

研究報告書

「自己組織化配線法による超高集積分子デバイスの創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：谷口 正輝

1. 研究のねらい

半導体デバイスの微細化限界を突破すると期待される分子デバイスは、自己組織化と単分子接合物性をキーワードに世界中で研究が展開されている。本研究課題提案当時、自己組織化プロセスを用いた分子デバイスの開発に成功しており、単分子接合物性を切り拓く単分子科学を構築し、自己組織化プロセスと単分子科学を融合させることで、単分子デバイスにおけるブレークスルーの実現を目論んだ。そこで、本研究課題では、分子デバイスの最小単位である単分子接合の基礎科学を構築し、自己組織化プロセスと単分子科学の橋渡しをするため、電気伝導度をスイッチする単分子デバイスを創製・実証することを目的とした。特に、電極に接続されている分子の数と単分子の種類を識別する基礎科学の構築に注力し、単分子接合の形成を実証することに最大の力をかけて研究を展開した。

2. 研究成果

2.1. 単分子科学の構築

単分子科学を構築するため、数ナノメートルの電極間距離を持つナノギャップ電極を、高い再現性・制御性で作製する微細加工機械的破断接合(Nano-fabricated Mechanically Controllable Break-Junctions: Nano-MCBJ)を開発した(図1a)。Nano-MCBJは、ポリイミド絶縁膜で被覆した弾性基板上に微細加工技術を用いて作製した金属ナノ細線を、ピエゾ素子の上下運動により、3点曲げの要領で破断・接合するナノギャップ作製技術である。Nano-MCBJを用いることで、数ナノメートル以下のナノギャップ電極をサブピコメートルの精度で再現性良く作ることに成功した。

Nano-MCBJを用いて、電極に接合されている分子数の識別を最初に試みた(図1b)。分子数の識別原理として、 n 個の分子が電極間に並列で接続されていると、得られるコンダクタンスが単分子コンダクタンスの n 倍になることを採用した。ベンゼンジチオール等のジチオール

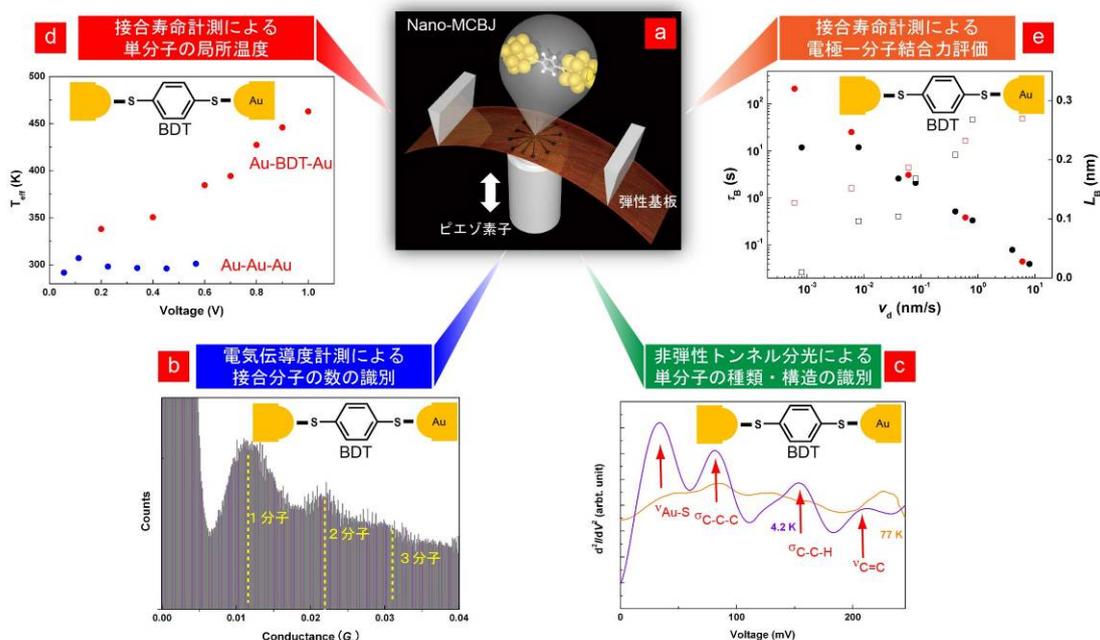


図1. Nano-MCBJが切り拓く単分子科学.

