

## 論文内容の要旨

論文題目 導電性高分子ナノファイバーの開発と電気物性に関する研究

氏名 佐光 貞樹

近年、半導体デバイスは驚異的な高密度・高集積化を遂げているが、微細化がより進みナノメータースケールになると、加工限界、高価格化などの問題が生じ、根本的な発想の転換が求められている。このような問題を解決するためのアプローチの一つとして、従来の微細化（マクロからミクロへ）の方向とは逆に、分子の組織化・集積化（ミクロからマクロへ）による機能素子を目指した分子エレクトロニクスの研究が急速に発展している。単一分子を究極の分子素子として機能させようという分子エレクトロニクスの研究では理論的側面から多くの研究がなされ、分子ダイオード、分子メモリー、分子スイッチなどさまざまな機能を持った分子素子が提案されてきた。しかしながら単一分子という空間スケールの小ささゆえに実験による検証は進まず、わずかに LB 膜や自己組織化単分子膜において整流特性を示すことが確認されるに留まっていた。その後のナノテクノロジーの隆盛とともに単一の原子や分子に働きかける実験手法の開発が爆発的に進展し、特に走査型プローブ顕微鏡の技術や電子線リソグラフィーによる微細加工の技術の発達により、2000 年以降 STM、AFM などの走査型プローブ顕微鏡による単分子膜中の孤立分子の特性測定や数 nm のギャップを持つ固定電極によるクーロンブロックードや近藤効果の観測などが行なわれ、単一分子素子の実証実験として大きく注目されている。このように分子素子単体の特性研究が進む一方で、分子素子をデバイスとして集積化して電子回路を構築しようという研究はいまだほとんど行われていない。

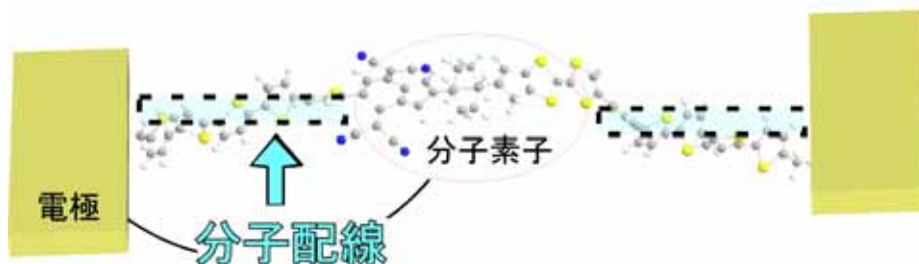


図 1 . 分子素子と電極の接続に分子配線を使用した分子デバイスの模式図

分子素子をデバイスとして集積回路を構築するためには、分子素子とマクロな電極と接合するための分子スケールの配線材料（分子配線）が必要不可欠である。特に導電性高分子は高分子鎖上に広がった電子共役構造を持ちドーピングを施すことで金属に匹敵する高い導電率を示すことや、有機化学合成の手法によりさまざまな修飾手法が確立されていることなどの利点があり分子配線の有力な候補と期待されている。

導電性高分子は高分子であるために形態の自由度が大きく、高分子鎖が伸張したロッド状形態では大きな導電性を示すのに対して、単分子鎖レベルに孤立させると分子鎖は大きな内部自由度のために丸まったコイル状形態をとりやすく、共役系が分断されて導電性が低下してしまうという問題点がある。導電性高分子で分子配線を実現するためには分子素子と接続するための分子スケールの細い直径でありながら高い導電性を確保するために高分子鎖が伸張された状態を維持している必要があるという矛盾した 2 つの要請が求められる。導電性高分子一本鎖では直径が 1 nm にも満たないため取り扱いが難しいことから、数 nm 程度の直径を持った導電性高分子のナノファイバー状分子集合体を形成することにより分子スケールの直径を持ちかつ高分子鎖が伸張した状態を維持した分子配線を実現しようという機運が高まっており、分子スケールの直径を持った導電性高分子ナノファイバーの作製手法の検討及びその電気物性測定手法の確立が求められている。

本研究では分子スケールの直径を持つ導電性高分子ナノファイバーの作製手法に関して 2 種類の作製手法の検討を行なった。第 1 の作製法は DNA の単分子伸張法として研究されている分子コーミング法を導電性高分子に応用した手法である。分子コーミング法によるナノファイバーの作製法では、液体の流動場を利用して導電性高分子を固体基板上で伸張しナノファイバー状集合体を形成させる。もう 1 つの作製法は、導電性高分子間に働く電子間相互作用により導電性高分子の溶液からナノファイバー状集合体を得る再結晶法である。再結晶法では結晶性の高い導電性高分子のファイバーを得ることができる。

