

●研究成果

発光材料や電子材料として、有機エレクトロニクスの研究に長年用いられているオリゴフェニレンビニレン (OPV) は柔らかい分子ワイヤだ。一方、辻教授や中村特任教授らが開発した炭素架橋オリゴフェニレンビニレン (COPVn) は、炭素原子を用いて OPV 骨格を架橋した剛直平面構造を有する π 共役分子ワイヤである。このような剛直分子ワイヤは、最高被占有軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) 間のエネルギーギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) をユニット数で制御でき、剛直性に起因してエネルギー準位が揺らがないために共鳴トンネル現象が観察されると予想されていた。

固体基板上に分子ワイヤを実現するためには、分子ワイヤの長さに合致したギャップ長を持つナノギャップ電極を用意する必要がある。真島教授らは、これまで電子線リソグラフィという手法で 25 ナノメートルのギャップ長を有する初期金電極構造を作製し、その表面にナノスケールの無電解金めっき (ELGP、用語 6) を行うことにより、めっきの自己停止機能 (用語 7) でギャップ長を分子長に合わせて無電解金めっきナノギャップ電極を高収率に作製できる手法を開発してきた。この無電解金めっきナノギャップ電極は、ナノギャップ電極として極めて安定な構造を有する。

走査電子顕微鏡 (SEM) で、図 1 にあるような 4 ナノメートルのギャップ長を有するナノギャップ電極構造を観察した。このナノギャップ電極を有する基板を、両末端にチオール基を有する COPV6 分子溶液中に浸漬して、ギャップ間に分子ワイヤを吸着させる。ギャップ間に分子ワイヤが吸着すると、電流—電圧特性において電流が流れなかった素子に電流が流れるようになる。

ナノギャップ電極間に分子ワイヤが片側のみ化学吸着した状態 (図 1 中に概略図) で、電流—電圧特性を測定したところ、図 1 に示すような 4 つの微分コンダクタンスピークを含む電流—電圧特性を低温 (9K) で繰り返し観察できた。さらに、室温においても似通った微分コンダクタンスピークを観察できた。

この現象を解析したところ、図 2 (c) に示すようなバンド図となっていることが明らかになった。これは、分子ワイヤの分子軌道エネルギー準位 (HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1) と左側の金電極のフェルミエネルギーが -1.41V、-1.16V、1.19V、1.41V で、それぞれ同じレベルに揃った時に共鳴トンネル現象が起き、分子軌道エネルギー準位を介して、左側の金電極に電子が共鳴トンネルし、微分コンダクタンスがピークになる (図 1)。

