

論文要旨

ナノスケールにおける 繊維状分子集合体の作成と電気特性の研究

新領域創成科学研究科 物質系専攻 47101 市原 秀紀

1. 研究背景

近年の有機分子エレクトロニクス研究には大きく分けて3つの方向性がある。

一つは導電性高分子研究の当初から研究されてきた有機導電性薄膜であり、有機薄膜 FET や有機薄膜太陽電池などの展開を見せている。もう一つは低分子を対象に量子力学的な分析を行う方向性で、単分子や単層薄膜などに対するナノギャップ電極やSTMによる測定などが主流となっている。

三つ目として展開されてきたのは低次元の有機ナノ構造体を用いて分子回路を目指す有機ナノエレクトロニクスの分野で¹⁾、自己組織化やエレクトロスピンング、テンプレート重合などの手法で作製された分子ワイヤを主軸に研究されてきた。当研究室においても、「分子被覆導線」という導電性高分子を用いた材料を対象に、電気物性の解明と分子回路への応用を目指して研究を行ってきた。

本研究においては一つの新規材料である Hexa-*peri*-hexabenzocoronene(HBC)ナノチューブを大きく採り上げるが、この HBC ナノチューブを含め、有機材料からなる低次元構造体は電気物性として金属的特性は持たないことが分かってきた²⁾⁴⁾。従って「導線」の役割を期待するよりも、半導体的な有機分子ワイヤそのものをデバイスとして捉えることで、ナノワイヤの物性を利用するイメージを模索する方向が研究として注目され始めている。

当研究では、まず 10~100 nm オーダーの直径を持つナノワイヤの電気物性測定に適した微細

な電極を背景として、特異な物性を持つ HBC ナノチューブの電気伝導構造を明らかにすることを旨とした。また 100 nm 程度の直径のポアを持つ陽極酸化アルミナを用いて導電性高分子やディスコティック分子をワイヤ化、チューブ化することにより、HBC ナノチューブに続く「機能性ナノワイヤ」の作製・電気物性評価を試みた。

2. 実験

10~100 nm の分子ワイヤの電気物性測定を行う電極として、通常のリソグラフィと AFM による電流リソグラフィを併用し、SiO₂基板上に Pt の 100 nm 程度のギャップを持つ 4 端子電極を作製した(Fig.1)。

[1: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene ナノチューブ]

Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC)は、Fig.2(A)に示すようなナノグラフェンを中央に持つ分子で、非対称な側鎖を持つ両親媒性誘導体が ERATO ナノ空間プロジェクトにおいて合成された²⁾。この分子を THF 中で 50°C まで加熱して溶解させた後に室温で冷却すると、グラフェンの π スタックとアルキル鎖の相互作用によって Fig.2(B)に示すような二分子膜がロールアップした直径は約 20 nm、長さは数 μm のチューブを得る。このチューブ分散液から電極基板上に展開した HBC ナノチューブを AFM で観察した。ドーピングは、NOBF₄などのルイス酸を用いた。

HBC ナノチューブに対しては、まず無ドープでの 2 端子測定と NOBF₄でドープした状態での 2 端子測定を行った。

また、電極との接触部分での特性を調べるため、4 端子測定を行って検証を行った。また Fig.2(A)の親水性側鎖の一ヶ所にメチル基を付加したカイラリティを持つ分子を用いて特定の巻き方向に揃ったナノチューブが形成されること明らかにされていることから³⁾、この HBC 誘導体による片巻きナノチューブを用いてダイオード的な電流 - 電圧特性の原因を探った。

更に HBC ナノチューブが示すダイオード的な電流 - 電圧特性を理解するため、X 線や電子顕微鏡を用いて構造解析を始めとする検証実験を行った。

[2: Template Wetting 法によるナノチューブ作製と導電率測定]

Template Wetting 法は、J.H.Wendorff らによって表面エネルギーの小さな有機溶媒、高分子メルトの拡散を利用してアルミナテンプレートを用いて物理的に「濡らし」ただけでナノチューブが形成される、新しいナノチューブ作製方法である⁴⁾。

当研究では、機能性分子チューブとしてまず Pentacene と Porphyrin を用いてナノチューブ作製を行った。ここで、ナノチューブ作製に必要な陽極酸化多孔質アルミナは、0.3M リン酸浴で 150 V、6 時間という条件で陽極酸化を行った。結果として平均して 150 nm 程度のポア径を持つ陽極酸化アルミナテンプレートを作製した。このテンプレートで作製したナノチューブの導電

