

論文内容の要旨

論文題目：分子被覆導線の構造と 微細電極を用いた物性の研究

氏名：赤井智紀

1 序論

近年、単一の機能性分子の自己組織化によってデバイスを組みあげる分子エレクトロニクスが注目を集めている。分子エレクトロニクスでは、様々な機能を有する分子素子間を分子導線によって配線し、外部電極と接合することが不可欠である。導電性高分子は分子レベルの非常に細い導線であるというだけでなく、有機合成の手法によって任意の箇所を修飾することが可能であり、分子素子や外部電極との接合が比較的容易に実現できることから分子配線材料として有力視されている。しかし、導電性高分子は一般に溶媒に対して難溶で分子鎖1本の単離が難しく、可溶な場合でも分子が形態エントロピーを稼ぐためにコイル状の形態をとり、共役構造に欠陥が生じるなど、分子導線としての応用に関して様々な問題が指摘されていた。このため、導電性高分子の単分子鎖での導電率を測定した例はこれまで報告されていない。

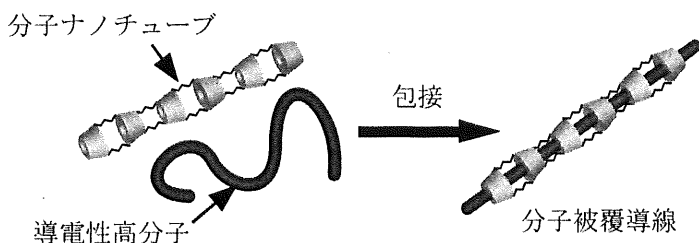


図 1: 分子被覆導線の形成過程

一方、環状分子であるシクロデキストリン (CD) 同士を架橋することにより、CD が管状につながった分子ナノチューブが合成されることが近年報告された [1]。この分子ナノチューブは外側が親水性であるのに対し、内側が疎水性であり内部に高分子を包接しやすい性質がある。そこで我々は、分子ナノチューブと導電性高分子であるポリアニリン (PAn) を用

いて包接錯体 (分子被覆導線) を作成し、従来の導電性高分子の問題点を解決することを試みた (図 1) [2]。

分子ナノチューブの内径は 0.45 nm と非常に細く、内部には PAn 分子鎖 1 本のみが包接されるため、PAn 分子鎖 1 本の単離が実現される。また、内部の PAn の形態は棒状に制約されるため、PAn の分子鎖全体に

わたる共役構造が実現し、高い導電率を示す可能性がある。また、分子ナノチューブが絶縁性であることから、これはいわば被覆された導線であるとみなせる。

本研究では、この分子被覆導線を原子間力顕微鏡 (AFM) により直接観察し、その構造と物性を調べた。また、塩酸によって分子被覆導線のドーピングを行い、光吸収スペクトルやマイカ基板への吸着量の変化を調べた。さらに、ナノレベルの電極間ギャップを持ち、原子レベルで平坦な表面を有する電極基板を作製し、電極間に分子被覆導線を橋渡しして分子被覆導線の導電率測定を行った。

2 実験

導電性高分子は、PAn のエメラルディンベース (平均分子量 6.2×10^4) を用いた。分子ナノチューブは α -CD を重合して作成した。PAn の N メチル 2 ピロリドン (NMP) 溶液および分子ナノチューブの水溶液を混合し、1 日後に生じた沈殿を NMP へ溶かし、分子被覆導線の溶液を作成した。劈開した直後のマイカ基板へ分子被覆導線溶液を滴下し、エアブローで溶媒を飛ばして表面を乾燥させた後に AFM のタッピングモードで表面を走査し、分子被覆導線の観察を行った。また、分子被覆導線溶液へ塩酸を加え、分子被覆導線のドーピングを行った。分子被覆導線の抵抗値測定のために、AFM リソグラフィ法を用いてナノレベルの電極間ギャップを持つ電極基板を作製した。作製した電極基板上へ分子被覆導線をのせて、分子被覆導線の抵抗値測定を行った。