分子のコンダクタンス計測を行い、コンダクタンスヒストグラムを解析した結果、単分子コンダクタンスの整数倍にコンダクタンスピークが観察され、コンダクタンスにより電極に接続されている分子数の識別を実証した。

次に、電極に接合されている分子種の識別を Nano-MCJBJ による非弾性トンネル分光により試みた(図 1c)。非弾性トンネル分光は、電子とカップリングする分子振動エネルギーに対応する電圧で、電流値が増加する現象を用いた電流計測による分光法である。ベンゼンジチオール等の単分子接合の非弾性トンネル分光を行い、得られたスペクトルを理論計算と組み合わせることで、単分子の分子振動の検出に成功した。また、対称性の高い分子と対称性の低い分子の非弾性トンネル分光を行い、理論計算と比較することで、対称性の高い分子の非弾性トンネル分光における分子振動選択則が、ラマン分光の分子振動選択則に類似することを発見した。

ナノデバイスの安定した動作を得るためには、デバイスで発生する熱の制御が重要になる。そこで、Nano-MCJBJ で作製する単分子接合の保持時間(寿命)が、単分子接合の局所温度と印加電圧の関数であることを利用して、局所温度の算出を試みた(図 1d)。その結果、単分子接合の局所温度は、電圧とともに増加し、局所加熱が生じていることを発見した。これは、分子振動エネルギーと電極のフォノンエネルギーのミスマッチのため、単分子接合で発生する熱がバルク電極に効果的に散逸されていないのが原因と考えられる。

さらに、単分子接合の寿命を用いて、代表的な電極—分子接合であるAu-S結合とAu-NH₂結合の安定性をベンゼンジチオール(BDT)、アミノベンゼンジチオール(ABT)、ジアミノベンゼン(DAB)を用いて評価した(図 1e)。その結果、BDT単分子接合の寿命が 50,000 秒であるのに対し、ABTとDABの単分子接合寿命がわずか 0.5 秒、0.2 秒であることを発見した。従って、Au-S結合は、Au-NH₂と比較して極めて安定な電極—分子接合であることを明らかにした。

単分子コンダクタンス、非弾性トンネル分光、および局所温度の研究を個別に展開し、単分子コンダクタンスの増加が非弾性トンネルスペクトルとなり、さらに非弾性トンネルを与える電子—分子振動によるエネルギー散逸が局所加熱になることを突き止めた。この3つの現象を異なる観点から眺め直すと、局所加熱により単分子コンダクタンスが揺らぎ、電流揺らぎの中には電子—分子振動相互作用に関する情報が含まれると予測された。つまり、電流揺らぎスペクトルは、単分子を識別する新しい検出原理になると考えられた。そこで、非弾性トンネルスペクトルにおいて分子振動の帰属を明らかにしていたヘキサンジチオール単分子接合の電流ノイズスペクトルを計測した。その結果、電流ノイズスペクトルと非弾性トンネルスペクトルは、同じスペクトル形状を示し、電流ノイズスペクトル計測が、新しい単分子識別技術になることを発見した。

上記のように、分子デバイスの評価・解析を行う上で最も基礎となる単分子科学の構築に成功した。

2. 2. 単分子検出・識別デバイスの開発

単分子科学の構築とともに、単分子検出・識別デバイスの開発も同時に行った。Nano-MCJBJ とマイクロ流路を融合させたデバイス構造を作製し、ナノ電極間を流れる1個の金ナノ粒子の検出を試みた。2nm のナノギャップ電極に、平均粒径 2nm の金ナノ粒子が溶解した水溶液を流し、ナノ電極間の電流の時間依存性を計測したところ、頻度良く、スパイク状の電気シグナルが得られた。このシグナルを最大電流値と電流持続時間の2つのパラメーターで解析したところ、ナノ電極間に1個の金ナノ粒子がトラップされるときにシグナルが得られることが分かった。また、電流値と電流持続時間の分散が、金ナノ粒子の粒径分散を表すことを見出し、1個の金ナノ粒子の検出に成功した。

