

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」
平成 20 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

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 (京都大学化学研究所、教授)

② 研究項目

- ・Au クラスター、ナノ粒子のナノギャップ電極間集積
- ・新規 π 共役配位子保護 Au クラスターの合成

(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、ヨウ素無電解メッキ法において、無電解メッキのメカニズムを明らかにし、ギャップ長 $3.0 \pm 1.7 \text{ nm}$ 、酸素プラズマが使用可能で、 170°C に耐える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た(図1)。¹⁾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)をこれまでに開発してきたが、本年は、さらに炭素鎖が短い界面活性剤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 $1.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ 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立し、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。

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、2つのゲート電極を用いたスタビリティダイアグラムから単電子トランジスタの構造を明らかにし、金ナノ粒子の量子化準位を観察し、磁場印加による Zeeman 分裂、単電子島の電子数の偶奇性をそれぞれ観察した。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(図2)。²⁾

金ナノ粒子を単電子島として用いた単電子トランジスタにおいて、窒化シリコン SiN_x 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と2つのサイドゲート電極を用いて一つの SET が3入力の XOR 回路として動作することを明らかにした。分子デバイスへの展開としては、寺西グループが合成したチオール基を両末端にもつオリゴフェニルエチンレンを保護基とした金ナ

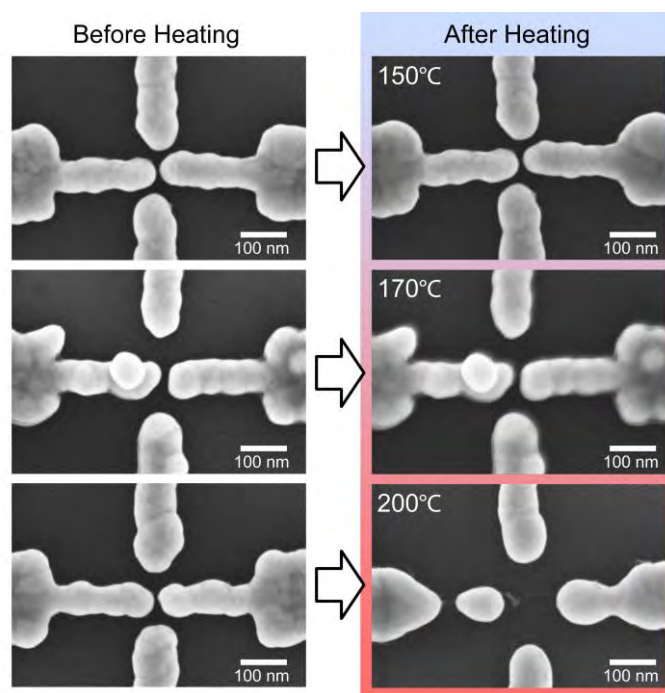


図1 ヨウ素無電解金メッキにより作製したナノギャップ電極のアニール前後の SEM 写真

ナノ粒子のスイッチング現象を見出した。⁸⁾

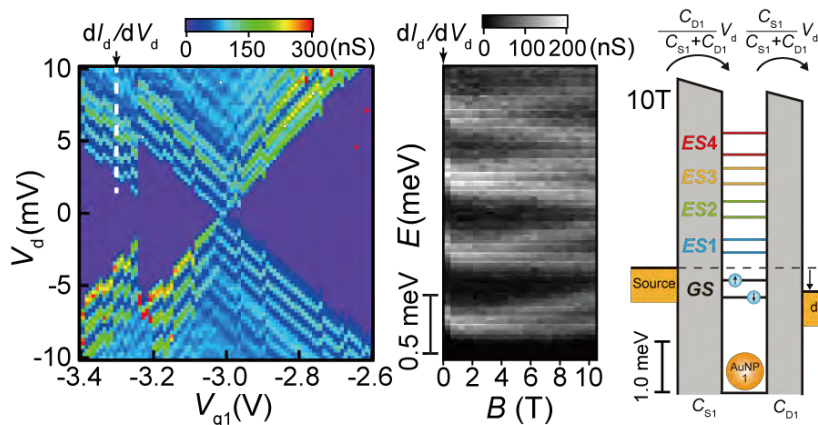


図2 単電子トランジスタの 300mK におけるクーロンダイヤモンド特性 (左)、Zeeman 分裂 (中)、エネルギー準位図 (右)

