The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | ナノギャップ平坦電極を用いた導電性高分子鎖の電荷輸送特性評価 |
| Author(s) | 赤井, 恵 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 2010, 149, p. 29-35 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/6352 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# 「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」

拠点リーダー：山内　和人（工学研究科）

**事業推進者**

| 氏　名 | 所属・役職 | GCOEでの役割 |
|---|---|---|
| **山内　和人** | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授 | 拠点形成計画総括、新世代製造プロセスによる教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括 |
| **安武　　潔** | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授 | 実践教育企画総括、機能表面創成プロセスの開発 |
| 森田　瑞穂 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授 | 広報総括、次世代半導体電子デバイスの開発 |
| 片岡　俊彦 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授 | 自己点検・評価総括、新機能光デバイス・システムの開発 |
| 桑原　裕司※ | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授 | グローバルコミュニケーション教育企画総括、自己組織化によるナノファブリケーション・ナノデバイスの開発 |
| 遠藤　勝義 | 工学研究科（附属超精密科学研究センター）・教授 | 運営企画総括・センター運営担当、超精密非球面形状測定法の開発 |
| **渡部　平司** | 工学研究科（生命先端工学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授／センター長 | 産学連携総括・センター運営総括、新機能薄膜・ナノ構造創成プロセスの開発 |
| 笠井　秀明 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授 | 国際化支援総括、計算機シミュレーションによるプロセス機能の解明 |
| 垣内　弘章 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授 | 国際化支援担当、大気圧プラズマによる低温・高速成膜プロセスと薄膜デバイスの開発 |
| 中野　元博 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授 | 実践教育企画担当、計算機シミュレーションによるプロセスデザイン |
| 佐野　泰久 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授 | 運営企画担当、大気圧プラズマ、触媒応用による次世代半導体デバイス用基板の開発 |
| 後藤　英和 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・准教授 | グローバルコミュニケーション教育企画担当、超純水のみによる低環境負荷型加工・洗浄プロセスの開発 |
| 山村　和也 | 工学研究科（附属超精密科学研究センター）・准教授 | 産学連携･センター運営担当､大気圧プラズマおよびウェットプロセスによる高機能材料の超精密加工法の開発 |
| **志村　孝功** | 工学研究科（生命先端工学専攻）・准教授 | 運営企画担当、放射光による表面・界面の結晶学的評価 |
| 影島　賢巳 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授 | 広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面評価 |
| 齋藤　　彰※ | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授 | グローバルコミュニケーション教育企画担当、放射光を利用した高機能表面計測・評価システムの開発 |
| **大参　宏昌** | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・助教 | 実践教育企画担当、大気圧プラズマによる Si 系薄膜の高能率形成プロセスの開発 |
| 有馬　健太 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教 | 広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面原子・電子構造の評価 |
| **赤井　　恵※** | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教 | 運営企画担当、自己組織化による表面機能付与 |
| **三村　秀和** | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教 | 自己点検・評価担当、放射光・EUVL 用光学素子の超精密加工と計測・評価 |
| 小野　倫也 | 工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教 | 国際化支援担当、第一原理計算による超精密加工プロセスの解明とナノデバイスデザイン |

※印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

# ナノギャップ平坦電極を用いた導電性高分子鎖の電荷輸送特性評価

工学研究科　精密科学・応用物理学専攻　赤井　恵（内線 7299）
E-mail: kasaya@prec.eng.

## １．はじめに

シリコンを代表とする無機デバイスのトップダウンによる微細化限界を打開する為、機能を発現する最小単位として有機分子を用いた分子エレクトロニクス研究が盛んに進められている。中でも導電性高分子は**2000**年白川博士のノーベル化学賞受賞によって一躍注目を集め、その特殊な一次元性から発現される電気物性および物理的材料物性を生かしたナノ分子デバイスへの応用も期待された。しかしながら導電性高分子は一般的に溶媒への可溶性も低い為に分子鎖単離が難しく、ナノスケール分子デバイスとしての成功例は未だ報告されていない。そもそも、導電性高分子一本はどのような電気特性を示すのか？高分子鎖内に生じる荷電粒子であるポーラロンの生成と伝搬メカニズムは**Su-Schrieffer-Heeger**モデル[1]等によって理論的な予測がある程度されているが、実は実験的には未だ十分に確認されているとは言えない。現実に測定される系では理論計算中での理想的な構造とはまったく異なって分子鎖が頻繁に折れ曲がっていたり分子鎖間が絡みあった連続体であったり、高配向な結晶を作ることがあっても小さいドメインに分断されていたりする為である。つまり、もしも理想的な構造を保ったままの導電性高分子一本の電気伝導特性を測定出来れば、それは未知の物性を示すこともありうるのである。

