

# ビルドアップ型配線法による分子デバイス作製法の開発

## Development of Fabrication of Molecular Device by Buildup type Molecular Wiring Method

(日本化学会推薦)

代表研究者	東京大学	寺尾潤	The University of Tokyo	Jun TERAO
協同研究者	大阪大学	谷口正輝	Osaka University	Masateru TANIGUCHI
	RMIT 大学	橋泰宏	RMIT University	Yasuhiro TACHIBANA
	東京大学	柳田剛	The University of Tokyo	Takeshi YANAGIDA

In this study, we found that a molecule in which a cyclic molecule, fully methylated cyclodextrin (PM $\alpha$ CD) and a conjugated molecule are linked, incorporates the conjugated molecule into the interior of PM $\alpha$ CD due to the hydrophobic effect in a hydrophilic solvent. Using this self-inclusion, conjugated molecules can be three-dimensionally coated without introducing a bulky stopper site. Therefore, we succeeded in synthesizing various coated functional supramolecules by self-inclusion of conjugated molecules with two PM $\alpha$ CDs. we overcame the thermal instability and fluctuation of conductive conjugated molecules by coating with cyclic molecules. We also realized high-density parallel wiring with multiple coated molecules for the fixed electrode, and solved the problem of conventional single-molecule junctions. In addition, we have created functionally integrated molecular circuits by freely arranging and orienting functional sites that exhibit physical properties unique to various organic molecules. If the fabrication method of supramolecular devices by the solution process is established by this research, the energy-saving effect will be enormous as a fabrication technology for ultrafine elements, and it will greatly contribute to the promotion of green innovation. In addition, it is expected to produce innovative supramolecular devices that express physical properties unique to organic materials, unlike conventional inorganic devices.

### 研究目的

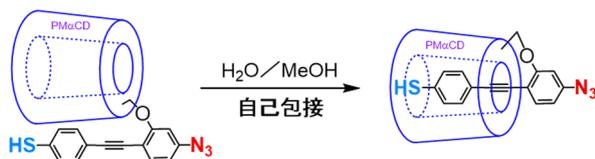
1974年に理論的に提唱された1分子からなる分子デバイスは、2000年代に入り、機械的に電極の接合と破断を繰り返す可動電極を用いることで、Åスケールの1分子伝導度測定が可能となり、大きく進歩した。しかしながら、未だ基礎研究段階に有り、実用レベルにはほど遠い。その実現には、①固定電極を用いる(可動電極ではデバイスの作製が不可能)、②長い分子によるデバイスを作製する(Åスケールの単純な分子では複雑な分子回路が作製できない)、③高い再現性・配向性の分子架橋法を確立する必要がある(現状、蒸着・塗布などの確率的手法のみ)。

本研究では上述の課題を以下の戦略で解決し、実用的な分子デバイスの実現を目的とする。即ち、①は現在のリソグラフィ技術で歩留まり良く作製可

能な、10nm前後のギャップを有する固定電極を用いる。②は長い分子の1分子伝導度は低いため、固定電極間に複数・並列配線することで解決する。③は固定電極間に電圧を印加しながら逐次的なカップリング反応を行うことにより、被覆型分子を自在に配向配列して繋ぎ、再現性の高い分子架橋法を確立する。本研究の応用展開として、ナノスケール加工技術と超分子デバイスシミュレーション(超分子伝導計算と機械学習)を融合し、超分子相互作用による芳香族化合物の分子識別を高速に実現する超分子センサの開発を行う。また、マイクロ流路内に様々な分子認識能を有するセンサ素子を集積化し、機械学習による煙成分(芳香族化合物)のモニタリングシステムへと応用する。その研究計画として次頁のI~IVの研究項目を重点課題として推進する。

