

Title	STM探針励起による分子ナノワイヤー配線 - 1次元分子鎖の電子状態と分子励起反応-
Author(s)	赤井, 恵; 桑原, 裕司; 青野, 正和
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 124, p. 1-7
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8915
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

STM 探針励起による分子ナノワイヤー配線 — 1次元分子鎖の電子状態と分子励起反応 —

工学研究科 赤井 恵 (内7299)
桑原 裕司 (内7298)
青野 正和 (内7297)

E-mail: kasaya@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

20世紀テクノロジーに於いて圧倒的成功を収めたシリコン系半導体素子では、約10年後には素子寸法数10ナノメートル程度に達する微細化限界が訪れるであろうと予測されている。このような状況の中で、原子や分子を制御しようとする「ナノテクノロジー」が21世紀のテクノロジーとして大変注目されており、多岐にわたる分野で応用されようとしている。ナノテクノロジーの究極目標の一つとして「ナノスケールで構築された新しい概念のデバイス開発」というテーマがある。例えば、電子1個でスイッチのオン・オフを制御する単電子素子や分子デバイス*といった分子や原子数個から構築された超微細構造である。近年ではそれら個々の動作が実証されつつある。こういった新しいナノデバイスが実用化されれば、デバイスの超小型化や高速化だけでなく、これまでになかった機能を有する新しいデバイスの出現を夢見ることが出来る。しかしながら実用化へ向けてはまだ多くの課題を解決しなければならない。そのひとつの問題として、ナノ配線の問題がある。ナノスケールの素子を集積化する場合、素子と素子、素子と外界をつなぐ配線もまたナノスケールの配線でなければ意味がない。つまり、ナノメートル程度の極微小な幅を持ち、電気をよく通す“ナノワイヤー”とその任意配線技術が新しいナノデバイスの実用化には不可欠なのである。我々のグループでは分子の鎖から成る“ナノワイヤー”をSTM探針を用いることで任意の位置に任意の長さで作り込むことに成功している[1]。本稿ではこのナノワイヤー作成手法を紹介し、1次元ナノワイヤーの電子状態や作成過程に現れる1分子励起状態を捉えた興味深い結果を紹介する。

2. 分子ナノワイヤー

今回報告する分子ナノワイヤーは、固体表面上で自己組織化*した有機分子膜を下地として利用し、作成することが出来る。分子の自己組織化表面は、超純水上に分子を展開させ、それをHOPG表面上に転写する方法を用いて作成した[2]。STM像は全て常温大気中で取得し、探針はPt-Irを用いている。図1はHOPG表面上に自己組織化したジアセチレン分子(10,12-ノナコサジン酸

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

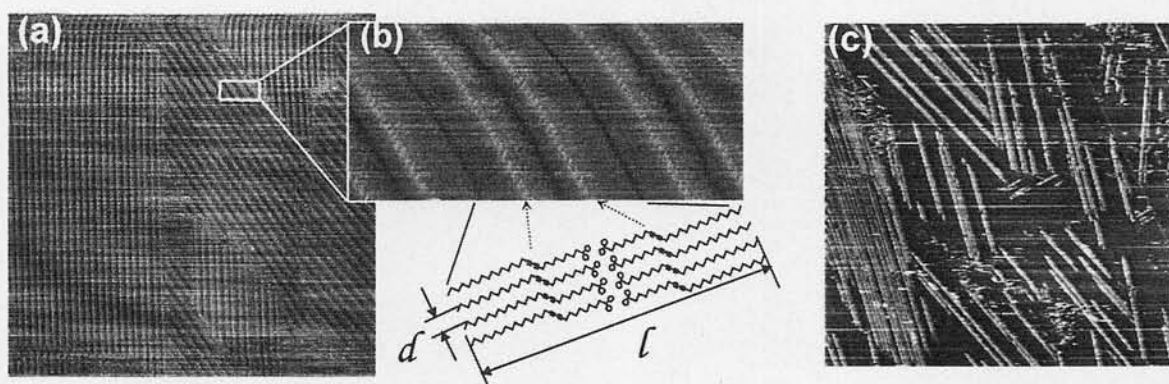


図1 HOPG 表面上に自己組織化によって配列したノナコサイジン酸のSTM像。(a) $V_s = -1V$ 、 $I_t = 0.04nA$ 、 $195 \times 180nm^2$ (b) $20 \times 14nm^2$ 分子列の単位周期幅 $l = 7.6nm$ 、分子間距離 $d = 0.47nm$ 。(c) 紫外線 ($\lambda = 253nm$) 照射後の自己組織化膜STM像。 $0.6 \times 0.6 \mu m$

