

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710120
 研究課題名 (和文) ナノギャップ電極による共役分子接合の電気伝導特性評価と単分子トランジスタへの応用
 研究課題名 (英文) Electrical characterization of conjugated molecular junctions by using nanogap electrodes and its application to molecular transistors
 研究代表者
 永瀬 隆 (NAGASE TAKASHI)
 大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：00399536

研究成果の概要：本研究では単一分子デバイスの実現に重要な共役分子における電気伝導機構を解明することを目的とし、ナノギャップ電極を用いて共役分子ワイヤーの電気特性の温度依存性を評価した。共役分子ワイヤーでは電極・分子間の注入障壁が減少されることで電荷伝導が分子間ホッピングにより律速されることを示唆する結果が得られた。また、共役系高分子を用いたナノチャンネル有機トランジスタを作製し、トランジスタ動作が可能であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	240,000	3,540,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノギャップ電極、単一分子デバイス、分子接合、共役分子ワイヤー、集束イオンビーム、ナノチャンネル有機トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

将来の超高密度集積回路を担うナノスケール電子デバイスの一候補として、有機分子 1 個を 1 つの機能デバイスとして利用する単一分子デバイスが近年大きな注目を集めている。単一分子デバイスではその電子状態を制御することにより、様々な電子機能を持ったナノスケール電子デバイスを寸分違わずに作り出すことが可能である。単一分子デバイスを実現するうえで基礎的に重要となるのが単一分子デバイスの電気伝導機構の解

明であり、即ち、1 つの有機分子が電極対に接続されたデバイス構造 (分子接合) において単一分子の持つ電子状態 (分子軌道) が電気伝導特性に如何に反映され、電荷輸送がどのようなメカニズムで行われているかを明らかにすることが不可欠となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、単一分子デバイスの構築において基本要素となる単一の π 共役分子接合における電気伝導機構を解明し、応用上重

要な共役分子トランジスタの基礎特性を評価することにある。

3. 研究の方法

本研究では、我々が開発した集束イオンビームを用いた電極作製技術（図 1）を用いて数 nm のギャップ幅を有するナノギャップ電極を作製し、分子長約 6 nm の Zn ポルフィリン分子ワイヤー（3 量体）またはオリゴチオフェン分子ワイヤー（15 量体）を自己組織化させることで分子接合を作製し、その電流電圧特性や温度依存性を詳細に測定することで、 π 共役分子接合における電気伝導メカニズムを評価した。

また、共役分子のトランジスタ動作に関する知見を得るために、幅 1 μm -30 nm のギャップ電極を電子ビームリソグラフィを用いて作製し、チオフェン系共役ポリマーを用いたナノチャンネル有機トランジスタを形成し、電気伝導特性を評価した。

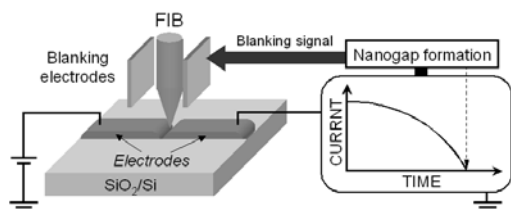


図 1. 集束イオンビームを用いたナノギャップ電極作製

4. 研究成果

図 2 に集束イオンビームにより作製した Ti/Au ナノギャップ電極の中心部および全体像の電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。作製した電極のギャップ幅は最小で 3 nm 程度であり、3-6 nm のギャップ幅を持つナノギャップ電極をほぼ 100%の再現性で作製することができた。また、単一分子へのゲート電圧印加のために、ソース-ドレイン電極の近傍にサイドゲート電極を形成することにも成功した。

図 3 にナノギャップ電極を用いて測定した Zn ポルフィリン分子ワイヤー（3 量体）の 4 K における電流電圧特性を示す。電流電圧特性は階段状の特性を示し、低温における電気伝導は Zn ポルフィリン分子を介した単一電子トンネルにより行われることが分かった。これは Zn ポルフィリン分子間の振れにより共役の途切れが生じ、電極-分子間にトンネル障壁が形成されるためであると考えられる。同図に 0.1 V における電流値の温度依存性を示す。電気伝導は低温ではトンネル的な伝導を示すが、100 K よりも高い温度になると熱活性化型の伝導に推移することが分かった。これは温度上昇により、Zn ポルフィリン間でのホッピング伝導が支配的にな

るためであると考えられる。

図 4 にナノギャップ電極を用いて測定したオリゴチオフェン分子ワイヤー（15 量体）の電流電圧特性の温度依存性を示す。オリゴチオフェンでは、Zn ポルフィリンと異なり線形な電流電圧特性を示すことが分かった。同図に各電圧における電流値のアレニウスプロ