我々は導電性高分子鎖一本の本来持つ電荷輸送特性を実験的に明らかにすることを目的とし、さらにこの特性を生かしたナノサイズ分子細線素子の開発を行っている。特にナノギャップ平坦電極を独自に開発し、電極間を分子鎖の寸断や構造の歪みが無く、つまりπ共役を寸断することなく導電性高分子を理想的に電極間に架橋させた状態で分子の電気的特性を測定することを重視して研究を行っている。結果、これまでの研究ではそのマクロ構造因子によって妨げられ、知ることのできなかったような導電性高分子鎖本来の電荷輸送特性が得られ初めているので、その一部をここに紹介する。

---

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

## 2．ナノギャップ平坦電極

単一分子エレクトロニクスの開発を目指して近年盛んに行われてきた単一分子電気伝導度測定において、ナノスケールのギャップを持つ電極間への分子架橋は非常に重要な技術である。平坦電極はその電極表面上に凹凸がない為、分子架橋に単分子の自己組織化現象が阻害されることなく利用出来、架橋した分子構造に歪みが生じない等の大きなメリットがある。しかしながら実際には作成方法の困難さや絶縁内に埋め込まれたギャップ部分でリークが頻発したりする等の不都合もあり、分子デバイス研究として平坦電極の活用例はそれほど多くない。しかしながら導電性高分子は数十nm-数μmという長い分子鎖長を持ち、埋め込み電極でもリークが発生しない約50 nm以上のギャップ長でも分子架橋が期待出来る。さらに導電性高分子は絶縁性の単分子とは異なり、100 nm以上の長距離でも分子電流が計測可能である。よって導電性高分子の特性評価にとって平坦電極は非常に魅力的な電極となる。

そこで我々は独自の平坦電極開発を行った[2]。絶縁体基板（熱酸化$SiO_2$膜）に電子線リソグラフィーと反応性イオンエッチングを用いて電極部となる部分に穴を掘り。そこに金属を蒸着して埋め込み電極を作製する。ここで金属蒸着量を加減して絶縁体と金属の表面高さを合わせても、電極エッジにはエッチング時における突起や凹凸が形成されてしまう。この凹凸は小さくても数十nmあり、細さが1 nm以下である導電性高分子にとっては大きな障害物となる。我々は独自の機械研磨手法（図1(a)）を行い、ナノギャップ近傍のみの電極凹凸を平坦化することに成功した。図1(c)に平坦化後の電極ギャップ部分のAFM像を示す。$SiO_2$面と電極（Au）の段差がほぼ1 nm以内に抑えられていることが判る。この平坦化手法を用いた場合、ギャップ長100-500 nm、幅200 nm-2μm程度の電極であれば、ギャップ付近を3 nm以下の段差まで作成することが比較的容易に達成出来る。両金属電極間の抵抗値は概ね500 TΩ以上であり、分子電流を検出する為の電極として絶縁性は十分である。

