究極のナノテクノロジーとしての有機合成

小川 琢治
Takuji Ogawa

キーワード：ナノテクノロジー、分子エレクトロニクス、リソグラフィー

1 nm から 1000 nm のサイズの構造体を扱う技術である「ナノテクノロジー」が、様々な分野に大きな影響を与える重要な研究課題であることは疑いがない。「ナノテクノロジー」というと、電子線リソグラフィーや走査プローブ顕微鏡あるいはカーボンナノチューブや金属微粒子を用いた研究を思い浮かべる人が多いと思うが、私は合成化学、超分子化学こそが究極のナノテクノロジーになると考えている。おそらく将来にわたって、1 nm 以下の微細構造を合成化学の手法以外で作成することは不可能であろう。1 nm から 1000 nm の分子を自由に合成・解析・物性予測ができ、この分子を μm から mm 以上の大きさの構造体と自由に相互作用させることができるようになった段階で、ナノテクノロジーは完成の域を迎えたと言える。これを実現することが、有機合成化学の 1 つの大きなターゲットであると思っている。

この考えをより具体化した課題の 1 つとして「分子エレクトロニクスデバイス」がある。現在のリソグラフィー技術で比較的容易に作成できる 50–100 nm 程度のサイズまでの構造体はリソグラフィーで作製し、それより小さな構造は合成と超分子化学の手法で作ろうと言うのが基本的なアイデアである^{1,2)}。これが実現すれば、機能単位の高さが 1 nm^3 程度の超高密度電子デバイスが作成可能になるはずである。回路が縮小することで、装置が小さくなるだけでなく、高い周波数での動作が可能になり、おそらく最新の CPU の 1000 倍以上のスピード (数 THz) で動作可能であろうと予測されている^{3,4)}。

分子エレクトロニクスデバイスを実現するためには、(1) 単分子の電気特性をルーチンで測定できる手法を確立し、分子伝導の理論体系を確立する、(2) 100 nm 以上の複雑な構造を持つ分子を、有機合成的にあるいは超分子的手法を用いて作成する、(3) 電極と有機分子の多点における選択的吸着法を確立する、必要がある。この 3 つが実現できれば、図 1 に示すようなデバイスが作成可能であると考えている。

単分子の電気特性は、バルクの電導性高分子や電荷移動錯体の電子伝導機構とは異なり、主にトンネリングと

図 1 分子エレクトロニクス概念図

分子軌道を用いた共鳴トンネリングが支配するであろうと予測されている (図 2)。しかし、まだ系統的な研究は完成しておらず理論的に未完成な部分も多い。単分子の電気計測が困難な理由はいくつかあるが、計測に最適化した分子の設計・合成が行われていなかったのも一因であり、ここにも合成化学者のテーマがある。

単分子 (もしくは少数分子) の電気特性の計測法としては、超高真空中での走査プローブ顕微鏡 (SPM) による方法と、小さなギャップを持つ平面電極を用いる方法が考えられる。

走査プローブ顕微鏡 (SPM) は、原子分解能を持つことが可能であり、分子 1 つずつの形状と物性を計測することが可能である。しかし、未だに SPM による単分子の系統的な伝導性計測は行われていない。筆者らは、測定基板に自立する分子があれば、定量的な単分子の電導性の計測が可能になると考えて、ポルフィリンを骨格とする自立型の分子を設計・合成した。

一方、平面電極で計測するためには、分子は電極間ギャップと同様の長さ、剛直さを持つ必要がある。このような分子としてポルフィリンのワイヤーに注目して 8 量体を合成した⁵⁾。その後、京大のグループが 100 nm の長さを持つ 128 量体を合成した⁶⁾。この分子の長さは、作成可能な電極間ギャップの幅をはるかに超えており、「分子は小さすぎて電極を橋渡しすることは不可能」