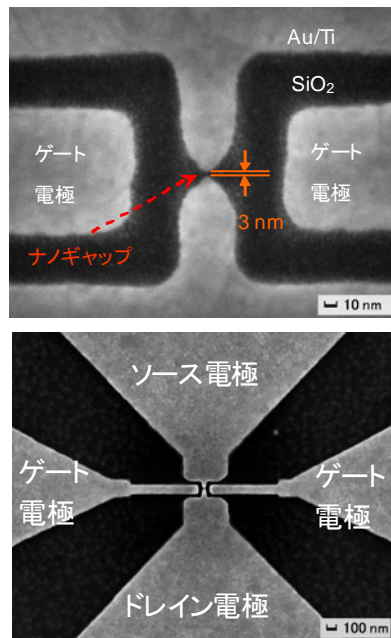


図 2. 集束イオンビームを用いたナノギャップ電極の電子顕微鏡写真

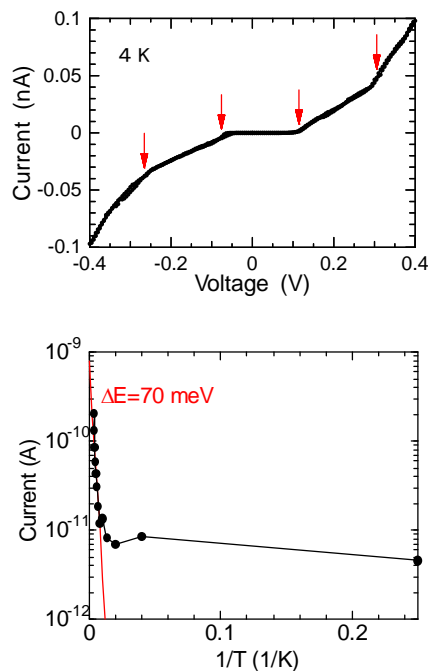


図 3. Zn ポルフィリン分子ワイヤー（3 量体）の 4 K における電流電圧特性及び 0.1 V の電流値のアレニウスプロット

ットを示す。オリゴチオフェンにおける電気伝導は Zn ポルフィリンと同様に低温領域ではトンネル伝導を示し、高温領域ではホッピングにより電気伝導が行われることが分かった。一方、高温領域から求めた活性化エネルギー ΔE は 10 mV 程度と Zn ポルフィリンと比較して極めて小さい値を持つことが分かった。この様な微小な活性化エネルギーはこれまでにチオフェン分子ワイヤーやベンゼン分子ワイヤーにおいても報告されていることから、共役分子ワイヤーにおいて特徴的に現れるものと考えられる。この活性化エネルギーはチオフェン環同士の回転エネルギーに対応すると考えられ、小さな活性化エネルギーはオリゴチオフェンの有する剛直な分子構造に由来すると考えられる。

また、同図より活性化エネルギーは印加電圧に対して依存性を示さないことが分かる。これは電極-分子界面でオーム性接触が形成されていることを意味している。一方、共役長の短い分子では電極-分子界面で電極フェルミ準位と分子の HOMO 軌道による注入障壁が形成されることが示唆されている。得られた実験結果は分子長の増大により HOMO 軌道のエネルギー位置が変化し、電極と分子とのエネルギー差が減少することで、電気伝導が電極から分子への注入よりも分

