DOI: 10.1002/smll.201001685)

(4–2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)