

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. 研究実施体制

(1)「真島」グループ

- ① 研究代表者: 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 主たる共同研究者: 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
 - ・亜鉛ポルフィリン誘導体 ($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -(Zn)(2-SC_nP), $n = 1 \sim 2$) の合成と錯形成能評価
 - ・正六面体 Au ナノ粒子一次元鎖を用いたプラズモン導波路の作製

(3)「田中」グループ

- ① 主たる共同研究者: 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

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)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」により論理回路を化学的に組み上げるための製造技術を確認することを本 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、より狭い(3nm 以下)ギャップ長で、高収率、低分散にてナノギャップ電極を作製する技術を検討した。これまでに、ヨウ素無電解メッキ法において、5nm 以下のナノギャップ電極を収率 90%以上で作製する技術を確認しており、ナノギャップ電極のギャップ長をさらに精密に制御するプロセスとして分子定規無電解メッキプロセス (MoREP)を開発し、本年は、新たな界面活性剤デカメトニウムブロミド(DDAB)を採用することにより、これまでよりもギャップ長がさらに狭い 2.3 nm 以下とすることが可能なナノギャップ電極作製プロセスを確認し、常温動作単電子トランジスタの作製に必要な狭いギャップ長が得られるようになった(図1)。

金ナノ粒子と無電解メッキによるナノギャップ電極を用いて化学的に組み上げた単電子トランジスタにおいて、極めて安定なクーロンダイヤモンド特性を観察し(図2右上)、帯電エネルギーのばらつきを 10%以内に抑えることが可能であることを明らかにした³⁾。寺西グループが合成した金ナノ粒子の粒径分散は 10%と小さく、帯電エネルギーのばらつきは、粒径分散と同じ値となる³⁾。

この安定な SET 特性を活かして、2つのサイドゲート電極を有する単電子トランジスタにおいて、XOR動作をはじめとする全ての2入力論理演算動作を低温(9K)で実現した¹⁾。窒化シリコン SiNx パッシベーションが可能であることを見出し、SiN パッシベーション膜上に形成したトップゲート電極を用いて SET が極めて安定に動作することを確認した。分子デバイスへの展開としては、田中グループが合成したポルフィリン誘導体を STM/STS で観察・測定し、ポルフィリン誘導体が常温単一分子メモリとして動作することを見出した(Cover image)⁴⁾。

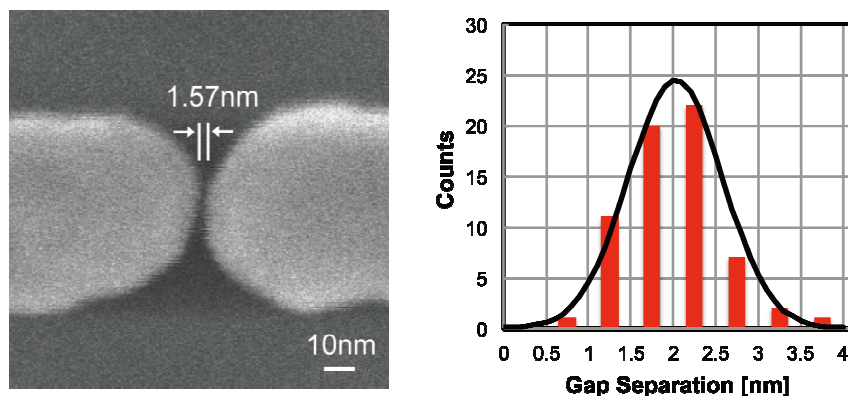


図1 MoREP(界面活性剤 DDAB)により作製したナノギャップ電極の SEM 像 (左) とギャップ長ヒストグラム (右)