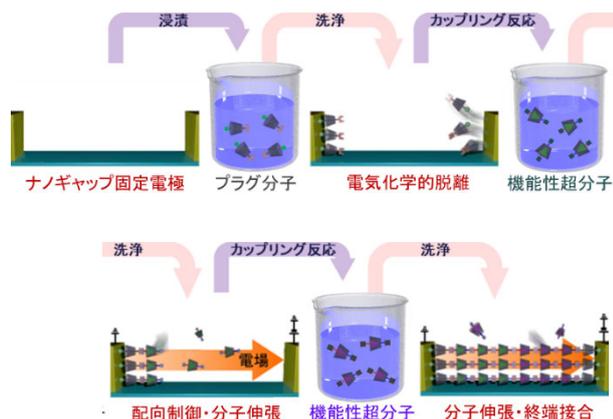
### I. ロタキサン構造を有する被覆型機能性超分子・配向制御プラグ分子(電極接合分子)の合成

本研究では、導電性 $\pi$ 共役部位の凝集を防ぐ目的で、環状分子で被覆した共役分子を分子回路の素子として用いる。本合成は、親水性溶媒中、シクロデキストリン誘導体が連結した機能性 $\pi$ 共役分子の自己包接を利用したロタキサン構造を採用し、種々の機能性部位とカップリング反応点を有する被覆型機能性超分子と、電極と分子との配向を制御し接合するプラグ分子を合成する。



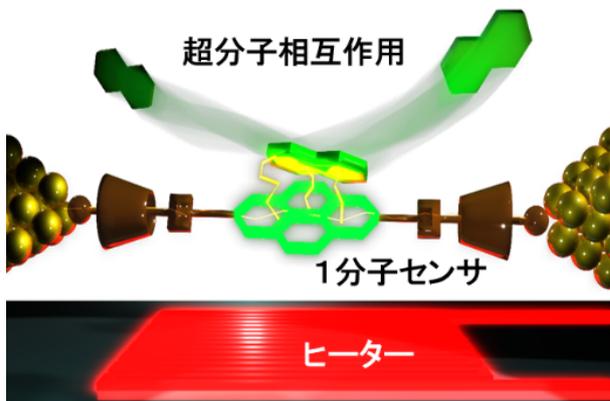
### II. 逐次カップリング反応による自在配列・配向配線法の確立

10nmのギャップを有する固定電極の片側に、化学吸着・電気化学的脱離を経て配向制御プラグ分子を導入後、異なる被覆型機能性超分子が入った溶液に順番に浸漬し、逐次的にカップリング反応を行い、1分子毎に自在配列し繋ぎ合わせる。この時、被覆型分子に、双極子モーメントを持つ骨格を組み込み、電極間に電圧を印加した状態で分子配線を実施する。これにより、配向性を制御しながら、長距離・高密度・並列配線を実現する(自在配列・配向配線法)。また、作製した分子素子の整流特性と赤外吸収スペクトルを測定し、配向性を評価する。さらに、最後の被覆型分子が対向電極に終端接合する過程の電気伝導度変化を測定し、得られる1分子当たりの電気伝導度と配線完了後における全配線分子の電気伝導度との比から、本分子配線法の架橋分子数を推定する。加えて、超分子伝導計算により、意図した分子配線・分子回路の形成を確認する。



### III. $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用する超分子センサの作製と伝導度解析

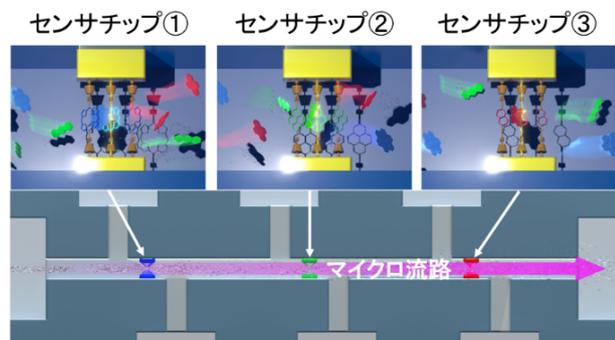
煙成分のモニタリングシステムの分子識別能に対する基礎的知見を収集する目的で、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用(超分子相互作用)による芳香族化合物の1分子センサを作製し、伝導度解析を行う。そのセンサ素子構成は、芳香族化合物の分子認識部位として拡張 $\pi$ 共役構造を採用し、その両端に配向制御プラグ分子を導入して1分子接合する。三次元的に嵩高いプラグ分子は、センサ部となる拡張 $\pi$ 共役分子の凝集を防ぐと共に、検出対象となる芳香族化合物の接近に対しては空間を確保するために導入する。次に、合成した被覆型超分子センサをMC-BJ法(基板の湾曲の機械制御を介して電極間距離を1 $\mu$ mの精度で制御)により1分子接合し、任意の芳香族化合物存在下、1分子伝導度の測定を行う。測定は、温度・電圧をパラメータとして継続的に実施し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用により変調する1分子伝導度データを超分子伝導計算により解析することで、分子センシングのための基礎的枠組みを構築する。



