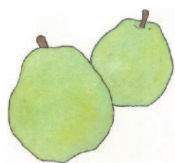


単一分子エレクトロニクスとその集積化



技術解説

小川 琢治*

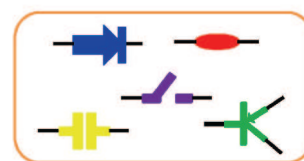
Single molecular electronics and their integration

Key Words : single molecular electronics, self assembly, carbon nanotube,
single molecular magnet

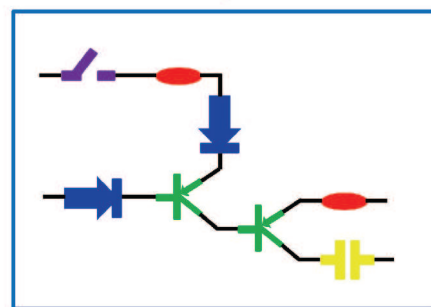
単一分子に一つの電子機能を持たせ、それらを集積することでより高次の電子機能を発現させる事を目指した研究を行っている。この研究を行うためには、(1) 分子構造とその電子機能の関連を明らかにする、(2) 分子を集積化する方法の開発(有機合成的手法と自己組織化的手法)、(3) カーボンナノチューブや金属ナノロッド・ナノ粒子のような無機ナノ構造体との融合の研究が必要であると考えている。これらの3点について、ここ1年くらいの研究の展開を中心に振り返ってみたい。(図1)

(1) 分子構造とその単一分子電子機能

単一分子の電気特性を計測する手法としては、機械的破断法 (Mechanical Break Junction, MBJ) が、標準となった。^{1,2} 微細な金属電極を横方向に破断する手法と、従来の走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) を利用して、金属針と金属基板の間の接合の間に分子をトラップする方法がある。前者の方が接合が安定になり、様々な条件下での計測が可能になる。後者は、安定性に欠けるが、単純に一分子の伝導度を測定するには手軽な方法である。いずれも、金属のナノワイヤーを機械的にピエゾ素子を利用して引き延ばすと、切れる直前に原子レベルの直径の接合ができ、その接合を通した電気特性の計測が可能になることを原理として



Molecular parts



Molecular Circuits

図1. 単一分子素子 (molecular parts) をつなげた単一分子集積回路 (molecular circuits) の概念図

いる。金属ナノワイヤーの周辺に分子が存在していると、金属が破断した後に分子の接合ができるので、数分子～単一分子の電気特性計測が可能になる。通常の測定では、数千回ナノワイヤーの切断と融合を繰り返し、その伝導度の1次元ヒストグラムを作成することで、単一分子の伝導度を決定している。³

MBJ法以外にも、STMによるSingle Tunneling Spectroscopy (STS) を使った単分子電気伝導計測の研究も多い。MBJ法では電極と分子を共有結合でつながることができるが、STMでは分子と電極の間は共有結合でつながっていない。MBJでも、共有結合でつながらない計測も行われているが、例えばS-Auの共有結合よりも、金属- π 電子の相互作用のほうが大きい事もあり、測定法の違いよりも、分子



*Takuji OGAWA

1955年11月生
京都大学大学院理学研究科化学専攻
(1984年)
現在、大阪大学大学院理学研究科化学専攻 教授 理学博士 有機化学・ナノ科学
TEL : 06-6850-5392
FAX : 06-6850-5395
E-mail : ogawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

