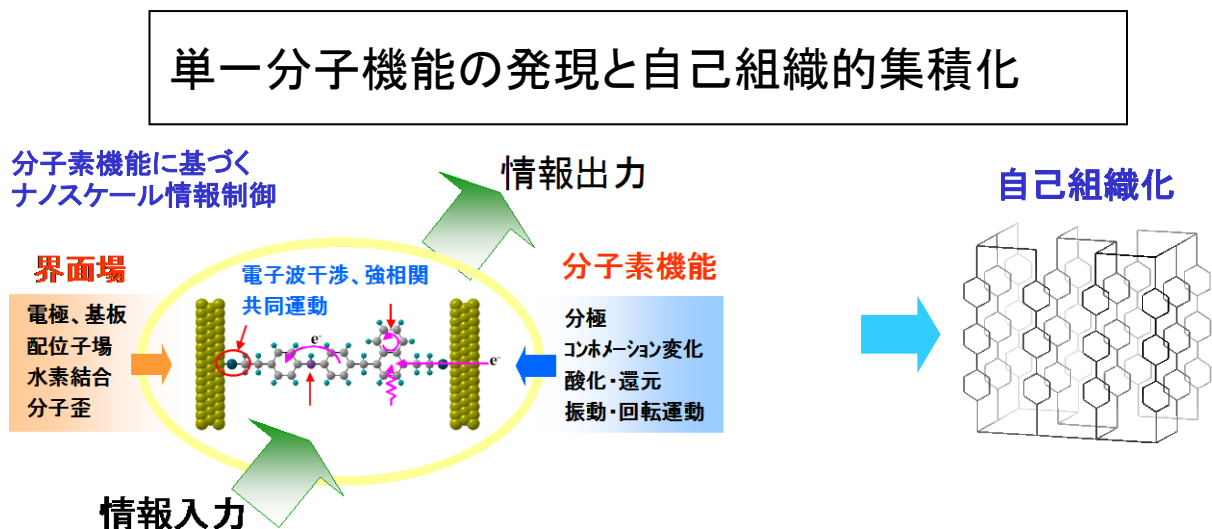


分子エレクトロニクス

1. 分子エレクトロニクスの基礎概念

半導体を用いた電子デバイスでは、トップダウン方式による微細化技術の研究が精力的に進められています。この微細化が極限まで達したあと、その先の進むべき道は、まだ明らかではありませんが、有力な方向として、ナノスケールの分子を用いた分子スケールエレクトロニクスに期待が集まっています。

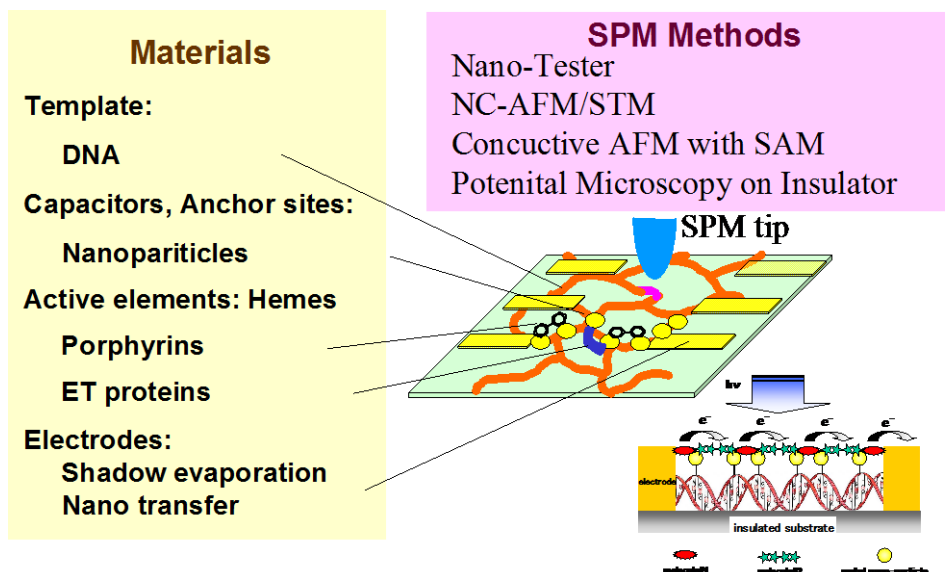
電子素子の構成要素として有機分子を見ると、サイズと構造がナノスケールで厳密に定義された部品であるというだけでなく、これまでのバンド構造を基本とした電子素子の枠組みを超える、魅力的な機能を備えています。単一あるいは少数の分子で構成された系では、バリスティック伝導(Ballistic conduction)、離散的な分子軌道が関与した共鳴トンネリング(Resonant tunneling)、電子強相関(Electron correlation)などが重要となります。これらの過程に振動・電子励起、分子運動・コンホメーション変化、酸化・還元などが結合して、多彩な量子的伝導物性が期待できます。



