

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710115

研究課題名（和文） 新しい分子デバイスを目指したナノコンポジット熱起電力測定素子の開発

研究課題名（英文） Development of a new molecular device using thermoelectric measurement system on nano-composite film

研究代表者

桐原 和大 (KIRIHARA KSZUHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員

研究者番号：70392610

研究成果の概要（和文）：

本研究は、測定対象の分子に強電界などのストレスをかけずにその伝導性や電子構造を知る新しい分子デバイスとして、有機分子の熱起電力を測定する素子を構築することを目的とする。ミクロンからサブミクロンに至るスケールの微小領域の熱起電力測定システムを開発し、その信頼性の評価として、ボロンナノベルト1本の熱起電力の測定に成功した。サブミクロンギャップの微細電極間に、有機分子を架橋するためのAuナノ粒子と Al_2O_3 マトリクスとのナノコンポジットを製膜した。その結果、約5nmの粒径のAuナノ粒子が最小2nm程度の粒子間隔で分散した薄膜を堆積出来た。しかしながら、測定ターゲットであるビピリジン誘導体を固定化しても、電流電圧特性に変化があるものの、再現性が見られなかった。ナノ粒子間隔をさらに小さくする必要があることを示している。

研究成果の概要（英文）：

Purpose of this study is to realize a new molecular device that elucidates the conductivity and electronic structure of target molecules, without applying strong electric field. Micron- and submicron-scale electrode patterns for the thermoelectric measurement were fabricated. As a test case of this system, Seebeck coefficient of individual boron nanobelt was successfully measured. Nanocomposite films of metal nanoparticles (Au) and oxide insulator matrix (Al_2O_3) for immobilization of target molecule were fabricated between micro-electrodes with submicron gap length. The Au nanoparticles with average diameter of approximately 5 nm, and inter-particle distance of 2 nm were uniformly distributed. In some case, change in current vs bias voltage curve before and after molecular immobilization was found. However, the immobilization could not be reproducibly detected. The inter-particle distance should be smaller than that in our study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：分子デバイス、熱電変換、熱起電力、ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

生活環境を守る環境センサーや、ヘルスケアデバイス等の飛躍的な高度化に向けて、生体や環境と電子素子を繋ぐために、柔軟性ある有機分子を用いた分子デバイスの開発は重要である。しかしながら、分子デバイスの研究の歴史は長いものの、未だ具体的なデバイス実現の見通しは立っていない。それは、分子の伝導性を信頼性・再現性よく測定する手法がないことに主な原因がある。従来のような電流電圧特性のみで有機分子の伝導性を測る場合、分子に加えたストレス（高電界又は大電流）自体が、分子構造を変えたり素子の局所加熱を生んだりして、平衡条件から大きく外れた計測になる恐れがある。これを避けるために、本研究では熱起電力に着目する。分子が接合した二つの電極間の一方を加熱して温度差を与えたときの電位差を計測して熱起電力が得られる。この時、分子を流れる電流はほとんど無い。加熱による温度変化は、分子の特性を変える程の大きさではない。重要な点は、熱起電力の符号及び絶対値は、フェルミ準位が分子の HOMO と LUMO のどちらに近いのか、及びどの程度近いのかを直接示すことである（図 1）。ターゲットとする分子の HOMO-LUMO ギャップの大きさの変化も速やかに検出でき、理論計算が難しい複雑な分子の電子構造や電極との接合状態に関する知見が得ることが出来る。

分子の電気伝導を測定する従来の手法は、STM 探針間やナノギャップ間にうまく補足された単一分子の電流電圧特性を多数繰り返して測定する方法である。こうした手法は、単一分子の挙動を調べるためには大変重要であるが、人間と環境をつなぐ、手に取れるデバイスとしては向いていない。そこで、実用的なデバイスへの展開を図るため、貴金属ナノ粒子を絶縁体マトリクスに分散したナノコンポジット薄膜を用いて、ナノ粒子間に架橋した分子の熱起電力を測定することを考案した。ナノコンポジットとは、100~300 nm の間隔のギャップ電極に、Au 金属ナノ粒子が絶縁体マトリクス中で互いに 2~5nm 程度の距離で分散した薄膜のことである（図 2）。これまでに、ナノ粒子間隔にサイズの合う分子として、DNA のセンシング等への応用が期待されているピピリジン誘導体をナノコンポジットに固定化し、その電流電圧特性の計測に成功した。分子を固定化の再現性は得られていないものの、固定化後の熱起電力測定を行うことで、分子の持つ熱起電力の最大値がいくらかを世界で初めて探索しようとする新規性高い研究が可能である。単一分子の熱起電力は、米国を初めとした様々な研究者により理論的考察が展開されている。実験では、STM 探針に捕捉した世界初の単一分子の

