

令和元年9月9日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03829

研究課題名(和文)革新的グラフェンフラット電極の開発による単分子デバイスの機能計測

研究課題名(英文) Measurement of single molecular devices by development of novel graphene flat electrodes

研究代表者

大川 祐司 (OKAWA, YUJI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主席研究員

研究者番号：40242169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフェンの電気伝導特性を局所的に制御する技術を応用して、単分子デバイスを実現する上で重要となる革新的フラット電極の開発を行った。ヘリウムイオン顕微鏡を用いてサファイア基板上の単層グラフェンに1nmの空間分解能でイオン照射を行うことによって局所抵抗変調を行った。帯状のヘリウムイオン照射領域の幅を1nmずつ増加させたときの抵抗変化を調べ、抵抗は最初急激に上昇するが幅が25nmを超えると抵抗の上昇が緩やかになった。ジアセチレン分子の重合に関する研究も行い、六方晶窒化ホウ素基板上のほうがグラファイト上よりも重合速度が170倍速く、重合鎖形成時に自己増感作用が存在することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

情報デバイスのさらなる発展のためには、集積回路を構成する素子をさらに微細化・低消費電力化する必要がある。そのための革新技術の開発が必要とされている。個々の有機分子に電子デバイスとしての機能を持たせる単分子デバイスはその有力候補であり、実現するには外部と信号のやりとりをするための電極を単分子に確実・安定に接続する技術確立が必要がある。我々が開発したグラフェンの電気伝導特性を局所的に制御する技術を用いて、電極部分と絶縁部分に原子レベルの段差すら無いフラット電極の実現を目指し、その基礎研究を行った。本研究成果は単分子デバイスなどのナノデバイスへの安定な電氣的接続を確実に行う上で重要な知見である。

研究成果の概要(英文)： In this study, we have developed an innovative flat electrode that is important for realizing single molecule devices by using of local conductance control of graphene. Local conductance modulation was performed by ion irradiation with a spatial resolution of 1 nm on single layer graphene using a helium ion microscope. The change in resistance when the width of the helium ion irradiation area was increased by 1 nm was examined. The resistance increased rapidly at first, but the increase in resistance became moderate when the width exceeded 25 nm. We also studied the polymerization of diacetylene molecules, which is important in realizing single-molecule devices, and made comparisons on graphite and hexagonal boron nitride substrates. It was revealed that the polymerization rate was 170 times faster on the hexagonal boron nitride substrate, and a self-sensitizing polymerization was confirmed during formation of the polymer chain.

研究分野：分子デバイス、ナノテクノロジー

キーワード：ナノデバイス ナノ材料 走査プローブ顕微鏡 ヘリウムイオン顕微鏡 単分子デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

現代の高度情報化社会を支えている CMOS デバイスの超微細化と超高集積化による性能向上は原理的・技術的な限界に直面しつつある。そのため、新原理・新概念によるナノデバイスを早急に開発し実用化する必要がある。この流れの中、個々の有機分子に電子デバイスとしての機能を持たせる単分子デバイスの研究がなされてきた。しかしながら、これまでの 40 年にわたる多大な努力にもかかわらず、単分子デバイスは未だ実現されていない。従来の研究の多くでは、ナノメートルスケールの間隙を持った金属電極間に 1 個あるいは少数個の分子をはさみこみ、その電気特性の計測を行うことに注力されてきた。これにより、単分子の電気伝導特性に関してある程度の議論ができるようになってきている。しかし、この方法には、接触、ナノスケールの間隙の再現性、環境といった外部因子に対し、デバイス特性が敏感すぎるという深刻な課題がある。これに対し本研究では、金属ではなくグラフェンを分子と電荷のやりとりをする電極として用いたフラット電極を開発し、こうした課題を解決した新たなナノスケール電気計測手法を提供する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々が開発した、グラフェンの電気伝導特性を局所的に制御する技術を応用することにより、電極部分と絶縁部分に原子レベルの段差すら無いフラット電極を開発し、単分子デバイス等のナノデバイスへの安定な電氣的接続を確実にを行う方法を提供することである。これを用いて、単分子デバイスの機能を確認し、実証する。

### 3. 研究の方法

平坦な基板上に単層グラフェンを配置し、金属電極を接続した後、ヘリウムイオン顕微鏡を用いてグラフェンに原子レベルの欠陥を導入することにより、グラフェンを局所的に絶縁体化し、グラフェンフラット電極構造を作成する。次いで、絶縁体化した領域をまたいで単一ポリジアセチレン鎖を作成し、その電気伝導特性を測定・評価する。さらに、機能を持った有機単分子にポリジアセチレン鎖を接続した系の電気伝導特性を測定し、単分子デバイスの機能を実証する。