分子に電気を流す、、、とは？

1. トンネル機構

$$R \propto \exp(-L\sqrt{E_g})$$

L : 分子の長さ
 E_g : エネルギーギャップ

2. 共鳴トンネル機構

抵抗は、パスの長さに依存しない

3. 分子の金属化

分子と電極金属の相互作用が大きい場合には、分子の中に金属性がしみ出す。

4. ホッピング機構

図2 単分子の主な伝導機構

であるとの常識は終焉を迎えた。しかし、この分子を用いても電極に結合している分子の数と形態を確認することが困難である。この点を解決するためには分子の形状を改善するとともに、観測しやすい電極の設計も必要になる。

分子と電極を一体の物ととらえての設計・作成は、分子エレクトロニクス研究の重要なポイントである。これは、分子観測上の問題だけではなく、デバイスの電気特性が電極と分子の相互作用により決まるからである。電極のフェルミ順位と分子軌道のエネルギーの関係、分子と電極との相互作用の強さ、分子と電極との位置関係などがデバイスの特性を規定する。

有機化学者は、ナノリソグラフィーとはあまり縁がないが、やってみると有機合成の発想と類似点が多いことに気づき驚かされる。有機合成もナノリソグラフィーも「物を作る」ことが好きな人には、たまらない魅力があると思う。ナノリソグラフィーの設備は高価な物であり、今の時点では簡単には扱えないが、近い将来に共同利用のナノリソグラフィー施設ができ有機合成化学者が気軽に使えるようになれば、そこから新しい科学が芽生えることは間違いないと思う。

さて、上記の方法で単分子の伝導特性のルーチン測定

が可能となり、構造と伝導特性の相関が明らかとなり、単分子伝導の基礎理論が確立したとする。次に必要なことは、この知見を生かして「整流」「増幅」「スイッチ」「メモリ」などの単機能の分子素子を作ることである。これらを組み合わせて分子 CPU のような高機能の素子ができたときに、初めて分子で電子回路を作る意味が出てくる。おそらくその大きさは数百 nm³ 程度の大きさになっており、この巨大分子系を通常のリソグラフィーで作成した電極に結合させると真の「分子エレクトロニクスデバイス」が完成する。このような巨大分子系を作成することが、第2の課題となる。

単純な繰り返しではない巨大分子を作成することには多くの困難が伴う。溶解性の低下、構造決定の困難などが容易に予想される。ステップ数が増えることによる労力の飛躍的増加も困難さの要因である。固相の自動合成、固体 NMR などがこの困難さを解決する手法になってくれるのではないかと期待している。

このように見てくると、分子エレクトロニクス素子を実現するために必要な課題のほとんどが有機合成上の問題であることが分かる。今の時点では、とてつもなく困難に見える課題ではあるが、これまでも複雑な天然物や、様々な高機能の材料を合成してきた有機合成化学の力を持てれば解決する可能性が高いと期待している。分子エレクトロニクスが実現したときには、電子回路は化学会社が「合成するもの」になっており、そこに新しい産業が生まれてくるものと期待している。

文 献

- 1) 小川琢治, 化学, 55, 19 (2000)
- 2) T. Ogawa, K. Kobayashi, G. Masuda, T. Takase, Y. Shimizu, S. Maeda, *Trans. Materials Research Society of Japan*, 2001, in press.
- 3) S. Asai, Y. Wada, *Proc. of the IEEE*, 85, 505 (1997)
- 4) Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira, K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 3835 (2000)
- 5) T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.*, 1998, 337
- 6) N. Aratani, A. Osuka, Y.-H. Kim, D.-H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 1458 (2000)

(2001年3月12日受理)

PROFILE

小川琢治 科学技術振興事業団さきがけ研究 21・研究員、愛媛大学理学部・助教授
〔経歴〕 1979年京都大学理学部卒業、京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了、理学博士(京都大学)。1984年愛媛大学助手(理学部)、1987年愛媛大学講師(理学部)、1989年愛媛大学助教授(理学部)、1995-96年文部省在外研究員(マサチューセッツ工科大学)、1997-99年九州大学助教授(有機化学基礎研究センター)、1999年愛媛大学助教授(理学部)、科学技術振興事業団 さきがけ 21 研究者 兼任。〔専門〕 有機化学。〔連絡先〕

Tel: [redacted] Fax: [redacted] e-mail: [redacted]