

研究課題別評価書

1. 研究課題名

1次元分子細線へのキャリア注入と新機能素子開発

2. 氏名

赤井 恵

3. 研究のねらい

固体表面上のSTM実験において発見された導電性高分子鎖であるポリジアセチレン分子鎖のキャリア注入による金属転移現象を、固定電極上において再現し、さらにその機能を新規分子素子として活用することを目的とした。

4. 研究成果

ポリジアセチレン鎖の金属転移を誘発する為にはその分子鎖が完全なる1次元性を保ち、 π 共役も寸断されずに金属電極間を架橋する必要がある。またポリジアセチレン鎖の作製には単分子の自己組織化を利用することが非常に効果的である。よって本研究では表面が平坦でギャップ間の距離が一分子鎖よりも短いナノギャップフラット電極を採用した。

ナノギャップフラット電極、即ちナノスケールのギャップ長を持ち導電電極と絶縁体表面に段差のない電極、は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、その作製方法も確立されていなかった。しかしながらリークが発生しない数十nm以上の分子長と高い電気伝導性を持つ導電性高分子にとって平坦電極は非常に魅力的な電極である。まず独自の平坦電極開発を行った。熱酸化SiO₂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穴を掘り、そこに金属を蒸着して埋め込み電極を作製した。ここで金属蒸着量を調整し絶縁体と金属の表面高さを合わせても、電極エッジには突起が形成されてしまう。この突起は小さくても数十nm以上あり、分子にとって大きな障害となる。我々は様々な研磨法を試みた結果、独自の機械研磨手法を行い、ナノギャップ近傍のみの電極凹凸を平坦化

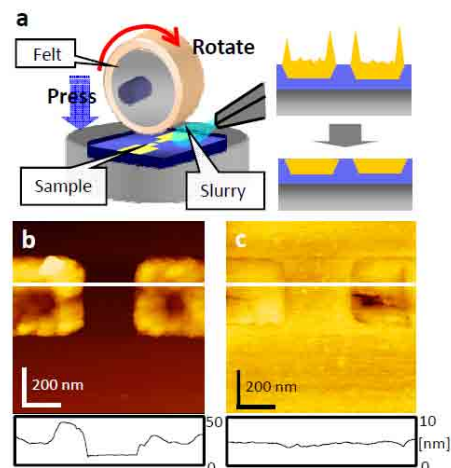


図2 電極の機械研磨手法(a)と電極ギャップ部分のAFM像(b)平坦化前と(c)平坦化後。SiO₂面と電極(Au)の段差はほぼ1nm以内に抑えられている。

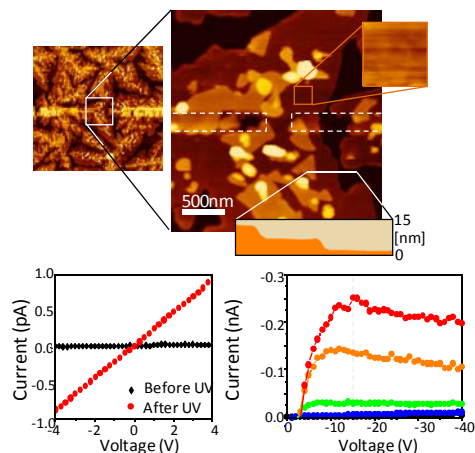


図2 ポリジアセチレン薄膜の電極ギャップ付近のAFM像と電極間の電流-電圧特性及び電界効果トランジスター特性

することに成功した。この手法により、ギャップ長100–500nm、幅0.1–2 μm であれば、ギャップ付近を3nm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ようになった。電極間の抵抗値は概ね500T Ω 以上であり分子電流を検出する為の電極としての絶縁性は十分である。