以上のように、分子スケールエレクトロニクスは、基礎から応用まで学問的に深く広がりがある魅力あるテーマですが、分子の機能を引き出すには、分子で素子構造を作る必要があります。私達は、分子設計・合成、デバイスの作製・評価、微細加工、シミュレーション、およびナノスケール物性を総合的に研究し、ナノスケールで動作する単分子素子を作ることを目指しています。主な材料には有機分子を用いていますが、新しい機能の付与を目指して、DNAをはじめとする生体分子やナノパーティクルを組み合わせています。

2. バイオ分子を基礎としたネットワーク型分子デバイスの構築

個々の分子の特性が現れる自己組織化型デバイスとして、DNAをはじめとするバイオ分子の自己組織的構造形成機能に着目して、ネットワーク型分子デバイスの構築を行っています。現在、自己組織化、少数分子の電子物性、電極作製方法の開発、プローブ顕微鏡による計測手法の開発など、自己組織化型分子デバイスに必要となる各要素の研究を進めています。これらを統合してデバイスプロトタイプを作成し、電子機能を発現させるのが目標です。



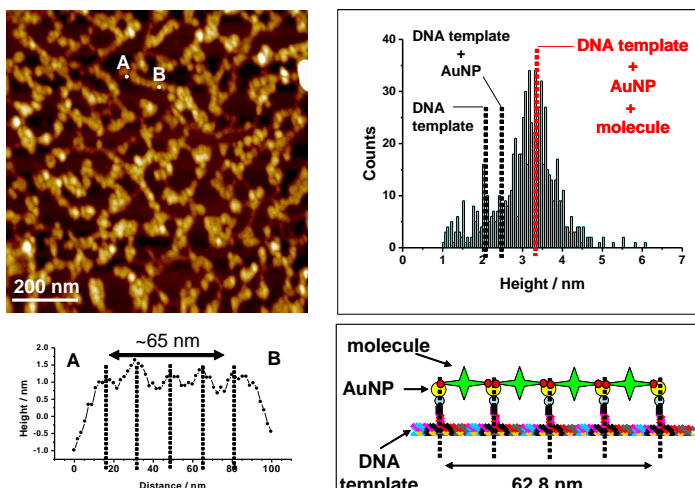
バイオ分子を利用したネットワーク型分子デバイスの概念図

2-1. シーケンシャル自己組織化による有機分子／金微粒子／DNA 構造体の形成

DNAは塩基配列を工夫することにより、特定の繰り返し間隔を持つ構造体をつくることが知られています。私たちのグループでは、DNAを利用して、微小な電極およびアンカーサイトとして働く金微粒子を決まった間隔で並べ、この間に特定の分子を架橋した構造を作成しています。

分子／金微粒子／DNA構造体

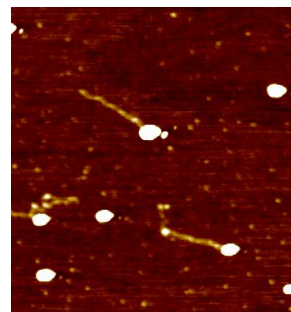
性質の大きく異なる多成分の要素から構成された自己組織化構造は、均一系で構成要素を混ぜるだけでは形成されません。順序よく反応を進める必要があります。また、溶液中で出来た構造を基板の上に置くだけでは、凝集体となってしまいます。日平衡状態で反応を進行させながら、同時に基板の上に展開していくことが必要になります。



