

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05222

研究課題名(和文)ギャップ部近傍が単一金属ドメインで構成されたナノギャップ電極の作製

研究課題名(英文)Fabrication of nanogap electrodes which have metal single domains around nanogap.

研究代表者

内藤 泰久(Naitoh, Yasuhisa)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長

研究者番号：10373408

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、2つの電極が数nmで向かい合ったいわゆるナノギャップ電極について、電極金属の結晶性改善について探求をおこなった。これまでアモルファスであるシリコン酸化物膜上でナノギャップ形成を実施されていたが、単結晶基板を用いることによる制御を試みた。TEM測定の結果から、作製電極構造が下地基板とモアレ構造を形成しており明確な基板依存性を示すことが明らかとなった。また別のアプローチとして、有機分子をナノギャップ電極に導入し、それに通電することで分子単体の架橋構造を実現した。これは言い換えれば分子単体の点で漸近したナノギャップ電極を形成できたことを示しており、今後の展開に期待したい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

2つの電極が数nmで向かい合ったいわゆるナノギャップ電極は、微粒子や分子と言ったナノ材料の電気的な特性を評価するプラットフォームとして用いられているが、電極自身の構造は制御されていなかった。我々は電極金属の結晶性を大きく改善させながら作製する手法を世界に先駆けて報告したが、今回さらに進めて、単結晶基板と電極金属との格子マッチングを取り入れることによる、電極金属の制御を目指した。その結果形成電極に基板面方位依存性を確認し、その制御の有効性を確認した。また、有機分子を取り入れ通電することによって単分子架橋を実現し、当初とは別手法であるが、単分子サイズのナノギャップ電極の形成を実現した。

研究成果の概要(英文): In this study, we explored the possibility of improving the crystallinity of the electrode metal for nanogap electrodes, in which two electrodes face each other with a few nanometers. Nanogap formation has been performed on amorphous silicon oxide films, however, we have explored the control of nanogap formation utilizing a single-crystal substrate. The results of TEM measurements revealed that the fabricated electrode structure forms a moire structure with the underlying substrate, which clearly indicates substrate dependence for reconstruction of electrode metals.

In addition, by introducing organic molecules into the nanogap electrode and applying electric current to them, a bridged structure of a single molecule was realized. In other words, it was possible to form nanogap electrodes facing with the size of a single molecule, and we are looking forward to future developments.

研究分野：ナノエレクトロニクス

キーワード：ナノギャップ電極 エレクトロマイグレーション 金属 再構成 トンネル伝導 ナノエレクトロニクス 微細加工 表面科学

### 1. 研究開始当初の背景

研究提案当時、半導体の微細加工技術は、10nm 以下の研究開発競争が始まっていた。ただしその領域では、既存の微細化のスケール効果によるデバイス性能向上が望めないケースも現れている。一方で、微粒子や分子など、ボトムアップ的に原子一個もしくはそれに近い精度でナノ材料を精密合成可能なサイズでもあり、ナノ材料を有効に利用したデバイスの実現も注目されている。このナノ材料の物性を評価する手段として、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) や機械的ブレイクジャンクション (MCBJ) 法のような、電極間隔を機械的に調整できる測定法がよく用いられている。しかし、実デバイス応用にはこの調整構造が微細化に向かず、図 1 の様にナノ材料を固定型のナノギャップ電極 (以下 NGE) 構造を利用する必要があった。

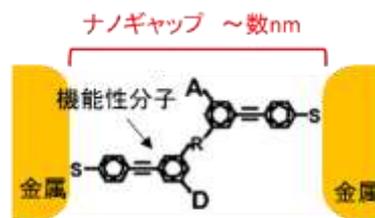


図1 ナノギャップに架橋された機能性ナノ材料のモデル図

このような NGE の作製手法は種々報告されているが、一般的な作製手法として、図 2 の様に金属ナノワイヤー構造に通電し、エレクトロマイグレーションにてワイヤーをナノ空間で破断する手法 (以下 EM 法) がある。さらに我々は、EM 法適応中に、金属グレインを成長 (通常数 nm→100nm 以上 (フォーミングガスを導入して成長させている)) させることで、図 3 の様にギャップ近傍の電極金属を単一のグレインに改善した NGE (以下、単結晶 NGE) が作製可能であることを初めて報告した (“Single-Crystalline Nanogap Electrodes: Enhancing the Nanowire-Breakdown Process with a Gaseous Environment”, Naitoh et al. ACS Appl. Mater. Inter. 4, 5542, 2012)。

