- 17) A. Anaya, A. L. Korotkov, M. Bowman, J. Waddell, and D. Davidovic, *J. Appl. Phys.*, **93**, 3501 (2003).
 18) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2581 (1963).

●著者プロフィール

氏名：内藤 泰久 Yasuhisa NAITO
 所属：(独) 産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門兼 (独) 科学技術振興機構 さきがけ
 役職：研究員
 趣味：テニス・プロ野球観戦

4 ナノギャップ平坦電極と一次元分子細線

赤井 恵

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。一方、導電性高分子は有機ELや有機トランジスタ、プリントブルIC回路への応用といったマクロサイズでのエレクトロニクス材料としての実用が進められていたが、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活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く、分子鎖単離の難しさや電気的物性の不安定性等、ナノサイズの分子単位で扱うことは非常に難しい。

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。現実的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できれば、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。本来はたった一本の分子鎖を架橋させその特性を計測したいところであるが、現状ではその実現はまだ難しい。現段階では電極間に100–400本の分子、しかしながら厳密な一次元性を保つ

た高分子鎖を架橋させることによって素子構造を構築している。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つたような導電性高分子鎖本来の電荷輸送特性が得られてきたのでここに報告する。

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、近年盛んに行われてきた単一分子電気伝導度測定やナノスケール分子素子開発において、ナノメートルのギャップを持つ電極間に分子を架橋させることは非常に重要な技術である。ナノギャップ電極としてはボトムコンタクトタイプ、つまり出来上がった電極上に分子を乗せる方法が主流で、電極作製方法には電子線リソグラフィ法やメッキ法、ブレイクジャンクション法等様々である。また分子架橋方法も、昇華法や液中法、電界トラップ法や化学結合法等さまざまな試みが成されている。

その中でナノギャップ平坦電極、即ちナノスケールのギャップ長を持つ電極が絶縁膜に埋め込まれ、電極と絶縁体表面に段差のないもの、はその表面上で分子の自己組織化現象が阻害されることなく利用でき、電極上に乗せた分子骨格に歪みが生じない等の大きなメリットが予測される。しかしながら実際には作製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の実行例はそれほど多くないのが現状であった。

一方で導電性高分子は数十nm–数 μ mという長い分子鎖長を持つ。よって埋め込んだ電極で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できる。さらに導電性高分子であれば100 nm以上のギャップ長でも分子の運ぶ電流が計測可能である。(一般的に分子エレクトロニクスで扱われる分子は絶縁体であり、10 nmを超えるようなギャップ長では検出可能な電流が流れないことが多い。)よって導電性高分子の特性評価にとっては平坦電極は非常に魅力的な電極なのである。

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SiO₂膜)に電子線リソグラフィーと反応性イオンエ

Fig. 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。

ツ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のがふつうである。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 (Fig. 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。Fig. 1 (c) に平坦化後の電極ギャップ部分のAFM像を示す。SiO₂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–2 μm程度の電極であれば、ギャップ付近を3 nm以下の段差まで作製することが比較的容易に達成できる。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は絶縁性は十分である。

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測定する為には、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、その構造の実現は実験的には非常に困難で、想定される微小電流検知も困難を伴う。よって本研究では電極上に分子主鎖が電極間方向に並ぶ高配向な分子膜を形成させることによって分子鎖の電極間架橋を実現している。

高配向な導電性高分子膜作製には既にある高分子鎖を自己組織化によって薄膜化する方法があるが、これは非常に限られた分子と特殊な方法³⁾を必要とする。もう1つの方法として単分子の高配向膜を作製した後に重合させる方法があるがこの方法も単分子から固相反応によって重合するような限られた高分子にのみ対応する。本稿ではこの後者の膜作製方法を用いることのできるポリジアセチレン⁴⁾の結果について報

Fig. 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。

告する。ポリジアセチレンはFig. 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製し、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ことで高分子鎖膜が形成される。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沿ったドメインが電極ギャップを覆っていた場合、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。

Fig. 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でき、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ることができる。しかしながらポリジアセチレンの主鎖方向はドメイン毎の単分子膜の配向性によって決まってしまう為制御が非常に難しい。またドメインが小さくて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。

4 分子鎖が運ぶ電流

4.1 電流の線形性

このように作製した分子架橋試料に対して電極間に流れる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できる。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でき、同様の研究で問題となる溶媒等のターゲット分子以外の電荷輸送要因を排除することが可能であることは大きなメリットである。Fig. 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電流増加が認められる。つまり紫外線照射後の電流は重合によって生じたポリジアセチレン高分子鎖によって輸送される電荷によって生じる電流である。グラフから読み取れる抵抗値は1.4 TΩ、膜

としての導電率は 5×10^{-6} S/cmである．この膜抵抗率からポリジアセチレン鎖一本の抵抗を算出すると560 T Ω 及び1.5 T Ω /nmという値が算出された．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 ($I_p = 5.2$ eV, $E_{\text{gap}} = 1.8$ 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．