次に本研究では電極上に高配向な分子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。ジアセチレン単分子膜を光刺激によって重合させたポリジアセチレン薄膜は電極上でも結晶性が高く平坦電極間に分子構造の歪み無く分子鎖を架橋させることができた。電極間に検出された分子が運ぶ電流はこれまでマクロスコピックに測定されてきた分子の電荷輸送特性とは明らかに異なる様々な特性を示した。これは分子間や粒界障壁の効果が打ち消されたことにより分子本来の持つ分子鎖内をポーラロンが運ぶ電荷輸送特性が得られている為である。複数の試料において計測された分子ワイヤー本の抵抗値はほぼ1.5–3.5T Ω/nm と非常に狭い範囲に収束した。また電界効果トランジスタ(FET)特性は過去の極薄膜–短チャネルFET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。

また電極上で重合するような分子のみではなく、高分子を高配向に配列させてフラット電極上へ転写することで分子を電極間架橋させる手法も非常に有効であった。特殊なLB法を用いてポリチオフェン(P3HT)を電極間架橋させたところ、移動度は約 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と非常に高い性能を示し、低い接触抵抗で分子が架橋されることが判った。

ポリジアセチレン分子鎖は真空蒸着によって作製した為、分子鎖の重合方向が単分子の膜の配向性によって決定され、電極に対してはランダムな為、分子架橋が形成されるのは作製試料の一割程度であった。よってグラフォエピタキシーを利用した分子鎖の方向制御を試みた。凹凸を持ったSiO₂テンプレートを作製し、その上にジアセチレン単分子を自己組織化させたところ、異方性が発現した。図4に溝が構成されたSiO₂と平坦なSiO₂上に分子を蒸着しさらにUV照射したPDA膜のAFM像を示す。溝上のPDA分子鎖が溝方向とは垂直に配向している。このような異方性は約40nm以上の深さと1 μm 以内の幅を持った溝のみに見られ、分子膜厚が一層の場合にも観察されている。原因としては単分子の自己組織化の駆動力となる相互作用力異方性が大きく、断絶された狭い距離(<1 μm)において分子平面を連ねた方向に単分子が並ぶ為であると考えている。

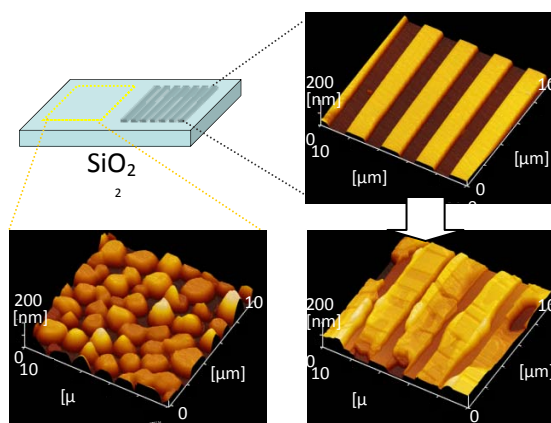


図3 SiO₂上の凹凸溝によるPDA配向制御。(a)テンプレート模式図(b)SiO₂凹凸溝のAFM像(c)SiO₂上のポリジアセチレン膜(d)溝上に形成されたポリジアセチレン。溝に対して垂直に分子鎖が重合している。