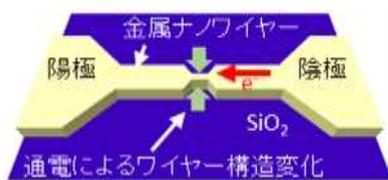


図2 EM法のナノギャップ形成模式図  
構造変化部が断線しギャップとなる。

この改善後は構造の熱的安定性が向上し、Pt 単結晶 NGE が 600°C という超高温 (既存は混載フラッシュメモリの 170°C まで) でも動作する不揮発性メモリになることが分かった (“Highly stable, extremely high-temperature, nonvolatile memory based on resistance switching in polycrystalline Pt nanogaps”, Naitoh et al., Sci. Rep. 6, 34961, 2016)。W や Ta 等より高融点金属の単結晶 NGE が実現できれば、更なる耐熱性も期待できる。一方、ナノ材料評価によく利用される Au 電極について、同手法でのグレインサイズ改善はできなかった。そこで本研究提案では種々の金属材料でのナノギャップの形成メカニズムから見直し単結晶 NGE の実現を目指す。また個々の NGE は、ギャップ周りの構造を原子スケールでみるとサイズ (ギャップ長・電極面積) が毎回バラバラであるという根本的な問題を孕んでいた。もし再現性の良いギャップ構造が実現できれば、ナノ材料評価の再現性もまた大きく向上できることが期待できる。そのため、ナノ材料と同様なサイズで NGE を形成することは、今後のナノ材料評価の信頼性向上にとって非常に重要であった。

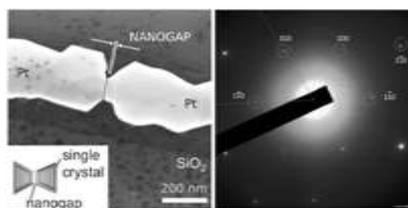


図3 単結晶ナノギャップ電極のFESEM (左)と電極部先端の電子線回折像(右)  
ナノギャップはそれぞれ単一のグレイン(数100nmサイズ)に囲まれている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、単結晶 NGE 形成のメカニズム解明を進め、その作製法をさらに発展させるものである。具体的には、基板と金属の格子間隔のサイズに注目し、格子間隔をマッチングさせた電極形成を試みた。通常、NGE の形成は主にアモルファスであるシリコン酸化層上で作製されることが多いため、着目されていなかった要素であるが、特に提案者が行っている手法は結晶成長を促しているため、基板の結晶面の影響は大きいと考えられた。それにより、図 4 の様な、グレインのエッジ端通しが向かいあった単結晶 NGE が実現できれば、エッジの曲率によってある程度電極面積を規定することができ、構造再現性の大幅な向上、そしてナノ材料評価の再現性向上につながり、本技術のナノサイエンスに与える意義は大きなものであると考えた。そして、世界的にも NGE の結晶性の議論はまだほとんど手がついておらず、SPM や MCBJ 法にも展開可能であるため、本技術をナノギャップに限らずナノ材料評価の信頼性向上の礎とする狙いがある。



図4 エッジ端が向かい合ったナノギャップ構造

### 3. 研究の方法

単結晶 NGE の作製手法の高度化を目指し、単結晶基板を用いて、その基板との格子マッチングを単結晶 NGE 形成時に取り入れることを目指す研究課題① “単結晶基板上での単結晶 NGE の形成” を検討した。

また、当初の予定にはなかったが、有機分子を金属の構造変化を起こすアンテナとすることで、構造変化を集中させ、単一分子サイズの NGE の形成を目指した。このテーマは、研究課題② “単分子を利用した点で向かい合った NGE 形成” とした。

以上の 2 つの研究課題を検討した。

#### 4. 研究成果

##### 研究課題① 単結晶基板上での単結晶 NGE の形成

本研究では、Pt (111) 面を表面で形成することが知られる、MgO (001) 基板を用いて単結晶 NGE 形成を目指した。当初 MgO 単結晶基板は、潮解性を有していたため水を使う微細加工が難しく当初苦戦していた。しかし、その際にできた高次構造が非常に興味深い美しい構造をしていたため応用物理学会の第 16 回 JSAP フォト&イラストコンテストにて最優秀賞を頂いた (<https://www.jsap.or.jp/science-as-art/recipients16>)。そのような寄り道はあったが、無事に MgO (001) 表面上にて単結晶 NGE の形成に成功した。

