

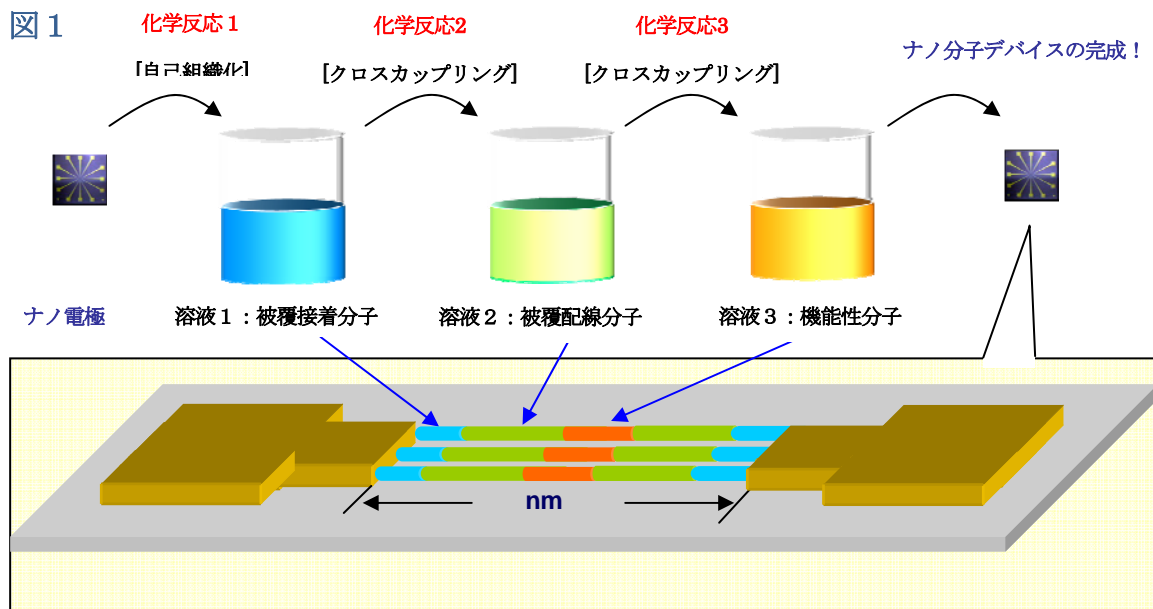
遷移金属触媒による被覆共役分子の合成法 及びビルドアップ型ナノ分子デバイスの作製法の開発

大学院工学研究科応用化学専攻 寺尾 潤、佐藤 公彦、神戸 宣明
産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター 谷口 正輝、川合 知二

はじめに

現在、広く用いられているシリコン半導体を基本とした情報処理デバイスは高集積化による性能向上を続けているが、近く微細化の限界に達すると予想されている（ムーアの法則）。この現況を踏まえて、近年、単一分子デバイスや量子ドットなど機能性有機分子素子の開発を目指した研究が盛んに行われているが、ナノスケールの情報技術デバイスを実用化するには、ナノメートルのギャップを持つ電極間の意図した位置に共役分子を配置し、集積化するプロセス技術の開発が不可欠である。一般に、機能性分子素子を規則正しく配列する技術への注目度は高く、電界トラップ法やLB膜の形成などの開発事例が多く知られているが、配列させた分子素子を的確に電極と接続する配線技術の報告例はなく、このことが、現在の単一分子デバイス開発のボトルネックとなっている。

我々は図1のように、ナノ電極をπ共役系の被覆接着分子および被覆配線分子が入った溶液に順番に浸し、連続的にナノギャップ間で化学反応を行い、これらの分子を逐次つなぎ合わせることで、従来の物理的手法とは異なるビルドアップ型の新しい単一分子配線法の開発とともに化学的手法によるナノ分子デバイスの作製を目指し検討を試みた。本手法の成否の鍵は、如何に独立性および方向性を有する被覆接着分子および被覆共役ポリマー（被覆配線分子）を合成するかである。



我々は、①20-50 nm のギャップをもつナノ電極を用いて、単一分子配線を試みた。その手順としては、②金ナノ電極表面をヨウ素部位を有するベンゼンチオールで修飾し、③両端に反応点を有する被覆配線分子を用いてカップリング反応を行い、ナノ電極の両端から配線分子を伸張させ、④最後に、ジアリールエテンを共役ポリマー内に導入し、単一分子配線を行った。