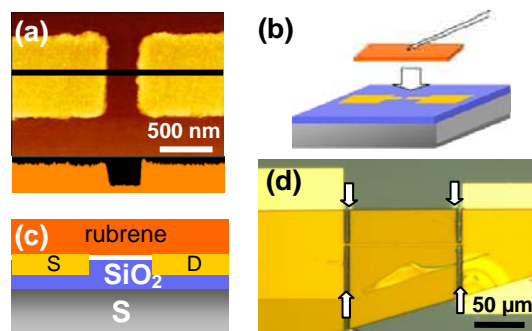


図4. (a) 電極の AFM 像. (b) 作製方法 (c)FET 素子構造図(d) ルブレ単結晶 FET の光学顕微鏡写真

本研究において開発した平坦電極は有機デバイスの微細化においても非常に有用であった。有機トランジスタの多くはチャンネル長が数十マイクロメートル以上であり、素子の微細化は大きな性能低下を招く。我々は、ルブレ単結晶と埋め込み平坦電極を用いたナノサイズ有機FETの開発を試み、サブミクロンメートルのチャンネル長を持ち、かつ非常に高いキャリア移動度を有する素子を開発した。図4に素子の構造図を示す。ボトムコンタクト型の素子である為、埋め込み型平坦電極を用いることで誘電体とルブレ結晶間のエアギャップを減らすことが出来る。結果作製した素子の出力特性はチャンネル長が300–500nmと短いながらも線形領域、飽和領域のある良好なp型半導体のFET特性が得られた。金電極を用いた場合のデバイスの移動度 μ は 10^{-4} – 0.1 cm^2/Vs とデバイスによる個体差が大きいものの、最高値はこれまでに報告されている同程度の短チャンネルルブレFETと比較した場合、二桁以上高い値であった。これは平坦電極を用いたことによって電極–ルブレ間の接触状態が非常に良好な為であると考えている。電極素材を金から白金に変更した場合素子の移動度は 10^{-2} – 0.3 cm^2/Vs 向上し、電極素材によるキャリア注入効率の違いを反映している。

さらに誘電体表面に疎水処理を施すことによって素子性能が大きく向上した。図5に疎水処理の模式図とその結果を示す。HMDS (Hexamethyldisilazane) 処理を施した誘電体表面は疎水性になり、この表面上にルブレ単結晶を張り付けた素子では伝達特性におけるヒステリシスが消失し、また雰囲気依存性も無い。これはチャンネル部分のキャリアトラップサイトが疎水処理によって減少したことによる効果であると考えている。また電極表面上のNBT (Nitrobenzenethiol) 修飾では移動度の向上みられなかった。移動度の値の分散が約半分程度の抑えられていることからNBT修飾によって接触抵抗値のばらつきが低減されたのではないかと考えている。

結果として素子としての最高移動度は 5.59 cm^2/Vs に達し、この値はマクロサイズ素子の約二分の一にまで到達したばかりでなく、サブミクロンチャンネル長をもった有機FETとしては世界最高の移動度を持つ素子を実現した。

5. 自己評価

本研究はこれまでの研究者の研究領域とは全く異なり、電極の作製や素子の性能計測、分子素子電荷輸送の背景の調査等、全てが1から開始した研究であった。その中で独自の作製方法を確認した平坦電極はその平坦性において特出しており、数々の研究の種をつかむことが出来たのではないかと考えている。また派生研究としての有機FETの微細化では高い到達度を達成

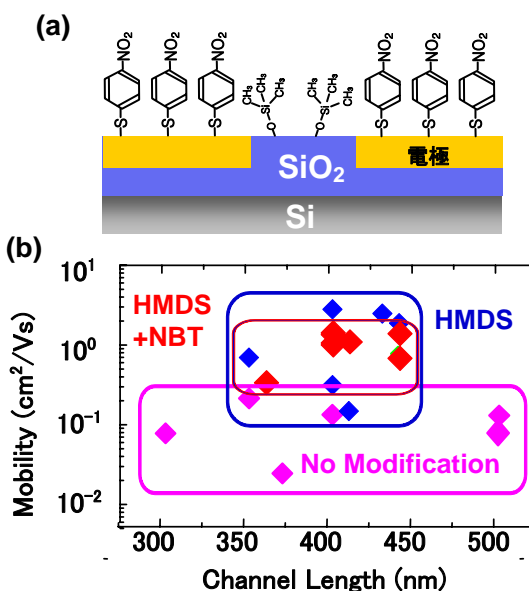


図5 (a)電極表面の有機修飾の模式図。(b)各チャンネル長と有機修飾に対する移動度の変化。

出来た。但し、本研究の最終目標として掲げていたポリジアセチレン分子の金属転移を電極上で再現するという目標は達することが出来なかった。研究計画の途中で実験的な困難や見込み違いにぶつかることは予想していたが、これを実験的な工夫で克服出来なかったことはひとえに知識不足と研究采配の実力不足であると思っている。また研究の進め方において最終的な結果に固執しすぎるあまり、各研究段階における地道な科学を無視しすぎたと反省している。結果的に格段階での成果発表がおろそかになってしまった。