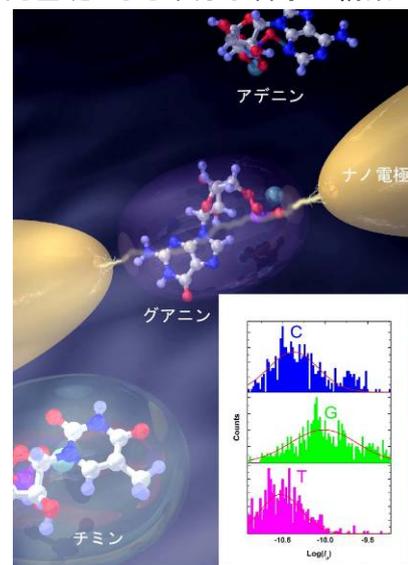


図 2. 単分子識別デバイス。

さらに、Nano-MCBBJにより作製した1nmのナノギャップ電極を用いて、ナノ電極間のトンネル電流による4つの核酸塩基分子(アデニン、グアニン、シトシン、チミン)の1分子識別を試みた。4つの核酸塩基分子ともに、金ナノ粒子と同様に最大電流値と電流持続時間で特徴付けられるスパイク状の電気シグナルが得られた。各核酸塩基分子の電流値ヒストグラムを解析したところ、シトシン、グアニン、チミンにおいて異なる分散とピーク電流値が得られた(図2)。アデニンのみは、金との非特異的な吸着のため、解析困難な複雑なシグナルが得られた。ピーク電流値から求められた核酸塩基分子の単分子コンダクタンスは、グアニン>シトシン>チミンの順番であることを発見した。この単分子コンダクタンスの順序が、電極材料である金のフェルミ準位と核酸塩基分子のHOMO(最高占有分子軌道)のエネルギーギャップの順序と一致しているため、得られた電流起源がトンネル電流であることが支持された。

上記のように、ナノ電極間を通過する1個のナノ粒子・分子を、トンネル電流により検出・識別するデバイスの開発に成功した。

2.3. 単分子スイッチングデバイスの開発

分子デバイスは、半導体デバイスの微細加工限界を突破するデバイス候補として期待されているが、単分子科学を構築するにつれて、電界効果トランジスタに代表される半導体デバイスとは全く異なる原理で動作する単分子デバイスを創りたいと思うようになった。コンフォメーション変化や分子シャトリング等の分子運動は、半導体デバイスにはない自由度であるため、分子運動変化によるコンダクタンススイッチングデバイスの開発を試みた。

ヘキサンジチオール単分子接合は、図3に示すように、分子のコンフォメーションがレギュラー構造(長い電極間距離)を持つとき低いコンダクタンスを示し、ゴースユ構造(短い電極間距離)を持つとき高いコンダクタンスを持つことが理論的に予測されていた。そこで、Nano-MCBBJを用いて、ヘキサンジチオール単分子接合の電極間距離を変調することで、コンダクタンススイッチを検証した。まず、コンダクタンス計測から、低い単分子コンダクタンスと高い単分子コンダクタンスが存在することを明らかにした。次に、2つの単分子コンダクタンスが得られる状態で、非弾性トンネル分光を行い、理論計算と組み合わせることで、確かに、図3に示されるコンフォメーション変化が実現されていることを明らかにした。さらに、単分子コンダクタンスが最大100Hzのスピードでスイッチすることを明らかにし、分子運度をスイッチすることで単分子コンダクタンスをスイッチする単分子デバイスの創出に成功した。

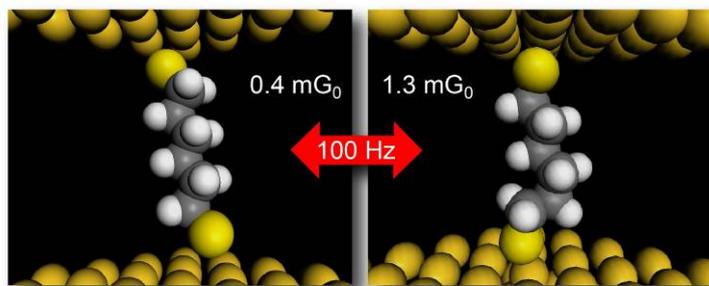


図3. 機械的単分子コンダクタンススイッチデバイス。

開発した単分子デバイスは、構築してきた単分子科学をもってはじめて実現され、また、そのデバイス動作原理を実証するためには、単分子科学なくては不可能である。構築してきた単分子科学が単なる基礎科学ではなく、分子デバイスを評価・解析する診断ツールになることを実証できたことは大きな飛躍であった。