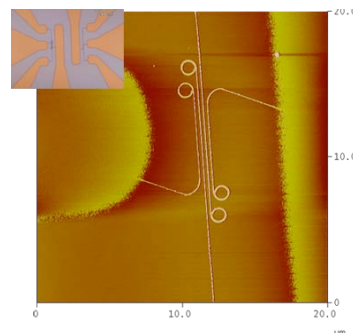


Fig.1 AFM リソグラフィを用いて作製した微細電極

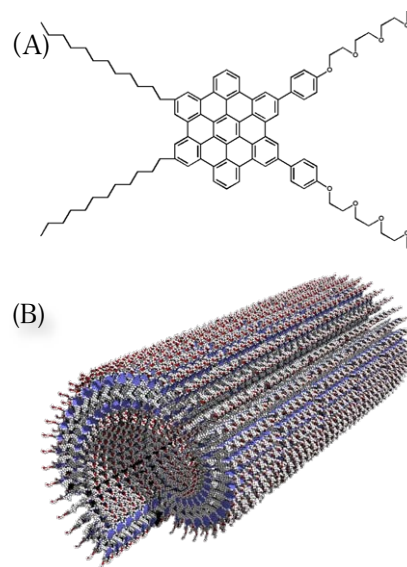


Fig.2 (A) 両親媒性 HBC モノマー分子 ; (B) 自己組織化によりチューブ化した HBC ナノチューブ

率測定、FET 測定、光伝導測定を試みた。

3. 結果と考察

[1: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene ナノチューブ]

HBC ナノチューブの導電率測定の結果は Fig.3 に示すように 10 mV の範囲でオーミックな特性を示した。また導電率は温度を下げると低下し、半導体的な特性であることが示された。この半導体的な温度依存性を調べてみると、通常の導電性高分子等で用いられるシンプルな関数では適したフィッティングを行うことが出来ず、下記のような Arrhenius 型のホッピング伝導と 1次元の変領域ホッピング伝導を足し合わせた関数によってよく近似できることが分かった。(Fig.4)

$$\begin{aligned}\sigma_{HBC} &= \sigma_{Arrh.} + \sigma_{VRH} \\ &= A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right)\end{aligned}$$

この結果は HBC ナノチューブに 2つの電気伝導のパスが存在することを示しており、Fig.4(B)に示すような π スタックカラムに沿った伝導とナノチューブの軸方向に沿った伝導に対応することが予想される。それぞれの活性化エネルギーやパラメータを検討すると、Arrhenius 型の項における活性化エネルギーは 0.21 eV となり、通常の導電性高分子膜やカラム状構造を形成する有機分子膜の値と比べ、妥当な値を示した。VRH のパラメータである T_0 は 3.6×10^4 K という大きな値を示したが、局在長が極めて短いという仮定に立つと妥当な値になる。

更に測定電圧範囲を広くすると Fig.5 に示すように整流特性のような特性を示すことが分かった。これは HBC ナノチューブと電極の界面の Schottky 接合の影響という理由がもっともらしいが、4端子測定を行うと中央の2端子で行った2端子測定の結果とほぼ一致することから、接触抵抗ではなくチューブ自体の特性であるという結論に至った(Fig.6)。

また、カイラリティを持った R 型の HBC ナノチューブの 10~100 本のチューブからなるバンドルを測定し、双方向のダイオード型のカーブを得た。結果、非対称な電流 - 電圧特性は HBC ナノチューブの巻き形状ではなく、より微細な内部構造に起因するものであることが分かった。

[2: Template Wetting 法によるナノチューブ作製と導電率測定]

Template Wetting 法によって作製したナノチューブは Porphyrin 及び Pentacene の 2種類で、Pentacene に関して

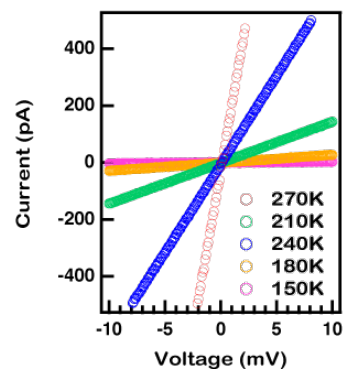


Fig.3 ± 10 mV における HBC ナノチューブの電流 - 電圧特性

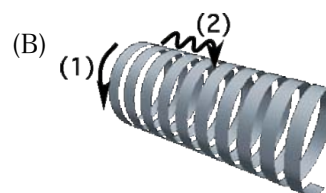
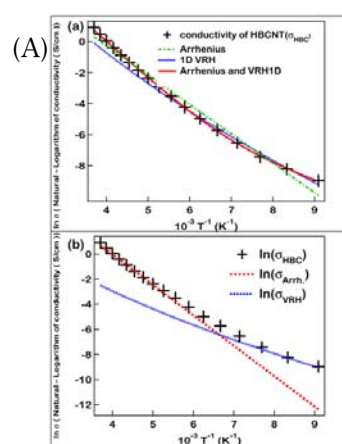