### IV. 芳香族化合物(煙成分)の超高速モニタリングシステムの創製(固定電極)

II.で確立した自在配列・配向配線法により10nmの固定電極に対して、様々な拡張 $\pi$ 共役分子を芳香族認識部位とする超分子センサを高密度・並列配線し、複数種類のセンサチップを作製する。これらをマイクロ流路内に集積化し、芳香族化合物を1種類ずつ流路に流し、電流信号を時系列で取得する。得られる電流波形には複数の超分子センサへの芳香族化合物の吸着ダイナミクス情報が含まれており、III.で得られたデータと電流波形を用い、機械学習アルゴリズムによって標的分子の1分子識別精度を推定する。これを混合ガス測定へと展開し、煙成分の分子

識別・超高速モニタリングシステムを創製する。電圧印加により電極から被覆型分子素子を逐次的に組み上げる自在配列・配向配線法は、従来の確率的手法と異なり、高い再現性で長距離・高密度・並列配線が可能となる。

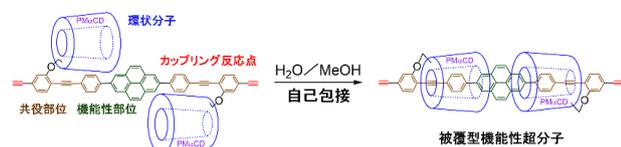


本研究の独創性は、被覆により、共役部位間の不規則な $\pi$ - $\pi$ 相互作用を制御し、高密度・並列配線することで、高い信号強度の伝導特性が発現し、これまで困難とされてきた長距離の分子デバイス(より複雑な分子回路)の作製が可能となる。また、本研究で作製する超分子センサは、有機物ならではの特性である分子認識能を利用し、1分子毎に分析する新手法である。即ち、少なくともppb以上のサンプル量を必要とする分析法とは一線を画す超微量分析法であり、既存の分子同定法のプロトコルを変革する。この様に本研究は独創的な着想に基づいて展開するため、類似研究は国内外を通して行われていない。

## 研究経過

### I. ロタキサン構造を有する被覆型機能性超分子・配向制御プラグ分子の合成

本研究の成否の鍵を握るロタキサン構造を有する被覆型分子は、機能性共役分子に対する環状分子の高度な被覆を実現する分子設計が重要である。寺尾Gは、環状分子である完全メチル化シクロデキストリン(PM $\alpha$ CD)と共役分子が連結した分子が、親水性溶媒中、疎水効果によりPM $\alpha$ CD内部に共役分子を取り込むこと(自己包接)を見出した。この自己包接を利用すると、嵩高いストッパー部位を導入することなく、共役分子を三次元的に被覆することができた。次に、本手法を応用し、中央部に機能性部位と両端



