



Tokyo Tech

平成28年2月15日

報道機関各位

東京工業大学
物質・材料研究機構

分子が金属のどこにどのように吸着しているかの識別に成功

—高性能分子デバイス実現に道拓く—

【要点】

- 分子が金属のどこに吸着しているかを識別する単分子分光法を世界で初めて開発
- 電気計測と光学計測の同時計測により実現
- 究極の微細化と高い信頼性を有する分子デバイス作製に威力

【概要】

東京工業大学大学院理工学研究科の金子哲助教と木口学教授、物質・材料研究機構の塚越一仁国際ナノアーキテクトニクス研究拠点主任研究者らは、分子の吸着構造を区別できる単分子分光法の開発に成功した。単分子の電流—電圧特性、表面増強ラマン散乱(SERS、用語1)の同時計測を可能とするシステムを新たに構築して実現した。

開発したシステムを金電極に架橋したベンゼンジチオール (BDT) 単分子に適用し、分子が特定の吸着構造をとる場合のみ SERS が観測されることを明らかにした。これは世界で初めての吸着サイト (用語2) 選択的な単分子分光計測である。今回は、金属電極間に架橋した単分子についてサイト選択的な分光計測に成功したが、今後は特定の吸着構造をもつ分子のみを抽出し集積化することで、究極の微細化と高信頼性を実現する分子デバイス (用語3) 開発を目指す。

研究成果は1月27日発行の米国化学会誌「Journal of American Chemical Society」に掲載された。

●背景

有機薄膜トランジスタ、有機太陽電池をはじめとする分子を用いた有機デバイスは、様々な所で実用化されている。これら有機デバイスでは、分子と金属接合界面の局所構造がデバイス性能に決定的な役目を与える。金属に対する分子の配向角、そして吸着サイトによって、金属と分子の間の電子移動の速度、電気伝導性が変わり、デバイス特性が変化することからである。分子の吸着構造の決定およびその制御は有機デバイスの信頼性、性能向上において重要な課題である。

しかしながら、現在、金属—分子接合界面の局所構造を分子レベルで完全に制御することは困難で、分子ごとに異なった吸着構造をもつ。この吸着構造の揺らぎによるデバイス特性のばらつきは、有機デバイス開発で大きな課題となっている。このデバイス特性の揺らぎは単分子を用いた分子デバイスではより顕著となり、これが分子デバイス実用化の大きな障害となっている。

例えば、ベンゼンジチオール単分子の伝導度は、吸着するサイトによって 100 倍以上も伝導度が異なることが理論的に予測されている。仮に、分子の吸着サイトを制御することが出来れば、有機デバイス・分子デバイスの信頼性は桁違いに向上することが期待される。しかし、分子の吸着サイトの決定、制御は最も単純な単分子接合（用語 4）でさえ困難であった。

●研究成果

図 1 に、開発した単分子の表面増強ラマン散乱(SERS)と電流—電圧特性の同時計測装置の概念図および実験に用いたナノ電極の電子顕微鏡図を示す。実験では、まず分子を吸着させたナノ電極を破断することでナノギャップを作製した。室温で分子は電極表面上を動いている。ナノギャップまで到達した分子が両電極間を架橋することで、単分子接合が形成される。

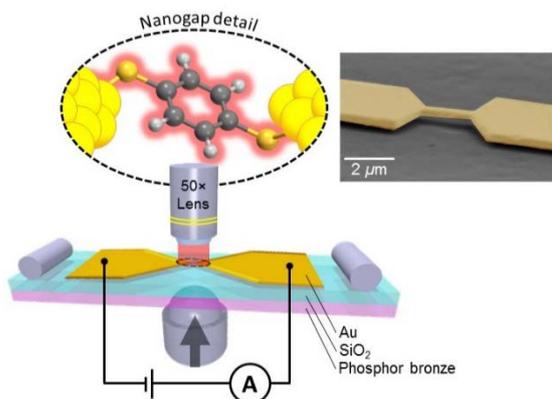


図 1 電極間に架橋した単分子の表面増強ラマン散乱(SERS)と電流—電圧特性の同時計測装置および実験に用いたナノ電極の電子顕微鏡像。

図 2 (a)に伝導度と SERS の同時計測結果を示す。単分子接合に対応する領域 II において SERS が著しく増強されていることが分かる。図 2 (b)には多数の単分子接合について計測した電流—電圧特性 (I-V) の分布を示す。高伝導度状態(H)、中伝導度状態(M)、低伝導度状態(L)と三状態が選択的に形成されていることが分かる。図 2 (c)は I-V から求めた金属と分子の波動関数の重なり (coupling=カップリング) の分布関数で、三状態が明瞭に区別されている。

理論計算により単分子接合の伝導度、カップリングを求め、実験結果と比較することで、図 2 (c)に示すように H が2つの原子の隙間 (bridge) のサイト、M が最表面の金属原子3個あるいは4個の隙間 (hollow) のサイト、L が原子の直上 (atop) のサイトに対応することを明らかとなった。単分子接合の I-V を計測することで、これまで困難であった金属—分子接合界面の局所構造の決定が可能となった。

さらに詳細に I-V と SERS の同時計測結果を解析することで、bridge に対応する H サイトの場合のみ SERS が観測されることが明らかになった。図 2 (c)において、オレンジに着色した接合が SERS の観測された接合である。この結果は逆に言えば、SERS が観測される単分子接合では分子が bridge サイトに吸着しているということになる。I-V と SERS の同時計測を行うことで、サイト選択的な分光計測に成功した。

