導電性ナノファイバー

導電性ナノファイバーは現在、電磁シールドなど目に見えるサイズの製品への応用のみならず、ナノサイズへの応用、すなわち分子エレクトロニクス実現の鍵を握る素材として注目を集めている。本稿では導電性高分子からなる導電性ナノファイバーを中心に、そのさまざまな作製方法や微細加工電極を用いた導電特性、FET 特性について解説する。

下村 武史
佐光 貞樹

1. はじめに

近年、半導体デバイスは驚異的な高密度・高集積化を遂げているが、微細化がより進みナノメートルスケールになると、加工限界、高価格化などの問題が生じ、根本的な発想の転換が求められている。このような問題を解決するためのアプローチのひとつとして、従来の微細化（マクロからミクロへ）の方向とは逆に、分子の組織化・集積化（ミクロからマクロへ）による機能素子を目指した分子エレクトロニクスの研究が近年急速に盛んになっている。

分子エレクトロニクスの基盤技術はデバイスの演算機能を担う分子素子とそれらを外部電極へと配線する分子配線に分けられる。分子素子としてはドナーとアクセプターを結合でつないだ分子ダイオードが実際に合成され、そのSAM 膜（自己組織化膜）やLB 膜において整流特性を示すことが実験的に確認されている¹⁾。また、ロタキサンを利用した分子シャトルが分子スイッチとして動作することが確認され、これを微細加工で作製されたマトリクス電極で挟んだ分子メモリーも作製されている²⁾。今後もさまざまな機能を有する分子素子が提案・合成されることであろう。

しかしながら、現在、半導体デバイスの大部分を配線領域が占めることからわかるように、分子デバイスを構築するうえでもっとも基本的かつ重要な問題は、電子機能性分子間の信号伝達をいかに行うか、すなわちいかに配線す

るかという点である。このような分子配線材料として、導電性ナノファイバーが期待されている。その中でもとくに“導電性高分子”ナノファイバーは最近盛んに研究が行われ、注目を集めている。また、単一の導電性高分子や単一のDNA 二重らせん鎖³⁾、単一のポルフィリン環骨格からなる鎖状分子⁴⁾も究極のナノファイバー（ファイバー中の1本の糸）として、分子配線への応用が期待されている。さらに、ベンゾコロネン、テトラチアフルバレンなどの機能性低分子がつくる10 nm スケールの太さをもつ針状・チューブ状構造体^{4), 5)}も分子配線への応用が期待されており、これらも広義のナノファイバーと呼べるであろう。本稿ではとくに導電性高分子ナノファイバーを中心にそのファイバー1本レベルでの電気伝導特性に注目する。

導電性高分子は高分子鎖上に広がった π 電子共役構造をもち、ドーピングを施すことで金属に匹敵する高い導電率を示すことから、分子間配線材料の有力候補と考えられている。しかし、導電性高分子は多くが溶剤に対して不溶あるいは難溶であり、一本鎖を単離し、分子配線として用いることは困難である。また、導電性高分子一本鎖では太さが1 nm にも満たないため、取扱いの困難は想像にかたくない。本稿ではこのような問題点を克服し、分子配線材料として用いることを目指して行われた導電性高分子ナノファイバーや分子被覆導線に関する研究を中心に紹介する。

SHIMOMURA, Takeshi (左)

東京農工大学大学院共生科学技術研究部 (184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)・助教授、博士(工学)。1995年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。専門は高分子の電気物性。

SAMITSU, Sadaki (右)

東京大学大学院新領域創成科学研究科 (277-8561 柏市柏の葉 5-1-5)・博士課程3年。2003年 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士課程修了

Conducting Nanofiber

表1 導電性高分子ナノファイバーの作製手法と直径

作製手法	種類	直径または幅	文献番号
テンプレート重合法	PPy, PMT, PANI	30-800 nm	6
	PPy, PANI, PEDOT	200 nm	7
エレクトロスピンニング法	PANI	30-2,000 nm	8
	MEH-PPV	150-500 nm	9
	PPy	3,000 nm	10
	PPV 前駆体	50-200 nm	11
テンプレートフリー法	PANI	30-120 nm	12, 13
ディップペンナノリソグラフィー法	PEDOT	30-200 nm	14
LB 法	両親媒性 PT	60 nm	15
DNA テンプレート法	PANI	1-5 nm	16
分散法	PAC, らせん型 PAC	30-200 nm	17
析出法	P3AT, PPE	15 nm	18, 19

