

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600094

研究課題名(和文)非破壊接触型アマルガム多探針による単分子膜の電気伝導測定法の開発

研究課題名(英文)The development of non-destructive multi-probe conductivity measurement system for monolayers

研究代表者

吉信 淳(Yoshinobu, Jun)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：50202403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属で先端をコートした探針を使った非破壊接触型4探針電気伝導測定装置を開発した。先端を化学エッチングした0.25mmの金線を水銀と接触させ、先端を液体金属化した。実験により、金属探針先端の液体金属層の厚みが少なくとも3 μ mあることがわかった。この探針を用いると探針間距離は数mmから数 μ m程度まで接近させることができ、探針間距離を関数とした電気伝導度の振る舞いから、表面電気伝導とバルク電気伝導を区別することが可能となる。今後はこの装置を用いて、有機分子で化学修飾したシリコン表面における分子間の電気伝導測定、単分子層から数層程度の有機半導体薄膜の表面電気伝導特性を明らかにしたい。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel non-destructive liquid-metal coated four-probe surface conductivity measurement system. Electrochemically etched Au wires (0.25 mm diameter) are used as the probes whose surfaces are coated with Hg. The present experimental results show that the thickness of a liquid metal layer on the probe is at least $\sim 3 \mu\text{m}$. This non-destructive four-probe surface conductivity measurement system is suitable for the investigation of local conductivity of organic monolayers and organic semiconductor thin films.

研究分野：表面科学

キーワード：薄膜 電気伝導 局所プローブ 有機分子 非破壊

1. 研究開始当初の背景

ここ 20 年の間に、様々な有機分子の自己組織化膜 (SAM) が金をはじめとする固体表面に作製され、その構造と電子状態が、各種の回折法、分光法、局所プローブ法により研究されてきた。SAM の電気伝導については、岡林・米田らが走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) を用いて探針-直鎖アルカン SAM-金基板のトンネル物性の測定に成功している (Phys. Rev. Lett. **100**, 217801 (2008) など)。これは SAM 膜に垂直方向の局所トンネル伝導を非破壊で測定したものである。一方、SAM の面内方向の真の電気伝導特性は十分に解明されたとはいえない。その理由は以下の二つに集約される：(1) 通常の金属探針による電気伝導測定では、探針接触の際に SAM を破壊する。(2) 通常の多探針電気伝導測定では、探針間距離が 0.1mm~数 mm なので、実効的には基板内部の電気伝導が優先的に測定される。

数年前に、我々はシリコン表面に作製した様々な有機単分子層に水銀電極を接触させ、水銀/単分子層/半導体基板という接合を構築し、非破壊で電気伝導を測定してきた [Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 055003 (2009), Rev. Sci. Instr. **81**, 053103 (2010) など]。有機分子と基板とのアンカー部位や単分子層の厚さによる違いが観測された。ここでは、市販のシリンジの先端孔からわずかに出た水銀をプローブとして用いた (図 1)。

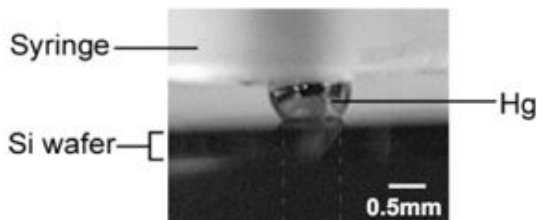


図 1

水銀は常温で液体であり表面張力が大きいので、単分子層/Si 基板に大きく広がること無くサンプル表面と円盤状に接触する (図 1)。しかし、接触部の大きさはシリンジ孔に依存し直径約 0.5mm である。また、多探針測定をする場合はシリンジ本体同士が干渉するため、探針間隔は数 mm 以上にならざるを得ない。これらの条件では、面内方向の表面電気伝導を測定しようとしても、実際はバルク領域の電気伝導を測定することになる。

2. 研究の目的

上で述べた欠点を克服するためには、STM で使われているような鋭い金属探針の先端部を液体金属で被覆した探針を新たに開発し、多探針化することが必要である。本研究の目的は、有機単分子層や有機半導体薄膜など厚さがナノメートル・スケールの薄膜に非