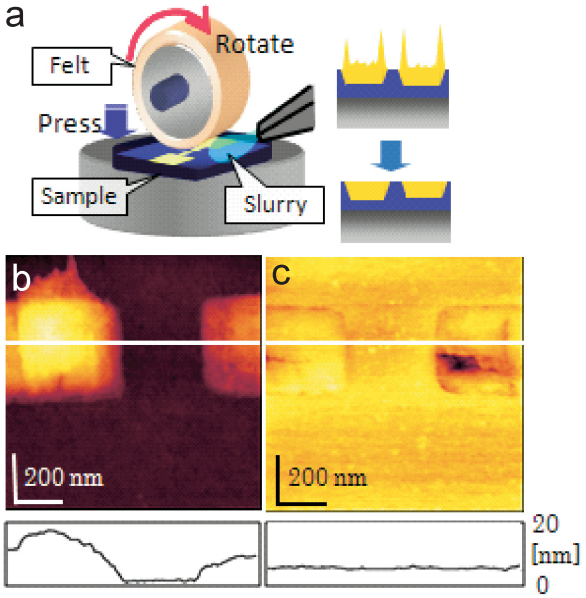


図1 （a）機械研磨法の模式図と電極ギャップ部分のAFM像（b）平坦化前と（c）平坦化後。

## 3．分子細線の電極架橋

電極間の分子が輸送する電荷量を計測する為には、電極間を分子でつなぐ、つまり分子架橋を実現させる必要がある。完全な1次元性を保ったたった一本の導電性高分子鎖を電極間に架橋させることは非常に魅力的なテーマであるが、その構造の実現及び結果想定される微小電流検知は実験的に難しく、これらを未だ解決出来ていない。よって本研究では電極上に高配向な高分子超薄膜を形成させることによって数十から数百本の分子鎖の電極間架橋を実現した。導電性高分子であるポリ

ジアセチレンは図 2 に示すようにジアセチレン単分子から熱や光刺激によって重合する。よってまず電極上に真空蒸着を用いて単分子の自己組織化膜を作成し、この膜全体に紫外線（UV）を照射して膜全体に重合を誘起する。重合したポリジアセチレン薄膜は非常に結晶性が高く、主鎖方向が電極間に架かるドメインが電極ギャップを覆っていた場合、図 2（a）のように平坦電極間に歪み無く分子鎖を架橋させることができる。

図 3（a）は分子架橋に成功したポリジアセチレン薄膜の電極ギャップ付近のAFM像である。分子膜一層が両電極間を覆っていることが判る。主鎖の方向はAFM像中の膜内に見られるストライプ状の模様から知ることが出来、ここで電極間距離Lは300 nm電極幅Wは約300 nm、分子主鎖とギャップ方向間の角度θは約4 °であることから約400本のポリジアセチレン鎖が電極間に架橋していると見積もられる。しかしながらこの分子主鎖とギャップ方向間の角度が約20度を超えると分子鎖は架橋しない。ポリジアセチレンの主鎖方向はドメイン毎の単分子膜配向によって決まる。我々はグラフォエピタキシーを利用し分子鎖方向配向制御を行いこれに成功している[3]。しかしながら電極と組み合わせた系においての分子鎖方向の制御はまだ出来ておらず、また形成されるドメイン端が電極間にかかり、肝心の分子架橋が途切れることも多い為、分子架橋が実現したのは作製した試料のうち約 1 割ほどであった。

