

半導体テクノロジーと分子エレクトロニクスの融合  
～シリコン電極で挟んだナノスケール分子スイッチの実現と  
電気特性の画像化～

研究成果のポイント

1. 分子の3次元的な構造変化が分子の電気特性に与える影響を精密に調べる技術を開発
2. 同技術を用いることで、シリコン電極で挟んだナノスケールの分子スイッチを実現
3. 分子機能の理解、新奇機能素子開発の基盤技術として新領域開拓への貢献が期待される

国立大学法人筑波大学 数理物質系 重川秀実教授の研究グループは、走査トンネル顕微鏡(STM)<sup>\*1</sup>の技術を駆使し、二つのシリコン電極で挟んだ分子の構造を精密に制御して、分子を流れる電流が変化する様子を測定し画像化する技術を開発しました。また、同技術を用いることで、分子を伸縮させると電流値が急峻に変化する分子スイッチを実現しました。

分子は、その多様性とそれを制御するナノテクノロジーの進展により、分子エレクトロニクス<sup>\*2</sup>、医療、薬剤、食品、触媒等、あらゆる分野で重要な役割を担っています。しかも、更なる機能の創成を旨とし、多くの研究・開発が活発に進められています。引き続き、こうした試みを進展させて行くには、個々の分子レベルで分子が持つ特性をより正しく理解し、それらを制御する技術の展開が必要不可欠です。分子レベルの特性を調べる先駆的な方法としてブレークジャンクション法<sup>\*3</sup>と呼ばれる技術があります。しかし、この方法では、一つの分子に対して一度の測定を行うことしかできません。そのため、測定を何度も繰り返すことで多くの分子に対して得られた結果を、統計的に処理することで特性を評価することになります。また、金属と分子の接合は不安定で、接合部の影響を無視することが出来ませんでした。

本研究では、シリコン(Si)基板を片側の電極として孤立した状態で分子を吸着させ、もう一方の電極であるSTM探針にもSiを用い、STMの技術を利用して、Si/単一分子/Siの構造を作製しました。接合部では、両電極のSi原子と分子端の炭素(C)原子の間で強固なSi-C結合が形成され、分子を3次元(3D)的に安定させて自由に、しかも非常に精密に制御することが可能になりました。こうして3D的に分子の構造を変化させながら電流を測定することで、分子の構造の変化が分子の電気的な特性に与える影響を画像として表示することができます。この技術を用いて測定を進めた結果、分子スイッチとして働くことが確認されました。

Siと分子機能の組合せは、半導体テクノロジーと分子エレクトロニクスを融合させる新たな展開に向けたブレークスルーとなります。

本研究の成果は、2015年10月6日(日本時間午後6時)付で「Nature Communications」に公開される予定です。本研究は、文部科学省科学研究費の助成を得て実施されました。

## 研究の背景・経緯など

1974年、Aviram、Ratnarらによって、単一分子接合がエレクトロニクスの基本素子であるダイオード<sup>\*5)</sup>として機能する可能性が理論的に示され、その後、分子を利用した機能素子開発の研究が盛んに行われてきました。単一分子接合は2つの電極に1分子を挟んだ構造(架橋構造)を持ちますが、再現性と導電性の良い接合を得るためには、電極と分子の間の化学結合を利用して分子を電極に固定することが望まれます。当初そのような微細構造を作製することは困難でしたが、ナノテクノロジーの進歩により、ナノ電極作製方法や、走査トンネル顕微鏡(STM)によるブレークジャンクション(BJ)と呼ばれる方法が開発され、単一分子接合の解析が実験的に可能になりました。しかし、こうした方法では、調べたい特定の分子を選択的に狙って測定することはできません。また、例えば、BJ法では、一つの分子に対し一度の測定を行うことしかできず、測定を何度も繰り返して多くの分子に対して得られた結果を統計的に処理し、それら特性を平均として評価することしか出来ません。また、金属と分子の接合は不安定で、接合部の影響を無視することが出来ませんでした。

## 研究内容と成果

本研究では、シリコン(Si)基板を片側の電極とし、もう一方の電極であるSTMの探針にもSiを用い、調べたい分子を選択的に狙うことで、Si/単一分子/Siの構造を作製することを実現しました。これにより、接合部では、両電極のSi原子と分子端の炭素(C)原子の間で強固なSi-C結合が形成され、分子を3次元(3D)的に安定して自由に、そして非常に精密に制御することが初めて可能になりました。