($CH_3(CH_2)_{15}C \equiv CC \equiv C(CH_2)_8COOH$) のSTM像である。図1 (a)では表面全体に幾つかの領域(ドメイン)に分かれたストライプ構造が見られるが、このストライプは表面上に並んだ分子の列である。小さな領域を拡大するとその分子列は一つ一つの分子が並んで出来ていることが判り、列中には縄状のラインが見られる。これは規則正しく並んだ分子中央のジアセチレン基 ($-C \equiv C-C \equiv C-$) の列に対応する。分子列間では各分子のカルボキシル基同士が水素結合を成したダイマー構造を形成している。このような自己組織化膜では分子同士の強い結合は存在せず、緩やかにつながりながら寄り集まっているのが特徴である。

これらのジアセチレン系分子は、紫外線照射や温度上昇等の刺激により連鎖重合反応を引き起こし π 共役系*のポリジアセチレン鎖を形成する。この重合反応 $n(RC \equiv C-C \equiv CR') \rightarrow (=RC \equiv C-C \equiv CR')_n$ は結晶状態や粉体では良く知られた現象である[3]。我々は表面の自己組織化膜においても紫外線照射によってポリジアセチレン鎖が形成することを確認した。図1 (c)には広範囲に於ける紫外線照射後のSTM像を、図2には配列した単分子(モノマー)と重合反応後に形成された高分子(ポリマー)鎖の構造を示す。図1 (c)のSTM像に見られる複数の白いラインは紫外線照射によって形成されたポリジアセチレン鎖である。これらのポリマー鎖はモノマー分子の自己組織化構造を保ったまま表面上に形成されている。しかしながら紫外線照射によって誘起された重合反応は表面全体においてランダムに起こっており、形成されたポリジアセチレン鎖の長さや方向を制御することは困難である。