4.2 電流の非線形性

しかしながらAFM像から分子架橋が確認された試料の中でもこのような線形分子電流が測定されるのは非常に稀であった．測定した試料の多くはゼロ電界付近の電流増加が無く，電界が強くなってから電流が増加するような非線形型であった．このような2電極間の I - V 特性において非線形性を示す原因として主にトンネル効果やショットキー障壁，Poole-Frenkel効果，空間電荷制限電流 (SCLC) 等が考えられる．我々の分子膜と電極の構造を考えるとショットキー障壁は形成されず，また深い電荷トラップが多数存在するような材料とも考えられない為にPoole-Frenkel効果も原因として排除される．またSCLCは電流が流れることで空間の電荷密度が制限されることからゼロ電位付近の電流が流れないような非線形性の原因となるとは考えにくい．よって電流がゼロ電位付近で流れない試料では分子-金属界面において，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．このような接触障壁形成の有無は残念ながらAFM像からでは判別できなかった．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，Fig. 3 (c) の挿入図に示すように高い電圧になると非線形性

Fig. 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．

が現れるものもあった．高電界部での非線形性はゼロ電位付近での傾きが過小な試料により顕著に見られ，抵抗値が低い試料では見られないものもあったために，SCLCと分子-金属間の非オーミックの接触障壁が複雑に影響し合っているのではないかと考えている．

4.3 電気伝導異方性

導電性高分子は1次元鎖から構成されているが，中にはポリチオフェンのように分子鎖に沿った電気伝導の異方向性がそれほど強くない分子もある．一方でポリジアセチレン鎖は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⁵⁾．よって観察された I - V の線形部分の電流の傾きは接触抵抗だけでなく架橋した分子鎖の架橋本数にも大きく影響されていた．このような分子鎖の電気伝導性は十字型電極を用いても確認された．Fig. 4は4つの電極が約500 nmのギャップを挟んで縦と横に存在する平坦電極である．Fig. 4 (a) のAFM像からポリジアセチレンが横方向に重合しているのが明らかにわかる．電極ギャップが縦方向と横方向の電流値を比較したところ，分子鎖に沿った横方向の伝導は高電界側では大きいところで約3桁も縦方向よりも大きいところがあった．この試料は残念ながら大きな接触抵抗が形成されていると思われる，大きな非線形性が出ていたが，分子本来の電気伝導性を表すゼロ電位付近での傾きからも約10倍程度の差が認められた．これはこれまで単結晶などによって計測された移動度の差⁶⁾により近い値であった．

4.4 温度依存性

一方で電気伝導度の温度依存測定ではこれまでのマクロサイズ電極による特性と全く異なるような結果も得られている．Fig. 5は平坦電極間に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

Fig. 4 (a) 十字型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) 分子鎖に対して並行方向と垂直方向へ流れる電流の I - V 特性．黒いデータはUV照射前を示す．

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2つを抵抗率の温度変化のみから判断することが難しいが、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いると考えられる。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ピング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。

4.5 雰囲気依存性

これまで本項で述べてきた実験結果はFig. 5以外はすべて大気中常温下での測定結果である。ポリジアセチレンは導電性高分子の中では比較的不安定な物質で、大気中に曝しておく大気中の酸素によってその構造が壊れてしまうことが知られている。よって電気伝導等は真空中において計測されるのが常識である。しかしながら我々が作製した平坦電極上におけるポリジアセチレン単分子膜の試料においては、大気中で分子の電流が確認できたものであっても、その試料を真空中に導入したとたんにFig. 6 (a) に示すように流れなくなってしまう。有機物が大気中の酸素にドーピングされて導電率が大きくなることはしばしば報告されているが、我々の試料ではその差があまりに大きく、再度大気に戻しても電気伝導度が全く回復しなかった。真空中の電極上単分子膜にUV照射をすることで照射前後の分子電流の差を確認するとFig. 6 (b) のように電流値の増大が見られる為、真空中において高分子鎖が存在することと大気中ではドーピングされていることは確からしい。単分子膜では脱ドーピングの効果が非常に顕著に現れ、かつ大気から真空中への移行で極薄膜の構造に何らかのダメージが生じるのではないかと現段階では考えているが、他の導電性高分子では同様の平坦電極上の単分子膜でもこのような過敏な雰囲気依存性は全く見られず、強い電気伝導の異方性と共にポリジアセチレンの特殊性を示す結果である。

5 トランジスタ特性

導電性高分子鎖は半導体であり、これらを用いた電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) も近年盛ん

Fig. 5 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。

に研究されている。分子鎖一本でも半導体としての機能を発現するのであれば、分子鎖一本を用いた素子は単分子素子として利用できる可能性を持つ。分子一本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できる。またトランジスタ特性からは移動度や閾値電圧等、分子の特性を知ることでもある。そこで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。