我々のグループでは、シーケンシャル自己組織化により、有機分子／金微粒子／DNA 構造体の形成に成功しました。この構造体に電極を接合し、分子デバイスとしての特性を引き出すことを目標にしています。

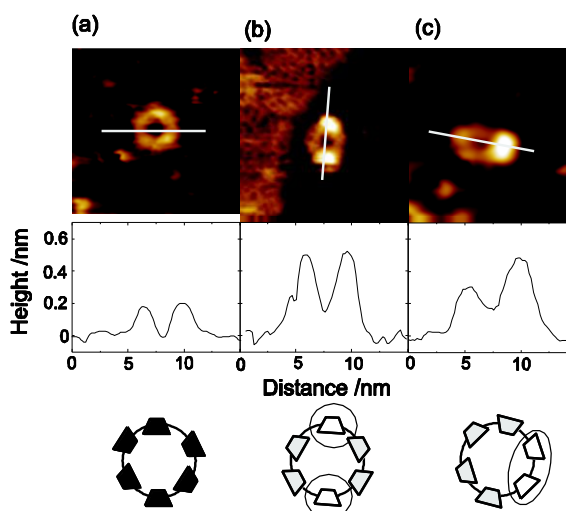
2-2. プラズマプロセスを利用したシーケンシャル自己組織化

シーケンシャル自己組織化の最も困難な点は、あるステップで形成した自己組織化構造が次のステップに対して反応性を持つこと、また次のステップが前のステップで形成した構造を破壊しないことが重要です。プラズマプロセスは、金微粒子の表面を活性化するだけでなく、金微粒子を基板に固定する働きもあることがわかりました。これを利用して、もともと水溶性である金微粒子の脱落を防ぎつつ、水溶性の DNA を結合することができました。



3. 巨大ポルフィリン単分子の SPM 観察

分子エレクトロニクスにおける能動素子として、ポルフィリン関連物質は大きな期待を集めています。私たちのグループでは、京都大学の須賀グループと協力して、巨大ポルフィリン分子の電子機能に着目した研究を進めています。巨大分子はサイズの点は分子デバイスの材料として扱い易いのですが、コンホメーションの自由度が大きいので、基板表面に吸着したときに、その形を制御するのが難しいと考えられてきました。しかし、巨大分子を二次元空間である表面に置いたときには、吸着力という極めて強い力が一方向に働くので、分子構造を工夫すれば、極めて限られた構造をとることがわかりました。

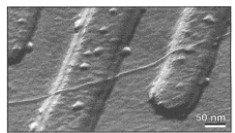


4. トップコンタクト電極形成と電気伝導度計測

分子スケールエレクトロニクスを実現するには、分子に電極を接続する必要があります。これまで、分子の電気特性に関する研究ではあらかじめ作製したナノギャップ電極の上から分子溶液を滴下する実験が主流でした。しかしこの方法では分子の凝集や変形のため、再現性や信頼性に問題がありました。ナノスケール分子材料の電気伝導度を計測するためには、あらかじめ基板の上に分子を配列し、その上から電極を形成するトップコンタクトの方法が必要です。しかし、バイオや有機分子は紫外線、電子線、溶剤で痛んでしまうため、これらを使わないでナノサイズの電極を作製する方法が必要です。

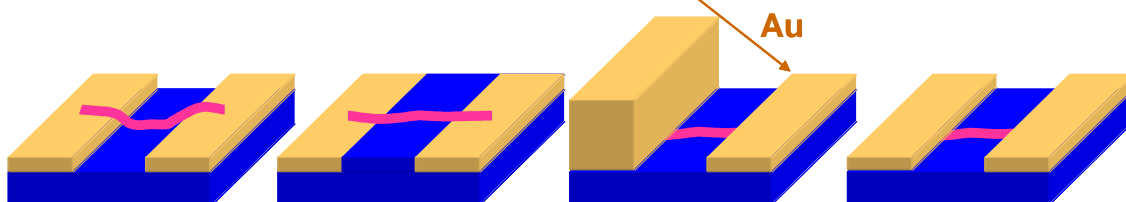
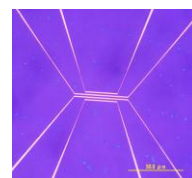
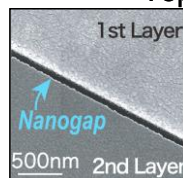
有機分子へ電極を接続する