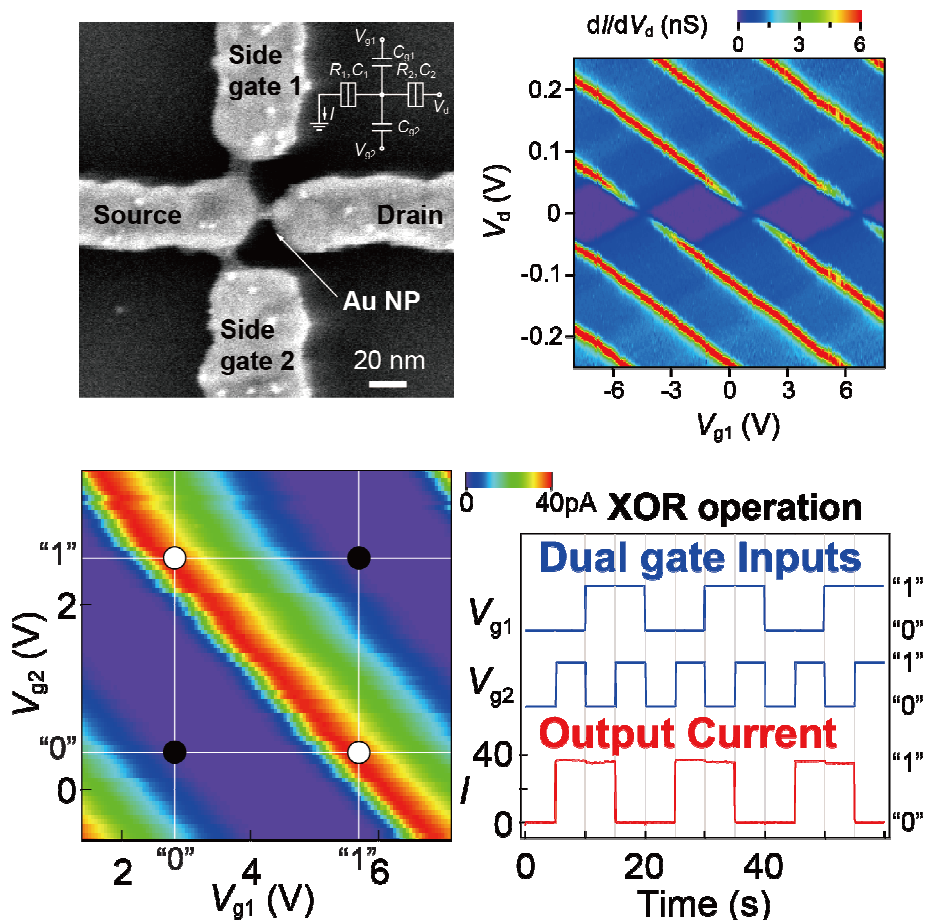


図2 2つのゲート電極を有する単電子トランジスタのSEM写真(左上)、クーロンダイヤモンド特性(右上)、二次元出力特性(左下)、排他的論理和(XOR)動作(右下)

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)として、軸配位性金属イオンである Zn^{2+} 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・同定した。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フリーベースポルフィリン誘導体の場合と同様に⁷⁾、1.3 nm の Au クラスターを GPC で単離することができた。得られた Au クラスターをナノギャップ電極間に選択集積させるため、単座配位子 **1**(図3)を合成し $Zn(2-SC_1P)$ 保護 Au クラスターの配位定数について検討した。その結果、配位子 **1** と $Zn(2-SC_1P)$ 保護 Au クラスターは逐次平衡状態にあり、第一平衡の配位定数は $Zn(2-SC_1P)$ の配位定数と同程度 ($\sim 10^3 M^{-1}$) であることが分かった。この知見を元に、ナノギャップ間への Au クラスター

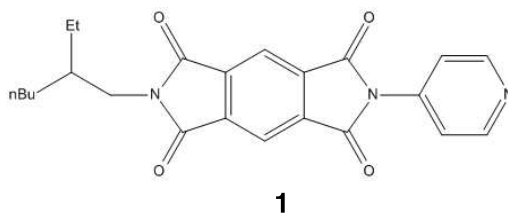


図3 軸配位子 **1** の化学構造

一選択集積を行った。また、二座軸配位子を同時に用いることにより、Au クラスタ集積体が形成されることが明らかとなった。

次に、将来の情報処理速度の高速化を目指し、光の回折限界以下で光エネルギーの伝搬が可能となるプラズモン導波路の作製について検討した。界面活性剤存在下、二段 seed-mediated 成長法により 169 ± 7.0 nm の正六面体 Au ナノ粒子を合成し⁷⁾、その一次元鎖のプラズモン伝搬をエバネッセント場にて測定したところ、dark mode を利用した低損失プラズモン伝搬を実証することに成功した(図4)¹⁰⁾。