破壊で接触する液体金属をコートした探針を作製し、それを独立駆動することにより、試料表面の任意の位置において非破壊で電気伝導測定できる装置を開発することである。

3. 研究の方法

図 2 に装置の概略図を示す。マイクロメーターやピエゾアクチュエーターは市販の部品を利用したが、研究室で装置全体の設計と組み立てを行った。

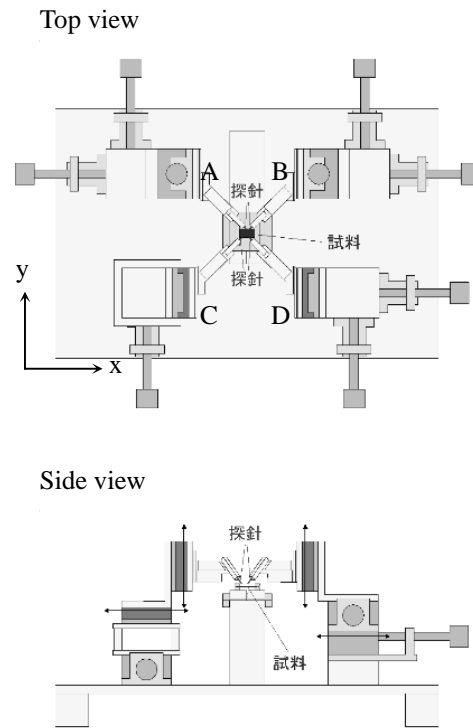


図 2

4 つの探針は x, y, z 方向に独立に駆動することができる。よって、それぞれの探針を試料表面の任意の場所に位置させることができる。探針 A と B は、マイクロメーターを用いて手動で駆動する。探針 C は、y 方向は手動制御、x と z 方向はピエゾアクチュエーターで駆動する。探針 D は、x と y 方向は手動駆動、z 方向はピエゾ駆動である。手動マイクロメーターの位置分解能 10 μm であり、ピエゾアクチュエーターのそれは 10 nm である。

4 探針測定の際には (図 3)、両端の探針 A と B は試料に電流を流す電極として使用する。次に、探針 D を試料表面の特定の場所に位置させる。この探針の z 方向がピエゾ駆動となっているのは、非破壊で液体金属探針を接触させるため精緻なアプローチが必要なためである。最後に、探針 D からある距離だけ離れたところに探針 C を位置決めして、試料表面に接触させる。探針 C と D の間の電位差を測定することにより、4 探針電気伝導測定が

可能になる．電気伝導度の探針間距離依存性を測定すると，表面電気伝導と固体内電気伝導を区別することができる．探針 D を固定し，探針 C は，表面平行方向（x 軸）にピエゾ駆動できるので，精緻に探針間距離依存性の測定ができる．

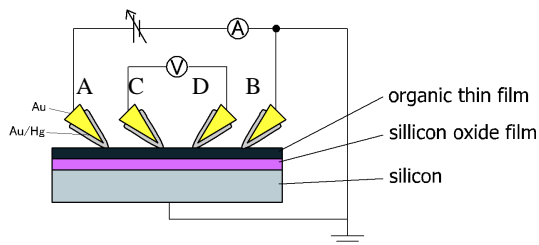


図 3

4. 研究成果

完成した装置の全体写真を図 4 に示す．手前の 2 つ探針が A と B に相当し，左奥が C，右奥が D に相当する（図 1 とは一部配置が入れ替わっている）．それぞれの探針を観察するための CCD カメラが試料の直上に設置されている．一部で水銀を扱うために，装置全体はグローブボックス内に納められている．

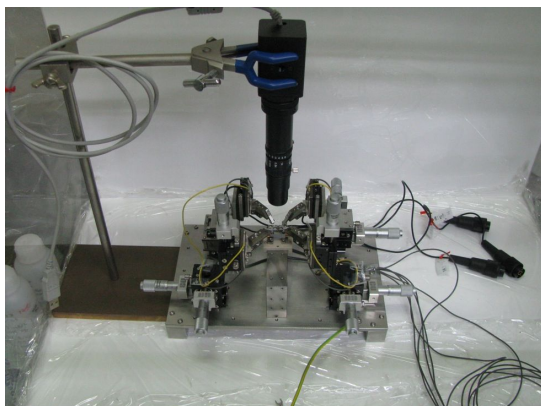


図 4

探針として，電気化学的エッチングにより先端を先鋭化した金線（0.25mm）を作製した．金先端は，装置内にある水銀溜の数 mm の大きさの水銀（図 5）に接触させ，アマルガム化させた（図 6）．