また、作製した金-単層グラフェン-金マイクロジャンクションのヘリウムイオン照射による高抵抗化が実際に起こっている領域を調べるためマルチプローブ原子間力顕微鏡による電気特性評価も行う。

### 4. 研究成果

本研究では単分子デバイスの実現を目指したグラフェンフラット電極の開発を行った。はじめにグラフェンフラット電極に高抵抗領域を作製するためにヘリウムイオン顕微鏡を用いた 1nm の位置精度でのイオン照射を行いその時の電気抵抗変化を調べた。基板としては非常に平坦なサファイアを用い、その上に単層グラフェンを剥離法によって作製した。図 1(a)は、この実験を行う目的で作製した金-単層グラフェン-金のマイクロジャンクションのヘリウムイオン顕微鏡像を表している。図中の矢印で示された黒い線はヘリウムイオン照射領域を表している。図 1(b)はヘリウムイオンビームの走査方向を表している。矢印の方向にラインスキャンを行い、それを 1nm 間隔で位置をずらして繰り返し、イオン照射領域の幅を徐々に増加させ、最終的に 100nm の幅のヘリウムイオン照射領域を形成している。図 1(c)はヘリウムイオン照射領域の AFM 像である。図 1(d)に示したラインプロファイルのようにヘリウムイオン照射領域はサファイア基板上とグラフェン上ともに数 nm 高く観測されている。

図 2 はヘリウムイオン顕微鏡下でイオンビーム照射中にその場で計測された金-単層グラフェン-金マイクロジャンクションの二つの金電極に 100mV の電圧を印加した際の電流値と抵抗値の時間変化を示している。アンダーソン局在による抵抗変化は  $R = R_0 \cdot \exp(W/\lambda)$  で表される。ここで  $W$  は照射領域幅、 $\lambda$  は局在長である。最初の 25 ラインまでは  $\lambda$  は 7.8nm であったのに対して、26 ライン以降は 35nm であった。抵抗変化が緩やかになった理由としてヘリウムイオンビーム照射による加熱効果が考えられる。加

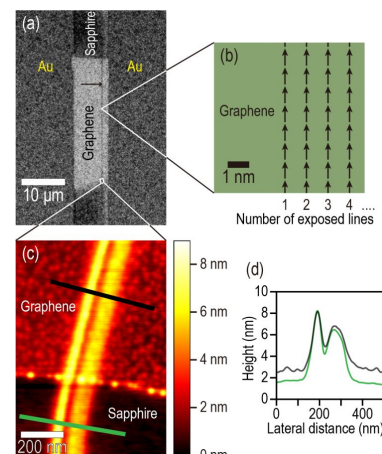


図 1 (a)サファイア基板上単層グラフェンのヘリウムイオン顕微鏡像。(b)イオン照射手順を表した模式図。(c)イオン照射領域の AFM 像。(d)AFM 像のラインプロファイル

