

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

田中 一義 (京都大学大学院工学研究科 教授)

主たる共同研究者

北川 敏一 (三重大学大学院工学研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

田中 彰治 (自然科学研究機構分子科学研究所 助教(平成14年11月～20年3月))

畠田 博一 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授(平成14年11月～20年3月))

安蘇 芳雄 (大阪大学産業科学研究所 教授(平成14年11月～20年3月))

宇野 英満 (愛媛大学総合科学研究支援センター 教授(平成14年11月～20年3月))

3. 研究内容及び成果

3-1. 研究実施および成果の概要

本研究は、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合成・構築し、その動作を確認することを目的としている。従来の超分子化学では見られなかった明瞭な目的意識を持った研究である。具体的には、合成化学的見地に基づく有機・無機融合ナノパーツ合成、ナノ物理工学的見地に基づくナノ電子デバイス構築、ナノ電子工学的見地に基づくナノ電子計測の三位一体的な研究展開を図り、これに加えて理論的支援を行う方式による総合バーチャルラボ方式を採用して目的の遂行を行った。チームとして大きく括ると次の主要成果を得ている。

1) 分子ワイヤーの合成

標準的な分子ワイヤーとしては、各種の分子長を持つ被覆置換基付きオリゴチオフェンとして、数 nm から 75 nm に至る分子長を持つ分子ワイヤーを合成した。

2) 分子ドットの合成

基本的な分子ドットとしては Zn-ポルフィリンを考え、この両端にエネルギー障壁となる sp^3 炭素のみから成るピシクロ環を融合させ、さらにベンゼン環を経て分子ワイヤーにつなげる分子設計を行ってその合成に成功した。

3) 分子ワイヤーをナノギャップ電極に接続するための分子アンカーとして、最終的に -SH 基あるいは -SCN 基をオリゴチオフェン分子ワイヤーに取り付ける設計を行った。上述の 1) - 3) をすべて接続して、分子全長が約 7.1 nm の分子ドット付きワイヤーの合成に成功した。

4) 分子架橋と計測

得られた 24T 分子ワイヤーや分子ドット付きワイヤーについて、電流電圧特性を測定した。前者については、当チームで作製した 10 nm 幅の金ナノギャップ電極に分子架橋して測定を行い、後者については STM ブレイクジャンクション法を用いて測定した。

5) 非接触型 AFM 法の開発

本研究においては独自の技術として、非接触型 AFM (NC-AFM) 法を開発し、試料が導電性でなくともその可視化を行うことのできる道を開いた。

6) 精密分子設計

電極問題についての理論化学的解析のほかに、分子ワイヤーにおける電気伝導における分子振動との相互作用についての解析も行い、さらに本研究で随時行われている金属基板上に吸着させたフタロシアニン分子などの合体系のSPM観測でフェルミ準位近傍に発生する特異な電子状態の解析、あるいはオリゴイン分子ワイヤーの分子振動解析などについて支援した。

3 - 2 . 研究グループの分担と主要成果

3 - 2 - 1 . 有機・無機融合ナノパーツ合成 (北川グループ)

- a) 分子ワイヤーや分子ドットとなるナノパーツ分子を精密な有機合成的手法で合成した。まずオリゴチオフェンを基礎骨格とする分子ワイヤーに対し、絶縁被覆のために共役鎖の両側に嵩高い置換基を配置することで剛直性及び平面性の保持が可能な被覆化を行うコンセプトを実証した。逐次合成法によって現在 192 量体(192T と略称)までの被覆型長鎖オリゴチオフェンを合成している。この分子長は 75 nm に達し、オリゴチオフェンとして世界最長である。24T は分子長が約 10 nm となる分子ワイヤーで、当チームの作製するナノギャップ電極の極間距離にほぼ対応するので、標準的な分子ワイヤーとして用いている。
- b) 安定な構造を持つ三脚分子型電極アンカーとしてアダマンタン三脚分子の合成に成功し、Au 表面上の SAM における秩序配列 (この可視化測定は、浅井チームの川合真紀 G との共同研究実施) と三点結合も確認している。さらにこの三脚分子の頭部に 共役分子を介してフェロセンやピチオフェンなどの酸化還元活性分子ユニットを結合させ、その単分子膜の酸化還元挙動をインピーダンスアナライザで観測した結果、分子三脚を経由すると考えられる電子移動速度が 10^6 sec^{-1} 以上であると結論している。