図1は新しく開発した計測システムの模式図です。Si基板電極(図中Substrateと書かれた板状のもの)とSTMのSi探針電極(図中のTip)の間に分子を挟んだ構造になっています。Si基板側の分子端の位置は固定されていますが、STM探針電極は、0.01nmきざみで3D的に精密に走査することが可能で、例えば全長1nm程度の分子に1%程度の変形を徐々に加えたり取り除くことができます。例えば図1のように、探針とSi基板の間の電圧(分子にかかる電圧)を一定に設定し、探針をz方向(Si基板に垂直、探針に平行な方向)に、ある振幅で上下に振動させながら(図中、z modulationと書かれた緑の曲線并表示)、x、y方向(Si基板に平行な方向)に2次元的に走査し、その間の電流を測定・記録することで、分子の3D的な構造の変化が分子の電気的な特性(電流の流れやすさなど)に与える影響を調べることができます。

探針の位置の変化に対応する電流の変化を3D的に画像化すると、分子の構造の変化に対する電流の変化(電気特性)を目に見えるように表示することができます。図2は1, 4-divinylbenzene分子<sup>\*4)</sup>を試料としたときの測定結果の例です。色の変化は分子の変形に伴う電流値の変化を示しています。

図3は1, 4-diethynylbenzene分子<sup>\*4)</sup>の結果で、分子の伸縮に対して急峻な電流変化が観察されています。分子を引き延ばすとある距離で大きな電流が流れ、距離を戻していくと電流の値も元に戻り、この分子がスイッチとして働くことが確認されました。図4は、分子スイッチのイメージ図です。

## 今後の展開

本研究により、単一分子の構造が電気的特性に与える影響を精密に測定することが初めて可能になりました。また、同手法を用いることで、半導体の基盤材料であるSiと分子の機能を組み合わせた分子のスイッチも実現されました。今後、様々な分子の系に適用することで、これまでに無い新しい分子機能の発現、創成など、新たな分子エレクトロニクスの分野を構築する基盤技術となることが期待されます。

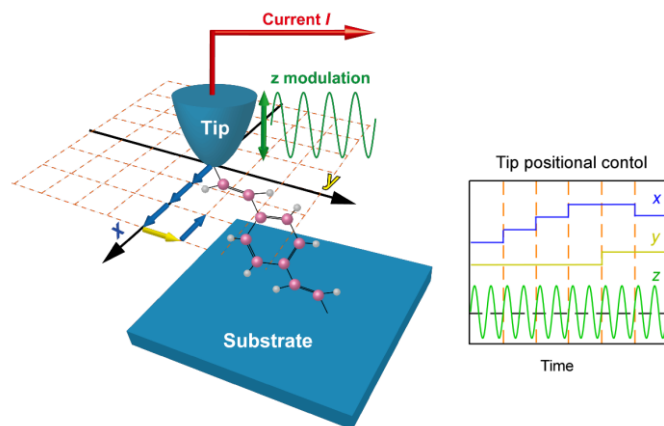


図1 3Dダイナミック計測STMの模式図と位置制御シーケンス。TipがSTM探針、substrateがSi基板電極。

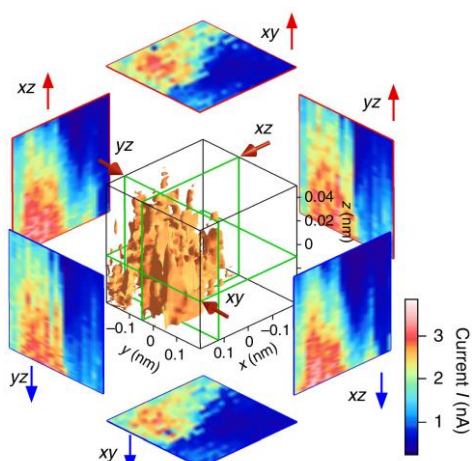


図2 図1の手法で測定した1, 4-divinylbenzene分子の結果。x、y、zは図1の探針の場所を示す座標。真ん中の立方体の中の橙色の山は、探針先端を3D的に動かした時、即ち分子構造を3D的に変化させた時に変化する電流の等電流面(同じ電流値を表す面)の様子を示している。周囲の、xz ↑、xz ↓などの面は立方体中に緑色の枠と赤色の矢印(xz)などで示した面に沿った電流変化をカラースケール(色の違いで電流の大きさを表す表示)で描いたものである。例えば、xz ↑は、異なるxの場所(yは一定)で探針を上を動かすと電流が減っていく様子を示している。xz ↓は探針を近づけるときの変化。この分子では、xz ↑、xz ↓の像がほぼ等しいことから、探針を遠ざけて分子を引っ張る場合と戻していく場合で電流変化が同様であることが分かる。また、変化はスムーズに起こっている。