Fig. 7 (a) に示すように、誘電体である100 nm膜厚のSiO₂膜を介し高ドーピングSi基板をバックゲートとして用いて電界を印加し、電極間に流れる電流を計測する。結果電極間I-Vとして線形電流が確認された試料では良好なp型のFET特性が確認された。Fig. 7 (c) にFET出力特性 (I_d - V_d)を示す。負のゲート電圧が増えるに従って、明らかな I_d の増加が見られ、低電圧領域での線形増加特性と高電圧領域での飽和特性も再現されている。高ゲート電圧における電流ではゼロ点からのずれが顕著であるが、これは残念ながらドレイン電極-ゲート間の絶縁性が悪く、この電極では V_g - V_d 間の電位差が-10 Vよりも大きくなる場合にリーク電流が発生している為である。

理想的なFET動作の飽和領域電流は次の式で表される。

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C (V_g - V_d)$$

ここで μ はチャネル内のキャリア移動度、チャネル長： L 、チャネル幅： W 、チャネル-ゲート間キャパシタンス： C 、実効電位差： $V_g - V_T$ (V_T : 閾値電圧)である。Fig. 7 (b) に $V_d = -25$ Vにおける伝達曲線 ($I_d^{1/2}$ - V_g)を示すが、上の式に当てはめると伝達曲線の傾きから移動度 μ を見積もることができる。Fig. 7に示したトランジスタの移動度 μ は約 1.69×10^{-5} cm²/Vsであった。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⁸⁾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

Fig. 6 (a) 平坦電極間のポリジアセチレンI-V特性の雰囲気依存性。(b) 真空中におけるポリジアセチレン分子架橋のI-V特性。

Fig. 7 短チャネル-超薄膜-ポリジアセチレンFETの (a) 構造図, (b) 伝達特性及び (c) 出力特性.

ているかを示している. しかしながらマクロサイズポリジアセチレンFETの最高移動度 $0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{9)}$ に比べると4桁以上も小さい値である. これは薄膜である為にチャネル膜厚が薄すぎるのではないかと考えられる. 我々は有機単結晶と埋め込み平坦電極を組み合わせたナノサイズFETにおいて, マクロサイズの有機FETと同じくらいの高い性能を示すナノサイズ有機FETを作製することに成功しており¹⁰⁾, 実際の有機FETのチャネル厚さは界面第1層のみではなく, 数層にわたるものと予測される.

6 おわりに

本研究では導電性高分子を用いて分子鎖一本の本来持つ電荷輸送特性を明らかにすることを目的として, ナノギャップ平坦電極という特殊な電極を用いて架橋した導電性高分子の電荷輸送特性を測定してきた. 本測定手法を用いることによって導電性高分子の電荷輸送に対する様々な新しい知見が得られ始めている. また分子素子としてもトランジスター特性だけでなく, 分子鎖内にキャリアを注入することによって擬似的に高ドーピング状態を作って電子状態の金属転移¹¹⁾を誘発

させるような, 分子鎖の特殊な一次元性を利用した特性を発現させることを計画している. 導電性高分子素子は単分子素子としては比較的大きなサイズの素子を安定して形成することが出来る為, その特性が引き出せた場合には実用化に最も近い単分子素子ではないかと考えられる. 今後分子ワイヤ素子の開発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, これが分子エレクトロニクス発展に寄与することを期待している.

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) S. Nagano, S. Kodama, and T. Seki, *Langmuir*, **24**, 10498 (2008).
- 4) D. Bloor and R. R. Chance, Polydiacetylenes, NATO Scientific Affairs Division (1985).
- 5) K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16353 (2004).
- 6) R. J. O. M. Hoopman, L. D. A. Siebbeles, M. P. de Haas, A. Hummel, and D. Bloor, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1885 (1998).
- 7) K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee, and S.-H. Lee, *Nature*, **65**, (2006).
- 8) J. C. Scott, J. D. J. Samuel, J. H. Hou, C. T. Rettner, and R. D. Miller, *Nano Lett.*, **6**, 2916 (2006).
- 9) J. Nishide, T. Oyamada, S. Akiyama, H. Sasabe, and C. Adachi, *Adv. Mat.*, **18**, 3120 (2006).
- 10) T. Kawanishi, T. Fujiwara, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, J. Takeya, and Y. Kuwahara, *Appl. Phys. Lett.*, in press (2008).
- 11) 青野正和, 中山知信, 桑原裕司, 赤井恵, 応用物理, **75**, 285 (2006).

●著者プロフィール

氏名: 赤井 恵 Megumi AKAI-KASAYA
 所属: 大阪大学工学研究科 応用物理・精密科学専攻
 役職: 助教
 趣味: キャンプ, 子育て漫画