

「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

本チームの研究のねらいとしては、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真の意味で作製することを掲げている。そのために下記のような3つのポイントを柱としている。

- 1) 有機・無機融合物質から成るボトムアップ型のナノ構造体を精密かつテーラーメード的に設計・合成する基礎技術を確立すること。
- 2) このように設計・合成されたナノ構造体の動作環境(接合電極、外部導線、外部負荷回路など、ナノ構造体をナノ電子デバイスとして用いるときに含まれる環境を包括した概念)を整えて動作させ、同時にその確認をすること。
- 3) 本研究においては電子ナノ計測が不可欠であるが、さらに有機/金属界面での電子授受の制御も目指す。例えば、導電性 AFM 探針による局所的な電荷注入とその高感度観測を実現させる試みを導入する。このように本研究は、精密に設計・合成されたナノ構造体における新しい電子状態の制御・利用も目指すものとした。

現在のところ、分子ワイヤーや分子ドットなどのナノパーツ、電極接続のためのアンカーは作製が順調に進んでいる。またナノ電極もチーム内で供給できる態勢がとれ始めている。これらを組合せてナノ電極に渡る分子ワイヤー架橋の試作を開始した。今後、この架橋とその可視化を成功させることに注力し、さらに分子ドットやゲート電極の導入を検討することによって最終的にナノ電子デバイス作製とその可視化、動作確認を目指している。

2. 研究実施内容

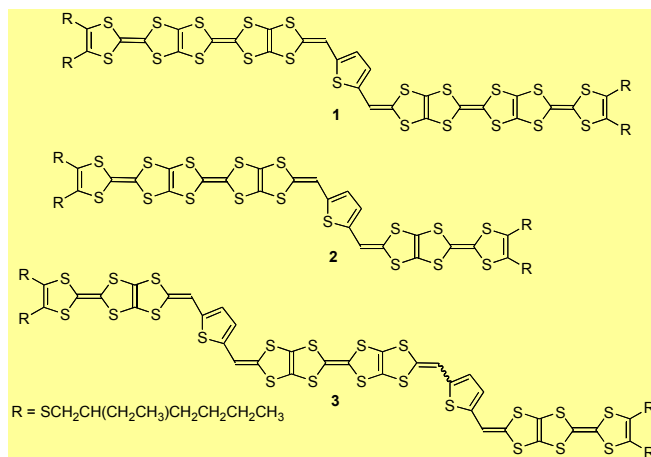
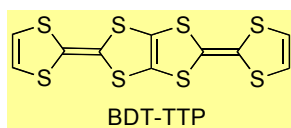
(1) 分子ナノパーツ

i) オリゴチオフェン系分子ワイヤー: 導電性計測用のオリゴチオフェン分子ワイヤーの両末端 α 位にメルカプトフェニル基を導入したチオフェン 6 量体、12 量体および 24 量体(分子長約 10 nm)の合成を行った。さらに被覆分子ワイヤーの開発を目的として合成した μ -ブチルジフェニルシリル置換 β 位プロピレン縮環チオフェンオリゴマー 6 量体と 12 量体を用いて、酸化種の電子吸収スペ

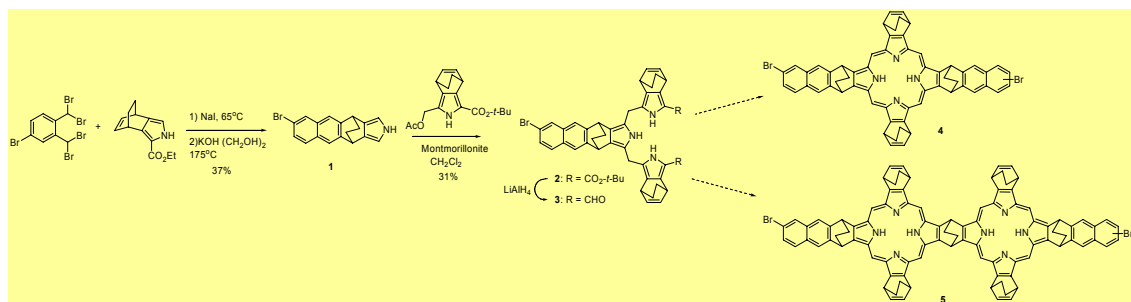
クトルから被覆の効果を評価し、 π ダイマー形成の阻害が明らかにした。さらに、金電極と直接反応し接合を形成するとされるチオシアネートアンカーを両端に導入した 20 nm 長級（主骨格：チオフェン 50 量体）までの鎖状共役分子を逐次合成法により得ている。