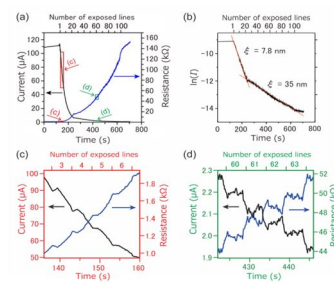


図 2 ヘリウムイオン照射時にその場で計測したグラファイトを流れる電流の時間変化

熱によってグラフェンに生じた欠陥がエッジ領域まで拡散することによってバリスティックチャンネルが再び開くことによって抵抗値の増加が緩やかになると考えられる。

つぎに、電気特性の評価にマルチプローブ原子間力顕微鏡を用いた実験を行った。蒸着電極では実際に抵抗増加が生じている領域を調べることはできないが、マルチプローブ原子間力を用いることによって、ヘリウムイオン照射による抵抗増加領域を調べることが可能になる。マルチプローブ顕微鏡は4本の独立に駆動することができるプローブを有し、それぞれのプローブで原子間力顕微鏡像を得ることができる装置である。原子間力顕微鏡像を基にナノスケールの位置決めを行うことができるため、ナノ材料に正確にプローブを接触させることができる。それぞれのプローブは導電性の材料で作製されているため直接電気伝導特性を計測するためのプローブとして用いることができる。従来、ナノ材料の電気計測にはフォトリソグラフィーあるいは電子線リソグラフィーを用いて金属電極をナノ材料上に作製する必要があるが、我々が開発したマルチプローブ顕微鏡を用いると電極作製なしに直接ナノ材料の電気伝導特性を得ることができる。分子デバイス作製においては、リソグラフィーで用いるレジストの微量な残留物も大きな影響を与えることがあり得るため、リソグラフィーを用いることなく電気特性が得られるマルチプローブ顕微鏡技術は精密な分子デバイス作製評価に非常に有効な計測方法である。さらにここでは原子間力顕微鏡法を用いているため、その派生技術の一つであるケルビンプローブフォース顕微鏡法を用いることができる。この技術を用いると局所電位マッピングを行うことができる。4本のプローブの中の2本で電流を流し、1本で電位マッピングを行うことにより測定対象領域に接触すら行うことなく非侵襲で電気特性計測を行うことができる。

図3(a)は、SiO<sub>2</sub>基板上に作製した金-単層グラフェン-金マイクロジャンクションの光学顕微鏡像である。3本のプローブを図のように配置し probe1 と probe3 は金電極上に接触させ、2本のプローブ間に電圧を印加して単層グラフェンに電流を流した。電流を流した状態で probe2 をケルビンプローブフォース顕微鏡モードで動作させグラフェン上の電位分布を計測した。ここでグラフェン上にはあらかじめヘリウムイオン顕微鏡を用いてイオン照射を行い高抵抗領域を形成してある。図3(b)はグラフェン部分の AFM 像である。矢印で示した暗く観察されている線がイオン照射領域である。図3(c)は(b)と同じ領域の電位像である。イオン照射領域でコントラストの変化が生じていることが分かる。図(d)は電位像のラインプロファイルを表している。矢印はイオン照射領域を表しており、電圧降下がイオン照射領域に集中していることが見て取れる。この結果から、実際にイオン照射領域が高抵抗領域になっていることが明らかになった。

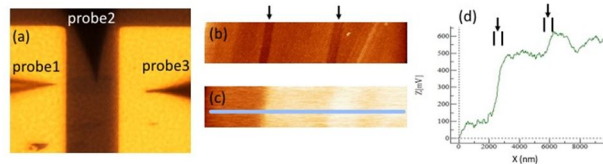


図3 マルチプローブ原子間力顕微鏡を用いた電位分布計測。(a) 電極をつけた単層グラフェンおよび3本のプローブの光学顕微鏡像。(b)グラフェン上のヘリウムイオン照射領域の AFM 像。(c) AFM 像と同じ領域のポテンシャル像。(d) ポテンシャル像のラインプロファイル。

分子デバイスを作製する上で重要な分子配線にジアセチレン分子の重合鎖を用いる。従来はジアセチレン分子の重合はグラファイト表面で行われてきたが、実際に分子デバイスを作製するためには絶縁体基板上で重合鎖を形成する必要がある。本研究では、このような観点から非常に平坦性の高い六方晶窒化ホウ素基板上におけるジアセチレン分子の重合を調べ、グラファイト表面上の場合と比較した。図4はグラファイト表面上に10,12-ノナコサイジン酸膜を形成した後に20分間紫外線照射を行い得られた AFM 像のトポ像と位相像を表している。トポ像に現れている明るい線状の構造が重合鎖を表している。重合鎖は位相像に暗い線としてより明確に現れている。

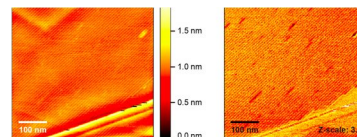


図4 グラファイト基板上に10,12-ノナコサイジン酸膜を形成した後に20分間紫外線照射を行い得られた AFM 像のトポ像と位相像

図5(a)(b)は六方晶窒化ホウ素基板上にジアセチレン分子膜を形成した後に5秒間紫外線照射を行い得られた重合鎖の AFM トポ像と位相像である。明るく見えている部分が重合鎖に相当する。(c)(d)はさらに5秒間紫外線照射を行った後の AFM トポ像と位相像である。重合している部分が四角いアイランドを形成していることが分かる。これは、ジアセチレン分子の自己増感作用によるものと考えられる。自己増感作用とは既