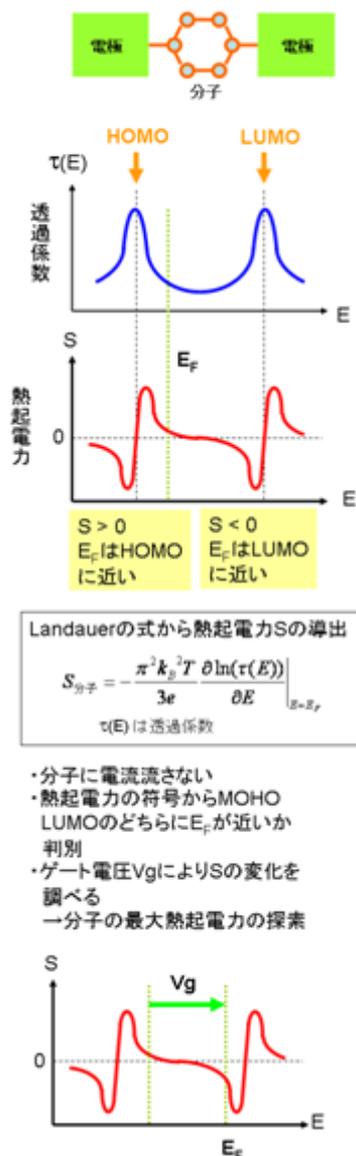


図 1 有機分子の熱起電力の原理と特徴

熱起電力測定が、米国 California 大学の Reddy らにより報告された。しかしながら、分子両端で最大 20K の温度差をつけながらも、分子を介した熱伝導が無視できず、ホットプローブの放射熱で期待通りの温度差がついているかが不明で、測定精度に問題がある。これに対し、本研究は、ナノギャップ間の温度差を定量的に校正するので、STM より高精度なデータが得られる。

本研究の最も大きな特徴として、ナノコンポジット層の下の基板をバックゲートとしてその電位を変化することで、電極のフェルミレベルに対する分子の電子軌道の位置を変化すること、つまり、対象とする分子の持つ最大の熱起電力を探索することが可能で

ある。これは、分子の伝導測定そのものが挑戦的な課題である現状では、世界的に誰も取り組んでいる研究者はいない。

本研究で測定対象分子の1つとして扱う、ビピリジン誘導体という2 nm程度の長さの分子(図2)は、分子軌道計算などは複雑であり、正確な熱起電力を見積もることは容易ではない。そこで、本研究でこの分子の熱起電力が検出できれば、こうした複雑な構造体のHOMO、LUMOや、電極とのエネルギー関係に関する情報が実験的に比較的容易に得られることを意味し、学術的に画期的な成果につながる。また、本研究はMEMSデバイスなどへの展開・実装も困難ではないので、分子認識デバイス・極微量熱分析デバイスの新原理の創出が期待できる。

2. 研究の目的

金属ナノ粒子分散ナノコンポジットで既に伝導評価の実績ある分子(ビピリジン誘導体)に焦点を絞り、その熱起電力の測定を可能とする微細電極素子を構築する。

分子の熱起電力測定は、絶縁性の基板上に1~2 nm程度の粒子間距離で金属ナノ粒子が分散したナノコンポジット(ここに分子を架橋させる)を、サブミクロン程度の電極間距離を持つ領域に形成し、サブミクロン領域の電極間の熱起電力を測定することにより行なう。従って、まず、サブミクロン領域の熱起電力を精密に測る技術の確立が、第一の目的である。

次に、それ自体が十分な絶縁性を持つ金属ナノ粒子分散ナノコンポジットを製膜し、測定目的の分子又はアルカンジチオールなどの良く知られた分子を架橋させることにより、分子の導電性(電流電圧特性)を定量的に測定することが、第二の目的である。