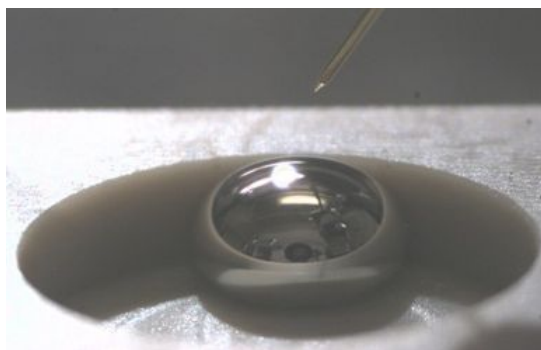


図 5

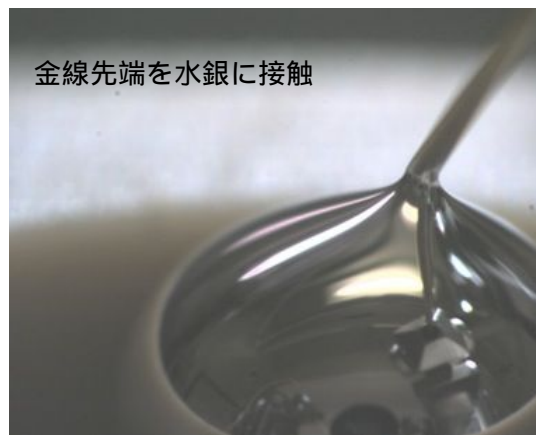


図 6

先端部がアマルガム化した探針の液体金属層の厚さを調べるために，表面を極薄酸化させた Si 単結晶ウェファにこの探針を近づけ接触させ，シリコン基板-アマルガム化金探針間の電気伝導測定を行った．目視では微小な接触はわからないので，最初に電気的導通が観測された探針の位置を $z = 0$ とした．その後，少しずつ探針を試料に近づけて（ z を増加させて）は，電流-電圧特性を測定した．図 7 に 3 つの位置における電流-電圧特性を示した．

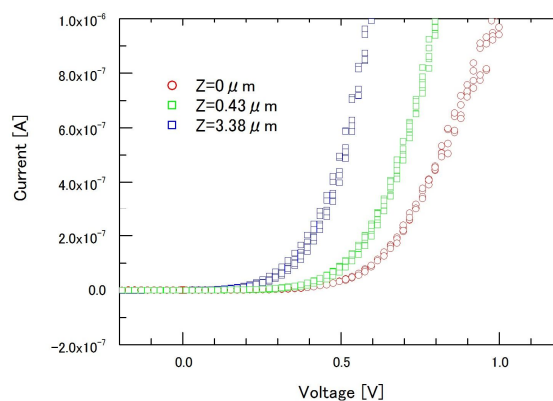


図 7

どのグラフも典型的な整流特性を示し，探針が試料に接近するに従い，伝導度が増大（抵抗値減少）していることがわかる．これは，シリコンウェファとアマルガム探針間の

接触が本質的に同一であり、探針が近づくと液体金属層が変形して接触面積が増えた結果であると解釈できる。少なくとも最初の接触から 3 μm 程度までは液体金属層が探針先端部を覆っていることがわかった。

本研究で開発した非破壊接触型アマルガム 4 探針電気伝導測定装置では、先端を化学エッチングした 0.25 の金線を探針として用いた。従来の我々の研究から、この探針を用いると探針間距離は数 μm 程度まで接近させることができ、探針間距離を関数とした電気伝導度の振る舞いから、表面電気伝導とバルク電気伝導を区別することができる。実験により、金属探針先端の液体金属層の厚みが少なくとも 3 μm あることがわかったので、有機単分子層や有機半導体薄膜の表面を非破壊接触することは十分に可能であると言える。

今後は、この装置を用いて、有機分子で化学修飾したシリコン基板の表面分子層の電気伝導測定、単分子層から数層程度の有機半導体薄膜（ペンタセンなど）の任意の位置での横方向の電気伝導度測定などに対象を広げ、いままで正確に測定できなかった系の表面電気伝導特性を明らかにしたい。

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 0 件)

近い将来、発表を予定している。

〔学会発表〕(計 0 件)

近い将来、発表を予定している。

〔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

<http://yoshinobu.issp.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉信 淳 (YOSHINOBU, Jun)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：5 0 2 0 2 4 0 3

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

吉本 真也 (YOSHIMOTO, Shinya)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：9 0 5 0 7 8 3 1