ii) オリゴアセチレン系分子ワイヤー： 金電極と相補性の良いポルフィリンで終端したオリゴアセチレンの合成研究を行った。本年度までに、20 量体の合成に成功しており、これらは実験室条件下で十分安定であることが明らかとなった。その分子長は約 7 nm である。

iii) BDT-TTP 系分子ワイヤー： 別途用意しておいたマイクロ電極上で BDT-TTP 系分子導体の結晶成長を行い、その電気物性について検討した。温度依存性は小さいものの金属的な導電性を示した。さらに新規大型分子システム(1-3)の合成に成功し、電気化学的性質も調べている。



iv) ポルフィリン系の分子ドット： 分子ドットとしてのポルフィリンオリゴマーおよびペンタセン分子に変換できる前駆体に分子ワイヤー接続部位の導入を検討した。この過程で、シュウ酸架橋をもつ前駆体を光でペンタセンに変換する反応機構を明らかにするとともに、長軸方向にワイヤーを伸ばすためのハロゲン置換基の導入に成功し、さらに臭素置換ナフトポルフィリンの合成にも成功した。下図のように、臭素置換基を有するベンゼン融合ポルフィリンオリゴマー合成に応用する。現在、これらの置換基を取りかかりとして、分子ワイヤーとの接続を目指している。



v) 分子三脚アンカー: 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の結合体の Au 基板上単分子膜について、Au-フェロセン間の電子移動速度を電気化学に測定し、アダマンタン骨格の導電性を評価した。また新しい分子ワイヤーの基本ユニットとして、炭素骨格保護型オリゴフェニレンビニレンを合成し、その両末端にチオールとフェロセンを結合した分子の単分子膜を Au 基板上に作製し、同様の測定でこのワイヤーの導電性を評価した。

vi) スピン整流機能を持つアミン系分子: スピン伝達ユニットとしてのオリゴアミン部分を長くした分子において、一電子酸化後、ラジカルカチオンのスピンの十分非局在化し、なおかつ、局在スピン源であるニトロキシドラジカル部分と磁氣的相互作用し得ることを明らかにした。

(2) ナノ電子デバイス構築

i) 電気化学的メッキ法により、10 nm 級の金属ナノギャップ電極を作製し、安蘇グループにより新たに合成された分子ワイヤーの電気伝導度計測を試みた。室温での電流-電圧特性は、分子の無いときに比べて電流値が増加している。但し繰り返しの測定では、異なる電流-電圧曲線が描かれ、接合の様式の不安定さが伺われた。さらに初期電極の間隙、表面状態、溶液濃度、温度などを制御する。

ii) 高密度精密グラフト重合法を利用し、電極表面上に、均一かつ膜厚の制御された有機高分子超薄膜を形成させることに成功した。特に、3官能性自己架橋型シランカップリング剤が有効であった。他方、金パターン電極を形成した SiO_2/Si ウエハにおいて、 SiO_2 表面にのみ選択的に薄膜を形成させるために、新たに1官能性シランカップリング剤を合成し、これに成功した。今後は、フラット電極の作成および機能性高分子ブラン薄膜の電気特性の測定を試みる予定である。

iii) 末端基が Si-H である剛直棒状ポリシラン半導体の溶液を室温で Au 基板に接触するだけで、高分子末端部が Au と直接接合していることを IR、AFM、QCM などの手法により明らかにした。

(3) ナノ電子計測

ナノギャップ電極の作製: SiO_2 (300nm 厚) 上に、10 nm スケールのナノスケールギャップを有する、厚さ約 5 nm の Pt による電極パターンを 2 層レジストによる電子線描画リソグラフィおよびリフトオフ法を用いて作製した。作られたナノギャップ電極を SEM および AFM により評価した。ギャップ長のばらつきはまだ大きい、10 nm 程度のギャップをもつ電極パターンを作製することに成功した。

(4) 精密分子設計

i) 末端を CH_2S で置換してアンカーとしたいくつかの TTF 誘導体を、ナノギャップを持つ金電極間に架橋した系の電気伝導特性を TranSIESTA-C ソフトを用いて解析した。バイアス電圧を変化させたとき 4 置換体で最も大きな電流値が得られている。ゆえに共役系に結合するアンカーの数あるいは位置を適切に選択することにより、分子ワイヤーの導電性能の向上が期待できる。

ii) 分子ワイヤー中の量子輸送におけるフォノン散乱について、分子の電子構造ならびに振動構造から理解することを目的として振電相互作用密度の概念を提案している。17 年度はこれを精密な分光データのあるシクロペンタジエニルラジカルに適用し、その有効性を