これら2つの目的が達成された後、熱起電力のバックゲート変調などを通して、HOMO、LUMOと電極フェルミレベルとの関係、さらにはその分子が最大でどの程度の大きさの熱起電力を持つことが可能かの探索を行い、新しい分子認識素子としての原理・機能を確認することが、本研究の最終目的である。

3. 研究の方法

(1) 微小領域熱起電力測定のためのマイクロ微細電極の加工

熱酸化Si基板上に、局所加熱用マイクロヒータと、熱起電力測定用の電極を電子線リソグラフィ及び真空蒸着で作製した。リソグラフィは産総研の現有装置で行い、電子線リソグラフィによる微細電極のパターニングを電子線描画装置を用いて行った。電極パターンニング後、薄いCrをバッファ層としてAuを数十nmの厚さで、真空蒸着装置又はスパッタ装置を用いて製膜し、リフトオフ

処理して微細電極を形成した。作製した素子の熱起電力測定領域(高温側電極と低温側電極の間のサブミクロンの長さの領域)に、後述のAu微粒子ナノコンポジット電極(図2)が形成される。

(2) プローバシステムの製作

局所加熱用のヒータ、熱起電力測定のための高温側・低温側電極、バックゲート変調用電極それぞれに、外部の計測器から配線するための計測プローブを備えた、プローバを製作する。ガス分子吸着の影響を防ぎ、測定の信頼性を確保するために、真空/大気中両環境での測定が可能となる装置を製作する。

(3) 分子固定化のためのAu微粒子/Al₂O₃ナノコンポジット薄膜の製膜

AuとAl₂O₃の同時スパッタリングを行い、Al₂O₃絶縁体マトリクスにAuナノ粒子が分散したナノコンポジット薄膜を作る(図2)。スパッタ時のAuターゲット数や配置、Arガス圧力、供給電力により、Auナノ粒子直径や粒子間隔を制御する。測定対象の分子がナノ粒子電極間に架橋する(ナノ粒子間隔が1~2

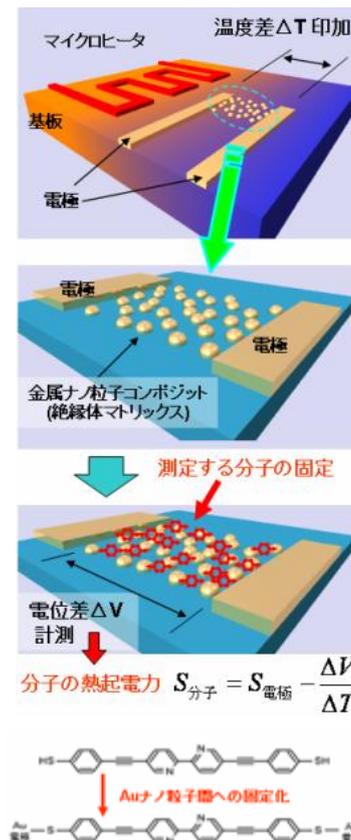


図2 ナノコンポジットを利用した有機分子の熱起電力測定の方法と、測定対象とするビピリジン誘導体

nmになる)ように、スパッタ条件を最適化する。

(4) ナノコンポジット薄膜への分子の固定化

本研究で測定対象とするピピリジン誘導体は、フェニレンエチニレン基の中央に、2,2'-ピピリジン構造を有する π 共役系化合物で、両末端に Au 電極に接続可能なチオール基を有している (図 2)。基板への分子の固定化は、目的分子を分散した有機溶媒中に一定時間浸漬して行う。分子固定化した基板で、電流-電圧 (I-V) 特性を半導体パラメータアナライザーで測定して、分子の伝導性が確保できていることを確認する。その後、分子固定化した基板での熱起電力測定を行う。

測定対象の分子の熱起電力の信頼性を評価するために、理論計算などで熱起電力を比較的容易に知ることの出来る、アルカンジチオールなどの分子を架橋して、同じ手順で導電性の確認・熱起電力の測定を行う。

(5) 分子の熱起電力測定とバックゲート変調 (最大熱起電力の探索)