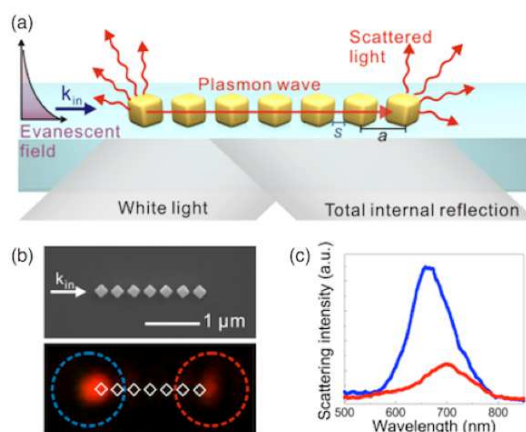


図4. (a) 大気下での光散乱測定に用いた装置図、(b) 頂点間距離 70 ± 5 nm で配置した7個の 169 ± 7.0 nm 正六面体 Au ナノ粒子一次元鎖の FE-SEM 像とエバネッセント場プラズモン結合条件下での共鳴散乱シグナル、(c) 一次元鎖両端の散乱スペクトル(図 b の散乱に対応)

田中グループでは、年次研究計画に基づき、本年度は超分子的な方法論を用いた、金属錯体の精密組織体の合成を行った¹²⁾。対称性の高い、構造が明確な金属錯体集積組織を構築するために、4つのクラウンエーテルを持つフタロシアニン **1** と、4本のアルキルアンモニウム鎖を導入したポルフィリン **2** とのあいだで四重ロタキサン **3** を 41% の収率で合成した(図5)。**3** のフタロシアニン、ポルフィリンにそれぞれ Cu^{2+} イオンを挿入し、両 Cu^{2+} 錯体間でのスピンスピン相互作用を EPR スペクトル測定により検討した。**3** は、クラウンエーテルと相互作用するアンモニウム基とロタキサンのストッパーとなるリン酸アミド基に二種類の酸性プロトンを持つ。プロトン化した **3** では、 Cu^{2+} 錯体間にはスピンスピン相互作用が見られず、それぞれ独立した $S = 1/2$ のスピン特性を示した。これに対し、酸性プロトンの中和により、 Cu^{2+} イオン間の磁氣的相互作用に大きな変化が見られ、 $S = 0$ の基底状態となる反強磁性的な相互作用を示した。これらのスピン間相互作用は酸塩基の添加に伴い可逆的に応答し、ロタキサン構造の柔軟性を反映した、プロトンによるポルフィリン-フタロシアニン間の電子的コミュニケーション制御を行うことができた。これらの解析から、プロトンの結合-解離に伴い、金属錯体間の距離が制御できることが明らかとなり、金属錯体間での電子移動制御に対する基礎的な知見を得ることができた。また、ポルフィリン側鎖に並べたアンモニウム基の数を変えることにより、集積するフタロシアニンの数をプログラムすることができ、収率良く、ポルフィリン-フタロシアニン-フタロシアニンヘテロリマーを合成した。この方法論を拡張することにより、ヘテロな金属イオンアレイも合成に成功した。