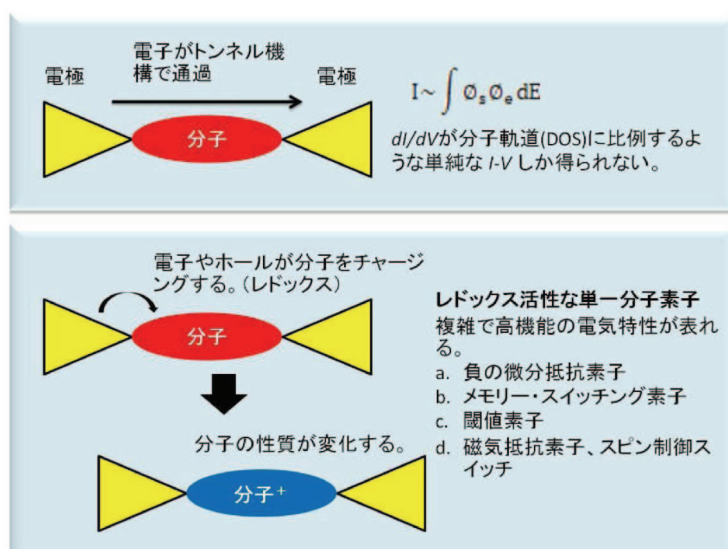


図2. これまでの単一分子電導研究のほとんどがトンネル電導しか扱って
いなかった。分子のレドックスが現れることで高機能単一分子素子の実現
が可能になる。

と電極の相互作用の大きさが電気特性に大きく影響を与える。³

単一分子電気伝導において最も単純な現象は、分子を通してのトンネル伝導であり、基本的には分子の状態密度に関係した電流 - 電圧 ($I-V$) 特性が得られる。しかし、これだけでは基本的には対称で単調増加の $I-V$ が得られるだけで、それほど面白い現象は期待できない。分子が関与することで、分子のレドックスや構造変化に伴った電気特性の変化が現れると、様々な興味深い現象が期待できる。これらの現象は、伝導電子が分子内に一度留まり、分子の電子状態を変化させると起こると期待でき、単純なトンネル伝導とは異なる。⁴ (図2)

様々な興味深い現象が報告されているが、その中でも磁性にかかわる単一分子伝導に興味を持っている。現在のハードディスクなどは、磁気を記憶に用いており、メモリーも磁気を使うとその保持にエネルギーを使わずにすむ。しかし、通常の磁性体では、磁気を保持する単位が (数十 nm)³ 程度と大きく、これ以上の微細化は原理的に不可能である。しかし、分子は一分子で磁性を保持するものがある (単一分子磁石) ため、これが利用できると原理的には 1 nm³ 以下にまで記憶単位を小さくすることが可能になる。単一分子磁石を用いた分子スピントロニクスの研究例はレビューを参照いただきたい。⁵

単一分子磁石として古くから知られているものに、Mn12 錯体がある。これは Mn のスピン同士が分子内で共同的に働くことで、強磁性を示すものである。石川らは、Tb などのランタノイドのフタロシアニン・ダブルデッカー錯体が単一分子磁石としての性質を示すことを見出した。^{6,8} これは、スピンをもつイオンが一つしかないのに、単一分子で強磁性を示す驚くべき分子である。

この分子を用いて、STM で局在スピンの制御を試みた実験がある。ラジカルが存在は観測されるが、残念ながら Tb 由来のスピンでは無く、フタロシアニン由来の π ラジカルによるものであった。^{9,10}

Tb フタロシアニン・ダブルデッカー錯体と、グラフェンやカーボンナノチューブなどのナノ炭素材料を組み合わせ、スピンプバルプとしての働きをさせることにも成功している。^{11,12} しかし、スピンプバルプが見られるのは、0.04 K という極低温においてのみだけである。分子自体の単分子磁石性は、40 ~ 50 K で見られるので、なぜ極低温でしかスピンプバルプが見られないのかの理由は明らかで無い。

われわれは、最近、Tb ポルフィリン・ダブルデッカー錯体が、ポルフィリン環の中心にプロトンが一つついた形状では単分子磁石性を示さないが、プロトンが取れたアニオン体では単一分子磁石性を示すことを見出した。¹³ これにより、プロトンの脱

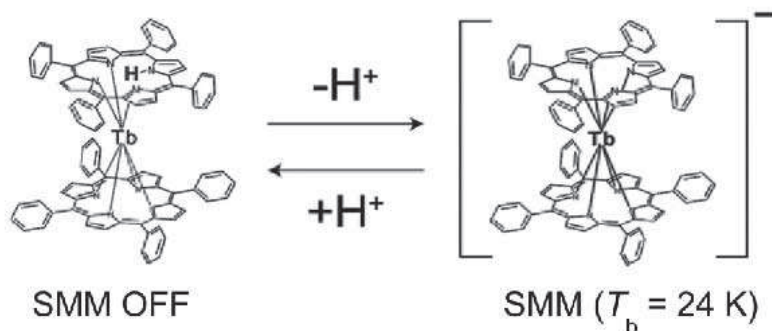


図3. Tb ポルフィリン・ダブルデッカー錯体の単分子磁性。プロトン体では、単分子磁性 (SMM) が無いが、アニオン体では発現する。

着により磁性のスイッチングができることになる。(図3) この発見の重要な点は、電場や光などの何らかの外部刺激によりプロトンの脱着が可能になれば、それにより分子の電子状態が大きく変わり、それに伴い伝導特性も大きく変わる可能性があることである。プロトン体、脱プロトン体とも安定で外部刺激で往復可能な分子系ができれば、単一分子でメモリーが可能になる。