にカップリング反応点を有し、2つのPM $\alpha$ CDが連結した共役分子の自己包接により種々の被覆型機能性超分子を合成する(右図)。共役分子同士の接合を可能とするアルキニルやアジド基(クリック反応点)およびハロゲンやボロン酸(クロスカップリング反応点)を導入する。有機物特有の物性を発現する機能性部位として、アゾベンゼン・ジアリールエテン・スピロピラン(光・熱・酸スイッチ)、テトラチアフルバレン・ピレン・ポルフィリン・シクロデキストリン誘導体(酸化還元・芳香族化合物・イオン・ガス・キラル分子センサ)、遷移金属錯体(蛍光・リン光・分子触媒)を導入し、様々な被覆型機能性超分子の合成を行った。次に、共役分子が電極界面に配向性と独立性を保ったまま、接続を可能とする配向制御プラグ分子の合成を行った。一般に、共役分子は高密度に集積すると強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用により無秩序な凝集を生じ、その配向性・独立性を失う。そこで、共役部位を環状分子で三次元的に被覆すれば、凝集されず、高い配向性と独立性が確保できると共に、高密度集積も可能となるのではないかと考えた。その配向制御プラグ分子は共役分子の片側に金属電極との接合部A、もう片方にカップリング反応点Rと1つのPM $\alpha$ CDが連結した分子の自己包接により合成した。接合部は電極界面の種類とフェルミ準位を考慮し、適切に選択する。電気化学測定により接合密度を、原子間力顕微鏡及びX線光電子分光により接合状態を、赤外分光により分子配向を、走査型トンネル顕微鏡点接触法により電荷注入効率をそれぞれ評価した(金属電極にはS, Se等、酸化物電極には有機酸)。本測定を様々な電極、接合点、共役骨格を有する配向制御プラグ分子に対して系統的に行う。得られた結果を分子設計にフィードバックし、最適な分子構造を決定し、設計・合成を行った。



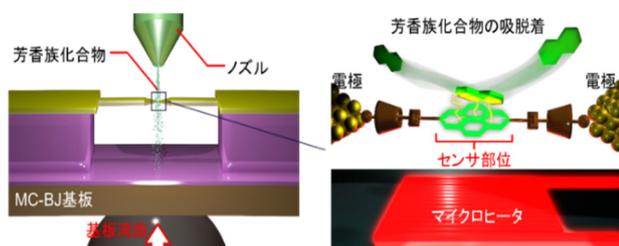
### II. 逐次的カップリング反応による自在配列・配向配線法の確立

電子回路における電子素子の様に、上記Iで合成した被覆型分子を分子回路における分子素子として用いた。まず、電子線リソグラフィが作製した10nmのギャップを有する固定電極を配向制御プラグ分子

の溶液に浸漬し、高い配向性と独立性を保って、電極界面にカップリング反応点を高密度に導入した。次に、電気化学的手法で片側の電極のプラグ分子を脱離させ、片側修飾電極を作製した。最後に、双極子モーメントを持つ様々な被覆型機能性超分子を用い、これらを含む溶液に逐次的に浸漬し、電圧印加により配向制御しながらカップリング反応を行うことで、1分子毎に分子伸張させた。分子伸張(カップリング反応)は電極に接合した分子にのみ選択的に進行する反応点を選択することで、溶液中では未反応の分子同士のカップリング反応は進行しない。今後はこの自在配列・配向配線を行い、高い再現性を有する長距離配線と共に、長距離・高密度・並列配線を実現し、複雑な分子回路(超分子デバイス)の作製法を確立する。また、この分子配線時に、ナノ電極間に分子が1本ずつ架橋する過程の伝導度変化を測定することで、超分子デバイスを構成する架橋分子数を見積もる手法を創成すると共に、超分子デバイスの整流特性と赤外分光スペクトルにより、分子配向を評価する手法を確立する。

### III. $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用する超分子センサの作製と伝導度解析

最終目標である煙成分のモニタリングシステムを作製する前に、その実稼働に必須となる伝導特性の計測体制の確立と、解析・予測できる理論体制を構築する。その試作実験系として、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用(超分子相互作用)による伝導変化を利用した芳香族化合物の1分子センサ素子の作製を試みた。まず、センサ部にピレン、電極接合部にチオ基を有する被覆型分子を合成した。センサ部となるピレンは凝集しやすいが、嵩高い配向制御プラグ分子を両側に配置することで、センサ部の凝集は防ぎ、検出対象となる芳香族化合物の接近は容易となる。次に、筒井 G が任意の芳香族化合物存在下、MC-BJ 法により1分子伝導度解析を行った。今後は、伝導経路中に存在するピレンに芳香族化合物が $\pi$ - $\pi$ 相互作用し、1分子接合の分子軌道(HOMO・LUMO)が変化することで、