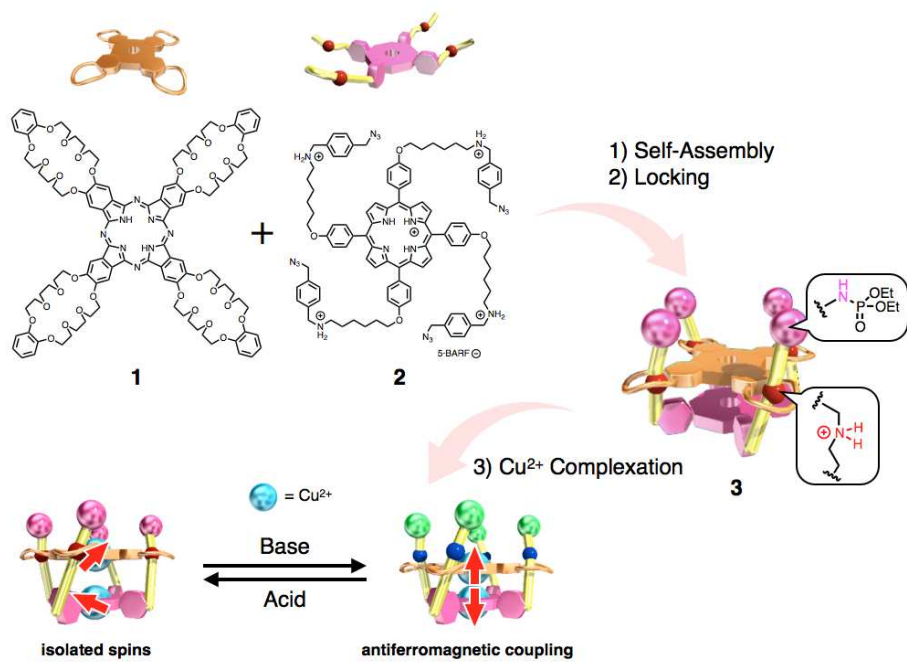


図5 ポルフィリン-フタロシアニン 4重ロタキサン。

フタロシアニン 1 とポルフィリン 2 から高収率で 4 重ロタキサン 3 を得た。3 のフタロシアニンとポルフィリンにそれぞれ Cu²⁺イオンを挿入し 2 核錯体としたところ、Cu²⁺イオン間のスピン間コミュニケーションを酸・塩基反応によりスイッチすることに成功した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Kosuke Maeda, Norio Okabayashi, Shinya Kano, Shuhei Takeshita, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima, “Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor, *ACS Nano*, **6**, 2798-2803 (2012) (DOI: 10.1021/nn3003086)
2. Yasuo Azuma, Seiichi Suzuki, Kosuke Maeda, Norio Okabayashi, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Mark R. Buitelaar, Charles G. Smith, and Yutaka Majima, “Nanoparticle single-electron transistor with metal-bridged top-gate and nanogap electrodes”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 073109-1-3, 2011. (DOI: 10.1063/1.3626036)
3. Norio Okabayashi, Kosuke Maeda, Taro Muraki, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima, “Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 033101-1-3, 2012. (DOI: 10.1063/1.3676191)
4. Shinya Kano, Yasuyuki Yamada, Kentaro Tanaka, and Yutaka Majima, “Room-temperature single molecular memory”, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 053101-1-3, 2012, (DOI: 10.1063/1.3679127) (Cover image)
5. Shigeki Hattori, Shinya Kano, Yasuo Azuma, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Yutaka Majima, “Coulomb blockade behaviors in individual Au nanoparticles as observed through noncontact atomic force spectroscopy at room temperature”, *Nanotechnology* accepted.
6. Masanori Sakamoto, Daisuke Tanaka, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Yoshihiro Minagawa, Yutaka Majima, and Toshiharu Teranishi, “Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2), 816-819, 2012, (DOI: 10.1021/ja209634g)
7. Toshiharu Teranishi, Miharuru Eguchi, Masayuki Kanehara, and Shangjr Gwo, “Controlled Localized Surface Plasmon Resonance Wavelength for Conductive Nanoparticles over the Ultraviolet to Near-Infrared Region”, *J. Mater. Chem.*, vol. **21**, No. 28, pp.10238-10242, 2011 (DOI:10.1039/X0JM0454D)

8. Nobuyuki Sakai, Takahiro Ikeda, Toshiharu Teranishi, and Tetsu Tatsuma,
“Sensitization of TiO₂ with Pt, Pd, and Au Clusters Protected by Mercapto- and Dimercaptosuccinic Acid”,
Chem. Phys. Chem., vol. **12**, No. 13, 2415-2418, 2011 (DOI: 10.1002/cphc.201100223)
9. Hung-Ying Chen, Chieh-Lun He, Chun-Yuan Wang, Meng-Hsien Lin, Daisuke Mitsui, Miharuru Eguchi, Toshiharu Teranishi, and Shangir Gwo,
“Far-Field Optical Imaging of a Linear Array of Coupled Gold Nanocubes: Direct Visualization of Dark Plasmon Propagating Modes”,
ACS Nano, vol. **5**, No. 10, 8223-8229, 2011 (DOI: 10.1021/nn2029007)
10. Miharuru Eguchi, Daisuke Mitsui, Hsin-Lun Wu, Ryota Sato, and Toshiharu Teranishi,
“Simple Reductant Concentration-Dependent Shape-Control of Polyhedral Gold Nanoparticles and Their Plasmonic Properties”,
Langmuir, in press.
11. Yasuyuki Yamada, Mitsuhiro Okamoto, Ko Furukawa, Tatsuhisa Kato, and Kentaro Tanaka,
“Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane”,
Angew. Chem. Int. Ed., vol. **51**, No. 2, 709–713, 2012 (DOI: 10.1002/anie.201107104)

(3-2) 知財出願

- ①平成 23 年度特許出願件数(国内 1 件)
- ②CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)