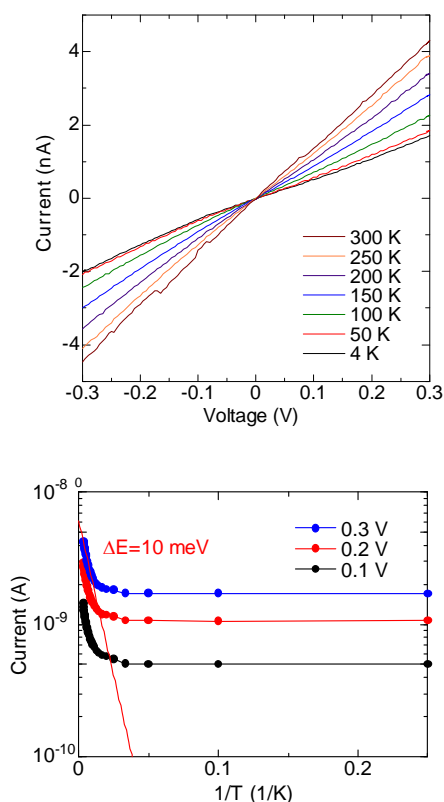


図 4. オリゴチオフェン分子ワイヤー(15 量体)の電流電圧特性の温度依存性及び電流値のアレニウスプロット

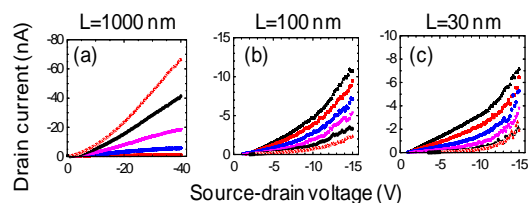


図 5. チャネル長の異なる P3HT OFET の出力特性

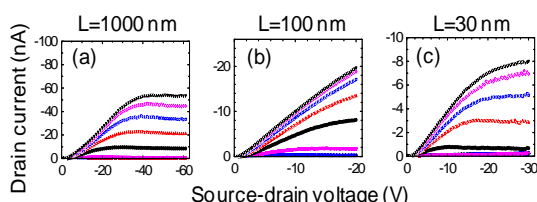


図 6. チャネル長の異なる F8T2 OFET の出力特性

子間のホッピング伝導により律速されていることを示唆している。

共役分子系分子のトランジスタに関する知見を得るため、電極ギャップ幅 1 μm から 30 nm を有する有機電界効果トランジスタ (OFET) を作製し、そのトランジスタ特性を評価した。図 5 及び 6 に有機半導体としてポリヘキシルチオフェン (P3HT) 及びポリジオクチルフルオレンピチオフェン (F8T2) を用いた OFET の電流電圧特性を示す。P3HT OFET では、ギャップ幅が短くなると電流が非線形な増加傾向を示し、明確なトランジスタ動作を示さなくなることが分かった。これは電気伝導が空間電荷制限電流により支配されるためであると考えられる。一方、F8T2 OFET では、ギャップ幅が短くなっても非線形な電流増加が見られず、30 nm のギャップ幅の素子でも明確なトランジスタ動作を示すことが分かった。これは、F8T2 では P3HT に比べてエネルギー的に深い HOMO 軌道を有するために、電極-分子間でエネルギー障壁が形成され、電極間の電界が弱められることで空間電荷制限電流が抑制されたためであると考えられる。分子電子状態により有機トランジスタの電気特性が制御でき、30 nm の微小チャネルでもトランジスタ動作が可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda,

- A. Otomo, and H. Naito, “Electrical characteristics of polymer field-effect transistors with nanometer channel lengths”, Extended Abstracts of 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 238-239 (2008) 査読無
- ② T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, “Electrical measurement of conjugated molecular wires using nanogap electrodes”, Abstracts of the 2nd Nanotechnology Materials and Device Conference, p. 167 (2008) 査読無
- ③ T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, “Electrical characteristics of short-channel polymer field-effect transistors”, Abstracts of the 2nd Nanotechnology Materials and Device Conference, p. 72 (2008) 査読無
- ④ T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, “Electrical characterization of conjugated molecular wires using nanogap electrodes”, Abstracts of the 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems, p. 182 (2008) 査読無
- ⑤ Y. Noguchi, R. Ueda, T. Kubota, T. Kamikado, S. Yokoyama, and T. Nagase, “Observation of negative differential resistance and single-electron tunneling in electromigrated break junctions”, Thin Solid Films, 516, 2762-2766 (2008) 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 永瀬 隆, 内藤裕義, 照井通文, 松下未知雄, 菅原 正, “ナノギャップ電極作製と有機単分子分光”, 第 251 回電気材料技術懇談会 2009 年 2 月 17 日, 大阪
- ② T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, “Electrical characteristics of polymer field-effect transistors with nanometer channel lengths”, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008 年 12 月 17 日, 兵庫
- ③ 永瀬 隆, 内藤裕義, 照井通文, 蒲生健次, 久保田 徹, 松下未知雄, 菅原 正, “ナノギャップ電極による共役系分子ワイヤーの電気伝導特性評価”, 平成 20 年度電気関係学会関西支部連合大会, 2008 年 11 月 8 日, 神戸
- ④ 和久田翔悟, 廣瀬偉志, 永瀬 隆, 小林隆史, 上田里永子, 大友 明, 内藤裕義, “ナノチャンネル有機電界効果トランジスタの電気伝導特性”, 平成20年度電気関係学会関西支部連合大会, 2008年11月8日, 神戸
- ⑤ T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M.

M. Matsushita, and T. Sugawara, “Electrical measurement of conjugated molecular wires using nanogap electrodes”, 2nd Nanotechnology Materials and Device Conference, 2008年10月21日, 京都

- ⑥ T. Hirose, T. Nagase, T. Kobayashi, R. Ueda, A. Otomo, and H. Naito, “Electrical characteristics of short-channel polymer field-effect transistors”, 2nd Nanotechnology Materials and Device Conference, 2008年10月20日, 京都
- ⑦ 廣瀬偉志, 永瀬 隆, 小林隆史, 上田里永子, 大友 明, 内藤裕義, “ナノチャンネル高分子電界効果トランジスタの電気特性評価”, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2日, 愛知
- ⑧ T. Nagase, H. Naito, T. Terui, K. Gamo, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, “Electrical characterization of conjugated molecular wires using nanogap electrodes”, The 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2008 年 7 月 24 日, オーストリア

[図書] (計 1 件)

- ① 永瀬 隆, 野口 裕, 蒲生健次, 久保田 徹, シーエムシー出版, “ナノギャップ電極と単一分子の電気伝導特性” (分担執筆), 「有機エレクトロニクスにおける分子配向の最新技術」, 2007年, 計9頁

[その他]

ホームページ等

<http://gweb.acs.osakafu-u.ac.jp:7780/kyoinkensaku/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永瀬 隆 (NAGASE TAKASHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00399536