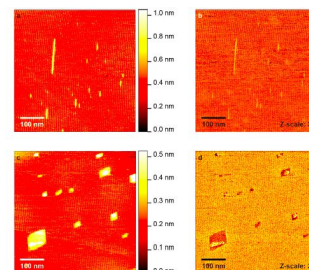


図5 六方晶窒化ホウ素基板上にジアセチレン分子膜を形成した後に5秒間紫外線照射を行い得られた重合鎖の AFM トポ像(a)と位相像(b)。さらに5秒間紫外線照射を行った後の AFM トポ像(c)と位相像(d)。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

に重合した分子が周囲に存在するモノマー分子の重合を促進する作用である。重合領域がアイランド状になっている理由は最初にできた重合鎖の末端部分に欠陥が生じるためと考えられる。重合鎖はリフトアップ作用によってモノマー列よりも細くなっていると考えられる。そのため重合鎖の隣のモノマー列はわずかに重合鎖のほうにシフトするため、重合鎖の末端部周辺に欠陥が導入される。隣のモノマー列の重合は欠陥部分で停止するため、アイランド状の重合領域が形成する。

図6は重合鎖数の紫外線照射時間に対するプロットを表している。赤は六方晶窒化ホウ素基板上、青はグラファイト基板上のものである。このプロットから六方晶窒化ホウ素上ではグラファイト上よりも少なくとも170倍重合速度が速いことが明らかになった。これは六方晶窒化ホウ素の非常に大きいバンドギャップに起因する。ジアセチレン分子膜に重合鎖を効率よく形成するためには、ジアセチレン分子の励起エネルギー(3eV)よりも十分に大きいバンドギャップを有する基板を準備する必要があることが明らかになった。

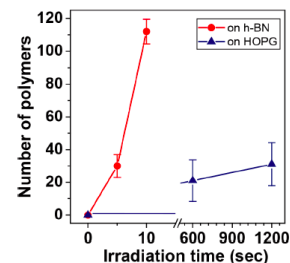


図6 重合鎖数の紫外線照射時間に対するプロット

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計6件)

Observation of room temperature electronic localization through a single graphene layer on sapphire. JJAP **58**, 055007 (2019), Elisseos Verveniotis, [Yuji Okawa](#), [Shu Nakaharai](#), [Shinichi Ogawa](#), Tomonobu Nakayama, Masakazu Aono and Christian Joachim. 査読有

Self-Sensitization and Photo-Polymerization of Diacetylene Molecules Self-Assembled on a Hexagonal-Boron Nitride Nanosheet. Polymers. 10 [2] (2018) 206 [10.3390/polym10020206](#), Elisseos Verveniotis, [Yuji Okawa](#), Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takaaki Taniguchi, Minoru Osada, Christian Joachim, Masakazu Aono. 査読有

Quantum transport localization through graphene. Nanotechnology. 28 [3] (2017) 035703 [10.1088/1361-6528/28/3/035703](#), Saurabh Srivastava, Hiori Kino, [Shu Nakaharai](#), Elisseos Verveniotis, [Yuji Okawa](#), [Shinichi Ogawa](#), Christian Joachim, Masakazu Aono. 査読有

Self-assembling diacetylene molecules on atomically flat insulators. Physical Chemistry Chemical Physics. 18 [46] (2016) 31600-31605 [10.1039/c6cp06749b](#), Elisseos Verveniotis, [Yuji Okawa](#), Marina V. Makarova, Yasuo Koide, Jiangwei Liu, Břetislav Šmid, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Katsuyoshi Komatsu, Takeo Minari, Xuying Liu, Christian Joachim, Masakazu Aono. 査読有

Self-assembled diacetylene molecular wire polymerization on an insulating hexagonal boron nitride (0001) surface. Nanotechnology. 27 [39] (2016) 395303 [10.1088/0957-4484/27/39/395303](#), Marina V Makarova, [Yuji Okawa](#), Elisseos Verveniotis, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Christian Joachim, Masakazu Aono 査読有

On-Surface Synthesis, On-surface synthesis. (2016) 167-179 [10.1007/978-3-319-26600-8](#), André Gourdon, [Yuji Okawa](#), Swapan K. Mandal, Marina Makarova, Elisseos Verveniotis, Masakazu Aono Pages 167-179 査読有

### 〔学会発表〕(計11件)

ヘリウムイオン照射グラフェンの電気伝導度変調のその場測定 (In-situ measurement of electron conduction modulation in graphene by helium ion beam irradiation), 2018, 2nd international HeFIB conference on Helium and emerging Focuse, NAKAHARAI, Shu, [Shinichi Ogawa](#), VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, AONO, Masakazu, JOACHIM, Christian.