ボトムコンタクト Bottom contact



S. J. Tans et al., Nature 386, 474 (1997)

トップコンタクト Top contact



リソグラフィーで作製した電極上へ滴下

分子が歪む

リソグラフィーで作製した平坦電極上へ滴下

電極作製困難

特願2002-064264

分子の上から傾斜蒸着法で電極形成

スリットのみ

特願2003-412356

分子の上からナノトランスファーで電極形成

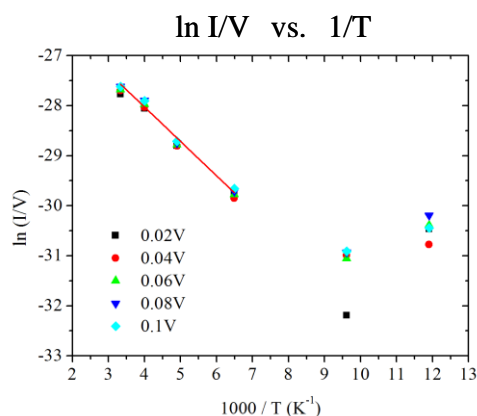
付着性制御

特願2004-282564

4-1. 傾斜蒸着法を用いたナノギャップ電極形成

蒸着源と基板を遠く離し、蒸着源からの熱輻射による基板加熱や蒸着源ビームの平行性を確保した蒸着を行うと、マスクパターンのエッジが極めて急峻な電極を形成することができます。このエッジを利用した傾斜蒸着を行うと、簡便に 10nm レベルのスリット状のギャップを有する電極を形成できます。この方法を用いると、容易にナノレベルのギャップを有するトップコンタクト接合を形成できるので、ナノスケールにおける分子の電気伝導性の研究に非常に便利です。

この傾斜蒸着法を用いて、DNA や DNA 複合体の電気伝導を調べています。図は Mg^{2+} をドーピングしたラムダ DNA ネットワークの電気伝導度の温度変化です。高温領域ではきれいに直線になり、ホッピング伝導であることがわかります。

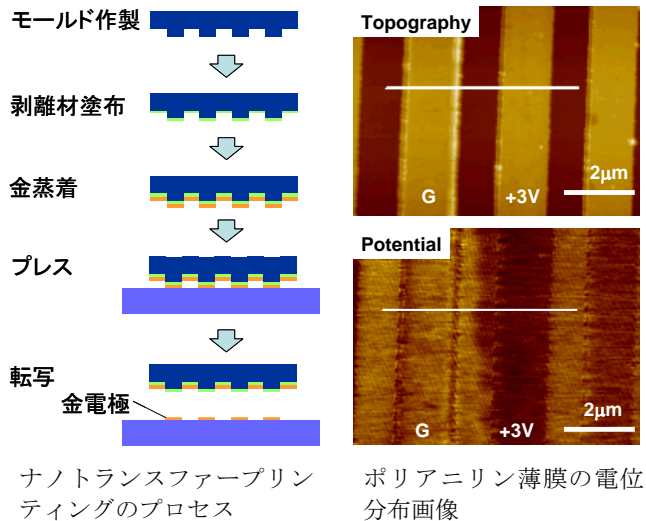


4-2. ナノトランスファープリンティングによる電極作製

これまで、金電極を基板に転写するために、基板に化学修飾を行ったり、加熱を行ったりする必要がありました。しかし、これでは、分子が修飾層に覆われてしまったり、熱で壊れてしまったりと、分子デバイスに利用することができません。我々の研究室では、兵庫県立大の松井グループと共同で、剥離材を使う方法を開発し、化学修飾や加熱を一切用いないでナノトランスファープリンティングを行うことに成功しました。この方法を用いれば、紫外線や