図 5 にアモルファス基板であるシリコン酸化膜上と MgO(001) 基板上に形成した Pt の単結晶 NGE の FESEM 像を示す。その結果、シリコン酸化膜上では Pt 電極が広く再構成していることに対し、MgO 基板上では金属グレインの成長が小規模にとどまっていることがわかる。また透過型電子顕微鏡 (TEM) の結果から、Pt 電極と MgO 基板の間で明確なモアレ構造を形成していることが分かった。これは、Pt のグレイン成長が基板と大きく相関していることを明確に示している。これらの結果については、2 件国内学会にて口頭発表を行っており、現在論文を執筆中である。

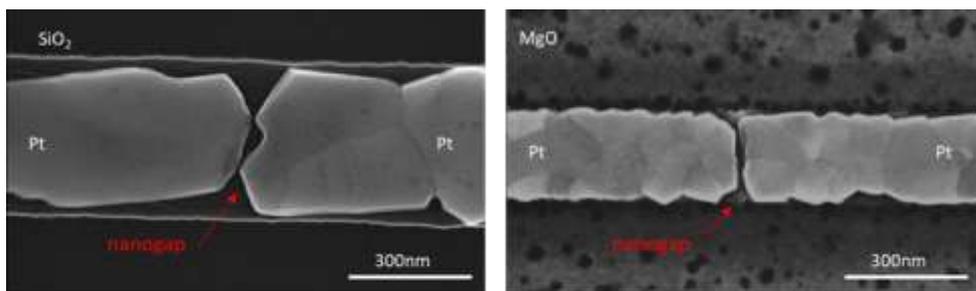


図5 SiO<sub>2</sub>上(左)およびMgO基板(右)上に形成した単結晶NGEのFESEM像

##### 研究課題② 単分子を利用した点で向かい合った NGE 形成

近年 MCBJ 法や SPM など分子一つの特性を評価できる手法が確立し、電子整流器やトランジスタ等の機能を持った単分子が様々開発され、その注目への期待は高まっている。しかし、このように機能を発揮する有機分子の電気信号を取り出すために固定電極間に分子を架橋させる際、分子両端に電極金属への結合基を有していても、現実にはその再現性は非常に悪い。架橋分子数もまったく制御できず、10 数年来の大きな問題となっていた。個々の素子に MCBJ 法や SPM のようなピエゾアクチュエーターによるギャップ間隔制御機構を組み込むことは不可能ではないが、微細化素子実現の為には現実的ではなく、集積化単一分子デバイス実現の見通しが立っていなかった。本研究課題では、まず NGE に有機分子を吸着させた状態で電圧印可により Au 原子の原子移動を発生させ、単分子接合を目指す手法を考案した。単分子は原子数個分の断面しか有していないため、NGE の電極表面も同様のサイズになっていると考えられる。

図 6 は、事前に作製したギャップサイズ 6nm の NGE の電子顕微鏡写真を示す。このギャップサイズは、使用する分子の大きさ (~1 nm) よりも十分に大きな約 6nm とし、有機分子の直接架橋を避けた構造とした。