寺西グループでは、年次研究計画に基づき、本年度はまず、多座配位型で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 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ $Zn(2-SC_nP)$ ($n = 1, 2$) を合成し、これらポルフィリン誘導体配位子存在下で Au クラスタを合成したところ、いずれの配位子を用いた場合でも 1 nm 程度の Au クラスタを単離することができた。ピリジニル基と $Zn(2-SC_1P)$ 保護 Au クラスタ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 ($\sim 10^3 M^{-1}$) であることが明らかとなり、さらに配位低位数の大きな Ru^{2+} イオン等のポルフィリン環への導入が必要であることが分かった。また、Au クラスタ・ナノ粒子をナノギャップ電極に化学的に集積させる他の手法として、図3に示すようなアセチルチオ基およびスルファニル基を両末端に有する有機配位子を合成し、 Au_{25} クラスタおよび 2.7 ± 0.2 nm Au ナノ粒子に一部導入した。その結果、Au クラスタ・ナノ粒子が効率よく Au ナノギャップ電極間に集積されることが分かった。

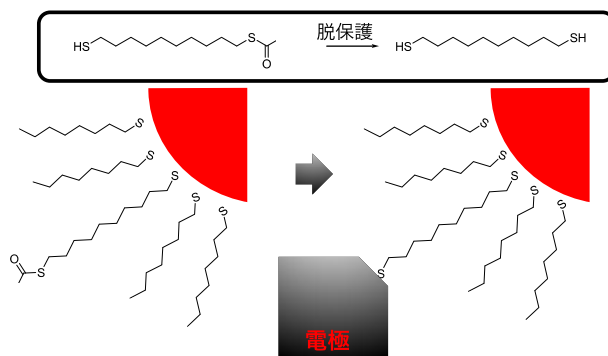


図3 Au クラスタ・ナノ粒子への架橋配位子の導入

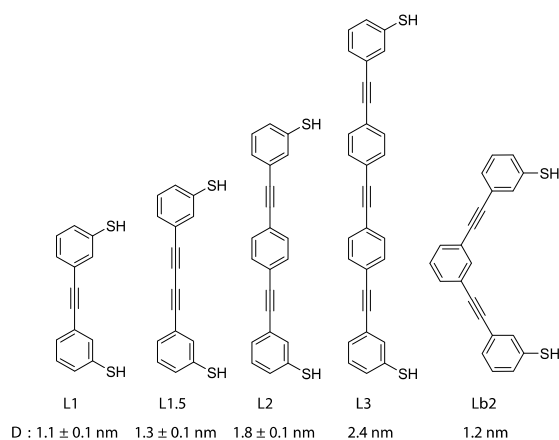


図4. 合成した一連のOPE分子とスルファニル基間距離D

次に、新規低トンネル抵抗有機分子として一連のオリゴフェニレンエチニレン(OPE; 図4)を合成し、Au ナノ粒子の配位子として用いた。その結果、OPE 分子のスルファニル基間距離が Au ナノ粒子の粒径を規定するとともに、OPE 分子添加量により Au ナノ粒子表面での OPE 分子の配向を制御できることを明らかにした¹¹⁾。OPE 分子が垂直配向した Au ナノ粒子は、ナノギャップ電極間へ容易に集積されると期待できる。さらに、 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha\text{-Zn(2-SC}_n\text{P)}$ の二量体合成にも成功しており、2つの亜鉛ポルフィリンに保護された Au クラスターの選択合成も可能であると考えられる。

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ヘテロな金属錯体の精密組織体構築を行った。まず、種々のポルフィリン-フタロシアニンのスタッキングアレイについて、その形成を検討した。ポルフィリンやフタロシアニンは、金属錯形成や官能基修飾により電子構造をチューニングすることができるため、精密に分子組織化することで、様々な電子素子、反応素子としての分子デバイスへの展開が期待できる。そのためには、ヘテロな分子コンポーネントを、配列および空間配置において精密に制御して分子組織を構築するための方法論を見出す必要があるため、四重ロタキサン形成によるポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築と電子的コミュニケーション制御について述べる。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**とのあいだで生成した四重ロタキサン**3**をもとに(図5(1))、異種金属錯体のプログラム組織化を行った。あらかじめ Zn^{2+} 錯体とした **Zn-1** とフリーポルフィリン**2**とのあいだで四重ロタキサンを形成した後、ポルフィリンに Cu^{2+} イオンを挿入することで、異核種二核錯体**4**を合成した(図5(2))。**4**の中で、**Zn-1**と**Cu-2**は近接してスタッキングしており、両者の酸化電位は、ロタキサンを形成していない場合に比べ、有意に負側へシフトした。これは近接する電荷の影響では説明できないため、**Zn-1**と**Cu-2**の間に、明らかな電子的なコミュニケーションが生じていると考えられる。