6. 研究総括の見解

導電性高分子鎖であるポリジアセチレン分子鎖へのキャリア注入による金属転移現象を、固定電極上において再現し、さらにその機能を新規分子素子として活用することを目的とする研究である。種々の試みにもかかわらず、ポリジアセチレン分子の金属転移を電極上で再現することは出来なかった。十分に成果が得られなかった原因には、電極作成等の実験上の困難さに加え、高分子材料の取り扱いにおける経験不足も指摘されるが、本研究で培われた知識と経験が、今後の研究を展開するうえで貴重な糧となることを期待する。

7. 研究成果リスト

A: 「さがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの」

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Higuchi, N. Ohgami, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, "Application of simple mechanical polishing to fabrication of nanogap flat electrodes", Jpn. J. Appl. Phys. 45, (2006) L145.
2. M. Akai-Kasaya, Y. Yamamoto, A. Saito, A. Aono and Y. Kuwahara "Polaron injection into one-dimensional polydiacetylene nanowire" Jpn. J. Appl. Phys. 45, (2006) 2049.
3. M. Akai-Kasaya, Y. Higuchi, K. Yura, A. Yoshida, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, "Polymerization-direction-controlled growth of polydiacetylene on artificial silicon oxide templates" Surf. Int. Anal., 40, (2008) 1037
4. T. Kawanishi, T. Fujiwara, *M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, J. Takeya, and Y. Kuwahara, "High-mobility organic single crystal transistors with submicrometer channels", Appl. Phys. Lett., 93, 023303 (2008)

(2) 著書・出版物:

1. 分子ワイヤ素子:赤井恵「超分子サイエンス&テクノロジー」(分担執筆)監修:国武豊喜、エヌ・ティー・エス出版、2009
2. 赤井恵、桑原裕司、「導電性高分子を用いた分子ワイヤ素子の開発」化学工業 60, 227-232 (2009)

(3) 学会発表 :

1. M. Akai-Kasaya, N. Ohgami, M. Aono and Y. Kuwahara: "Electrical Transport through Polydiacetylene Wires Using Nanogap Flat Electrodes" International Conference on Nanoscience and Technology, NANO9 and STM'06 (2006) 30 July - 4 August, Basel, Switzerland.

2. Y. Kuwahara, M. Akai-Kasaya, K. Takami, A. Saito and M. Aono: "Electron Transport Property in Organic Molecular Wires" TNT2006 "Trends in Nanotechnology" (2006) 3-8 September, Grenoble, France.
3. Y. Kuwahara, M. Akai-Kasaya, K. Takami, A. Saito, and M. Aono,: "Control of Electron Transport Property in a Polydiacetylene" 4th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology (2006) 17-21 September, Rathen, Germany.
4. M. Akai-Kasaya, N. Ogami, A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara: "Electrical Transport through Polydiacetylene Wires Using Nanogap Flat Electrodes" 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM14) 7-9 December, Shizuoka, Japan.(2007)
5. 赤井恵、齋藤彰、桑原裕司、“高分子ナノワイヤーへのキャリア注入による増幅現象”第29回表面科学学術講演会 2009 年 10 月 東京船堀

(4) 招待講演等:

1. M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara and M. Aono: "Metal transition of one- dimensional polymer nanowire" International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials Tsukuba, Japan July7-9 (2008)

B: 「本研究課題に関連した成果で主なもの」

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara, "Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine" CHEM. PHYS. LETT., 448, (2007) 232-236