注釈: PPy: ポリピロール, PMT: ポリメチルチオフェン, PANI: ポリアニリン, PEDOT: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン), MEH-PPV: ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘキシルオキシ)-パラ-フェニレンビニレン), PPV: ポリパラフェニレンビニレン, PT: ポリチオフェン, PAC: ポリアセチレン, P3AT: ポリ(3-アルキルチオフェン), PPE: ポリフェーレンエチニレン

2. 導電性高分子ナノファイバーの導電率測定

導電性高分子一本鎖を取扱うことが困難であるならば、安定したファイバー構造を形成し、それを分子配線として用いればよい。これまでにいくつかの方法(表1)で導電性高分子ナノファイバーが作製されている。ナノファイバーの直径は細いもので10ナノメートル程度と現在の半導体素子に用いられる配線より1桁細く、カーボンナノチューブと同様に低次元系の電気特性を示す格好のモデル材料としても期待を集めている。導電性高分子のフィルムはその内部にアモルファス領域をかかえるために、その影響で導電特性が低下するが、このナノファイバーではそうした欠陥領域をかなり排除できるために、導電性高分子本来の電気伝導の観測が期待されている。

分子配線となる細いナノファイバーを作製するため、筆者らは2種類の作製手法を検討した。ひとつ目は流動場を活用した分子コーミング法で^{20), 21)}、ふたつ目は導電性高分子間に働く π 電子間相互作用を活用した析出法である。分子コーミング法は、固体基板上で気液界面をゆっくり動かすことで気液界面の進行方向に高分子を伸張する方法である²²⁾。

導電性高分子としてはPEDOT/PSS[poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)]を使用した。PEDOT/PSS水溶液の入ったシリンジを制御し、微小電極端子にかかるように電極基板上に水滴を滴下した後、ゆっくり吸い上げることで、電極上にPEDOT/PSSナノファイバーを作製した。作製されたナノファイバーの直径は3~10 nmときわめて細く、長さは0.2~1.5 μm 程度であった。分子構造から推定されるPEDOTの大きさに比較して、得られたナノファイバーは数分子程度のPEDOTとPSSがバンドル状に巻きついた複合体から構成されているものと推測される。図1に微小電極上に作製したPEDOT/PSSナノファイバーのAFM像を示す。微小電極はAFMリソグラフィーを用いて作製を行った。ナノファ

図1 微小電極上のPEDOT/PSSナノファイバーのAFM像とAFMマニピュレーションによるPEDOT/PSSナノファイバー切断前後での電流電圧特性 (a) ナノファイバー切断前, (b) ナノファイバー1切断後, (c) ナノファイバー1, 2, 3切断後

イバーを基板上の電極間に配置して電気特性を測定する場合、そのギャップは分子導線の長さより狭い(数百nm以下)必要があり、また、ナノファイバーの外径は数nm程度であることも多いため、原子間力顕微鏡(AFM)などで観察するためには電極基板の表面上の粗さは1nm以下であることが望ましいが、筆者らの微小電極基板はこの条件を完全に満たしている。作製したPEDOT/PSSナノファイバーは気液界面の進行方向によく配向しており、図1では3本のナノファイバーが微小電極端子間にかかっている。高分子鎖を伸張するのみでなく配向を制御することができることから、電極上に分子をばらまいてランダムにのせる場合よりも効率的に電極間を分子で橋渡しすることができる。

つづいてこの電極基板を用いてPEDOT/PSSナノファイバーの電流電圧特性を真空中で測定した^{20), 21)}。290 Kでのオーミックな電流電圧特性から得られた抵抗値は800 M Ω であったが、温度が低下するに従って電流値は小さくなった。このときの電気伝導度 G の温度依存性は $T^{-1/2}$ に

対して G の対数が直線になったことから、PEDOT/PSS ナノファイバーにおけるキャリア伝導機構は擬一次元可変領域ホッピングモデルで説明できることがわかった。

さらに AFM によるマニピュレーション技術と組み合わせることによりナノファイバー 1 本ずつの導電率を評価することができる。微小電極端子間にかかる 3 本の PEDOT/PSS ナノファイバーを AFM で順番に 1 本ずつ切断し、それぞれの PEDOT/PSS ナノファイバー切断前後での電流電圧特性の変化から、切断したナノファイバーの導電率を見積もった。微小電極間にかかったナノファイバー 1 の切断前後 (図 1(a) と (b)) とナノファイバー 3 の切断前後 (図 1(b) と (c)) で電流値は大きく減少し、この電流電圧特性の変化から得られたナノファイバー 1 の抵抗値は $970 \text{ M}\Omega$ 、ナノファイバー 3 の抵抗値は $4.6 \text{ G}\Omega$ となり、導電率はそれぞれ 0.60 S/cm 、と 0.09 S/cm と見積もられた。図 1(c) に示したように微小電極端子間に架かった 3 本の PEDOT/PSS ナノファイバーをすべて切断後の電流値はバックグラウンドの電流値と同程度まで減少したことから、得られた抵抗値はナノファイバー由来のものであることも確認できた。