これ以外の分子でも、単一分子の磁気効果については、興味深い報告が多く出ている。

単一分子を通しての巨大磁気抵抗。巨大磁気抵抗は、金属性で非磁性のスペーサーで分けられたフェロ磁性構造において起こる。金属の代わりに分子などの絶縁体を用いると、トンネル磁気抵抗が見られ、磁気抵抗比は大きくなるが抵抗の絶対値も大きくなる。フタロシアンを Cu(111) 基板上的 Co 島構造体に乗せ、Co コートしたタングステンのチップを用いた STM で計測し、60%の磁気抵抗と $0.26G_0$ という高い伝導性が実現できた。これは、分子 - 電極金属軌道の混成がスピン依存であるためと分かった。この実験は、単一分子を用いると、大きな磁気抵抗効果と高電導性が両立できる事を示しており、興味深い。¹⁴

外部刺激、特に電流や電界で、磁気特性が変化できる分子は、興味深く、既にいくつかは報告がある。しかし、これらの分子に対する電場の影響は、極端に小さかったり、制御が困難であったりした。この論文では、磁気的な混合原子化状態の2量体におけるスピンを電場で制御する研究を取り扱っている。 $[(\text{PY5Me}_2)_2\text{V}_2(\mu\text{-5,6-dimethylbenzimidazolate})](\text{PF}_6)_4$ 錯体は、 $S=5/2$ の高スピン基底状態 (HS) と、 $S=3/2$

および $S=1/2$ の低スピン励起状態 (LS) を持っているが、励起状態は、それぞれ基底状態よりも 100、 300cm^{-1} エネルギーが高いだけである。この分子を用いた計算機実験を行ったところ、 $0.05 \sim 1\text{V/nm}$ の電界で基底状態のスピン状態を HS から LS へ入れ替えることが可能であることが分かった。これにより、充分に実用的な電圧で、単一分子スピンメモリーが可能であることが示されたと言える。¹⁵

$\text{Fe}(1,10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2$ 分子は、 175K に転移点を持ち、低温側で $S=0$ の LS 状態、高温側で $S=2$ の HS 状態を持つ、スピנקロスオーバー錯体である。Cu(100) 表面に CuN 層を導入することで、STM の電流で HS-LS の転移が可能になる。Cu(100) 表面で STM 観察すると、二つのフェナントロリンナントロリンが見えるが、その距離が異なる2種類がある。STS の研究により、ローブ間の距離が遠いものが HS で、近いものが LS とわかった。Cu(100) に CuN を一層乗せた基板で観察すると、高さが中央付近でやや高い α 型とへこんでいる β 型がある。これも、STS で、 α が HS、 β が LS と分かった。分子上で、電圧をサイクリックスキャンすると、電流がヒステリシスを示すことが分かり、HS と LS の間の切り替えが可能であること、かつそれぞれの状態で伝導度が異なることが明らかとなった。これにより、単一分子メモリーが実現できたといえる。¹⁶

(2) 分子を集積化する方法の開発

単一分子電子素子の集積化により、どのような機能を実現するかについての方向性の提案には次のようなものがある。(a) 集積化により NAND や NOR のようなロジックゲートを作り、それを使って現有

のシリコン電子回路に代わるものを目指す。(b) 確率共鳴素子のように、生物が用いている情報処理をまねた系を目指す。(c) セルラーオートマトンによる情報処理を目指す。量子セルラーオートマトン(QCA)として以前から提案されている、2安定状態系を2次元に広げた系を、具体的な分子を用いて量子化学計算により検討した論文が最近も出ている。¹⁷

具体的にどのようにして分子を並べるのかという方法は、有機合成的手法により共有結合でつなげていく考え方と、物理的相互作用を使って自己組織化的につなげていく考え方がある。自己組織化による作成は、手法としては容易であるが設計、予想が困難であることが難点となっている。これについて「2次元結晶工学」ととらえて、設計可能にしようとの仕事がいくつか出ている。

HOPGや、金属単結晶表面上での2次元超構造を決定する因子としては、(a) 基板との相互作用、(b) 溶媒、(c) 基質濃度、(d) 分子間相互作用などがあり、いくつかの分子においては、ある程度思い通りの超構造体を作ることが可能になっているが、¹⁸