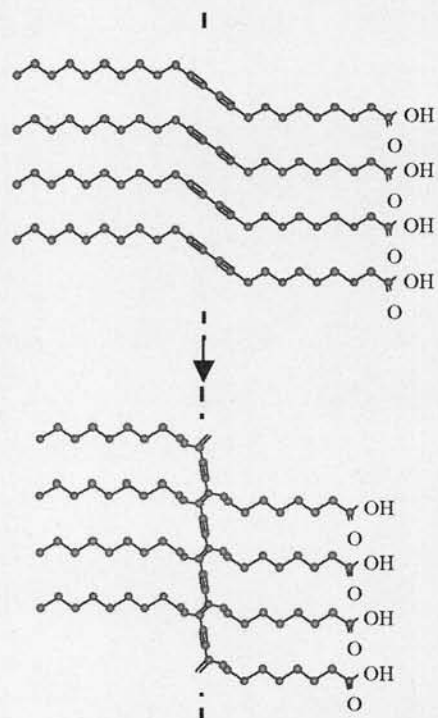


図2 表面において規則的に並んだジアセチレン系分子の分子構造(上)と連鎖重合によって生じるポリジアセチレン鎖の構造(下)。

3. STM 探針を用いた連鎖重合反応の誘発と極微細配線パターンニング

そこで STM の探針を用いてジアセチレン分子の一点に適切な電圧パルスを与え[4]、連鎖重合を誘起させた。結果その分子を含んだ分子列のみが重合し、ポリマー鎖（ポリジアセチレン鎖）を形成させることに成功した。図3は(a) STM スキャン中に矢印の指し示す一点に於いてパルス印加をし、(b)そのまま同じ場所をスキャンしなおした場合に得られた STM 像である。明るいラインが分子列に添って現れているのが分かる。電圧の印加はあくまでも連鎖重合を開始させる為のトリガーであり、連鎖重合はまるでドミノ倒しのように一瞬にして分子列の両側へ進行する。図3(a)に電圧印加位置から下半分しか重合鎖が見られないのはスキャン方向が下向のためであり、再スキャンすると両方向への分子鎖形成が確認される。(a)、(b)中の白点線はモノマー分子のドメイン境界であり、重合鎖はそこで終端されている。連鎖重合反応はこのようなモノマー配列の不整合によって停止させることが可能である。モノマー分子配列に欠陥やドメイン境界がない場合には連鎖重合反応は比較的長く進み、(a)に示したような非常に長いポリジアセチレン鎖（長さ750nm に達している）が形成される。通常はこれほどの長さの高分子は、ねじれたりまるまってしまうのが自然で、そのことにより導電性に重要な π 共役電子のつながりが切れてしまうことが知られている。それに対し、ここで作製されたポリジアセチレン鎖は表面上で優れた直線性を保っている。

次に上の方法を応用して、配線パターンニングを行った。その例を図4(a)に示す。(a)は上から時系列順に並んでおり、STM 走査は全て上から下の方向である。まず矢印①、②、③の位置で $V_s = -3.25V$ 、 $5\mu\text{sec}$ の方形波パルス電圧を印加する。同じ領域を最後にもう1度走査すると等間隔に三本のポリジアセチレン鎖が作成されている。同様の方法で我々は4分子つまり13nm 間隔から11分子（35nm）間隔までの様々な間隔でポリジアセチレン鎖を形成させることに成功している。

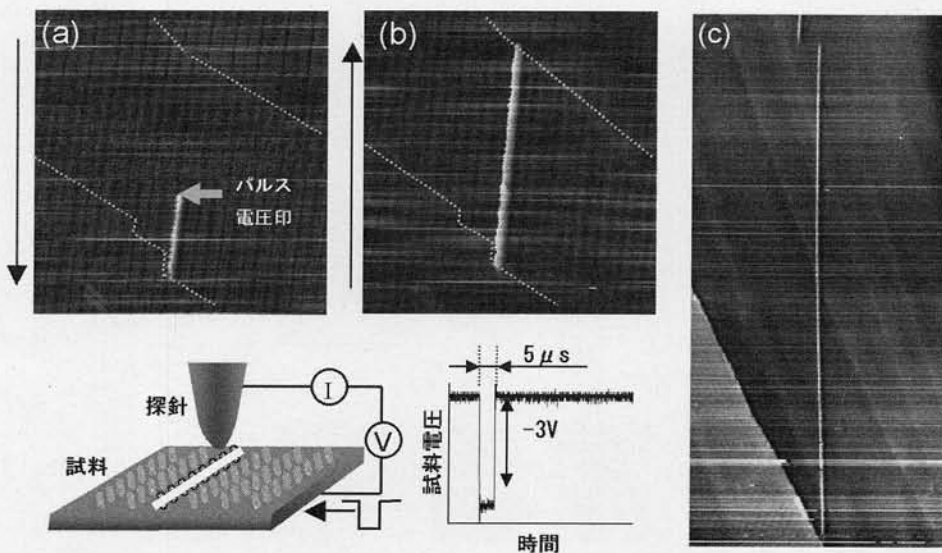


図3 パルス電圧印加時の連続した STM 像 (a)、(b) $V_s = -1V$ 、 $I_t = 0.03nA$ 、 $74 \times 74nm^2$ (点線はドメイン境界を示している) (c)パルス電圧印加により作製した長いポリジアセチレン鎖 $V_s = -1V$ 、 $I_t = 0.03nA$ 、 $401 \times 808nm^2$