明らかにした。今後オリゴチオフェン等に適用し、分子ワイヤーにおけるフォノン電流の計算を行う。

3. 研究実施体制

「有機・無機融合ナノパーツ合成」グループ

- ①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）
- ②研究項目：分子設計と合成

「ナノ電子デバイス構築」グループ

- ①研究分担グループ長：埴田 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

「ナノ電子計測」グループ

- ①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）
- ②研究項目：計測と評価

「精密分子設計及び総括」グループ

- ①研究分担グループ長：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

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- 著者氏名：Tomo Sakanoue, Eiichi Fujiwara, Ryo Yamada, and Hirokazu Tada
論文題名：Preparation of Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors with Asymmetric Electrodes
書誌事項：Chemistry Letters / 日本化学会, Vol.34, P. 494-495 (2005)
発刊年月日：20050305
- 著者氏名：Hidemitsu Uno, Yuko Yamashita, Makoto Kikuchi, Hikaru Watanabe, Hiroko Yamada, Tetsuo Okujima, Takuji Ogawa, and Noboru Ono
論文題名：Photo Precursor for Pentacene.
書誌事項：Tetrahedron Letters, Vol.46, No.12, P.1981-1983 (2005)
発刊年月日：20050227
- 著者氏名：Toshikazu Kitagawa, Yangsoo Lee, Naoki Masaoka, and Koichi Komatsu
論文題名：Generation and Properties of a Novel Alkylated C70 Cation
書誌事項：Angewandte Chemie International Edition, Vol.44, No.9, P.1398-1401 (2005)
発刊年月日：20050218

- 著者氏名 : Akihiro Ito, Masashi Urabe, Haruhiro Ino, and Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : 4-Thiazinyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl Cation: Robust Ferromagnetic Coupling
against Conformational Change
書誌事項 : Current Applied Physics, Vol. 5, No 2, P. 143-148 (2005)
発刊年月日 : 200502
- 著者氏名 : Akihiro Ito, Yoshiaki Nakano, Tatsuhisa Kato, and Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : Tetraarylethylene Having Two Nitroxide Groups: Spin-State-Switching by
Conformation Change
書誌事項 : Chemical Communications, 2005, P.403-405 (2005)
発刊年月日 : 20050121
- 著者氏名 : Md. Akhtaruzzaman, Naoto Kamata, Jun-ich Nishida, Shinji Ando, Hirokazu
Tada, Masaaki Tomura, and Yoshiro Yamashita
論文題名 : Synthesis, Characterization and FET Properties of Novel
Dithiazolylbenzothiadiazole Derivatives
書誌事項 : Chemical Communications, 2005, P.3183-3185 (2005)
発刊年月日 : 20050701
- 著者氏名 : Satoshi Matsumoto, Wakana Matsuda, Hiroyuki Fueno, Yohji Misaki, and
Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : Synthesis and Properties of TTF Oligomers Possessing Electron-Withdrawing
Groups in the Spacer
書誌事項 : Synthetic Metals, Vol.153, P.429-432 (2005)
発表日付 : 20050921
- 著者氏名 : Naraso, Jun-ich Nishida, Shinji Ando, Jun Yamaguchi, Kenji Itaka, Hideomi
Koinuma, Hirokazu Tada, Shizuo Tokito, and Yoshiro Yamashita
論文題名 : High Performance Organic Field-Effect Transistors Based on π -Extended
Tetrathiafulvalene Derivatives
書誌事項 : Journal of the American Chemical Society, Vol. 127, P.10142-10143 (2005)
発刊年月日 : 20050629
- 著者氏名 : Ryo Yamada and Hirokazu Tada
論文題名 : Manipulation of Droplets by Dynamically Controlled Wetting Gradients
書誌事項 : Langmuir, Vol.21, P.4254-4256 (2005)
発刊年月日 : 20050510
- 著者氏名 : Yoshiaki Nakano, Takuya Yagyu, Takamasa Hirayama, Akihiro Ito, and
Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : Synthesis and Intramolecular Magnetic Interaction of Triphenylamine Derivatives
with Nitronyl Nitroxide Radicals