3 結果と考察

AFM 観察

マイカ基板上へ分子被覆導線溶液を滴下し、エアブローで溶媒を飛ばした後に AFM 観察を行ったところ、図 2 のような棒状分子の像が得られた。この棒状分子の長さは約 300 nm で平均分子量から算出される PAn の伸びきり長にほぼ一致し、高さは約 1 nm で分子ナノチューブの外径にほぼ等しい。また、PAn や分子ナノチューブのみの溶液を同様に観察しても、このような棒状の分子は観察されなかった。従って、PAn と分子ナノチューブから棒状の包接錯体、すなわち分子被覆導線が作成されたことが明らかになった。また、他の場所には、PAn 1 本 (300 nm) よりはるかに長い、数 μm 程度の長さの分子被覆導線も観察された。これは、分子ナノチューブを介して PAn 同士がつながり、より長い超分子体を形成したためであると考えられる [2]。

塩酸によるドーピング

図 3 は、塩酸によるドーピングを行う前、および行った後の分子被覆導線の光吸収スペクトルである [3]。両者とも PAn 単体へドーピングを行った時のスペクトルとほぼ同じ傾向を示した。ドーピング前のスペクトルでは、325 nm 付近にベンゼン環に起因する π - π^* 遷移による吸収ピークがみられ、640 nm 付近にはキノイド構造に起因する吸収ピークがみられる。ドーピングを行うと、キノイド構造起因のピーク (640 nm) が消え、ベンゼン起因のピーク (325 nm) が減少して、800 nm 以

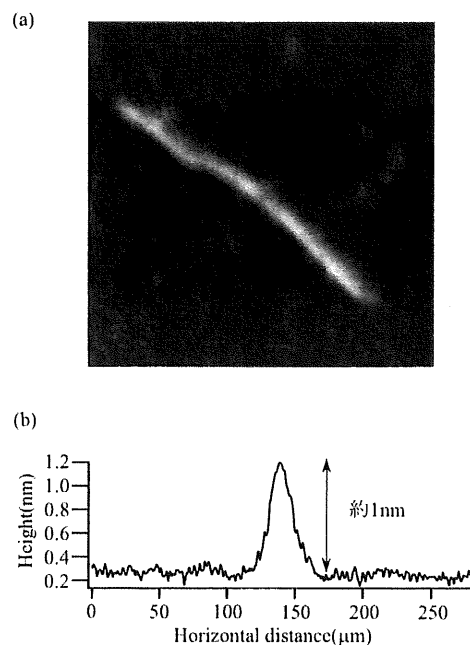


図 2: (a) 分子被覆導線の AFM 像 (Scan size: 500 nm \times 500 nm) (b) 分子被覆導線の断面のプロファイル

上の高波長域に幅広く吸収が現れる。これは、ドーピングを行うことによって分子鎖内にポーラロンバンドができたことを示している。この実験から、分子ナノチューブに被覆された状態の PAn も、ドーピングを行えることがわかった。また、ドーピングを行った後、分子被覆導線をマイカにのせて AFM で観察したところ、ドーピング前よりも数倍多くの分子が観察された。これは、ドーピングを行うことで、正に帯電した分子被覆導線が、負に帯電しているマイカ基板へより吸着されやすくなったためと考えられる。

導電率測定

サファイア基板を絶縁性基板とし、Pt の微細電極を作製した。サファイア基板上へ Pt をスパッタし、レジストを塗布した後に、レジストを光リソグラフィ、AFM リソグラフィでパターンニングした。さらに、エッチングによってレジストパターンを Pt へ転写し、微細電極を作製した [4, 5]。

図 4 が作製した電極基板の AFM 像である。AFM 観察によって電極表面は 0.3 nm 以下の表面荒さであることがわかった。電極間のギャップは約 150 nm となっている。また、端子間の電気抵抗を測定したところ、数 TΩ 以上と非常によく絶縁されている。

AFM リソグラフィで作製した電極上へ分子被覆導線をのせ、AFM で観察を行った結果が図 5 である。分子被覆導線をのせた電極基板を真空引きした状態で抵抗値を測定したところ、抵抗値は変わらずに数 TΩ 以上のままであった。