分子のナノコンポジットへの固定化が確認できれば、実際に熱起電力測定を始める。マイクロヒータで局所加熱後、系が定常状態に落ち着いてからナノボルトメータでナノコンポジット両端に生じる熱起電力 ΔV 及び温度差 ΔT を測定する定常温度差法を用いるか、周波数 ω の交流電流をマイクロヒータに供給して交流加熱後、ナノコンポジットへ伝播する周波数 2ω の温度波により、 ΔV 及び ΔT の交流信号を測定する交流加熱法を用いて測定する。微小領域の熱起電力は、ノイズに対し脆弱と考えられますので、電気的にシールドされたプローバー内でプリアンプを用いて測定する。 $\Delta V/\Delta T$ から微細電極自体の Seebeck 係数を差し引くことによって、分子の絶対 Seebeck 係数を求める (図 2)。

続いて、ナノコンポジット層の下の基板の電位をバックゲート電位として変化して、電極のフェルミレベルに対する分子の電子軌道の位置を変化できるかどうかを調べる。最終的には、熱起電力のバックゲート変調によるこの分子の最大熱起電力を探索する。

4. 研究成果

(1) サブミクロン領域の精密熱起電力測定システムの構築

本研究の開始当初は、ナノコンポジットをはさむ、100~300 nm のギャップ長の電極間に与えられる温度差の校正のために、熱起電力が既知で比較的大きな値を持つ Sb 薄膜を

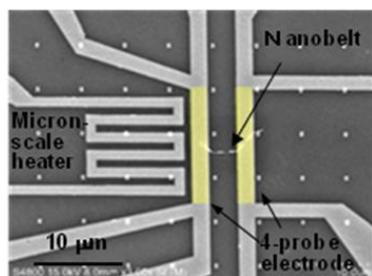
電子線リソのプロセスでナノコンポジットの近傍に微細加工する方法を検討した。しかしながら、Sb 薄膜の蒸着は毎回膜厚が異なる上に、Sb の Seebeck 係数に膜厚依存性があることが判明した。そのため、Sb の蒸着時に同時にサファイア基板などに製膜した Sb 薄膜の熱起電力の温度依存性を、ナノコンポジットの実験の度に別途他の装置で測定し、校正しなければならない。これは、本来注力したいナノコンポジットの実験の効率を悪くするだけでなく、測定対象の分子の Seebeck の信頼性やデータの再現性にも影響を与える。そもそも、サブミクロンの距離を隔てた 2 点間の温度差を求めることが目的であった。そこで、Sb 薄膜の Seebeck 係数で 2 点間の温度差を求めるのではなく、ナノコンポジットをはさむ 2 点 (2 本と言い換えてもよい) の微細電極細線の電気抵抗を (その温度依存性を測定した上で) 温度計として利用する方法を採用した。

サブミクロン領域の温度計測、及び熱起電力計測は、次のように行った。サブミクロンのギャップ長を持つナノコンポジットの両端に各々 4 端子電極細線を、その片側近傍に加熱用のヒータ線微細加工されている。電極及びマイクロヒータはいずれも Cr/Au、或いは Pt を用いた。両端の 2 組の 4 端子電極細線に対して、予め電気抵抗及びその温度依存性を測定しておいて、その値をナノコンポジット両端の温度測定に用いた。マイクロヒータに周波数 ω の電流を印加して交流加熱し、ナノコンポジットへ伝播する周波数 2ω の温度波により、ナノコンポジット両端に生じる熱起電力の交流信号をロックインアンプで測定した。測定した熱起電力から Seebeck 係数を求める方法は、3. 研究内容の (5) で述べたとおりである。

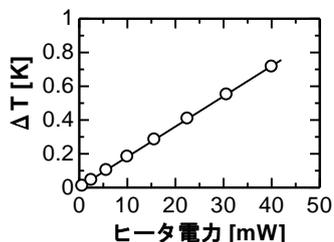
熱酸化 Si 基板上へのマイクロヒータ及び熱起電力測定電極の加工条件 (電子線リソグラフィ及び製膜の条件) は確立した。そこで、熱起電力測定の信頼性を評価するために、ナノコンポジットの代わりにそこへ半導体ナノワイヤを固定して、Seebeck 係数を測定した。本研究では、我々のグループで合成し、電気伝導機構を明らかにしてきたボロンナノベルトを用いた。ボロンナノベルトへの微細電極加工の様子を図 3 に示す。この微細電極加工後、前述の要領で交流加熱測定を行った結果、ヒータ電力、ボロンナノベルト両端の温度差 ΔT 、及び熱起電力 ΔV の間に明瞭な比例関係が得られた (図 3)。特に、数 μm の電極間に生じる 0.7 K 程度の温度差、ならびに μV オーダーの微弱な熱起電力を精密に測定出来た。ボロンナノベルトは P 型半導体であることを既に明らかにしているが、本研究で測定した熱起電力の符号からも、P 型半導体であることが裏付けられた。従って、本研