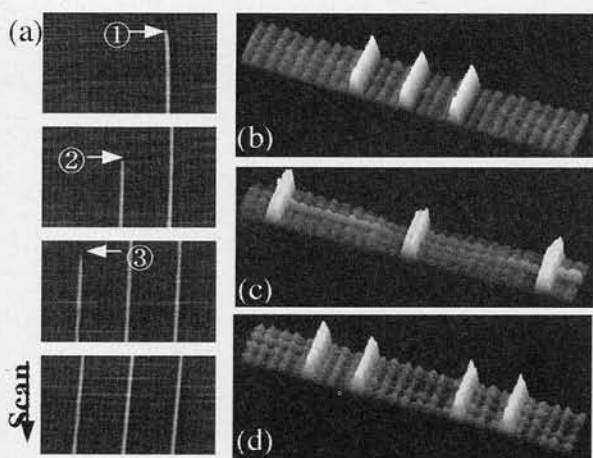


図4 (a)パルス電圧印加によるポリジアセチレン鎖形成の連続STM像。ポリジアセチレン鎖は8分子間隔で形成されている。 $V_s = -1V$, $I_t = 0.04 nA$, $90 \times 63 nm^2$ 同様の手法で作成されたポリジアセチレン鎖の鳥瞰図。それぞれ (b)3分子 (c)11分子間隔 (d)4分子間隔2組

4 一次元分子鎖の電子状態測定

我々の作成したナノワイヤーが電気を流す「導電性ナノワイヤー」であるか否かは最も興味ある問題である。我々は独立駆動2探針STM*という手法で微細構造物の電気伝導性を測定しており、数分子層からなるポリジアセチレン薄膜の電気伝導を測定したところ、ポリジアセチレンに匹敵するほどの大きな導電率が認められた。よって今回我々が作成した表面に配線したポリジアセチレンナノワイヤーも高い導電性を持つことが期待出来る。しかしこのようなナノワイヤー一本の導電率を測定することはいまだ技術的に困難である。そこで興味をもたれるのはナノワイヤーの電子状態である。我々の作成したナノワイヤーは完全な

一次元構造をもっており、その電子状態はナノワイヤーの電気伝導の鍵を握るものとしてだけでなく、特殊な一次元物理を解き明かすものとしても非常に興味深い。よって我々は作成したポリジアセチレン鎖と重合前のモノマーに対するSTS*測定を行い、それぞれの電子状態を明らかにした。

図5はそれぞれの分子の構成要素A：ポリジアセチレン主鎖、B：ジアセチレン基、C：アルキル鎖に対応するSTM像とSTSスペクトルである。このような広い電圧範囲での微分スペクトル(dI/dV)は厳密には電子状態に一致しないので、ここでは規格化した $(V/I)/(dI/dV)$ スペクトルを示している。A：ポリマーと、B、C：モノマーではその電子状態が明らかに異なることが分かる。特筆すべきことにスペクトルAには一次元の π 共役系ポリマーに対して理論的に予測されていた π バンドの構造とバンド端特異点との明らかな一致が見られる。

さらに興味深いことは今回のSTS測定から得られたポリジアセチレン鎖のバンドギャップ(0.8~1.4eV)がこれまで光吸収等によって知られている値(~1.65eV [5])よりも小さいことである。導電性高分子[6]の一つであるポリジアセチレンでは、ヨウ素ドーブによるキャリア生成によって桁もの導電率増加が確認されている[7]。導電性高分子内のチャージキャリアーは、ソリトンやポーラロ

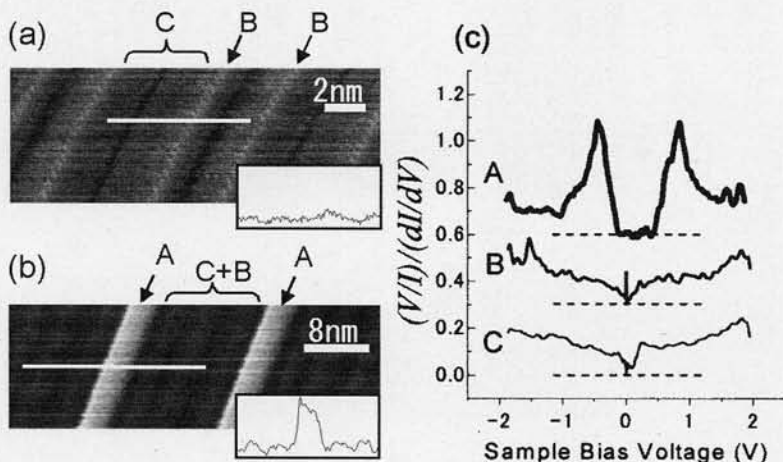


図5 (a)(b)A：ポリジアセチレン鎖、B：ジアセチレン基 C：アルキル鎖 STM像。像中のそれぞれの白線に対する高さプロファイルは比較のため同じ高さ4nmの四角内に示してある。(c)ABCに対応する $(V/I)/(dI/dV)$ スペクトル。点線はそれぞれの強度0を示す。