- 書誌事項 : Polyhedron, Vol.24, P.2141-2147 (2005)
発刊年月日 : 20051117 20050504(web)
- 著者氏名 : Yuji Miyato, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada
論文題名 : Local Surface Potential Measurements of Carbon Nanotube FETs by Kelvin Probe Force Microscopy
書誌事項 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 4A, P.1633-1636 (2005)
発刊年月日 : 20050408
- 著者氏名 : Takashi Miyazaki, Kei Kobayashi, Kenji Ishida, Shu Hotta, Toshihisa Horiuchi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada
論文題名 : Increase in Carrier Mobility of Organic Ultrathin-Film Transistor with Increasing Molecular Layers Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy
書誌事項 : Journal of Applied Physics, Vol. 97, No. 12, P. 124503-124506 (2005)
発刊年月日 : 20050620
- 著者氏名 : Takashi Ichii, Masashi Urabe, Takeshi Fukuma, Kei Kobayashi, Kazumi Matsushige, and Hirofumi Yamada
論文題名 : Self-assembled Monolayers of Alkanethiol and Fluoroalkaneethiol Investigated by Noncontact Atomic Force Microscopy
書誌事項 : Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 7B, P. 5378-5381 (2005)
発刊年月日 : 20050726
- 著者氏名 : Tohru Sato, Ken Tokunaga, and Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : Vibronic Coupling in Cyclopentadienyl Radical: A Method for Calculation of Vibronic Coupling Constant and Vibronic Coupling Density Analysis
書誌事項 : Journal of Chemical Physics, Vol.124, P. 024314-1-12 (2006)
発刊年月日 : 20060111 20060111(web)
- 著者氏名 : Akihiro Ito, Yoshiaki Nakano, Masashi Urabe, Tatsuhisa Kato, and Kazuyoshi Tanaka
論文題名 : Triradical Cation of p-Phenylenediamine Having Two Nitroxide Radical Groups: Spin Alignment Mediated by Delocalized Spin
書誌事項 : Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, No. 9 (March 8), P.2948-2953, (2006)
発刊年月日 : 20060308
- 著者氏名 : Toshikazu Kitagawa, Yuichi Idomoto, Hiroaki Matsubara, Daisuke Hobaru, Takashi Kakiuchi, Takao Okazaki, and Koichi Komatsu
論文題名 : Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs. Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au (111)
書誌事項 : The Journal of Organic Chemistry, Vol. 71, No. 4, P.1362-1369 (2006)

発刊年月日：20060217 20060120 (web)

- 著者氏名：Toshiaki Takahashi, Kazuo Takimiya, Tetsuo Otsubo, and Yoshio Aso
論文題名：Synthesis and Spectral Properties of a Highly Soluble Push-Pull Type of Quinoidal Thiophenes
書誌事項：Organic Letters, Vol. 7, No. 20, P. 4313-4316 (2005)
発刊年月日：20050929
- 著者氏名：Nobukazu Negishi, Kazuo Takimiya, Tetsuo Otsubo, Yutaka Harima, and Yoshio Aso
論文題名：Oligothiophene-Multifullerene Linkage Molecules as High Performance Photovoltaic Materials
書誌事項：Synthetic Metals, Vol. 152, No. 1-3, P. 125-128 (2005)
発刊年月日：20050920
- 著者氏名：Hiroko Yamada, Yuko Yamashita, Makoto Kikuchi, Hikaru Watanabe, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Takuji Ogawa, Keishi Ohara, and Noboru Ono
論文題名：Photochemical Synthesis of Pentacene and Its Derivatives.
書誌事項：Chemistry - A European Journal, Vol.11, No.21, P.6212-6220 (2005)
発刊年月日：20050801(Web)
- 著者氏名：Toyofumi Sakai, Teizi Satou, Takeshi Kaikawa, Kazuo Takimiya, Tetsuo Otsubo, and Yoshio Aso
論文題名：Syntheses, Structures, Spectroscopic Properties, and π -Dimeric Interactions of [n.n]Quinquethiophenophanes
書誌事項：Journal of the American Chemical Society, Vol.127, No.22, P.8082-8089 (2005)
発刊年月日：20050608
- 著者氏名：Masaki Takada and Hirokazu Tada
論文題名：Direct Observation of Adsorption-induced Electronic States by Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy
書誌事項：Ultramicroscopy, Vol. 105, P. 22-25 (2005)
発刊年月日：20051101
- 著者氏名：Masaki Takada and Hirokazu Tada
論文題名：Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Phthalocyanine Molecules on Metal Surfaces
書誌事項：Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, P. 5332-5335 (2005)
発刊年月日：20050726

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：0 件 (CREST 研究期間累積件数：5 件)