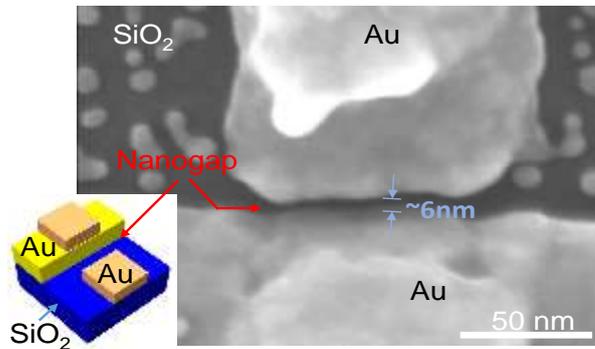


図 6 使用した NGE の FESEM 像

図 7 中図は 1,4-Benzenedithiol (BDT) および p-Toluenethiol (TT) を電極表面に修飾した試料の、電気伝導度のヒストグラムを示す。ここで BDT と TT はそれぞれ両側、片側に金属と共有結合するチオール基 (-SH) を持った分子である。図 7 中図測定の際、左上図の line A から D のような、電極ギャップ長の増減を段階的に促す数十種類の電圧パルスを順番に、100 回以上ループさせて印可し、各電圧パルス印加直後に各点での電気伝導度を計測した。その結果、TT については特定の安定状態を見出すことはできなかったが、両側の電極金属に対して結合基を有する BDT については、BDT 分子単体の伝導度 ( $0.011G_0$  ( $G_0$  は量子化コンダクタンス)) でピークを示し、さらに IV カーブの形状からも BDT が単架橋している状態で安定していることが分かった (下図参照)。すなわち、MCBJ 法と同様な単一分子架橋を、駆動機構を持っていない固体電極でも実現できることを示している。ちなみに単一分子架橋が優先される理由として、分子構造自体が電界集中のアンテナのような役割を担い、構造変化が局所的に集中したためと考えられる。本技術を応用すれば、電極間のねらった部分に電圧印加のみで、架橋本数を制御しつつ有機分子を展開できること、ナノギャップが単一分子サイズで向かいあっていることを示唆しており、NGE の電極面積を有機分子と電圧印加によって制御できていることを示す。また、本結果は、単一分子の集積化素子実現に向けて非常に有用な手法になると期待できる。

これらの結果については、1 件の国内口頭発表および、2 報の論文 (“Single-Molecular Bridging in Static Metal Nanogap Electrodes Using Migrations of Metal Atoms”, **Y. Naitoh**, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 14007. 他 1 報) により報告を行った。

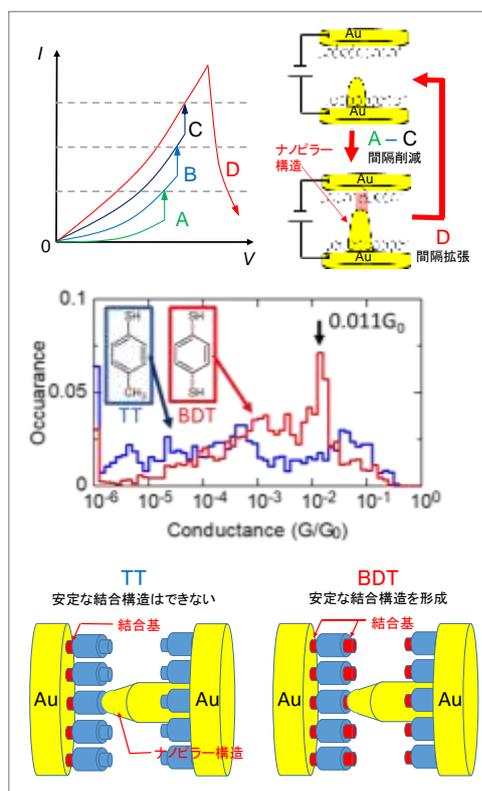


図 7 計測時の電圧パルスの印加形状(左上)、とそれに対応した電極構造変化の模式図(右上)、TT、BDT 分子で被覆した電極の、各電圧パルスを印加した直後の電気伝導度のヒストグラム(中)分子種による結合構造の模式図(下)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naitoh Yasuhisa, Tani Yosuke, Koyama Emiko, Nakamura Tohru, Sumiya Touru, Ogawa Takuji, Misawa Guento, Shima Hisashi, Sugawara Kota, Suga Hiroshi, Akinaga Hiroyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Single-Molecular Bridging in Static Metal Nanogap Electrodes Using Migrations of Metal Atoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14007 ~ 14015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 NAITOH Yasuhisa, SUMIYA Touru, MISAWA Guento, SHIMA Hisashi, AKINAGA Hiroruki	4. 巻 64
2. 論文標題 Investigation of Molecular Bridging Using Atom Migration in Nanogap Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 406 ~ 410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 乙津 和希, 菅 洋志, 塚越 一仁, 内藤 泰久
2. 発表標題 イオンミリングを用いたナノギャップ電極パターン用微細形状の形成
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内藤泰久, 谷洋介, 小山恵美子, 中村徹, 角谷透, 小川琢治
2. 発表標題 固定ナノギャップ電極内の原子移動を利用した単一分子架橋
3. 学会等名 日本表面真空学会 学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 乙津和希, 角谷透, 島久, 秋永広幸, 塚越一仁, 菅洋志, 内藤泰久
2. 発表標題 結晶性Ptナノギャップの MgO(100)基板結晶方位依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

応用物理学会の第16回JSAPフォト&イラストコンテストにて最優秀賞を頂いた (<https://www.jsap.or.jp/science-as-art/recipients16>)

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関