ン、バイポーラロンといった局地的な欠陥順位として理解されており[8]、ポーラロンの存在は共役系のバンド構造を変えると考えられる。STSの結果から、我々が作成したポリジアセチレンナノワイヤーは表面への吸着により表面の電子状態との何らかの相互作用を引き起こし、電子状態を変化させている可能性が示唆される。分子の表面上への吸着が局所的な化学ドープのような効果を引き起こせたならば、重合分子鎖の導電性を飛躍的に向上させる可能性があるのではないかと考えている。

6. 一分子励起状態

次に連鎖重合反応に伴った分子励起状態についての興味深い知見を得たのでこれについて述べる。前に述べたように本系ではSTM探針からの電圧印加によって連鎖重合を誘起することが出来る。しかしながら、電圧印加によって重合を誘発する確率はそれほど高くない。表1に示すように、電圧パルスを与えた場合、約6%であった。この

値はパルス電圧や印加時間、分子—探針距離を変化させても大きくは変わらなかった。さらに我々はパルス印加時に重合反応を伴わない場合と重合が起きた場合とではトンネル電流が明らかに異なる挙動を示すことを見出した。図6にパルス電圧印加時の電流変化を示す。(I) 重合反応あり、(II) 重合反応なし、の両者を見比べると、領域a、b、cでは両者とも同じであるが(領域b、とfは電圧の急激な変化によって起こる過渡的な電流変化であるのでここでは無視をする)、重合反応が起こった場合の電流はdからgの領域で明らかな電流増加が認められる。よってdの電流増加が起こった時点で重合が始まったのではないかと考えている。eとgの領域では形成された重合鎖の上でトンネル電流は定常状態(定常電流)になっていると考えられる為、我々はdの領域に見られる電流を「励起反応電流」と呼んでいる。(I)に見られるような電流変化は重合反応のあつたトンネル電流の約90%に見られ、その電流変化の発生時間は個々の場合によって異なっていた。我々は約5000回のパルス印加を重ね、励起反応電流発生時間の統計分布をとったところ、一定確率下における発生減少を示す指数関数分布に一致していた。このことから電流開始時刻は連鎖重合反応の開始時刻に一致すると考えている。

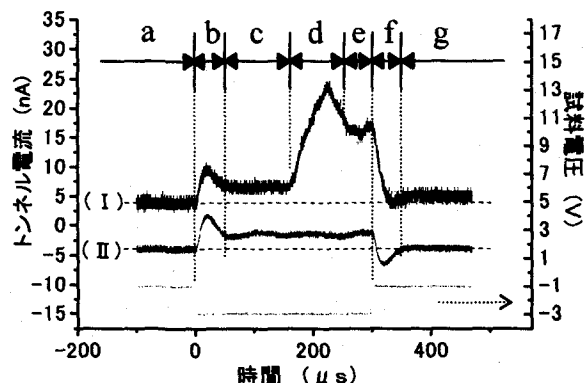


図6 印加したパルス電圧(下)とそれに伴うトンネル電流の変化(I)重合反応あり、(II)重合反応なし

表1 重合反応の発現確率と励起電流の関係。印加電圧は300μs、-3V

総サンプル数:509		重合反応	
		あり	なし
		35	474
反応電流	あり	31	17
	なし	4	457

たトンネル電流の約90%に見られ、その電流変化の発生時間は個々の場合によって異なっていた。我々は約5000回のパルス印加を重ね、励起反応電流発生時間の統計分布をとったところ、一定確率下における発生減少を示す指数関数分布に一致していた。このことから電流開始時刻は連鎖重合反応の開始時刻に一致すると考えている。

