

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20740236

研究課題名（和文）

単分子を架橋させた複合ナノ接合リングによる単分子の電気伝導測定

研究課題名（英文）

Electrical transport measurements for nano-junction bridged by single molecule

研究代表者

根岸 良太 (NEGISHI RYOTA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30381586

研究成果の概要（和文）：

本研究は、(1) これまで開発してきた微細加工プロセスの改良による超伝導材料や磁性材料など機能性材料からなるナノスケールサイズの溝構造を持つナノギャップ電極作製技術の確立、(2) ギャップ電極間へ高い電気伝導度が期待される π 電子系分子（グラフェンを含む）を配置させた複合ナノ接合素子の作製と超伝導電流やスピンなどを単分子へ注入することによる新奇なキャリア輸送機構の観察、(3) チャンネル材料として成長グラフェンの利用を目標として行われた。具体的な研究成果は以下のとおりである。

- ① これまでの微細加工法にウエットエッチング技術を導入することにより、超伝導 (Nb, Al) や強磁性 (Co, Ni) 体材料からなるナノギャップ構造作製プロセスの開発に成功した。
- ② 分子デバイス作製のための高真空一貫装置を開発した。
- ③ 電極と分子を繋ぐアンカー構造がデバイスパラメータを決める一つの大きな要素であることを明らかにした。
- ④ 多温度ゾーン CVD 法による成長グラフェンの層数制御法を確立した。
- ⑤ 成長グラフェンのキャリア輸送特性が、単層グラフェンの特性に類似していることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this work is (1) to develop the fabrication process of the nanogap electrodes composed of a superconductor and ferromagnetic substance by an improvement of a combination of self-assembled molecular and electron beam lithographic techniques, (2) to fabricate the nanogap electrodes bridged by π -electron molecules including graphene and observe the carrier transport properties of the nano-junction, and (3) to explore the synthesis of graphene as a channel materials. The achievements are as follows:

- ① The fabrication process for the nanogap electrodes composed of Al, Nb, Ni and Co has been developed by applying wet etching process.
- ② Consistence system under high vacuum condition for making molecular devices has been developed.
- ③ Consistence system has revealed that the anchor structure between the electrode and molecule is one of most important factor in the device parameters.
- ④ Thickness control of graphene overlayers has been achieved by a newly developed chemical vapor deposition (CVD) apparatus.
- ⑤ Evaluation of electrical transport properties of field effect transistor using grown multilayer graphene as a channel have been revealed that electrical band of multilayer graphene grown by CVD is virtually identical to that of monolayer graphene.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2009年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2010年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2011年度 | 100,000 | 30,000 | 130,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：ナノテクノロジー、ナノファブリケーション、分子デバイス、微細加工、ナノギャップ、自己組織化、メゾスコピック、クーロンブロッケード

1. 研究開始当初の背景

電極にエニチレン・フェニレンオリゴマー分子を架橋することによる一分子スイッチング機能を持たせた M. Reed らの実験 [J. Chen, et al., *Science* (1999), M. A. Reed, et al., *Appl. Phys. Lett.*, (2001)] に端を発した単分子の電気伝導に関する研究は、分子の多彩な性質を活用した分子デバイスの創出に向けて、高い関心を集めている。このような単分子内における電気伝導現象を観察するため、これまでにナノスケールオーダーの幅を持つナノギャップ電極や走査型トンネル顕微鏡法/分光法などが用いられており、スイッチング現象のみならず、クーロンブロッケード現象や近藤効果、共鳴トンネリング現象など興味深い物理現象が見出されている。一方で、これまでの実験手法では、電極材料として主として金が用いられていたためキャリアとなる電流は電荷としての性質にのみ制限され、他の特性すなわち準粒子やスピンなどの特性と分子軌道とのカップリングに関する詳細な研究はほとんど行われていない。単分子内の準粒子やスピン伝導に関する情報は、分子軌道を量子ビットとした量子コンピューター素子の創出を可能とし、量子力学的な効果を積極的に取り入れた新しい動作原理を有する分子デバイスの創出において極めて重要な要素であるだけでなく、単分子内における電気伝導機構の解明という学術的な観点からも非常に興味深い。