3. 今後の展開

本研究で構築した単分子科学により、単分子接合の物性を探索する道が拓けてきた。現在、開発が求められている省エネルギー・創エネルギーデバイスに代表されるグリーンデバイスを創出するためには、単分子接合の熱物性の解明が重要になる。今後、本研究で開発に成功した単分子接合の局所温度計測を軸に、単分子接合の熱伝導度と熱起電力を明らかにし、単分子接合を最小単位とする熱電変換デバイスの可能性を探索していく。

分子デバイスの最も早い出口と期待されるのは、1個のナノ粒子や分子の検出・識別デバイスである。特に、本研究で開発した1個の核酸塩基分子を識別するデバイスは、次々世代

DNA シーケンサーの基本原理になると期待されており、単分子解析デバイスへと展開していく予定である。

一方、本研究により、ようやく分子デバイス開発の2つのキーワードである単分子接合物性と自己組織化プロセスの両方を取り扱える段階に到達した。デバイス特性が得られる単分子接合を自己組織化プロセスで作製するため、自己組織化プロセスの開発を進めていく予定である。

4. 自己評価

本研究では、開発した Nano-MCBIJ を用いて、単分子科学の最も基礎となる分子数・分子種の識別、単分子接合の局所温度、および電極—分子接合の安定性を明らかにすることに成功した。さらに、Nano-MCBIJ と構築した単分子科学を応用して、1 個の金ナノ粒子の検出と1個の核酸塩基分子の識別に成功した。また、分子のコンフォメーション変化によりコンダクタンスをスイッチする単分子デバイスの開発に成功し、構築してきた単分子科学が単なる基礎科学ではなく、単分子デバイスの評価・診断ツールになることを実証した。従って、さきがけ研究の最大の目標であった単分子デバイスの開発・実証は、達成されたと考えられる。しかし、単分子デバイスを自己組織化配線法で作製し、超高集積分子デバイスの開発と動作実証には至らなかった。研究開始当時、単分子科学を構築し、単分子デバイスを開発しさえすれば、残るは自己組織化配線法の最適化であると想定していた。ところが、単分子接合の研究を進める中で、そもそも分子間相互作用を持たない 1 個の分子接合に物性が発現するのか、単分子科学と分子科学の違いがどこにあるのかを自問自答しながら進むしかなかった。そのため、自己組織化配線法による超高集積分子デバイスの開発に着手できなかったが、これまでの分子科学とは異なる研究領域を開拓する方向が得られ、これが大きな財産になったと感じている。

5. 研究総括の見解

単分子科学の展開をめざし、数ナノメートルの電極間距離を持つナノギャップ電極を高い再現性と制御性で作製する微細加工できる技術を確認し、この電極を用いて、分子の数と種類が識別できることを実証した。これまでの分子科学とは異なる単分子科学の領域が開発できる可能性を示したことは、高く評価され、今後のさらなる発展を期待する。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1.	M. Tsutsui, <u>M. Taniguchi</u> , and T. Kawai, Single Molecule Identification via Electric Current Noise, Nat. Commun. , 1:138, DOI:10.1038/ncomms1141 (2010).
2.	M. Tsutsui, <u>M. Taniguchi</u> , K. Yokota, and T. Kawai, Identifying Single Nucleotides by Tunneling Current, Nat. Nanotechnol. 5 (2010) 286–290.
3.	<u>M. Taniguchi</u> , M. Tsutsui, K. Yokota, T. Kawai, Mechanically-controllable Single Molecule Switch Based on Configuration Specific Electrical Conductivity of Metal-Molecule-Metal Junctions, Chem. Sci. 1 (2010) 247–253.
4.	<u>M. Taniguchi</u> , M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, and T. Kawai, Single-Molecule Junctions with Strong Molecule-Electrode Coupling, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14146–14147.
5.	M. Tsutsui, K. Shoji, <u>M. Taniguchi</u> , and T. Kawai, Formation and Self-Breaking Mechanism of Stable Atom-Sized Junctions, Nano Lett. 8 (2008) 345–349.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: Masateru Taniguchi, Makusu Tsutsui, Kazumichi Yokota, Tomoji Kawai