真空中・常温で作製したナノ電極の電気伝導度測定を行ったところ、1 V の電圧下、0.13 μ A の電

流が得られた(抵抗値 $7.69 \times 10^6 \Omega$)。ジアリールエテン部位を含む単一の共役ポリマーにより配線されているならば、紫外光照射により π 共役系が非局在化し、電流値の増加が期待できる。そこで、光を遮断した状態で出力 $200 \mu\text{W}$ の水銀灯により紫外光を照射し、30分ごとに電気伝導度測定を行った。その結果、期待通り、300分後まで電流値の増加が観測できた。300分後以降はこれ以上の電流値の増加はみられず、1Vの電圧下、 $2.86 \mu\text{A}$ の電流が得られ(抵抗値 $3.50 \times 10^5 \Omega$)、紫外光照射前の約20倍の電流量が得

られる結果となった(図2)。次に、出力5mW、532nmの可視光を照射したところ、10日間の照射により、完全にもとの開環状態に戻った(図3)。一般にジアリールエテンの開環反応は閉環反応に比べ固体中および溶液中共に遅いことが知られており、本実験においても同様の傾向が得られた。

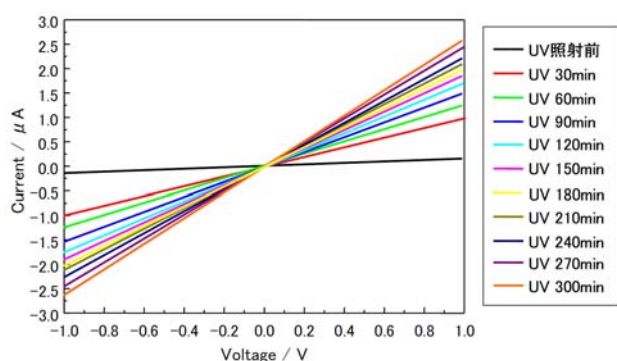
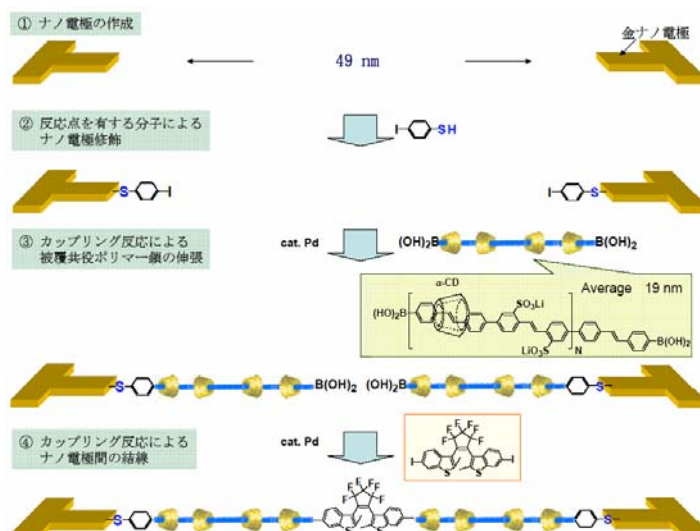


図2

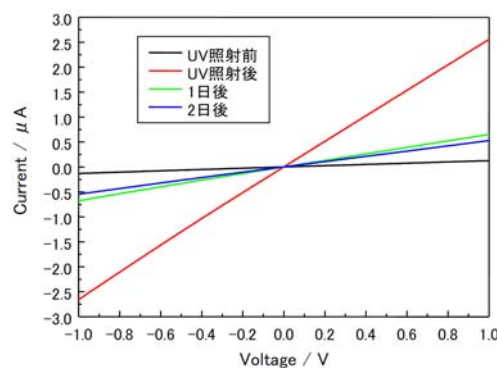


図3

この様に、光照射によりスイッチング分子による電流値の増減が観測されたことから、ナノ電極間がジアリールエテン部位を含む単一の共役分子により配線されたことが確認できた。本実験では約40個のナノ電極を用いて検討を試みたが、分子配線が確認されたのは2個のみであった。この再現性の低い理由としては、①ヨードベンゼンチオールにより形成される単分子膜はベンゼン同士の π スタッキングによりヨウ素反応点の距離が空間的に近接しているため効率よくカップリング反応が進行しなかったこと、②本実験では共役鎖の約27%程度しか被覆されていない配線分子を用いたため、被覆されていない共役鎖部位の絡み合いが生じ、単一分子配線の再現性が低い結果が得られたものと考えられる。今後は、空間的に独立し、高い方向性を持つ被覆された接着分子や被覆率の高い被覆配線分子を用いることによりこの問題点の解決を試みる。

[参考文献]

M. Taniguchi, Y. Nojima, K. Yokota, J. Terao, K. Sato, N. Kambe, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15062 (2006).