六方晶窒化ホウ素ナノシート上に自己集合したジアセチレン分子の自己増感と光重合 (Self-sensitization and photo-polymerization of diacetylene molecules self-assembled on a hexagonal-Boron Nitride nanosheet), 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit, VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

h-BN(0001)表面上の単一導電性ポリジアセチレン鎖の生成 (Single conductive polydiacetylene chain formation on h-BN (0001) surface) 2017, M&BE9, MAKAROVA, Marina Vadimovna, OKAWA, Yuji, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

六方晶窒化ホウ素ナノシート上のジアセチレン自己集合膜の光重合反応速度と自己増感 (Photo-polymerization rate and selfsensitization of diacetylene self-assembled on h-BN nanosheets), MANA International Symposium 2017, VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

エレクトロニクスのための合成ダイヤモンド薄膜: 機能化、導電性、応用 (Synthetic diamond thin

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

films for electronics: functionalization, electronic transport and possible applications), 2016, 6th International Symposium on Transparent Conductive Materials, VERVENIOTIS, Elissaios, CERMAK Jan, OKAWA, Yuji, KOIDE, Yasuo, KROMKA Alexander, LEDINSKY Martin, JOACHIM, Christian, REZEK Bohuslav.

原子レベルで平坦な表面上でのジアセチレン化合物の単分子膜および集合体への自己集合 (Diacetylene monolayers and aggregates self-assembled on atomically flat surfaces), AFM Conference 2016 VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, MAKAROVA, Marina Vadimovna, KOIDE, Yasuo, LIU, Jiangwei, SMID, Bretislav, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, KOMATSU, Katsuyoshi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

局所的に帯電した合成ダイヤモンドの界面機能によるナノ粒子の自己集合 (Microscopically charged synthetic diamond as a functional interface for self-assembly of nanoparticles) AFM Conference 2016 VERVENIOTIS, Elissaios, CERMAK Jan, OKAWA, Yuji, KOIDE, Yasuo, KROMKA Alexander, REZEK Bohuslav.

六方晶窒化ホウ素上のナノ電極間のジアセチレン分子膜 (Electrical studies of flat diacetylene layers on h-BN using nanoelectrodes), ISOME 2016, MAKAROVA, Marina Vadimovna, OKAWA, Yuji, NAKAHARAI, Shu, VERVENIOTIS, Elissaios, TANIGUCHI, Takashi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

局所的に帯電した合成ダイヤモンドの界面機能によるナノ粒子の自己集合 (Microscopically charged synthetic diamond as a functional interface for self-assembly of nanoparticles), 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, VERVENIOTIS, Elissaios, CERMAK Jan, OKAWA, Yuji, KOIDE, Yasuo, KROMKA Alexander, REZEK Bohuslav.

原子レベルで平坦な表面上でのジアセチレン化合物の単分子膜および集合体への自己集合 (Diacetylene monolayers and aggregates self-assembled on atomically flat surfaces) 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, MAKAROVA, Marina Vadimovna, KOIDE, Yasuo, LIU, Jiangwei, SMID, Bretislav, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, KOMATSU, Katsuyoshi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

原子レベルで平坦な表面上でのジアセチレン化合物の単分子膜および集合体への自己集合 (Diacetylene monolayers and aggregates self-assembled on atomically flat surfaces) MANA International Symposium 2016, VERVENIOTIS, Elissaios, OKAWA, Yuji, MAKAROVA, Marina Vadimovna, KOIDE, Yasuo, LIU, Jiangwei, SMID, Bretislav, WATANABE, Kenji, TANIGUCHI, Takashi, KOMATSU, Katsuyoshi, JOACHIM, Christian, AONO, Masakazu.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 小川 真一

ローマ字氏名: OGAWA, SHINICHI

所属研究機関名: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名: エレクトロニクス・製造領域

職名: 招聘研究員

研究者番号 (8桁): 00590085

研究分担者氏名: 新ヶ谷義隆

ローマ字氏名: SHINGAYA, YOSHITAKA

所属研究機関名: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名: 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

職名: 主任研究員

研究者番号 (8桁): 40354344

研究分担者氏名: 有賀克彦

ローマ字氏名: ARIGA, KATSUHIKO

所属研究機関名: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名: 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

職名: MANA 主任研究者

研究者番号 (8桁): 50193082

研究分担者氏名: 中払周

ローマ字氏名: NAKAHARAI, SHU

所属研究機関名: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名: 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

職名: 主幹研究員

研究者番号 (8桁): 90717240