一般的にはまだまだ困難である。

Alkoxyated dehydrobenzo annulene (DBAs) は、最密充填構造である直線構造(ラメラ構造)とヘキサゴナル構造の2種類の超構造を示す。この結果は、吸着-脱着過程の熱力学パラメーターで説明されている。¹⁹

1,3,5-benzenetribenzoic acid (BTB) と 1,3,5-tricarboxybenzene trimesic acid (TMA) のそれぞれの濃度を変えて、表面上の超構造を観察すると、6種類の構造ができる。²⁰ この現象も、やはり熱力学パラメーターを仮定することで説明されている。これら二つの説明の仕方をまとめると、i) パターンは、分子-分子、および分子-基板の単位面積当たりの相互作用が最大になるように形成される、ii) 分子の濃度が下がると、単位面積当たりではない全相互作用エネルギーの最大化が、パターン形成の駆動力となる。²¹

上記二つの例では、いずれもアルキル鎖は基板上に寝た構造をとっている。これまでの常識では、アルキル鎖が基板上に寝た構造が最も安定であると考えられてきた。このような系では、上記のように各

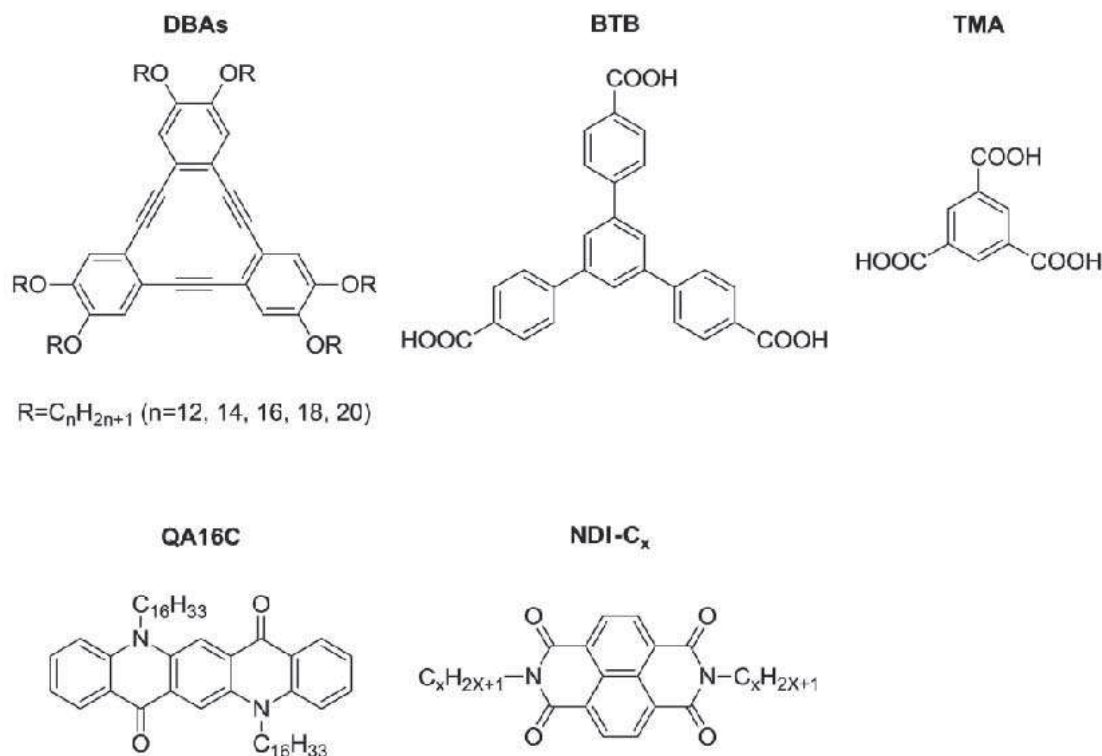
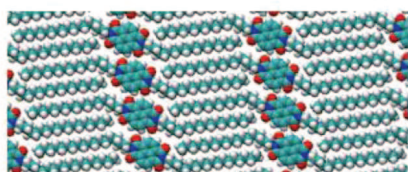