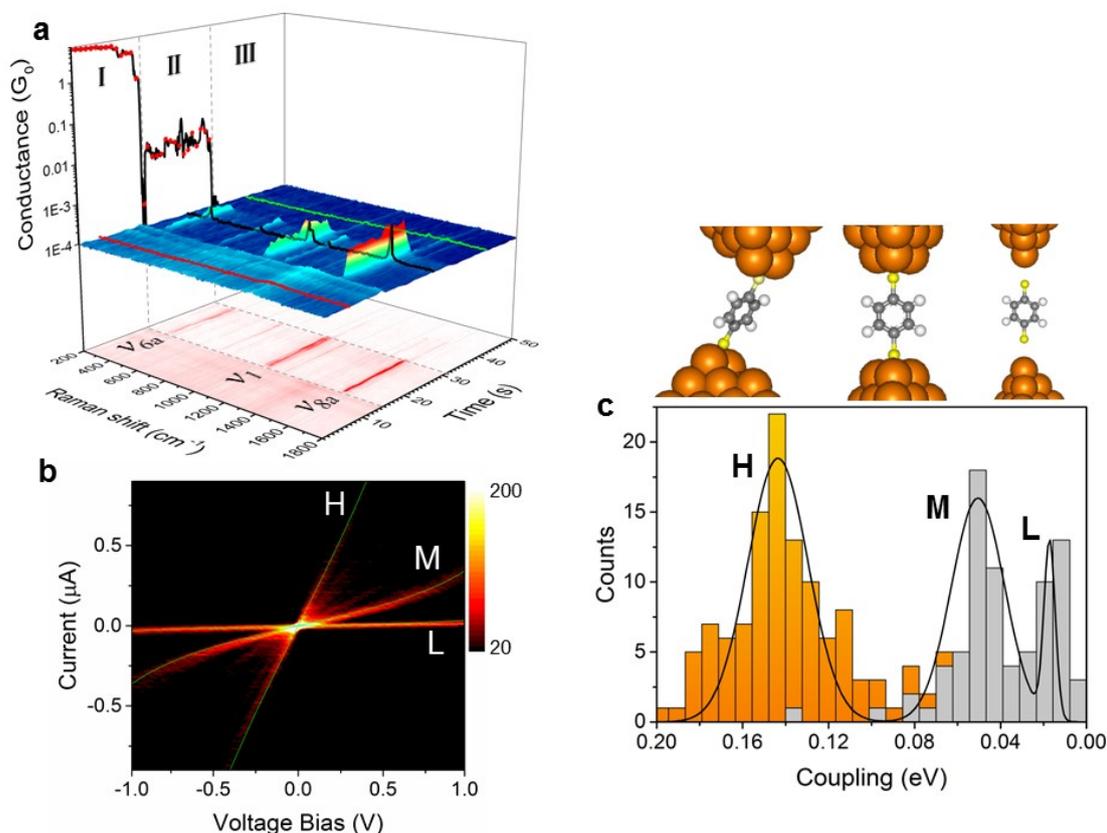


図 2 (a)ベンゼン単分子接合の形成および破断過程における SERS と伝導度の同時計測結果。3つの領域に分けられ、領域 I は Au 単原子接合、領域 II は BDT 単分子接合。(b)ベンゼン

単分子接合の I-V 特性の分布。(c) I-V 特性から求めたカップリング強度の分布関数。オレンジは SERS が観測された単分子接合に対応。

●今後の展開

分子デバイスを含む分子を用いた有機デバイスでは、分子の吸着構造を制御することがデバイスの信頼性向上に不可欠である。現在、金属と分子の組み合わせを適切に選択することで、局所構造をある程度は制御することが出来るようになりつつある。今回、サイト選択的な単分子分光法の開発に成功したが、本手法を用いることで、確実に特定の吸着構造をもつ単分子素子を選び出すことができる。抽出した単分子素子のみを使って回路を組むことで、信頼性の高い分子デバイスを実現できると考えている。

【用語説明】

(1) **表面増強ラマン散乱(SERS)**：ラマン散乱は光を分子に照射すると、分子の振動を励起することで分子振動のエネルギー分失った光が散乱される現象を表す。散乱光強度のエネルギー依存性を調べることで、分子の振動モードを調べることが出来る。

表面増強ラマン散乱(SERS)は、光の波長より圧倒的に小さな金属ナノ構造体に光を照射すると、電子の集団運動である局在プラズモンが励起される。ナノ構造体を近づけるとプラズモン同士が相互作用するようになり、非常につよい電場（光増強場）が形成される。表面増強ラマンでは、光増強場を利用することでラマン散乱強度が著しく増強される効果を利用している。

(2) **吸着サイト**：金属表面では、**hollow, bridge, atop** が代表的な吸着サイトである。**hollow** とは最表面の金属原子 3 個あるいは 4 個の隙間、**bridge** とは 2 つの原子と原子の隙間、**atop** は原子の直上の吸着する場所を表す。

(3) **分子デバイス**：1 分子に素子機能を持たせた電子デバイスを意味する。この分子デバイスを実現できると、1 素子のサイズを極限まで小さくすることが出来るので、従来の半導体デバイスと比較して桁違いの集積化、演算の高速化が可能になる。現在すでに、スイッチ、トランジスタ、ダイオード特性など演算に必要な機能が報告されている。

(4) **単分子接合**：金属電極間に単分子を架橋させた構造体を意味する。単分子接合に機能を賦与することで分子デバイスとなる。単分子接合では、分子が 2 カ所で金属電極と接続しているため、界面において電荷移動、軌道混成がおこり、分子は孤立分子や結晶とは異なった振る舞いをするようになる。単分子接合に特徴的な性質を利用できる点でも分子デバイスは注目を集めている。