一方、**3**がアンモニウム基に由来して4価のカチオン種であることに着目し、広い π 平面と4つのアニオンを合わせ持つTPPSをゲスト分子として、分子会合を検討した。**3**とTPPSは2 μM の低濃度でも定量的に安定な会合体**5**を形成した(図5(3))。**5**の結晶構造解析から、TPPSはフタロシアニンの上に3.6 Åの面間隔でスタッキングしていることが明らかとなった。それを反映して、**5**のTPPSとフタロシアニンにそれぞれ Cu^{2+} イオンを挿入した二核錯体では、 Cu^{2+} イオン間に反強磁性的なカップリングが観測された。

以上のように、四重ロタキサン形成によるポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの構築をもとに、異種金属錯体をプログラム配列化できること、スタッキングした金属錯体間に電子的相互作用が新たに生じることが明らかとなった。我々は、金基板との接続が可能な官能基であるチオール基を導入した種々のポルフィリンも合成しており、現在、ポルフィリン-フタロシアニンスタッキングアレイの金基板への接合とその電導度測定についての検討を行っている。

研究領域の寺西グループでは、ポルフィリンで保護された金ナノ粒子がクーロンブロード型の単分子素子として機能することを明らかとしてきた。本研究では、これら金属錯体と金ナノ粒子の複合化を図ることにより、外部刺激応答型の新しい物理的・化学的分子素子を構築することを目的とした。

、種々のポルフィリン-フタロシアニンのスタッキングアレイについて、その形成を検討した。ポルフィリンやフタロシアニンは、錯形成や官能基修飾により電荷をチューニングすることが可能であるため、精密に分子組織化することで、様々な電子素子、反応素子としての分子デバイスへの展開が期待できる。そのためには、様々な分子コンポーネントを、分子コンポーネントおよび空間配置において精密に分子組織を構築するための方法論を見出す必要がある。ここでは、四重ロタキサン形成によるポルフィリン-フタロシアニンのスタッキングアレイの構築と電荷コミュニケーション制御について述べる。4つのクラウンエーサーを持つフタロシアニン 1 と、アルキルアンモニウム鎖を