Fig.4 (A)(a)HBC ナノチューブの導電率の温度依存性とフィッティング；(b)温度領域に対する Arrhenius 型と VRH 型への依存傾向；(B) HBC らせんチューブにおける 2つの導電パスのモデル

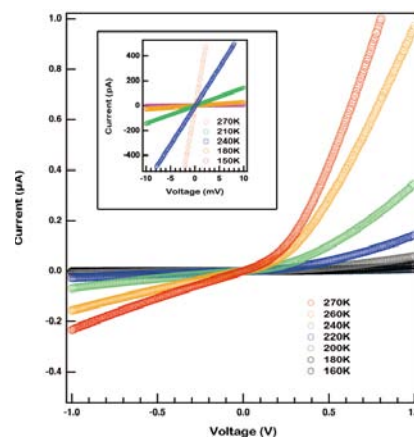


Fig.5 ± 1 V における HBC ナノチューブの電流 - 電圧特性

はAFM観察と導電率測定の両方に成功した。

Fig.7に示したのは微細電極上のPentacene ナノチューブのSEM像、AFM像及び導電率測定の結果である。導電率については、ドーピングをしていないので、絶縁体であることは当然の結果と考えられる。またFET測定に関してはPentacene ナノチューブの剛直性が問題となり、電極上ではバックゲートとなる基板からの電界が効率良く作用せず、キャリアを発生させるに至っていないと考えられる。これに対して光ドーピングやキノン系の分子を後から融解して加えるなどして同様の測定を試みている。

4. 総括

半導体的な有機分子ナノワイヤのデバイスとしての物性評価という目的で100 nm程度のギャップを持つ微細電極を用いて色々なナノワイヤの電気物性測定を試みた。特に自己組織化によって形成されるHexa-*peri*-hexabenzocoronene ナノチューブの測定においては興味深い特性を見出したため、その物性を詳細に検討し、HBCナノチューブそのものに起因する特異なダイオード特性があることを明らかにした。

また、電気物性や光伝導などの外部制御の期待できるいくつかの物質を陽極酸化アルミナを用いてナノワイヤ化し、物性測定を行った。

【参考文献】

- 1) C.Joachim, J.K.Gimzewski, A.Aviram, Nature, 2000, 408, 541
- 2) J.P.Hill, W.Jin, A.Kosaka, T.Fukushima, H.Ichihara, T.Shimomura, K.Ito, T.Hashizume, N. Ishii, T.Aida, Science, 2004, 304, 1481
- 3) W.Jin, T.Fukushima, M.Niki, A.Kosaka, N.Ishii, T.Aida, Proceedings of the Nat. Ac. Sci., 102, 10801 (2005)
- 4) M. Steinhart, J.H.Wendorff, R.B.Wehrspohn, Chem.Phys.Chem., 4, 1171, (2003)

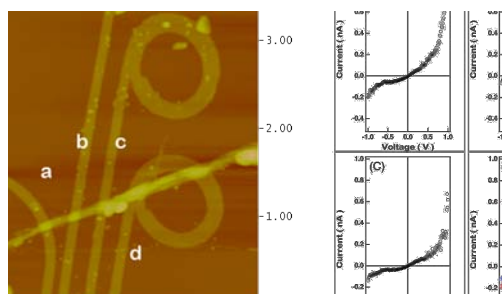


Fig.6 左のAFM像において(A):a(-)/b(+), (B):b(-)/c(+), (C):c(-)/d(+))として測定したもの。また(D)はa(-)/d(+))として計測した4端子測定の結果と(B)との比較。

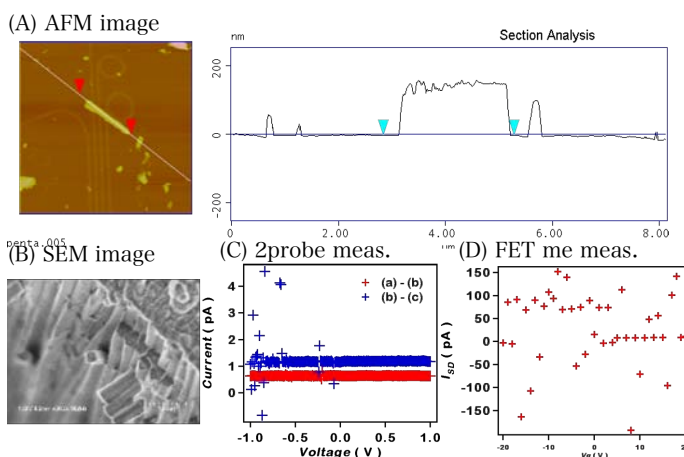


Fig.7 (A) 電極上のPentacene ナノチューブ; (B) テンプレートを一部溶解した状態でのSEM像; (C) (A)の試料に対する2端子測定; (D) (A)の試料に対してSource - Drain電圧を1 Vに固定し、バックゲート電圧を ± 20 Vで振ったもの。