究で測定する Seebeck 係数の符号が信頼性あるものであり、これは有機分子の熱起電力の測定結果を用いて、分子の HOMO 及び LUMO のレベルを評価する際に有効であることを示す。加えて、高温側・低温側 2 本の微細電極の距離を、ナノベルトよりも狭く、300nm 程度（サブミクロン）にした場合でも、ヒータ電力に比例する最大 0.3 K 程度の温度差を与えることを確認した。微小領域での Seebeck 係数の符号及び絶対値の信頼性ある測定法及び測定システムを構築できたことを示しており、2. 研究目的で述べた本研究の第 1 の目的は達成されたと考える。

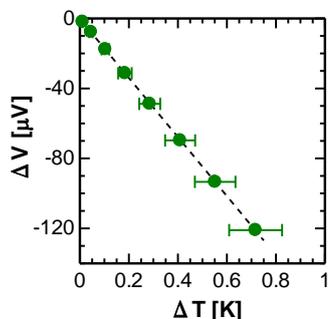
ボロンナノベルトでは次のような予想外の成果が生まれた。上述のようにナノベルトの Seebeck 係数 S を求め、さらにこのナノベルトの I-V 特性から、電極との接触抵抗を無視して算出した電気伝導率 σ とを用いて、パワーファクター $S^2\sigma$ の温度依存性を求めた。



(a) 微細電極加工の結果 (SEM 像)



(b) マイクロヒータ供給電力と、ナノベルト両端の 4 端子電極細線間の温度差 ΔT の関係



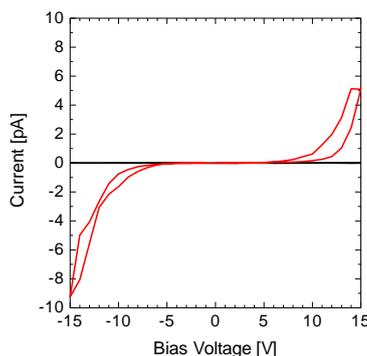
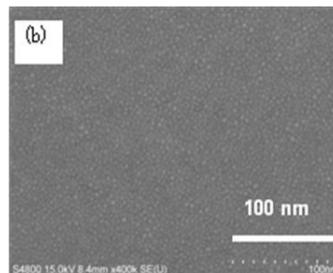
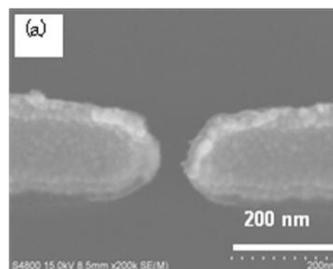
(c) ΔT と熱起電力 ΔV の関係

図 3 熱起電力測定の信頼性評価の結果 (ボロンナノベルトの測定)

その結果、ボロンナノベルトは他の純ボロン結晶やアモルファスより桁違いに大きな熱電特性を有し、熱電変換材料として有望であることが分かった。この研究成果は、本研究の第一の目的である、微小領域の熱起電力測定システムの構築を実現した結果得られたものである。従って、本研究に関わる重要な研究成果の 1 つとして、後述の 5. 主な発表論文の欄に記した。

(2) ナノコンポジット薄膜の作製と分子の固定化

Au ナノ粒子と Al_2O_3 マトリックスのナノコンポジットに架橋させた有機分子の熱起電力を測定するための事前確認として、有機分子がナノコンポジットに正確に架橋（化学吸着）して、電気伝導のパスが形成されているか否かを確認する必要がある。そこでまず、サブミクロンのギャップ長を持つ微細電極間にナノコンポジットを製膜する際に、有機