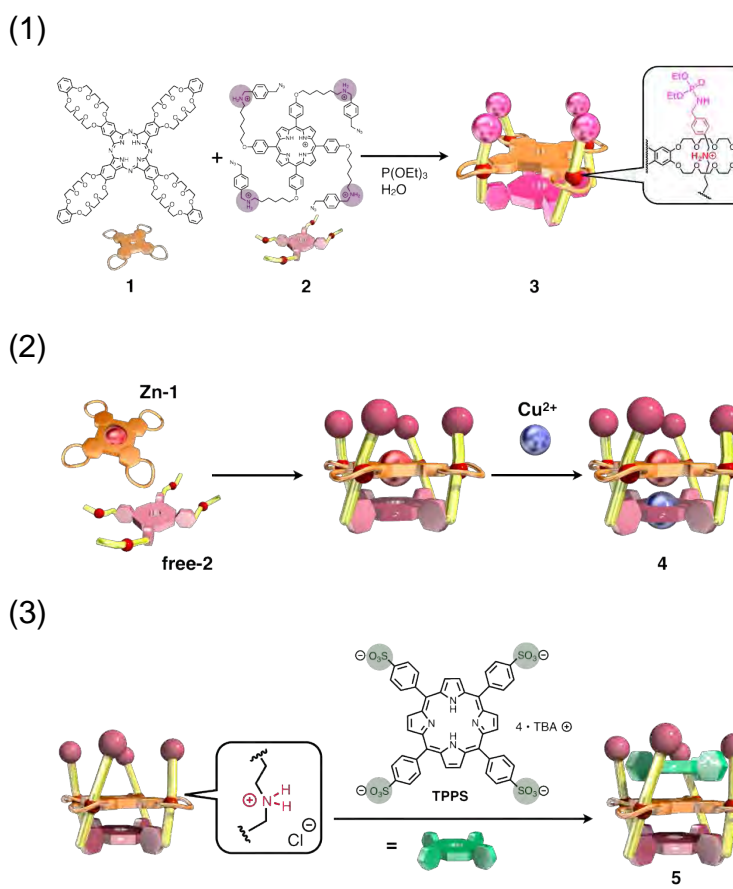


図1 四重ロタキサン形成によるポルフィリン-フタロシアニンのスタッキングアレイの構築

§3. 成果発表等 -1-

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Victor M. Serdio V., Yasuo Azuma, Shuhei Takeshita, Taro Muraki, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima, “Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating”, *Nanoscale*, **4**, 7161-7167, 2012. (DOI: 10.1039/C2NR32232C)
2. Shinya Kano, Yasuo Azuma, Kosuke Maeda, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Luke W. Smith, Charles G. Smith, and Yutaka Majima, “Ideal Discrete Energy Levels in Synthesized Au Nanoparticles for Chemically Assembled Single-Electron Transistors”, *ACS Nano*, **6**, 9972-9977, 2012. (DOI: 10.1021/nn303585g)

3. 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, **28**, 9021-9026, 2012. (DOI: 10.1021/la3002114)
4. Shigeki Hattori, Shinya Kano, Yasuo Azuma, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,
 “Coulomb blockade behaviors in individual Au nanoparticles as observed through noncontact atomic force spectroscopy at room temperature”,
Nanotechnology, **23**, 185704-1-185704-9, 2012. (DOI 10.1088/0957-4484/23/18/185704)
5. Yasuhisa Naitoh, Shuhei Takeshita, Daiki Ishida, Eiji Ohmura, Kei Kobayashi, Hirofumi Yamada, and Yutaka Majima,
 “Resistive Switching Effects in Metallic Nanogap Electrode Fabricated by Electroless Gold Plating”,
Appl. Phys. Express, **5**, 085201-1-085201-3, 2012. (DOI: 10.1143/APEX.5.085201)
6. L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J. Albino Aguiar, and Yutaka Majima,
 “Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates”,
Thin Solid Films, **520**, 6368-6374, 2012. (DOI: 10.1016/j.tsf.2012.06.043)
7. Yutaka Majima
 “Single-Electron Transistor made by Au Nanoparticles and Nanogap Electrodes”,
The Journal of the Vacuum Society of Japan, **55**, 328-332, 2012. (DOI: 10.3131/jvsj2.55.328)
8. Hyunmo Koo, Shinya Kano, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Gyoujin Cho, and Yutaka Majima,
 “Characterization of thiol-functionalized oligo(phenylene-ethynylene)-protected Au nanoparticles by scanning tunneling microscopy and spectroscopy”,
Appl. Phys. Lett., **101**, 083115-1-083115-5, 2012. (DOI: 10.1063/1.4747720)
9. Masayuki Kanehara, Jun Takeya, Takafumi Uemura, Hideyuki Murata, Kazuo Takimiya, Hikaru Sekine, and Toshiharu Teranishi
 “Electroconductive π -Junction Au Nanoparticles”,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **85**, 957-961, 2012. (DOI: 10.1246/bcsj.20120103)
 Selected Papers
10. Jinchong Xiao, Yasuo Azuma, Yi Liu, Gang Li, Fengxia Wei, Ke Jie Tan, Christian

Kloc, Hua Zhang, Yutaka Majima, and Qichun Zhang,

“Synthesis, Structure, Physical Properties, and Displacement Current Measurement of an n-Type Organic Semiconductor: 2:3,5:6-Bis(1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolate)-quinone”,

Aust. J. Chem., **65**, 1674- 1678, 2012. (DOI: 10.1071/CH12325)

11. Masanori Sakamoto, Daisuke Tanaka, and Toshiharu Teranishi

“Rigid Bidentate Ligands Focus the Size of Gold Nanoparticles”,

Chem. Sci., **4**, 824-828, 2013. (DOI: 10.1039/c2sc21560h)

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 6 件)