次に検討した析出法では、導電性高分子間にはたらく π 電子間相互作用を利用して導電性高分子溶液からナノファイバー状集合体を析出させた。導電性高分子としてはアルキル鎖の炭素数が 4 から 12 の位置規則性を有するポリアルキルチオフェンを使用した。ポリアルキルチオフェンの希薄 (濃度 $0.001 \sim 0.05 \text{ wt}\%$) アニソール溶液を加熱して高分子を完全に溶解した後、室温まで冷却することにより溶液中に自己組織的にナノファイバーを作製することができた。このナノファイバーは高さが $3 \sim 5 \text{ nm}$ と非常に細く、長さは数 μm 程度あった。ファイバーの粉末 X 線回折を測定したところ (100) と (010) に対応する明瞭な回折ピークが観測され、これらのナノファイバーが結晶性を有することが確認できた。とくにアルキル鎖の炭素数が 6 のポリチオフェンナノファイバーに関してはギャップが 200 nm の 4 端子の微小電極基板にのせ、室温での電界効果トランジスター特性を測定することにより、移動度が $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off 比が 4 桁の良好な p 型のトランジスター特性を得ることができた。

3. 分子被覆導線の導電率測定

ぶどう糖が環状に結合した絶縁性の環状分子であるシクロデキストリン (CD) を用いて導電性高分子を被覆した超分子構造体すなわち分子被覆導線が最近盛んに検討されている。この超分子構造体では導電性高分子がその外側に CD に覆われ、分子間の相互作用が遮蔽されるとともに、外側の CD に起因する新たな溶媒との親和性が生まれ、一本鎖の単離が可能となる。また、シクロデキストリンの内

図2 シクロデキストリン (CD) または分子ナノチューブとポリアニリン (PANI) の分子被覆導線形成の模式図

図3 微小電極上の分子被覆導線の AFM 像 ($400 \times 400 \text{ nm}$) とその電流電圧特性
(a) ドープ前, (b) ヨウ素ドープ後

径はきわめて小さいため、もし CD により密に被覆することができれば導電性高分子の形態をほぼ棒状すなわちオルトランス構造に制約される。したがって、分子鎖全体にわたる π 電子共役構造が期待される。この導電性高分子と CD からなる超分子構造体は Oxford 大学の H. L. Anderson 教授らによって初めて報告された²³⁾。しかし、当初は導電性高分子のモノマーを包接した後、重合していたため分子量が上がらなかった。筆者らは大阪大学の原田 明教授らによるポリエチレングリコール (PEG) と CD が分子ネckレスをつくるという研究²⁴⁾を参考にして、導電性高分子ポリアニリン (PANI) と CD を混ぜるだけで自発的に長い包接錯体が形成することを見いだした (図 2)²⁵⁾。ま

た、CDを架橋した分子ナノチューブ²⁶⁾をCDの代わりに用いても、同様の被覆導線を作製することができた²⁷⁾。これらの研究によって分子被覆導線が盛んに研究されるようになったといってもよいであろう。現在では、ポリチオフェン²⁸⁾をはじめさまざまな導電性高分子の分子被覆導線が報告されている。この分子被覆導線は導電性ナノファイバーの1本の糸といえる。

微小電極基板上へ分子被覆導線をのせ、真空中で抵抗値を測定したところ、抵抗値は変わらずに数TΩ以上のままであった。そこで、ヨウ素の気相ドーピングを行った結果、図3の電流電圧特性が得られ、ドーピング状態での電気抵抗値は約47 GΩ(導電率は 4×10^{-2} S/cm程度)であった²⁹⁾。一本鎖の導電性高分子の電気伝導は一般に分子間のホッピング伝導が寄与しないために、バルクよりも高いと考えられている。バルク状態でのPANIの導電率は高濃度ドーピングで 10^{-1} S/cm程度と報告されており、筆者らが今回得た結果と同程度であった。