(c) I-V 特性。黒線及び赤線はそれぞれナノコンポジット製膜前及び後。

図 4 Au/ Al_2O_3 ナノコンポジットの製膜結果と、微細電極間の I-V 特性

分子の検出が可能となるナノ粒子分散の実現を目指した。微細電極は、図4(a)に示す様に、例えばギャップ長が約40 nmの電極が加工出来ている。この電極の上にAu/Al₂O₃ ナノコンポジット薄膜を製膜する際に、スパッタリングのAl₂O₃上に置くAu板のサイズ・個数・分布などや、Arガス圧力、供給電力を探索した結果、図4(b)に示すように、Auナノ粒子が粒径約5 nm、粒子間隔2 ~ 4 nmで均一に分散したナノコンポジットが作製できた。

図4(c)に、Au/Al₂O₃ ナノコンポジット薄膜の堆積前後における、ギャップ電極の電流-電圧特性を示す。ナノコンポジット堆積前及び後のリーク電流は、それぞれ数10 fA以下及び10 pA程度以下であった。分子の検出のためには、リーク電流を1 pA以下に低減することが望ましく、電子線リソグラフィーのリフトオフ後の基板洗浄プロセスの改善などが必要である。現状のナノコンポジットにおいても有機分子を検出できるかどうか、実際にターゲットとなるピペリジン誘導体を分散させた有機溶媒に浸漬・乾燥させ、そのI-V特性を測定した(図5)。I-Vカーブの傾きは、浸漬・乾燥後に大きくなり、ピペリジン誘導体を固定化・架橋を示す変化と思われる。しかしながら、多数の電極で実験を繰り返しても、このような変化を示す場合は非常に少なく、再現性に問題が残った。このため、熱起電力測定用の微細電極パターンにナノ

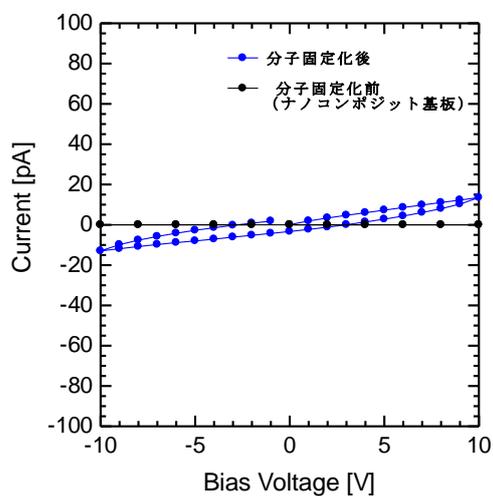


図5 ナノコンポジット製膜した微細電極間における、有機分子固定化前後のI-V特性

コンポジットを製膜し、ピペリジン誘導体の固定化を試みたが、電極パターンが複雑で加工基板の枚数が限られていたこともあり、本研究では分子の検出が出来なかった。

この再現性の問題を解決するためには、ナ

ノ粒子間隔をさらに小さくする必要がある。1つの改善策として、比較的サイズの揃ったシングルナノ粒径のナノ粒子を孤立分散することが出来る手法として注目されている、大気圧プラズマ堆積法の開発者の協力を得て、ナノ粒子間隔をさらに縮める実験に引き続き取り組んでおり、十分な再現性を持つ有機分子の測定を目指している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① [Kazuhiro Kirihara](#), Sasaki Takeshi, Naoto Koshizaki, and Kaoru Kimura, Seebeck coefficient and power factor of single-crystalline boron nanobelts, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 4, 2011, pp. 041201-1~041201-3.

[学会発表] (計3件)

- ① [桐原和大](#)、佐々木毅、越崎直人、木村薫、 α 正方晶ボロンナノベルトの熱電特性、第58回応用物理学会学術講演会、神奈川県立工科大学、2011年3月24日
- ② [桐原和大](#)、半導体ナノワイヤの熱起電力測定、第7回日本熱電学会学術講演会、東京大学、2010年8月19日
- ③ [桐原和大](#)、 2ω 法による半導体ナノワイヤの熱起電力測定、日本金属学会2010年春期(第146回)大会、筑波大学、2010年3月30日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桐原 和大 (KIRIHARA Kazuhiro)
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員
研究者番号：70392610