電子線なしで、分子の上から複雑な形状を持つ電極を作ることができます。

また、この方法で作った接合は十分小さな接触抵抗を持つことを、ケルビンフォース顕微鏡を用いてポテンシャル画像解析から確認しました。図はポリアニリン上に形成した電極の形状像とポテンシャル像です。電極の間のポリアニリン薄膜の部分で電位降下が見られますので、接触抵抗は薄膜のシート抵抗よりも低いと結論できます。



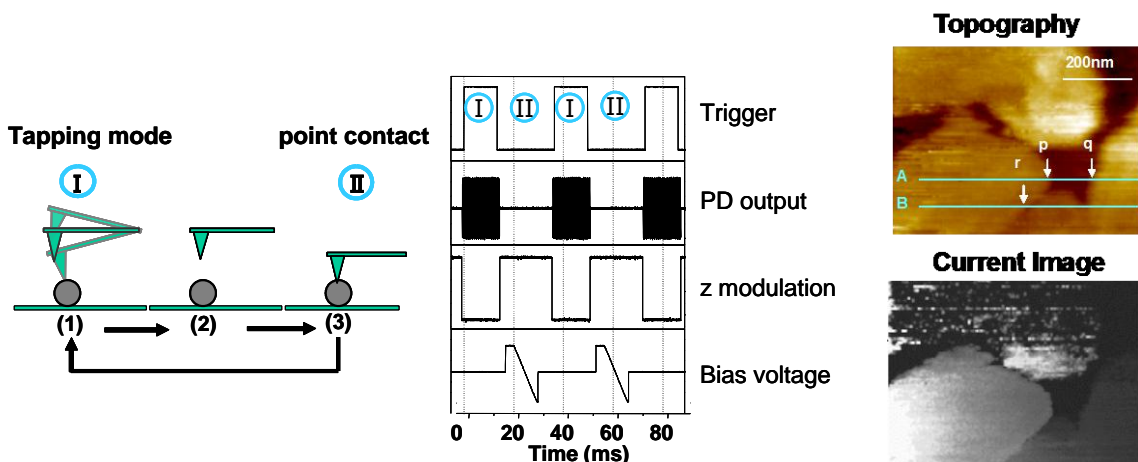
5. 分子ナノデバイスのための走査プローブ顕微鏡測定手法の開発

分子スケールデバイスの機能を測定するには、ナノスケールの分解能を持つ測定手法が必要です。走査トンネル顕微鏡は、単一分子を観察することができる強力な方法ですが、導体にしか適用できません。デバイス構造は、機能を持つ部分が絶縁体の上に配置され、電極に接続されてはじめて意味を持ちます。そこで、絶縁体でも走査可能な原子間力顕微鏡(AFM)をベースとした新しい測定方法の開発を行っています。

5-1. 点接触電流画像化原子間力顕微鏡

(Point-contact Current-Imaging Atomic Force Microscopy, PCI-AFM)

PCI-AFM は試料と探針のダメージを少なくし、高い分解能と十分な電氣的接触を両立して、トポグラフと電流画像を取得する方法です。模式図のように、タッピングモード測定と、ポイントコンタクト測定をダイナミックに組み合わせることで実現しました。



PCI-AFM の原理図

鉛フタロシアン微結晶の形状と電流分布

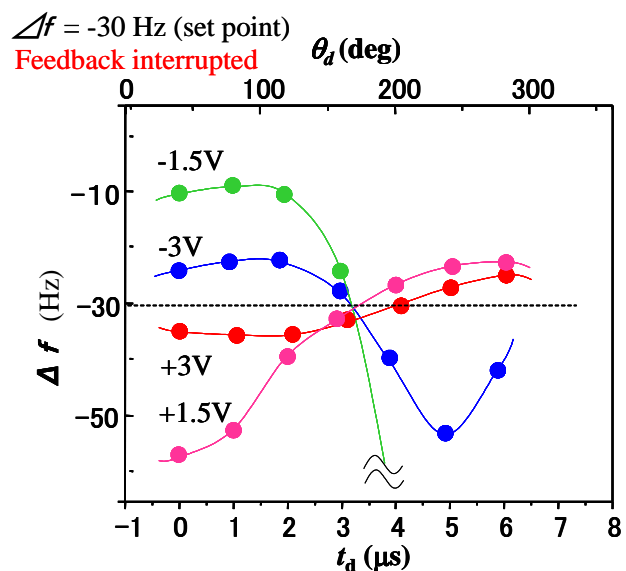
この方法を用いて、鉛フタロシアニンのナノサイズ単一微結晶の電気特性の画像化に成功しました。この一枚の画像の中に、I-V カーブが1万点以上含まれています。この大量のI-V カーブから距離依存性や電圧依存性など、さまざまな解析を行うことができます。鉛フタロシアニン微結晶では、空間電荷制限電流となることがわかりました。