2. 研究の目的

以上を背景として本研究では、超伝導や強磁性体材料からなるナノギャップ電極の作製プロセスを確立し、ギャップ間に微粒子や高い電気伝導度が期待される π 電子系単分子を架橋させたナノ接合素子から新奇なキャリア伝導機構の探査を目指す。さらに、金属電極と分子との接合（ナノコンタクト）が良

好な素子作製を目指し、真空中でアルゴンスパッタリングによる電極表面の自然酸化膜除去と、パルスバルブによる分子の電極への固定化が大気へ暴露することなくできる高真空一貫装置を開発する。

3. 研究の方法

(1) 微細加工法の開発

我々はこれまでの研究で、分子の自己組織化と電子線描画法を併用したハイブリッド型微細加工法を開拓している (R. Negishi et al., *Appl. Phys. Lett.*, (2006), (2007))。本手法では、自己組織化単分子 (SAM) 膜をレジストとして用いるユニークな手法であり、 $\sim 2\text{nm}$ 程度の加工精度を有する。その一方で、加工可能な材料は SAM 膜が吸着する Au や Pt に限られていた。そこで本研究では、Au/Nb(Co, Al, Ni)/基板からなる多層膜を作製し、Au 層を犠牲層として、ナノギャップ形成後ウェットエッチングにより Au 層を除去することにより、超伝導や強磁性体からなるナノギャップ電極を作製する。

(2) 高真空一貫装置の開発

分子と電極の接合は、分子デバイスの特性を大きく左右することが知られている。特に、電極表面の自然酸化膜が接合部分に介在すると、接合抵抗の増大による散逸効果によりデバイスの特性は著しく低下する。そこで本研究では、パルスバルブによる単分子のデバイス上への分散機構・イオンスパッタによる洗浄機構・プローバー機構を備えた高真空一貫装置の構築により、デバイスを大気中へ暴露することなく電極と分子接合構造をクリーンな環境下で生成し、なお且つキャリア輸送特性の評価を実現する。

(3) 金属電極と分子をつなぐアンカー構造の最適化

分子デバイスの特性を左右する大きな要素として、分子と電極をつなぐアンカー構造

が挙げられる。本研究では、アルカンチジチオール・ベンゼンジチオール・キシレンジアミンをアンカーとして採用し、キャリア輸送特性に与える影響を調べる。

(4) π 電子系としてのグラフェン成長制御法の確立

高い電気伝導度が期待される π 電子系の代表としてグラフェンが挙げられる。本研究では、ナノギャップ電極間のチャンネル材料としてグラフェンの応用を目指す。グラフェンの電子構造は、その層数や積層構造に強く依存する。そこでまずは、アルコールを炭素源とした多温度ゾーン化学気相成長 (CVD) によるグラフェンの成長制御法を確立し、構造制御したグラフェンをチャンネルとした電界効果トランジスタを作製し、キャリア輸送特性を明らかにする。

4. 研究成果

本課題の研究成果を以下にまとめる。

- ① これまで我々が開発した微細加工法にウェットエッチングプロセスを導入することにより、超伝導や強磁性体材料かならナノギャップ電極構造の作製に成功した。
- ② 超高真空一貫装置により、自然酸化膜を除去した電極と分子間で良好なナノコンタクトが形成されていることを確認した。
- ③ Nb ナノギャップ電極間に金微粒子を配置させた単電子トランジスタのキャリア輸送特性から、電極の超伝導状態を確認した。
- ④ 電極と分子をつなぐアンカー構造として、アルカンチジチオール・ベンゼンジチオール・キシレンジアミンを採用した結果、キシレンジアミンを用いた素子が最も低い接合抵抗値を示した。
- ⑤ アルコールを炭素源とした多温度ゾーン CVD 成長により、グラフェンの層数制御法を確立した。
- ⑥ CVD 成長グラフェンの積層構造は、乱層構造を形成していることを見出した。
- ⑦ CVD 成長させた多層グラフェンのキャリア輸送特性は、単層グラフェンに類似していることを見出した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi, "Carrier transport properties of the field effect transistors with graphene channel prepared by chemical vapor deposition" *Japan Journal of Applied Physics special Issue* (2012) in press. 査読あり

2. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Koji Ishibashi, "自己組織化分子リングラフィーによるナノギャップ電極作製法の開発と応用" *Journal Vacuum Society Japan*, (2012) 印刷中 Invited. 査読あり
3. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi, "Layer-by-layer growth of graphene layers on graphene substrates by chemical vapor deposition" *Thin Solid Films* Vol. **519** 6447-6452 (2011). 査読あり
4. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi, "Thickness control of graphene overlayer via layer-by-layer growth on graphene templates by chemical vapor deposition" *Japan Journal of Applied Physics special Issue* Vol. 50 06GE04-1-4 (2011). 査読あり
5. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa and Koji Ishibashi "Fabrication of nanogap electrodes by the molecular lithography technique" *Japan Journal of Applied Physics* Vol. **50**, 035204-1-6 (2011). 査読あり
6. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Koji Ishibashi, Hiroaki Ozawa, Masahiro Kawao and Toshi Nagata, "Fabrication and single electron transport of Au nano-particles placed between Nb nanogap electrodes" *Nanotechnology* Vol. **21**, 225301-1-6 (2010). 査読あり
7. **根岸 良太**, 田中 啓文 "ハイブリッド型微細加工技術を用いた金ナノ粒子の単電子トンネルの観察" *Journal Vacuum Society Japan*, Vol. **51**, No. 7, pp. 428-432 (2008) Invited. 査読あり

[学会発表] (計 27 件)

(主な国際発表: 11 件)

1. **Ryota Negishi**, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi "Carrier transport properties of multilayer graphene with turbostratic structure" 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Brisbane, Australia, (June 24-29, 2012).

- (November 9-12, 2010).
2. **Ryota Negishi**, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi “Carrier transport properties of turbostratic multilayer graphene grown by chemical vapor deposition” International symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, Nagoya, Japan, (June 11-13, 2012).
 3. **Ryota Negishi**, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi “Transport properties of field effect transistors with a graphene channel prepared by chemical vapor deposition” 24th International Microprocesses and Nanotechnology conference, Kyoto, Japan, (October 24-27, 2011).
 4. **Ryota Negishi**, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi “Investigation of the mobilities for field effect transistor with a graphene channel prepared by chemical vapor deposition” International workshop on quantum nanostructures and nanoelectronics, Tokyo, Japan, (October 3-4, 2011).
 5. **Ryota Negishi**, Kazuki Kuramoto, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi “Fabrication of field effect transistor arrays using alcohol reduced graphene oxide channel for sensing applications” International workshop on quantum nanostructures and nanoelectronics, Tokyo, Japan, (October 3-4, 2011).
 6. **Ryota Negishi**, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Yoshihiro Kobayashi “Electrical transport properties of few layer graphene grown on graphene template by chemical vapor deposition” The 41th Fulleren-Nanotubes-Graphene General Symposium, Tokyo, Japan, (September 5-7, 2011).
 7. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yoshihiro Kobayashi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi and Kazuhiko Matsumoto “Thickness control of graphene overlayer via layer-by-layer growth on graphene templates by chemical vapor deposition” The 22th Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kokura, Japan, (November 9-12, 2010).
 8. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yoshihiro Kobayashi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi and Kazuhiko Matsumoto “Layer-by-layer growth mechanism of graphene on graphene templates by chemical vapor deposition” The 39th Fulleren-Nanotubes General Symposium, Kyoto, Japan, (September 5-7, 2010).
 9. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yoshihiro Kobayashi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi and Kazuhiko Matsumoto “Raman spectroscopy of few-layer graphene grown on graphene flakes” The 38th Fulleren-Nanotubes General Symposium, Nagoya, Japan, (March 2-4, 2010).
 10. **Ryota Negishi**, Takayuki Nishino, Koji Ishibashi, Hirofumi Tanaka and Takuji Ogawa “Fabrication of superconducting and ferromagnetic nanogap electrodes using a combination of the conventional lithographic and molecular ruler techniques” Micro and Nano Engineering 2009 (MNE09), Ghent, Belgium (September 28 - October 1, 2009).
 11. **Ryota Negishi**, Takayuki Nishino, Tomohiro Yamaguchi and Koji Ishibashi “Fabrication of superconducting nanogap electrodes using a combination of self-assembled monolayer and conventional lithographic techniques” Micro and nano Engineering 2008 (MNE08), Athens, Greece (September 15-18, 2008).
- (主な国内発表：7件)
1. **根岸 良太**, 倉本 一輝, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦, 小林 慶裕: “酸化グラフェンデバイスの性能支配要因解析” 第73回応用物理学会学術講演会(愛媛・松山大学, 2012年9月11-14日)
 2. **根岸 良太**, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦, 小林 慶裕: “乱層構造グラフェン電界効果トランジスタのキャリア輸送特性” 第85回応用物理学会関係連合講演会(早稲田大学, 2012年3月15-18日)。
 3. **Ryota Negishi**, Hiroki Hirano, Yoshihiro Kobayashi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi and Kazuhiko Matsumoto “Stacking structure of graphene layers