3 - 2 - 2 . ナノ電子デバイス構築 (大阪大学 多田グループ)

当グループは、単一分子と外部電極を接続するためのアンカー開発およびナノギャップ電極の作製などを実施した。

- a) 分子ワイヤーを外部電極としての Au あるいは Si ナノギャップ電極に接続するためのアンカーとして、それぞれチオール基(-SH)やエチニル基(-C≡CH)を 24T 分子ワイヤー(分子長約 10 nm)に対して分子両端に取り付ける開発に成功している。さらにチオール基(-SH)アンカーだけではなく、チオシアノ基(-SCN)アンカーやセレノール基(-SeH)アンカーの合成・導入にも成功している。特に Se 系アンカーの導入は金ナノギャップ電極との接触抵抗を下げることを意図したものである。
- b) 単一分子トランジスターとして働く分子系を架橋するための 5-10 nm 級のナノギャップ電極の作製を行った。まず EB リソグラフィ(電子ビーム露光法)により 10-60 nm のナノギャップ電極の作製に成功している。この工程に続くメッキ法により、10 nm サイズの金ナノギャップ電極の作製に成功した。5 nm 級のシリコンナノギャップ電極も得られている。
- c) ナノギャップ電極に直接架橋して電流電圧特性を測定し、電極金属下部のゲート電極から電場を作用させて単一分子トランジスターの特性を測定するのが最終目標であるが、次々に合成される分子系に関して予備的な特性チェックを行うために、STM ブレイクジャンクション法(いわゆる Tao 法)による測定を併用するなど技術の蓄積を図った。これらは世界的に見ても最長の分子の STM ブレイクジャンクション測定である。
- d) ナノギャップ電極作製および良好なアンカー作製は、実際にナノ電子デバイス構築を行う際に不可欠なものであり、本研究の戦略目標に対する寄与は大きい。ナノギャップ電極の安定的供給は、いかなるナノ電子デバイスの構築にとっても不可欠であり、世界的に見てもその達成が困難とされる状況の中で、当チームの達成したノウハウの蓄積は大きい。

3 - 2 - 3 . ナノ電子計測 (愛媛大学 宇野グループ)

- a) 本グループは、分子可視化の計測技術を開発するために、非接触型原子間力顕微鏡(NC-AFM)法を

ベースとする新規高分解能ナノプローブ法を独自に開発し、用いた有機・金属界面での電子状態変化および電荷分布の高感度・高精度計測法の開発を行った。これにより、絶縁部分がある試料でも計測が可能となった。

当チームで開発している単電子ナノデバイスの最終形に関わる測定や、一般的な分子デバイス可視化が可能になるという意味での寄与が大きい。

単一/少数分子に対しての直接的な電気測定は、多くの STM 測定によってある程度の成果が挙げられてきた。しかしながら、ナノ分子エレクトロニクスが目指すところである「現実的な系」、すなわち電極に接合された分子系の分子レベルでの電気計測は実現していない。

3 - 2 - 4 . 精密分子設計および総括(京都大学 田中グループ)

- a) 電極問題についての理論化学的解析のほかに、分子ワイヤーにおける電気伝導における分子振動との相互作用についての解析も行い、さらに当チームで随時行われている金属基板上に吸着させたフタロシアニン分子などの合体系の SPM 観測でフェルミ準位近傍に発生する特異な電子状態の解析、あるいはオリゴイン分子ワイヤーの分子振動解析などについても支援を行った。

4 . 事後評価結果

4 - 1 . 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

(1) 外部発表は以下のとおりである。

- 原著論文発表 (国際誌95件)
- その他の著作物 (総説、書籍など) 14件、
- 学会発表: 招待講演 (国内会議4件、国際会議8件)
- 口頭発表 (国内会議162件、国際会議75件)
- ポスター発表(国内会議92件、国際会議75件)
- 国内出願特許: 7件 国外出願特許: 3件

5年間の発表論文は95件である。新しい領域での研究推進として論文数は妥当である。論文は、J.A.C.S., Angewandte Chem.Int.Ed., J.Chem.Phys.など国際的に十分高い評価のjournalにも掲載されている。特許はキーとなる被覆型ヘテロ芳香環化合物や発光型トランジスタなどを外国出願している。