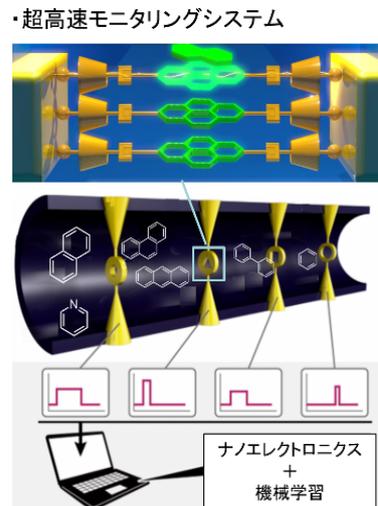


伝導度が大きく変化する。温度・パルス波形・交流周波数等をパラメータとして伝導度データを継続的に取得し、超分子伝導計算による時系列伝導データと比較することで分子接合構造と伝導性との相関を明確化する。観測される時系列的な電流変化には、分子の電子状態だけではなく、電極との電気的カップリング強度、センサ部における芳香族化合物の吸脱着ダイナミクスが反映される。これらの物理的特性を、電流波形の波高や波幅、尖度など複数の特徴量で表現し、機械学習を用いた交差検定により、芳香族化合物の1分子識別精度を推定する。

### IV. 芳香族化合物(煙成分)の超高速モニタリングシステムの創製(固定電極)

IIIで行った超分子型センサの1分子伝導度解析結果を基に、固定電極による超分子デバイスを作製し、煙成分の分子識別・超高速モニタリングシステムの創製を試みた。即ち、10nmの固定電極を用い、IIで開発した自在配列・配向配線により、種々の拡張 $\pi$ 共役分子をセンサ部とする超分子センサを高密度・並列配線し、複数のセンサチップを作製した。

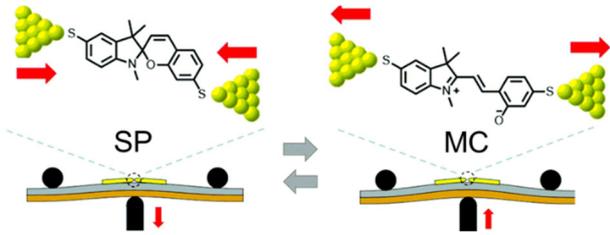
今後は、これら  
をナノスケール加工技術によりマイクロ流路内に集積化し、識別すべき煙成分分子を1種類ずつ流路に流し、芳香族化合物の1分子吸脱着プロセスを反映する電流信号を継続的に取得する。



### V. その他の研究成果について

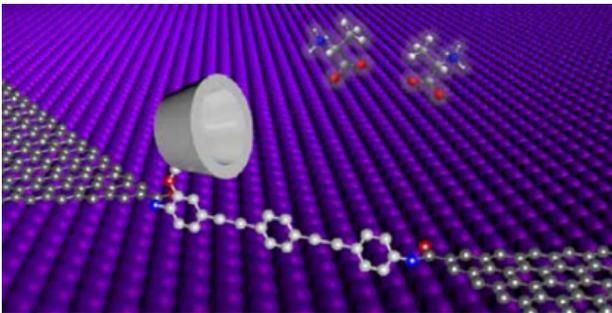
#### ・1分子伝導測定について

我々は、BJ法により電極を可動させ、架橋分子に力学刺激を加え、クロミック特性を有するスピロピラン(SP)の1分子伝導特性評価を行った。その結果、整流性を示すI-Vカーブから対称なI-Vカーブへの変化を観測した。DFT計算結果から、整流性はSP体、対称なI-V特性はメロシアン(MC)由来と示され、力学による1分子の異性化に起因する電気伝導性のスイッチに成功した。



#### ・1分子センサについて

我々は、分析化学の究極目標の一つであるアミノ酸の高速識別のため、シクロデキストリンを分子認識部位として有する1分子センサを作製し、pH制御を伴うリアルタイム伝導度測定により4つのアミノ酸とそれらのエナンチオマーを、数マイクロ秒以内に区別することに成功した。本手法は1分子のタンパク質配列の超高速決定手法として期待される。