grown on graphene template using the sloped-temperature chemical vapor deposition” The 30th Electronic Materials Symposium, Shiga, Japan, (June 29- July 1, 2011).

4. **根岸 良太**, 平野 博紀, 小林 慶裕, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦:”多温度ゾーンCVD法により層状成長したグラフェンの積層構造”第58回応用物理学会関係連合講演会(神奈川県工科大学、2011年3月24-27日)。
5. **根岸良太**、平野 博紀, 小林 慶裕, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦:”多温度ゾーン CVD 法によるグラフェン薄膜成長の温度依存性”第71回応用物理学会学術講演会(長崎大学、2010年9月14-17日)。
6. **根岸良太**、平野 博紀, 小林 慶裕, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦:”多温度ゾーン CVD 法によるグラフェン層状成長”第57回応用物理学会関係連合講演会(東海大学、2010年3月17-20日)。
7. **根岸良太**、西野貴幸、山口智弘、石橋幸治:”分子定規法と電子線描画法の併用による超電導ナノギャップ電極の作製”第69回応用物理学会学術講演会(中部大学、2008年9月2-5日)。

(その他の学会発表:9件)

1. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Koji Ishibashi “Evaluation of nano-contact in single electron device using nanogap electrode” International workshop on quantum nanostructures and nanoelectronics, Tokyo, Japan, (October 3-4, 2011).
2. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa and Koji Ishibashi, “Fabrication of Various Metallic Nanogap Electrodes using Molecular Ruler Technique” International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan, (September 22-24, 2010).
3. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Hiroaki Ozawa and Koji Ishibashi, “Fabrication of nanogap electrode using molecular ruler technique”, SSSJ-A3 Foresight joint symposium on nanomaterials and nanostructures, Tokyo, Japan, (July 5-7, 2010).

4. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Hiroaki Ozawa and Koji Ishibashi “Electronic transport properties of single electron transistor using superconducting Nb nanogap electrodes” International Symposium on Nanostructures and Nano-Devices, Hawaii, USA (November 30-December 4, 2009).

5. Takayuki Nishino, **Ryota Negishi**, Hiroaki Ozawa and Koji Ishibashi, “Fabrication of single electron transistor using superconducting Nb nanogap electrodes”, International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, (November 16-19, 2009).

6. Maki Shimizu, **Ryota Negishi**, Hikota Akimoto and Koji Ishibashi, "Carbon Nanotube Quantum Dot made by Molecular Lithography Technique", 35th International conference on Micro & Nano engineering (MNE09), Ghent, Belgium (September 28 - October 1, 2009).

7. 平野 博紀、**根岸 良太**, 小林 慶裕, 大野 恭秀, 前橋 兼三, 松本 和彦:”ラマン分光法と走査型原子間力顕微鏡によるグラフェン層状成長の観察”真空・表面科学合同講演会(大阪大学、2010年11月4-6日)。

8. 西野貴幸、**根岸良太**、河尾 真宏, 永田 央, 小澤寛晃、石橋幸治:”分子定規法と電子描画法により作製した Nb ナノギャップ電極を用いた単電子トランジスタの電子輸送特性”第57回応用物理学会関係連合講演会(東海大学、2010年3月17-20日)。

9. 西野貴幸、**根岸良太**、小澤寛晃、石橋幸治:”分子定規法と電子描画法の併用による超伝導Nbナノギャップ電極の作製”第56回応用物理学会関係連合講演会(神奈川県、2009年3月30-4月2日)。

[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

<http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomat/erial/>

受賞歴

22th International Microprocesses and Nanotechnology Conference 2009, “Most Impressive Poster” T. Nishino, **R. Negishi**, H. Ozawa, K. Ishibashi.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 良太 (NEGISHI RYOTA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30381586