発明の名称: Identification of single nucleotides via tunneling current

出 願 人： 大阪大学
出 願 日： 2010/3/3

(3) 受賞

2010 年 大阪大学飛翔研究フェロー
2010 年 Physica E:Low-Dimensional Systems and Nanostructures Top Cited Article 2005-2010
2010 年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞
2010 年 日本化学会第 24 回「若い世代の特別講演会」賞
2008 年 日本化学会優秀講演賞

(4) 著書

分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望、シーエムシー出版、第 3 第三分子ナノ材料・デバイスの開発第 6 章 分子トランジスタ、谷口正輝、川合知二

(5) 招待講演

[国内]

1. 谷口正輝、「ナノポアDNAシーケンシング」、革新ナノバイオデバイス研究センターセミナー、2010 年 7 月 7 日、名古屋
2. 谷口正輝、「ゲーティングナノポアを用いた 1 分子検出」、日立中央研究所研究会、2010 年 5 月 14 日、東京
3. 谷口正輝、「ナノ分子デバイスの単分子科学」、日本表面科学会中部支部講演会、2010 年 4 月 24 日、名古屋大学
4. 谷口正輝、「単分子接合系の局所加熱」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山
5. 谷口正輝、川合知二、「ゲーティングナノポアを用いた 1 分子検出」、バイオ・マイクロシステム研究会、電気学会研究会、2010 年 1 月 29 日、名古屋
6. 谷口正輝、川合知二、「単分子デバイスの分子科学」、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 25 日、長崎
7. 谷口正輝、筒井真楠、川合知二、「単一分子接合の局所加熱」、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月 9 日、富山
8. 谷口正輝、「自己組織化を用いた分子デバイスの創成」、第 2 回分子科学会、2008 年 9 月 20 日、福岡
9. 谷口正輝、川合知二、「自己組織化配線法を用いたナノスケール分子デバイス」、大阪大学有機エレクトロニクス研究会、2007 年 12 月 11 日、大阪

[国際]

1. M. Taniguchi, 「Development of 3 D Generation DNA Sequencer Using Gating Nanopore Devices」, 2nd Japanese-Russian Young Scientists Conference on Nano-materials and Nano-technology, Tokyo, Japan, September 21-22, 2010.
2. M. Taniguchi, 「Toward molecular electronics」, Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Changchun, China, July 24-28, 2010.
3. M. Taniguchi, M. Tsutsui, and T. Kawai, 「Mechanically Controllable Contact Effect Single Molecule Switch」, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials + Third International Conference on Nanospintronics Design and Realization, 3rd-ICNDR, May 30-June 4, 2010.
4. M. Taniguchi, 「Identification of Single Nucleotides Using Gating Nanopores」, 13th SANKEN International Symposium 2010, Osaka, Japan January 18-19, 2010.
5. M. Taniguchi, M. Tsutsui, and T. Kawai, 「Single molecule identification」, 4th Handai

Nanoscience and Nanotechnology, September 29–October 1, 2008.

6. M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, T. Kawai, 「Inelastic tunneling spectroscopy of single molecule using nanofabricated mechanically controllable break-junction」, CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces, Tsukuba International Congress Center, January 29–31, 2008.

(6)新聞発表

1. 2010年3月22日 日刊工業新聞朝刊 「1分子単位で識別成功—阪大が電気計測手法で—」
2. 2010年3月22日 日本経済新聞朝刊 「塩基1つずつ判別—阪大、ナノ電極を活用—」
3. 2010年3月22日 読売新聞朝刊 「DNAの塩基 電氣的に識別—阪大研究所開発—」
4. 2010年3月22日 時事通信 「DNA解読、高速化に道—電流で塩基識別—大阪大学」
5. 2009年3月12日 日経産業新聞朝刊 「2ナノ電極加工技術開発—阪大 DNA 検出装置応用へ—」