図4. 2次元超構造の実験に用いられた分子の構造

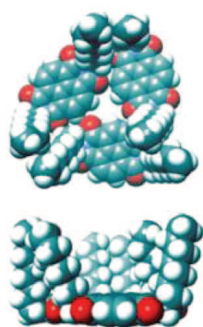
相互作用エネルギーをパラメーター化することで、半定量的な超構造の説明が可能になってきている。しかし、最近になって必ずしもアルキル鎖が基板上に寝ていない安定構造が報告され始めた。これは、どのように説明できるのだろうか？

N, N'-dihexadecyl-quinacridone (QA16C) の Ag(110) 表面への蒸着を行ったところ、その被覆率により8種類の超構造が観察された。構造 I, II は、密度が低く、STM でアルキル基が明確に観察された。構造 III ~ VIII は、密度が高く、STM ではアルキル基が観察されず、かつ1分子が占める面積がアルキル基を含むと考えると小さすぎる。これらのことから、構造 I, II では、アルキル基が基板上に寝ているが、その他の構造では部分的に基板から立ち上がっていると同定された。分子の各部分と基板および分子同士の相互作用エネルギーを DFT 計算で求め、各超構造のエネルギーを、一分子当たりと、単位面積当たりでそれぞれ計算すると、単位面積当たりで計算した結果では構造 II, III, VIII が最も安定になり、



ラメラ構造

アルキル鎖がまっすぐなので、エントロピー的に不利。しかし、基板との相互作用が大きいので、エンタルピー的には有利。



ハニカム構造

アルキル基が基板上に立って、自由に動けるのでエントロピー的には有利。基板との相互作用が無いので、エンタルピー的には不利。

図5. NDI-C_x の代表的超構造の分子模型

これはアニーリング後の STM 観測と一致した。つまり、炭素鎖が炭素1個分表面に立ち上がると、その分単位面積当たりに入ることができる quinacridone コアの数が増えその分のエネルギーゲインと、炭素鎖1個分のエネルギーロスがあり、そのバランスで構造が決まっているわけである。この場合にも、結局、相互作用のエネルギーだけを考慮するとうまく実験結果が説明できている。²²

N, N'-Dialkyl-naphthalenediimide (NDI-C_x) の溶液 / HOPG 境界にできる超構造を STM と FM-AFM で観測したところ、側鎖の長さが C3, C4 の時には、ラメラ構造、C5 ~ C12 はハニカム構造、C13 ~ C18 はラメラ構造と、劇的に超構造が変わる。この場合には、上記の実験のように濃度や被覆率を変えているわけでは無いので、同じ議論ができない。分子力場計算の助けを得て、それぞれの超構造を同定したところ、ラメラ構造ではアルキル鎖が表面に寝ている構造、ハニカム構造はアルキル鎖が全て表面から立ち上がった構造であることが分かった。もしも、アルキル鎖と HOPG 表面の相互作用が、イミド骨格と HOPG 表面の相互作用よりも安定なのであれば、全ての鎖長でラメラ構造になるだろうし、逆であれば全てハニカム構造になる筈である。ゆえに、この結果は、これまでに議論をされてきた、単位面積当たりの吸着エネルギーでは説明がつかない。そこで、エントロピーを考慮に入れてみた。ハニカム構造は、アルキル鎖が溶液中に出ているので、その自由度が高くエントロピー的に有利である。しかし、おそらく相互作用エネルギー的には不利であると考えられる。ラメラ構造では、HOPG との相互作用エネルギーのゲインがあるが、コンフォメーションが固定されるのでエントロピー的に不利である。こう考えても、鎖長が変わるに従い、ラメラからハニカム、もしくはハニカムからラメラへの一方向の変化は説明がつくが、ラメラ - ハニカム - ラメラという複雑な変化は説明がつかない。直鎖アルキル鎖のエントロピーを厳密に考えると、短い間は、鎖同士がぶつかることにより排除される構造がある。これを理論的に数式化して、計算に入れると、超構造の鎖長による変化をうまく説明できることが分かった。こうした超構造の決定におけるエントロピーの非線形性の重要性は、他の分子系でもみられていると思われる。²³

(3) 表面修飾によるカーボンナノチューブの電子状態の制御

単一分子への3本以上の電極を結合する事が、単一分子集積回路研究の重要なマイルストーンになる。電極として金属を材料に用いるのは困難であろう。金属あるいは無機半導体を材料として用いて分子レベルの大きさで安定な物は存在しない。唯一可能性があるのが、カーボンナノチューブ (CNT) などの炭素系ナノ材料である。CNTであれば、直径が1 nm未満の物もあり、金属的電気特性を持つものも有る。分子との共有結合も、可能で、高い電導性を持っている。CNTには、様々な構造のものが有り (n, m) 指数で特徴付けられるが、現在ではいくつかの (n, m) CNT は、純粋な形で得ることもできるようになっている。