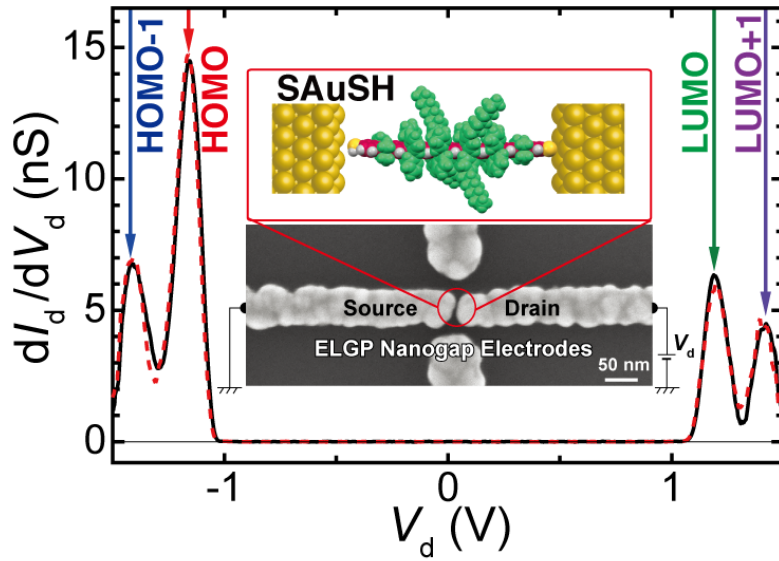


図1 分子ワイヤの共鳴トンネル現象を観察した概念図、走査電子顕微鏡 (SEM) 像と微分コンダクタンス特性

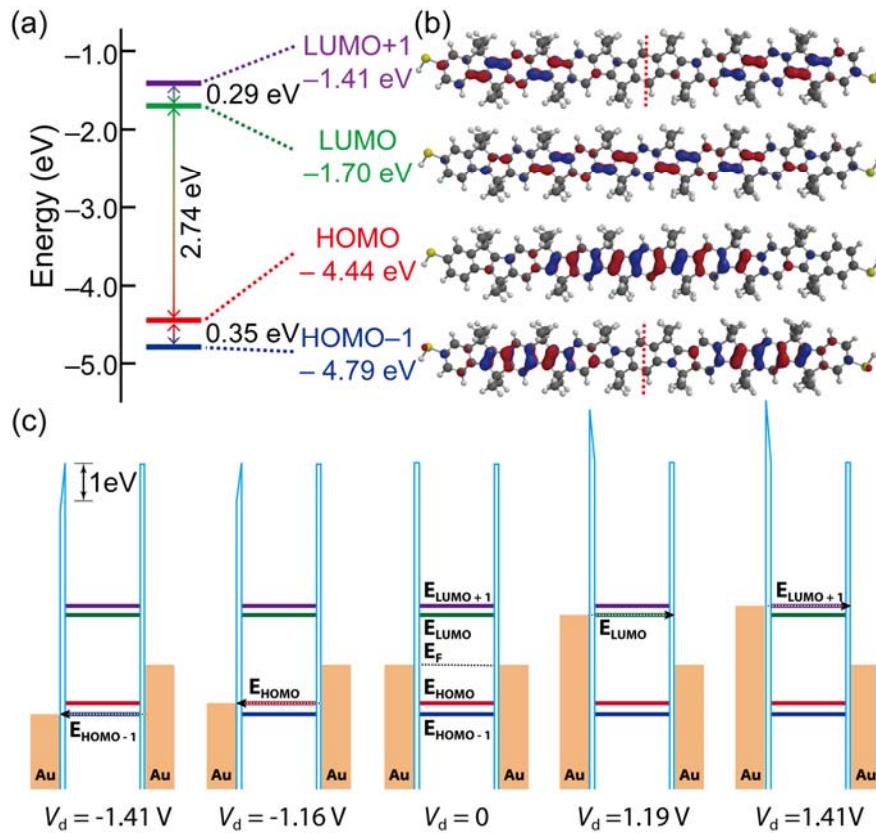


図2 COPV6(SH)₂ の分子軌道の (a) エネルギー準位と (b) 分子軌道の波動関数。 (c) 4 つのコンダクタンスピークに対応する共鳴トンネル現象を観察した際のバンド図

●背景

分子トランジスタは、化学合成により一意性のある数ナノメートルサイズの π 共役分子を半導体材料として用いるため、5ナノメートル以下の構造ゆらぎの無い次世代トランジスタとして期待されている。これまでナノギャップ電極は、エレクトロマイグレーション法などを用いて作製されてきたが、電極構造が安定しないため、極低温での特性の報告があるものの、室温動作は難しかった。共鳴トンネル現象は、量子井戸の準位に相当する分子軌道を介したトンネル現象として、本研究グループも含めて報告していたが、より高度な優れた性能としてのトランジスタ動作が期待できる長距離共鳴トンネル現象は、これまで確認されていなかった。

●研究の経緯

無電解めっきナノギャップ電極に、剛直分子ワイヤを化学吸着し、電流—電圧測定を行ったところ、分子ワイヤのエネルギー準位を介した長距離共鳴トンネル現象として説明でき、室温でも動作することを明らかにした。

本研究は、文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」（研究総括：細野秀雄 東京工業大学 科学技術創成研究院／元素戦略研究センター 教授）の一環として行われた。

●今後の展開

固体基板上で安定に動作する分子共鳴トランジスタの実現を目指す。真島研究室では最近、無電解めっき技術を用いてナノギャップ電極のギャップ長を分子長にあわせて制御し、ゲート変調を可能とするナノギャップ電極を作製する技術を開発している。このナノギャップ電極間に分子ワイヤを挿入したトランジスタ構造を作製し、1つの分子で電気信号をON/OFFできる分子共鳴トンネルトランジスタを実現していきたい。

【用語説明】

- (注1) 共鳴トンネル現象：トンネル効果の一種。二つのポテンシャルの壁（ポテンシャル障壁）をもつ量子井戸構造で、入射してくる電子のエネルギーが、二つのポテンシャル障壁に閉じこめられた電子のとりエネルギーと一致した時、エネルギーの減衰なしに障壁を通り抜ける現象。
- (注2) 微分コンダクタンス：電流を電圧で微分したもの。共鳴トンネル現象が起きると、ピークが観察される。
- (注3) 炭素架橋分子ワイヤ：導電性を持つ分子ワイヤに炭素架橋構造を導入することで、分子内運動が抑制され、剛直性が付与される。今回用いた、フェニレンビニレンを剛直化した分子ワイヤは辻教授らが独自開発し、高速電子移動の実現が2014年に報告されている。
- (注4) π 共役系分子： π 電子が分子上に非局在化している（拡がっている）分子。
- (注5) 最高被占有軌道(HOMO)、最低空軌道(LUMO)：HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)は電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道で、LUMO

(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) は電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道である。合わせてフロンティア軌道と呼ばれる。

- (注6) 無電解金めっき (ELGP) : 無電解金めっきは、金表面で還元剤により金イオンを還元してめっきを成長させる、古くて新しい手法。
- (注7) めっきの自己停止機能 : ナノギャップ電極におけるギャップ長が数ナノメートルとなると、溶液中の金イオンがギャップ間に拡散する前に電極表面で還元されてめっきの成長が止まる現象。自己停止機能によりギャップ長を 3nm に均一に制御できる無電解金めっき技術を真島研究室では独自に開発してきた。