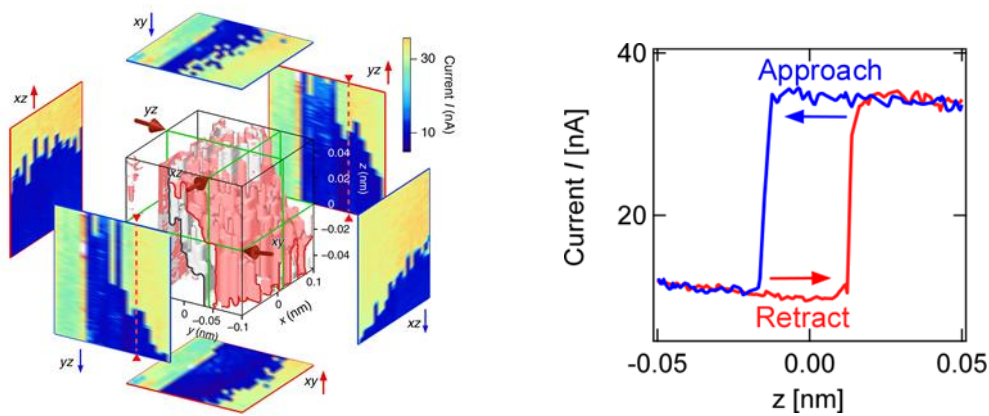


図3 左図は1,4-diethynylbenzene分子に対する図2と同様の表示。側面の断面図で色が青から黄色に突然変化するの、その場所で電流が急峻に変化していることを示している。xz ↑、xz ↓で色の変化の場所(z座標)が異なるが、これは、分子を引っ張るときと戻すときで電流が変化する場所が異なること、つまり履歴(ヒステリシス)を持つことに対応する。右の図は、この様子を分かり易く示した図である。あるx、y座標の点で、探針を遠ざけ(分子を引っ張り)、戻した時の電流の変化を示したもので、分子を引っ張るとき(赤色)と戻すとき(青色)で電流が増えたり減ったりする場所が異なる(ヒステリシスを持つ)ことが分かる。

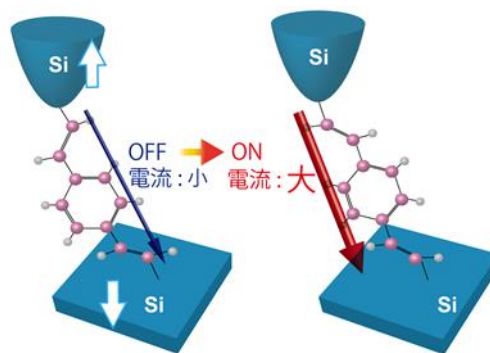


図4 分子スイッチのイメージ図

### 用語解説

#### \*1) 走査トンネル顕微鏡(STM)

原子や電子の振る舞いは量子力学とよばれる物理法則によって表され、電子も光のように波の性質を持つ。細い金属探針を試料に近づけて、両者の距離が1nm(ナノメートル:10億分の1メートル)程度になると、この波の性質によって、実際には接触してなくても、あたかもトンネルがあるように電子は探針と試料の間を流れることができる(トンネル効果とトンネル電流)。この時の電流の大きさは、探針と試料の距離に非常に敏感であるため、例えば探針を試料の表面に沿って走査しトンネル電流の変化を測定すると、電流の変化から試料表面の原子レベルの凹凸、即ち原子の並び方を知る(観る)ことができる。STMでは、探針を高精度で3D的に自由に動かすことができるが、本研究では、STMのこの特徴を利用している。

#### \*2) 分子エレクトロニクス

電子が持つ性質を利用する技術をまとめてエレクトロニクスと呼ぶ。分子エレクトロニクスとは、様々な分子の特性を活用したエレクトロニクス。