4. おわりに

導電性高分子ナノファイバーや導電性高分子被覆導線は理想的な一次元量子細線とみなすことができる。現在、その一次元的な電気的特性の測定が試みられており、導電性高分子の分子配線あるいは量子細線としての有効性が明らかになれば、分子素子の実現に向けて大きな弾みがつくであろう。しかし、どのようにして回路網を構築するのか、またどのようにしてねらった位置にファイバーを置くのかといった問題はいまだにその解決法が見えない。こうした問題が今後の大きな課題となることを付け加えておく。

謝 辞 この場を借りて共同研究者の東京大学新領域創成科学研究科・伊藤耕三教授、日立製作所基礎研究所・橋詰富博主任研究員に感謝申し上げます。

文 献

- 1) A. Aviram, M. A. Ratner, Ed.: "Molecular Electronics," The New York Academy of Sciences, 1998
- 2) Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath: *ChemPhysChem*, **3**, 519 (2002)
- 3) DNAの電気伝導に関する総説としてはたとえばC. Dekker, M. Ratner: *Physics World*, **8**, 29 (2001)
- 4) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida: *Science*, **304**, 1481 (2004)
- 5) T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14769 (2005)
- 6) C. R. Martin: *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995) and references therein
- 7) J. Joo, K. T. Park, B. H. Kim, M. S. Kim, S. Y. Lee, C. K. Jeong, J. K. Lee, D. H. Park, W. K. Yi, S. H. Lee, K. S. Ryu: *Synth. Met.*, **135–136**, 7 (2003)
- 8) A. G. MacDiarmid, W. E. Jones, Jr., I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, Jr., N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno: *Synth. Met.*, **119**, 27 (2001)
- 9) D. L. Amit, B. Samson, A. Jenekhe, Y. Xia: *Adv. Mater.*, **16**, 2062 (2004)
- 10) T. S. Kang, S. W. Lee, J. Joo, J. Y. Lee: *Synth. Met.*, **153**, 61 (2005)
- 11) 高橋克巳, 奥崎秀典: ウェブ・ジャーナル, **62**, 15 (2004)
- 12) J. Huang, R. B. Kaner: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 851 (2004)
- 13) M. Wan, Z. Wei, Z. Zhang, L. Zhang, K. Huang, Y. Yang: *Synth. Met.*, **135–136**, 175 (2003)
- 14) B. W. Maynor, S. F. Filocamo, M. W. Grinstaff, J. Liu: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 522 (2002)
- 15) T. Bjørnholm, T. Hassenkam, D. R. Greve, R. D. McCulloch, M. Jayaraman, S. M. Savoy, C. E. Jones, J. T. McDevitt: *Adv. Mater.*, **11**, 1218 (1999)
- 16) Y. Ma, J. Zhang, G. Zhang, H. He: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7097 (2004)
- 17) H. J. Lee, Z. X. Jin, A. N. Aleshin, J. Y. Lee, M. J. Goh, K. Akagi, Y. S. Kim, D. W. Kim, Y. W. Park: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16722 (2004)
- 18) J. A. Merlo, C. D. Frisbie: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19169 (2004)
- 19) P. Samori, I. Sikharulidze, V. Francke, K. Mullen, J. P. Rabe: *Nanotechnology*, **10**, 77 (1999)
- 20) S. Samitsu, T. Iida, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume, T. Shimomura, K. Ito: *Synth. Met.*, **152**, 497 (2005)
- 21) S. Samitsu, T. Shimomura, K. Ito, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 233103 (2005)
- 22) A. Bensimon, A. Simon, A. Chiffaudel, V. Croquette, F. Heslot, D. Bensimon: *Science*, **265**, 2096 (1994)
- 23) F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samori, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, H. L. Anderson: *Nature Mat.*, **1**, 160 (2002)
- 24) A. Harada and M. Kamachi: *Macromolecules*, **23**, 2823 (1990)
- 25) K. Yoshida, T. Shimomura, K. Ito, R. Hayakawa: *Langmuir*, **15**, 910 (1999)
- 26) A. Harada, J. Li, M. Kamachi: *Nature*, **364**, 516 (1993)
- 27) T. Shimomura, T. Akai, T. Abe, K. Ito: *J. Chem. Phys.*, **116**, 1753 (2002)
- 28) C. Lagrost, M. Jouini, J. Tanguy, S. Aeiach, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, P. C. Lacaze: *Electrochim. Acta*, **46**, 3985 (2001)
- 29) T. Shimomura, T. Akai, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito: *Synth. Met.*, **153**, 497 (2005)