CNTと有機分子を用いた電気特性で、注意深くないといけないのは、CNTの表面に有機分子などが吸着しただけで、電子状態が変わることや、その接合面で様々な複雑な電子特性が現れることである。吸着により、半導体・金属転移や、整流性等が現れることを既に報告している。²⁴⁻²⁶

単一分子集積回路の研究は、合成化学、自己組織化、単一分子計測、炭素ナノ材料の科学と、非常に幅広い分野の専門家の共同研究が必要であり、物質科学の総力戦と言っても差し支えない。その先には、われわれがまだ見たことの無い新天地が広がっていることと思う。

参考文献

- (1) Park, H.; Park, J.; Lim, A. K. L.; Anderson, E. H.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* **2000**, 407, 57.
- (2) Liang, W. J.; Shores, M. P.; Bockrath, M.; Long, J. R.; Park, H. *Nature* **2002**, 417, 725.
- (3) Kiguchi, M.; Kaneko, S. *ChemPhysChem* **2012**, 13, 1116.
- (4) Migliore, A.; Nitzan, A. *ACS Nano* **2011**, 5, 6669.
- (5) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179.
- (6) Ishikawa, N. *Polyhedron* **2007**, 26, 2147.
- (7) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11265.
- (8) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694.
- (9) Komeda, T.; Isshiki, H.; Liu, J.; Zhang, Y.-F.; Lorente, N.; Katoh, K.; Breedlove, B.; Yamashita, M. *Nat. Commun.* **2011**, 2, 217.
- (10) Katoh, K.; Isshiki, H.; Komeda, T.; Yamashita, M. *Chem. Asia J.* **2012**, 7, 1154.
- (11) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 502.
- (12) Candini, A.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Affronte, M. *Nano Lett.* **2011**, 11, 2634.
- (13) Tanaka, D.; Inose, T.; Tanaka, H.; Ishikawa, N.; Ogawa, T. *Chem. Commun.* **2012**, 7796.
- (14) Schmaus, S.; Bagrets, A.; Nahas, Y.; Yamada, T.; Bork, A.; Bowen, M.; Beaurepaire, E.; Evers, F.; Wulfhekel, W. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 185.
- (15) Bosch-Serrano, C.; Clemente-Juan, J.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Pali, A.; Tsukerblat, B. *ChemPhysChem* **2012**, DOI: 10.1002/cphc.201200383.
- (16) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 938.
- (17) Lu, Y. H.; Lent, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14928.
- (18) Mali, K.; Adisojoso, J.; Ghijsens, E.; De Cat, I.; De Feyter, S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, DOI: 10.1021/ar200342u.
- (19) Lei, S.; Tahara, K.; De Schryver, F.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 2964.
- (20) Kampschulte, L.; Werblowsky, T.; Kishore, R.; Schmittel, M.; Heckl, W.; Lackinger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8502.
- (21) Carlos-Andres, P.; Massimo, B.; Thomas, B.; Paolo, S. *Adv. Mater.* **2009**, 21.
- (22) Cun, H.; Wang, Y.; Du, S.; Zhang, L.; Zhang, L.; Yang, B.; He, X.; Wang, Y.; Zhu, X.; Yuan, Q.; Zhao, Y.-P.; Ouyang, M.; Hofer, W.; Pennycook,

- S.; Gao, H.-j. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1229.
- (23) Miyake, Y.; Nagata, T.; Tanaka, H.; Yamazaki, M.; Ohta, M.; Kokawa, R.; Ogawa, T. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3876.
- (24) Tanaka, H.; Yajima, T.; Matsumoto, T.; Otsuka, Y.; Ogawa, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1411.
- (25) Subramaniam, C.; Sreeprasad, T. S.; Pradeep, T.; Kumar, G. V. P.; Narayana, C.; Yajima, T.; Sugawara, Y.; Tanaka, H.; Ogawa, T.; Chakrabarti, J. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*.
- (26) Tanaka, H.; Hong, L.; Fukumori, M.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Tanaka, D.; Ogawa, T. *Nanotechnology* **2012**, *23*.