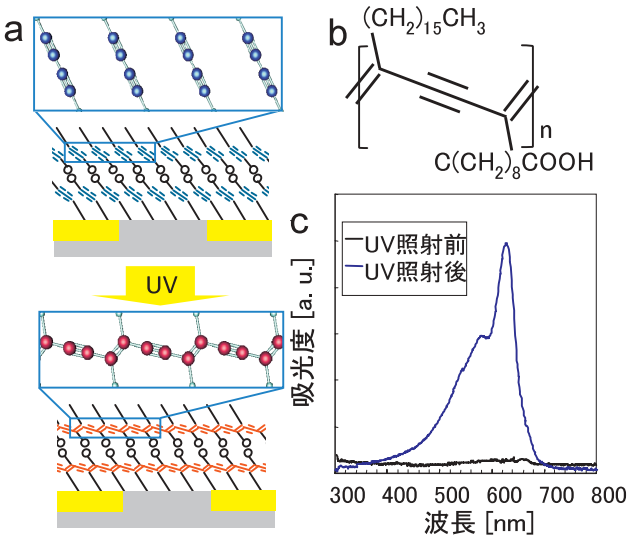


図 2　（a）平坦電極上ポリジアセチレン重合過程の模式図。（b）ポリジアセチレン分子骨格と（c）重合前後のポリジアセチレン分子薄膜の光吸収スペクトル。

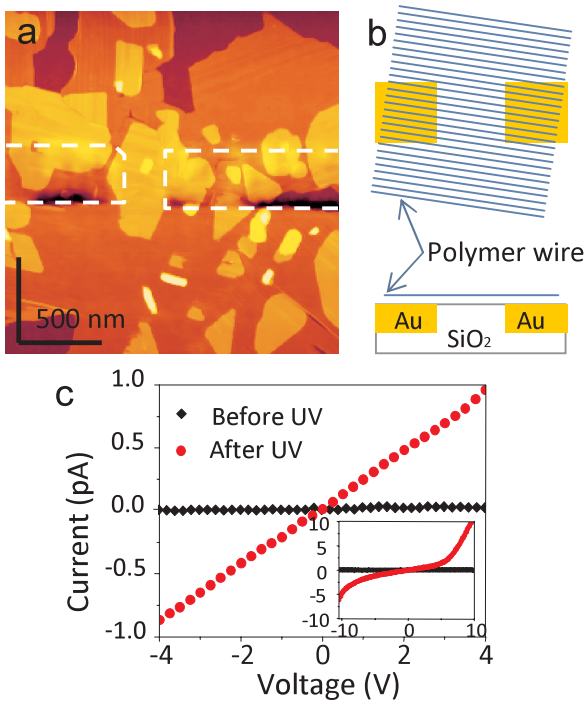


図 3　（a）平坦電極上のポリジアセチレン薄膜のAFM像と（b）模式図。（c）電極のポリジアセチレン分子架橋を流れる電流のI-V特性。黒いデータはUV照射前を示す。

## 4．分子鎖が運ぶ電流

分子架橋した電極間の電流を測定することで架橋した分子鎖が運ぶ電流の特性を知ることが出来る。特にポリジアセチレンでは紫外線を照射する前と照射後において電極間に流れる電流を比較することが出来、溶媒等のターゲット分子以外の電荷輸送要因を排除出来ることは大きなメリットで

ある。図 3(c) に紫外線照射前後のポリジアセチレンの電流電圧特性を示す。照射前はほとんど電流が検出されないのに対し、紫外線照射後に明らかな線形の電流増加が認められる。傾きから抵抗値は1.4 TΩ、膜としての導電率は$5\times10^{-6}$ S/cmである。抵抗値からポリジアセチレン鎖一本の抵抗を算出すると560 TΩ及び1.5 TΩ/nmという値が算出された。この値は一般的に測定されている単分子の電気伝導度としては桁違いに大きい感覚を受けるが、これは一般的な単分子の電気伝導度が1-3 nm程度の非常に短い電極間の分子を介したトンネル領域での抵抗を分子の抵抗としている為である。本研究では約350 nmという長い距離内でポーラロンが電荷を輸送することによる分子抵抗を計測している為、この値はけして驚くような大きい抵抗値ではない。実際に膜導電率として計測された値は非ドープ導電性高分子としては十分高い。線形電流が流れた複数の試料において計測された分子ワイヤ一本の抵抗値はほぼ1.5-3.5 TΩ/nmであり、非常に狭い範囲に収束した。

導電性高分子鎖内に生じる電荷担体であるポーラロンの伝導を考えた場合、緩やかな電界の傾きに対してもキャリアは移動するはずである。また金とポリジアセチレン（Ip=5.2 eV, $E_{gap}$=1.8 eV）の金属－半導体接合を考えた場合、メインキャリアであるホールに対してオーミック接合となる。よってゼロ電圧付近に線形な特性を持つ電流は分子内のキャリアが電荷を輸送する分子本来の電流特性が現れていると言える。このような電流の線形性はこれまでのポリジアセチレン分子膜をマクロスコピックに計測した結果ではけして観測されなかったものである。

しかしAFM像から分子架橋が確認された試料の中でも、ゼロ電界付近の電流増加が無く、高電界下で電流が増加するような非線形型もしばしば観察された。このような試料では分子－金属界面に何らかのトンネル障壁が形成されていることが考えられる。またゼロ電位付近で線形増加が認められた試料においてもその電流の傾きは試料毎にかなりばらつきがあり、図 3(c) の挿入図に示すように高い電圧になると非線形性が現れるものもあった。またポリジアセチレンは 1 次元電気伝導性の強い分子鎖であり、主鎖方向に沿った電気伝導が顕著に大きい[4]。よって膜としての電気伝導度は分子鎖の架橋本数に大きく影響されている。