(2) 分子デバイスの創製に向けた道のりは大変な困難が初期から予想されたが、それに果敢に挑戦し、以下の6つの要素について目標を掲げ取り組み、未だ論文発表にまでに至っていない最近のものも含めて、部材・要素技術としては高く評価すべき成果が得られている。

- (i) 分子ワイヤー: 逐次重合法を採用して分子量のそろったオリゴチオフェンを、被覆置換基、可溶性置換基を導入して大量合成法も開発し、標準10 nm級分子ワイヤーの24量体、96量体(37.2 nm)に続いて世界最長の192量体(75 nm)を達成。その伝導性の系統的研究により有効パイ共役長などを究明。
- (ii) 分子ドット: 亜鉛ポルフィリンの両端にエネルギー障壁となる飽和炭素のみから成るピシクロ環を融合させ、ベンゼン環を経て分子ワイヤーの合成に成功。
- (iii) 電極への接続アンカー: アダマンタン型分子三脚アンカーの設計と合成。金表面での配列をSTM観測。金電極用やシリコン表面用などに適した官能基を導入。
- (iv) ナノギャップ電極: 歩留まりの良い電気メッキ法による金や白金ナノギャップ10 nmを達成。
- (v) 分子架橋と計測: オリゴシラン24量体で電流値測定。非接触型AFM法による導電性のない試料の可視化に成功。
- (vi) 理論的考察: 架橋分子の分子振動による電流の影響などの考察。

以上のように、パーツはほぼ出来上がったといえる段階に到達している。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究では今後の分子ナノエレクトロニクスの開発展開に当たって不可避免的に直面する問題、例えば電極問題の重要性や接続アンカーの選択と合成法確立などの必要性を指摘し、実際の物質合成を通じながらそれらのサイエンス開拓に寄与した。現段階でこれらを集中的に研究し、きちんとしたナノサイエンスを確立しておくことの重要性は強調すべき点である。

当チームでは分子ワイヤーをはじめ分子ドットや接続アンカーなどを合成することから着実に始める研究態勢によって、困難をクリアーしながら研究を進め、欧米で下火となる状況の中で、世界でも有数のトップを走る研究チームが形成されている。特に国際的にみて優れた分子ワイヤー合成やナノギャップ電極作製技術が同一チーム内で確立されるという、世界でも類まれな研究拠点となっている点も見逃してはならない。

ここで得られた科学的に意義深いパイ共役電子系と電極問題の新たな情報は、将来の単一分子デバイス実現に向けての知的資産の整備に資すると共に、少なくとも安心して円滑に着手する可能を高めた点で、産業界への波及効果も大いに期待される。

しかしながら、チームの奮闘努力にもかかわらず、採択審査時に代表者が明確に提示した目標、単一分子デバイス、が原理確認の段階においても達成されていないのも事実である。そこへの道程を、ボトムアップの手法から丹念に詰めていったという基礎科学的成果の集積の面から、評価することが重要である。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

(1)人材育成

本研究チームは次々世代型のナノ電子デバイスの開発を目指した研究を推進するために、困難にも果敢に挑戦する有為の若手研究者を中心に組織されたものであったが、本研究を通して下記の5名が教授に昇進し、全国各地に研究拠点が構築されたことは、今後の当該分野の発展にとって好ましいことであり、人材育成面でも多大の貢献があったと高く評価できる。

安蘇 芳雄: 広島大学工学研究科助教授 大阪大学産業科学研究所教授

宇野 英満: 愛媛大学総合科学研究支援センター助教授 同 教授

北川 敏一: 京都大学化学研究所助教授 三重大学大学院工学研究科教授

杉浦 健一: 首都大学東京大学院・理工学研究科助教授 同 教授

多田 博一: 分子科学研究所助教授 大阪大学大学院基礎工学研究科教授

辻井 敬巨: 京都大学化学研究所准教授 同教授

(2)研究代表者のリーダーシップ

本研究では、高度の化学合成からナノギャップ作製まで種々の要素技術が必要で、分子合成、デバイス作製と計測、理論の混在グループを目標に向かって共同体制に導き、困難な課題をここまで達成し、基盤的な貢献をもたらした代表者のリーダーシップと努力は特に高く評価すべきである。