#### 考察

本研究では、環状分子の被覆により導電性共役分子の熱的不安定性やゆらぎを克服した。また、固定電極に対し、複数の被覆型分子による高密度・並列配線を実現し、従来の1分子接合の問題を解決した。さらに、様々な有機分子特有の物性を示す機能性部位を自在に配列・配向配線し、機能が集積化した分子回路を創製した。今後は、IIIで得た機械学習プロトコルによる信号波形解析を実施し、交差検定により芳香族化合物の1分子識別精度を推定する。その結果を指標として、デバイス構造の改良を重ね、90%以上の1分子識別精度を達成する。次に、夾雑物を含む複数の煙成分を流路に流し、1成分のデータを教師データとした機械学習による成分分析を行う。本システムによる超分子デバイスの電気伝導度モニタリングにより、芳香族化合物の吸脱着プロセスを1分子レベルで観測する。得られる電気信号の波形を高次元特徴量空間で分類する機械学習アルゴリズムを開発し、混合ガス中にある芳香族化合物を1分子レベル且つ90%以上の精度で識別する。

本研究により溶液プロセスによる超分子デバイス

の作製法が確立すれば、超微細素子の作製技術として省エネ効果は絶大であり、グリーン・イノベーションの推進に大きく貢献できる。また、従来の無機デバイスと異なり有機物特有の物性を発現する革新的な超分子デバイスの作製が期待される。

#### 研究の発表

1. Takashi Ikuta, Takashi Tamaki, Hiroshi Masai, Ryudai Nakanishi, Kitaro Endo, Jun Terao, and Kenzo Maehashi, *Nanoscale Adv.* 3, 5793-5800 (2021).
2. Rimon Yamaguchi, Takuro Hosomi, Masaya Otani, Kazuki Nagashima, Tsunaki Takahashi, Guozhu Zhang, Masaki Kanai, Hiroshi Masai, Jun Terao, Takeshi Yanagida, *Langmuir*, 37, 5172-5179 (2021).
3. Ryoma Kamei, Takuro Hosomi, Eisuke Kanao, Masaki Kanai, Kazuki Nagashima, Tsunaki Takahashi, Guozhu Zhang, Takao Yasui, Jun Terao, Koji Otsuka, Yoshinobu Baba, Takuya Kubo, Takeshi Yanagida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 16812-16819 (2021).
4. Zihao Liu, Xingxing Li, Hiroshi Masai, Xinyi Huang, Susumu Tsuda, Jun Terao, Jinlong Yang, Xuefeng Guo
5. Go M. Russell, Takashi Kaneko, Hiroshi Masai, Jun Terao, *Adv. Funct. Mater.*, 32, 2205855 (2022).
6. Tomohiro Oketa, Takashi Ikuta, Hiroshi Masai, Takashi Tamaki, Jun Terao, Kenzo Maehashi, *Applied Physics Express*, 15, 045001 (2022).
7. Dingkai Su, Shuyao Zhou, Hiroshi Masai, Zihao Liu, Ce Zhou, Chen Yang, Zhizhou Li, Susumu Tsuda, Zhirong Liu, Jun Terao, Xuefeng Guo, *Adv. Sci.*, 9, 202200022 (2022).
8. Shuji Kobayashi, Satoshi Kaneko, Takashi Tamaki, Manabu Kiguchi, Kazuhito Tsukagoshi, Jun Terao, Tomoaki Nishino, *ACS Omega*, 7, 5578-5583 (2022).
9. Takashi Kaneko, Go M. Russell, Hiroshi Masai, Jun Terao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2023).
10. Yuuki Oka, Hiroshi Masai, Jun Terao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202217002 (2023).
11. Sheng-Ying Chou, Hiroshi Masai, Masaya Otani, Hiromichi V. Miyagishi, Gentaro Sakamoto, Yusuke Yamada, Hitoshi Tamiaki, Takayoshi Katase, Hiromichi Ohta, Tomoki Kondo, Akinobu Nakada, Ryu Abe, Takahisa Tanaka, Ken Uchida, Jun Terao, *Appl. Catal. B*, 327, 122373 (2023).