我々はこのような分子鎖架橋試料の電気伝導度温度依存性を計測した。図 4 は架橋したポリジアセチレンの300 Kから4 Kまでの抵抗率の変化を示している。変化量は非常に少ないが常温から150 K程度まで抵抗率が減少し、その後極低温に近づくにつれて抵抗率が上昇している。有機半導体などの有機伝導体では、温度が低下していくと半導体特有の熱的励起によるキャリア数が減少する。また伝導経路にホッピングすべき障壁が多く、キャリアのホッピング係数は熱的励起項を含む為に抵抗率は指数関数的に増大していくのが極一般的である。ちなみにこの二つを抵抗率の温度変化のみから判断することは難しいが、有機物の伝導ではホッピングによる温度変化が非常に大きいことが言われている。一方で我々の試料は分子鎖が電極間

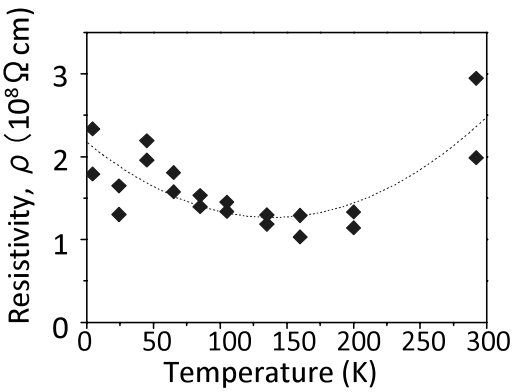


図 4　平坦電極間ポリジアセチレン分子架橋の抵抗率の温度依存特性。

を架橋している為に分子鎖間のホッピングがほぼ無くなっており、且つ伝導が熱的励起キャリア数にほとんど依存していない為に温度低下に伴う変化量が少ないのではないかと考えている。常温から中温部までの抵抗率の減少は非常に珍しいが、高配向結晶内の高ドープ導電性高分子ではこのような半金属的な挙動が観察される[5]こともあり、導電性高分子鎖内の本質的な電気伝導性の特殊性を示唆する結果であると考えている。

また導電性高分子鎖を用いた電界効果トランジスター（**FET:Field Effect Transistor**）も近年盛んに研究されている。分断されていない分子鎖から成る素子はバルク内で現れるような欠陥が無い分、より性能が向上することも期待出来、またその特性からは移動度や閾値電圧等の分子物性を知ることもできる。我々は平坦電極間を架橋したポリジアセチレンの**FET**特性を調べた。結果電極間**I-V**として線形電流が確認された試料では移動度μは約**1-5×10$^{-5}$ cm$^2$/Vs**を示す**p**型の**FET**特性が確認された。過去の極薄膜-短チャネルのポリジアセチレン**FET**の報告例[6]と比較すると格段に性能が良く、いかに平坦電極がポリジアセチレンの分子構造を保ち、チャネル分子膜と金属電極間の接触抵抗が低く抑えられているかを示している。

## ６．おわりに

本研究では導電性高分子鎖のナノスケール基礎物性を明らかにすることを目的とし、ナノギャップ平坦電極上に理想的に架橋したポリジアセチレンの電荷輸送特性を計測した。計測された線形性**I-V**や低温で増加する移動度、高い**FET**特性はこれまでのマクロ計測や凸型ナノギャップ電極では得られていない結果であり、分子本来の特性であると考えられる。導電性高分子を用いた場合、比較的大きなサイズの単分子素子を安定して形成することが出来ると考えられる。今後分子エレクトロニクスの発展と共にさまざまな導電性高分子鎖の新規特性が新たに詳らかにされ、この分野の発展に寄与することを期待している。

## 参考文献


［１］**W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett., 42, 1698（1979）.**

［２］**Y. Higuchi, N. Ohgami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L145（2006）.**

［３］**M. Akai-Kasaya, Y. Higuchi, K. Yura, A. Yoshida, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, Surf. Int. Anal., 40, 1037（2008）.**

［４］**K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara,** *J. Phys. Chem. B*, **108, 16353（2004）.**

［５］**K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee and S.-H. Lee, Nature, 65,（2006）**

［６］**J. C. Scott, J. D. J. Samuel, J. H. Hou, C. T. Rettner, and R. D. Miller, Nano Lett., 6, 2916（2006）.**

## 用語説明

**ポーラロン：**

物質中の電荷が周囲の結晶構造の歪みをもたらし、このような変位領域が電荷とともに物質内を移動する準粒子状態。誘電体やイオン結晶中に多く見られる。高分子や有機結晶内の電荷担体もこのポーラロンであることが多い。

**グラフォエピタキシー：**

基板に微細構造を作ることでその上に成長する膜の配向方向を制御する手段。