次に、塩酸によってドーピングを行った後に、同様に電極上へ分子被覆導線をのせて抵抗値の測定を行った。この場合にも、抵抗値の変化は見られなかった。バルクの状態の導電性高分子をドーピングした場合、ドーパントがバルクの膜の中へ深く取り込まれるために真空引きをした後もほぼ脱ドーブされることがないが、今回のように単分子鎖を単離して真空引きする場合には、ドーパントが脱離してしまうことが考えられる。そこで、ドーパントを変え、ヨウ素の蒸気によってドーピングを行った。真空引きした後に、ヨウ素を封入したままの状態で行った結果、図 6 の電流電圧特性が得られた。ドーブ状態での電気抵抗値は約 47 GΩ (導電率は 4×10^{-2} S/cm 程度) であった。バルク状態での PAn の導電率は、エメラルディンベースへのヨウ素ドーブで 10^{-3} S/cm 程度、さらに高濃度にドーブを行うと 10^{-1} S/cm 程度と報告されている。バルク状態の導電性高分子の導電率は単分子鎖内の導電率と分子間のホッピングによる導電率を併せたものが観測され、一般には、より高抵抗な分子間のホッピング伝導が主要な導電率となると言われている。従って、単分子では、バルク状態よりも高導電率が得られると考えられる。一方、単分子ではバルク状態よりもドーパントが抜けやすく、ドーブ率は低下する可能性がある。また、電極間ギャップに PAn 同士の接続部が含まれていると、その部分で高抵抗となってしまう。これらの効果の兼ね合いで、本測定では高濃度でドーブしたバルク状態の導電率と同程度の抵抗となっていると考えられる。

参考文献

- [1] A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516 (1993).
- [2] T. Shimomura, T. Akai, T. Abe and K. Ito, *J. Chem. Phys.*, **166**, 1753 (2002).
- [3] T. Akai, T. Shimomura and K. Ito, *Synthetic Metals*, **135**, 777 (2003).

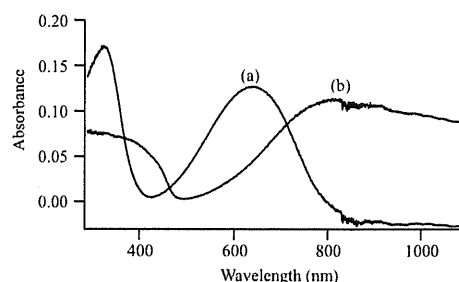


図 3: (a) ドーピング前 (b) ドーピング後の分子被覆導線の光吸収スペクトル

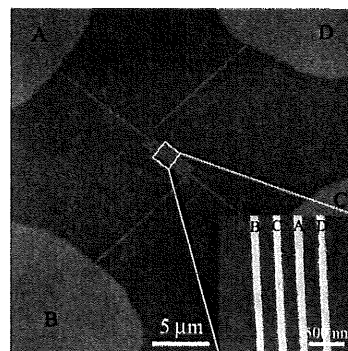


図 4: AFM リソグラフィによって作製した 4 端子電極の AFM 像

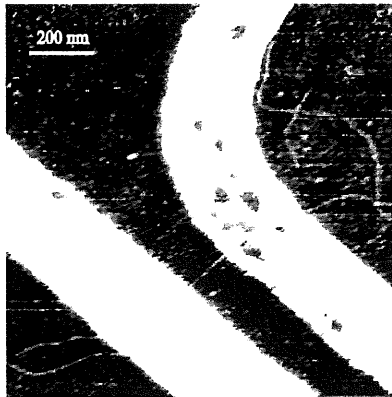


図 5: 2 端子電極間を橋渡しした分子被覆導線の AFM 像

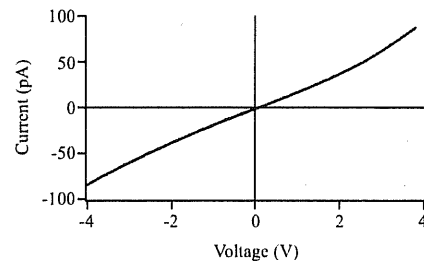


図 6: ヨウ素ドーブした分子被覆導線の電流電圧特性

- [4] Masayoshi Ishibashi, Seiji Heike, Hiroshi Kajiyama, Yasuo Wada and Tomihiro Hashizume, *Appl.Phys.Lett.*, **72**, 1581 (1998).
- [5] T. Akai, T. Abe, T. Shimomura, M. Kato, M. Ishibashi, S. Heike, B.-K. Choi, T. Hashizume and K. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4764 (2003).