5-2. 時間分解性電気力検出法の開発

自己組織型分子デバイスの動作原理として、分極伝播を考えたとき、その動作を検証する計測方法が必要になります。走査プローブ顕微鏡は、原子分解能で、素電荷をとらえることができるので、感度、空間分解能の点では充分です。しかし、時間分解能は非常に遅く、ホッピングやトンネリングが起こる分子ネットワークにおける電子の緩和速度に到底及びませんでした。

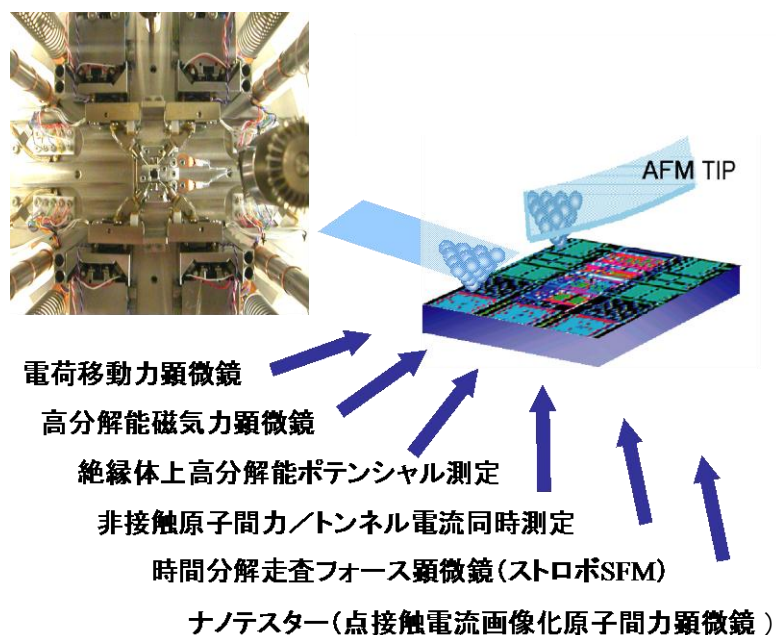
我々のグループでは、走査プローブ顕微鏡探針が 100KHz 程度の周波数で振動し、表面との相互作用時間は 1 マイクロ秒以下であることに着目しました。この振動と同期する繰り返し可能な現象であれば、1 マイクロ秒よりも高い時間分解能力で、静電気力画像を得ることができると期待できます。

図は、実際に時間分解力検出をおこなった結果で、横軸が遅延時間、縦軸が力の大きさに対応します。遅延時間1マイクロ秒の違いで、力も大きく変わることがわかります。



5-3. 多探針 SPM の開発

ナノサイズの局所構造に複数の針を接触して、電気的特性を計ることのできる、超高真空多探針走査プローブ顕微鏡の開発を行っています。位置決めのために、多探針SPMに電子顕微鏡を組み合わせるのが一般的ですが、電子線に耐えない有機分子系に適用できるように、高倍率の光学顕微鏡を組み合わせた装置を開発



しています。高い倍率を有する光学顕微鏡では、対物レンズと試料の間の距離を近づける必要があります。可動窓が真空チャンバーの中へ大きく張り出し、試料ギリギリまで接近可能な特殊な真空チャンバーを開発しています。この多探針SPMにこれまで開発してきた、さまざまなナノデバイス用SPM技術を組み合わせて装置を構成する計画です。