ナノファイバーの電気物性測定手法としては、ナノファイバーを基板上の電極間に配置し AFM で電極間に橋渡ししたナノファイバーの形態を観察した上で電気伝導度や電界効果トランジスタ特性の測定を行なった。この際用いる電極に必要な条件として、電極間隔はナノファイバーの長さより狭い ( 数 100 nm 以下 ) 必要があり、さらに電極間に橋渡ししたナノファイバーの形態を原子間力顕微鏡 ( AFM ) 等で観察するために数 nm 程度のナノファイバーの外径よりも電極基板の表面上の荒さが十分に小さいことが求められる。上記のような要請を満たす微細電極端子付き基板は通常のフォトリソグラフィによる微細加工では作製できない。そこでフォトリソグラフィと AFM リソグラフィという 2 種類のリソグラフィ手法を組み合わせることで使用することにより絶縁層の膜厚が 150 nm の SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に電極間隔が 200 nm 程度の Pt の微小電極端子を作製した。作製した基板表面の凹凸は 1 nm 以下と非常に平坦性が高く、ナノファイバーを橋渡しする前の電極間のインピーダンスは 10 TΩ 以上と良い絶縁特性を示した。以上の結果からフォトリソグラフィと AFM リソグラフィを組み合わせることで SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にスパッタリングした Pt を微細加工することにより、導電性高分子ナノファイバーの形態を観察するのに十分な平坦性に加え、ナノファイバー 1 本の導電性を測定するための狭い端子間隔と高い絶縁特性を持った微細電極端子付き基板を作製することができた。

微細電極端子付き基板上で分子コーミング法による導電性高分子ナノファイバー作製を試みた。導電性高分子にはポリスチレンスルホン酸 (PSS) によりドーピングされて良い電気伝導性を示すポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT/PSS) を使用した。PEDOT/PSS の水溶液を電極端子間にかかるように基板上に滴下し、続けてこの液滴を吸い上げるにより基板上を動く液滴の気液界面の流動場で PEDOT/PSS を伸張して基板上に固定化された PEDOT/PSS ナノファイバーを作製した。電極間のナノファイバーを AFM で観察して得られた画像から、ナノファイバーの直径は 2-10 nm、長さは 0.2-1.5  $\mu\text{m}$  あり、PEDOT の分子構造から推定される幅 0.6 nm に比較してこの PEDOT/PSS ナノファイバーは数本の PEDOT と PSS がバンドル状に絡み合っており、ファイバー状分子集合体を形成していると推定した。さらにナノファイバーは気液界面の後退方向に配向しており、微小電極端子間には 3 本のナノファイバーが橋渡しした。ナノファイバーの配向を制御することができた結果、分子を微細電極端子基板上にランダムにばらまいて載せる場合に比較して効率的に微小電極端子間を橋渡しすることができた。

この微小電極間を橋渡しした PEDOT/PSS ナノファイバーの電気伝導を真空中で測定した。室温で印加電圧が小さい領域ではオーミックな電流電圧特性が得られ、その抵抗値は 800M $\Omega$  と見積もられた。電気伝導度は温度が低下するとともに減少し、その温度依存性から PEDOT/PSS ナノファイバー中のキャリア伝導機構は 1 次元の可変領域ホッピングモデルで記述できることを示した。

さらにナノファイバー 1 本ごとの物性の評価を行なうために、AFM マニピュレーションによる導電性高分子ナノファイバーの切断手法と微小電極端子を用いた導電率測定とを組み合わせる測定手法を確立した。3 本の PEDOT/PSS ナノファイバーを AFM マニピュレーションにより 1 本ずつ切断していくと電極間の電気伝導度は段階的に減少し、この減少幅から 3 本のナノファイバーそれぞれの導電率を見積もることにより、同じ PEDOT/PSS ナノファイバーでも、電気特性では導電率が 0.6 S/cm と 0.09 S/cm である導電性の PEDOT/PSS ナノファイバーと導電率がほぼ 0 S/cm の絶縁性の PEDOT/PSS ナノファイバーの 2 種類があることを明らかにした。