- この「励起反応電流」の特徴を挙げると、1. 電流持続時間は10~600μsとまちまちである。
- 全体の約60パーセントは電圧パルスが終わる300μsの時点まで流れつづけ、そこで終了する。

3. 全体の7パーセントでは電圧印加が終わっても大電流が流れ続ける。4. 総電流量や時間は作成された重合鎖の長さ（5nm～800nm）には全く無関係である。5. 印加電圧の極性には依存しない。等々が挙げられる。ここでジアセチレン系分子がポリジアセチレン鎖へ重合する過程は付加重合であり、電流の消費は必要ないはずである。また励起反応電流が連鎖重合進行中に流れる電流だと考えると数百 μs はあまりにも長い時間である[9]。よって「励起反応電流＝重合中に流れる電流」とは考えにくい。現時点では、我々はこの「励起反応電流」はその立ち上がりは重合開始時間と一致し、その重合後または重合と同時に起こる分子の励起状態においてトンネル電流が異常増加し、その励起状態が持続する間流れ続ける電流であろうと考えている。分子の励起状態としては電子的、構造的励起状態、またはその両者を伴ったものが考えられるが、励起状態の寿命から考えても例えば振動励起のような分子の構造的励起を伴う状態が大きな影響を与えているのではないかと推測している。

5. まとめ

今回ポリジアセチレンナノワイヤーの作成手法、及び一次元ナノワイヤー特有の電氣的物性や作成過程から得られた一分子の励起反応など、これまで未知であった様々な知見を紹介した。我々は更なる探求の為には極低温下における実験が不可欠であると考えている。低温化においてはモノマーの励起状態寿命が非常に長くなることが既に知られており、連鎖重合反応もゆっくりと進行することが期待出来る。現在低温観察実験を行っており、新たな物理現象を明らかにしたいと考えている。

謝 辞

共に研究を行った清水一孝氏（現キーエンス）と渡部裕司氏（現IBM）に感謝します。また本研究の一部は科学技術振興事業団 SORST の援助を受けて行われました。

用語説明

- *分子デバイス：分子一つ一つにトランジスタやワイヤなどの素子の役割を持たせたデバイス。この分野は分子エレクトロニクスとも呼ばれ、原子や分子といった物質の最小単位からコンピュータを組み立ててはどうかという「ボトムアップ」思想から生まれた。
- *自己組織化：有機分子はそれらが自発的に集合し、組織化してエネルギー的、エントロピー的に安定な秩序化構造を作り出すという性質を持っている。自己組織化した分子は水素結合・分子間力などの非共有性相互作用により連結されている。
- * π 共役：分子全体に π 電子が非局在に共役すること。特にポリマー鎖のような一次元 π 共役系分子は、その π 電子がバンド状態を形成する。導電性高分子は π 共役系であることが多い。
- *独立駆動二探針 STM：二つの独立して動くSTMを用いた我々グループ独自の電気伝導率測定法。「ナノテスター」との別名もある。これまでに一次元シリサイドやポリジアセチレン膜の電気伝導度測定に成功している。

* STS : 走査トンネル分光法。STM の走査中に探針を停止し電圧を掃引することで場所ごとの I - V 特性を測定する手法。

- [1] Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409**, 683 (2001)
- [2] G. Zhang, Y. Kuwahara, J. Wu, M. Akai-Kasaya, A. Saito and M. Aono, *Surf. Sci.* **465**, L254 (2001)
- [3] D. Bloor and R. R. Chance, *Polydiacetylenes*, NATO Scientific Affairs Division (1985)
- [4] Y. Okawa and M. Aono, *J. Chem. Phys.* **115**, 2317(2001)
- [5] Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, G. Lopez, A. R. Burns, D. Y. Sasaki, J. Shelnett and C. J. Brinker, *Nature* **410**, 913 (2001)
- [6] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa (John Wiley, New York, 1998)
- [7] M. Sakamoto, B. Wasserman, M. S. Dresselhaus and G. E. Wnek, *J. Appl. Phys.* **60**, 2788 (1986)
- [8] S. Kivelson and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 308 (1985), S. Stafstrom and J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* **38**, 4180 (1988)
- [9] R. R. Chance and G. N. Patel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **16** (1978) 859