結晶性の高い導電性高分子ナノファイバーの作製には、側鎖のアルキル鎖の炭素数が 4 から 10 までの 4 種類の位置規則性を有するポリ(3-アルキルチオフェン)を使用した。再結晶法で使用する溶媒や濃度、温度などナノファイバーの作製条件を系統的探索した結果、アニソールとクロロホルムを体積比で 8 : 2 で混合した混合溶媒を使用して 70 から 20 まで冷却速度 25 /h で徐冷することにより、検討した 4 種類のポリアルキルチオフェンすべてに関して溶液中でナノファイバー状分子集合体が見出された。溶液中で作製したナノファイバーを基板上に塗布して AFM で形態観察を行い、ナノファイバーは高さが 3-5nm 程度、幅が 15-35 nm、長さが 10  $\mu\text{m}$  以上あり、縦横比が 1000 以上の良好な 1 次元分子集合体形態を有していることを明らかにした。

ナノファイバーの作製過程で溶液の色が70 のオレンジ色から、20 まで冷却後の紫色に変化するサーモクロミズムが観察されたので、ナノファイバー作製過程での紫外可視吸収スペクトルを測定した。導電性高分子は高分子鎖の主鎖方向に共役した電子軌道を有するため、高分子主鎖のコンフォメーション変化により共役長が大きく変化する。共役長の変化は電子軌道のエネルギー準位を変化させるため、紫外可視スペクトル測定は高分子主鎖のコンフォメーション変化による共役長の変化を検出するための有効な測定手法となる。ポリアルキルチオフェンの溶液は70 では445 nm 付近に単一ピークを持つ吸収スペクトルを示し、0.20  $\mu\text{m}$  のフィルターを通してもスペクトルが変化がなかったことから、ポリアルキルチオフェンは70 で混合溶媒に完全に溶解していることが示唆された。20 まで冷却後は650 nm 付近から立ち上がり520 nm 付近で最大となる振動構造を持つ吸収スペクトルを示した。0.2  $\mu\text{m}$  のフィルターに通すとフィルター上には紫色の沈殿が残り、ろ過した溶液は透明な黄色の溶液になりAFM 観察でナノファイバーは見られなくなった。フィルター後の吸収スペクトルでは600 nm 付近の長波長側の吸収帯は消滅し、450 nm 付近に単一の吸収ピークを示した。この結果から600 nm 付近の長波長側の吸収帯は溶液中に生じたナノファイバー状分子集合体に由来することが明らかになった。吸収スペクトルが長波長に移動する現象は深色効果と呼ばれ、高温では主鎖の回転運動のために切断されていた共役系が低温で電子間相互作用により高分子主鎖の積層した分子集合体が形成することで主鎖の回転運動が抑制され共役系が伸びたことを示している。

さらにキャスト法により調製したポリアルキルチオフェンナノファイバー薄膜のフーリエ変換赤外分光測定を行い、アルキル鎖の分子運動に由来する吸収ピークとチオフェン環の分子運動に由来する吸収ピークを確認した。

またナノファイバーのミクロな構造に関する情報を得るため、再沈法で回収したナノファイバーの粉末X線回折測定を行った。粉末X線回折の結果、アルキル鎖長が長くなるに従って低角度側に移動していく指数(100)に対応する明瞭な回折ピークとアルキル鎖長に依存しないチオフェン主鎖が積層した方向の指数(020)に対応する回折ピークが得られた。ナノファイバーの回折ピークはポリアルキルチオフェン薄膜のX線回折のピークと一致したことからナノファイバーは薄膜と同じミクロ構造を有していることがわかった。この結果からナノファイバーは長軸方向にチオフェン環からなる高分子の主鎖が積層してできたミクロ構造を有することが示唆され、紫外可視吸収スペクトルの測定結果とも一致した。

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)ナノファイバーに関しては微小電極端子付き基板を用いてナノファイバーの電界効果トランジスタ特性の測定を行った。印加するゲート電圧 $V_G$ を変化させながらソースドレイン間の電圧 $V_{SD}$ と電流 $I_{SD}$ の関係を測定した結果、印加するゲート電圧を負の方向に大きくするに従って $I_{SD}$ が大きく増幅されたことからポリアルキルチオフェンナノファイバーはホールをキャリアとするp型のFET特性を示すことがわかった。このときのON/OFF比は $10^4$ 以上あり、線形領域から見積もられた移動度は $0.015\text{cm}^2/\text{Vs}$ と良好なFET特性を示すことを明らかにした。