

ナノポア型分子接合

(阪大・産研) ○筒井真楠、森川高典、谷口正輝

Nanopores for forming molecular junction array

(Osaka Univ.) ○Makusu Tsutsui, Takanori Morikawa, and Masateru Taniguchi

【序】

単分子接合は、2 個の電極間に配線された 1 個の有機分子で構成される化学的にその構造が極めて精緻に作られたナノ構造であり、量子効果を反映した分子軌道レベル近傍で生じる急峻な電子透過率の立ち上がりを利用することで、高いゼーベック係数の達成が可能とされている新しい熱電材料である[1]。2007 年に初めて単分子接合のゼーベック係数が実測されて以来 [2]、これまでに高性能 1 分子熱電材料の創出に向けた研究が世界中で広く展開され、様々な骨格の有機分子について、その 1 分子熱電特性が測定されるなどして、単分子接合における熱・電気輸送現象に関する基礎科学が急速に発展してきている[3,4]。しかしその一方で、単分子接合を実デバイスに応用しようとする研究は、未だ報告されていない。

そこで本研究では、単分子接合が有する量子効果を反映したユニークな熱・電気輸送特性をバルクスケールのデバイスで発現するための新規ナノ構造を作製した。作製したのは、Si ウェハ上に作製するナノスケールの細孔と、その中に 2 個の平面電極で挟まれた単分子膜で構成される面直型有機分子アレイ素子構造である(図 1)。こうして作られる多分子接合において、電極間に配線された個々の分子が、隣接する他の分子と相互作用しないような工夫を取ることで、それぞれが単分子接合の特性を発現すると期待できる。本研究では、多分子接合を構成する分子数を細孔断面積で規定可能なナノポア素子の作製を試みた。

【実験】

面直型有機分子アレイ素子構造は以下の微細加工プロセスにより作製した。まず、窒化シリコン膜で表面が被覆された 4 インチ Si ウェハを 25mm 角のサイズにダイシングした。次に、片面にフォトリソグラフ

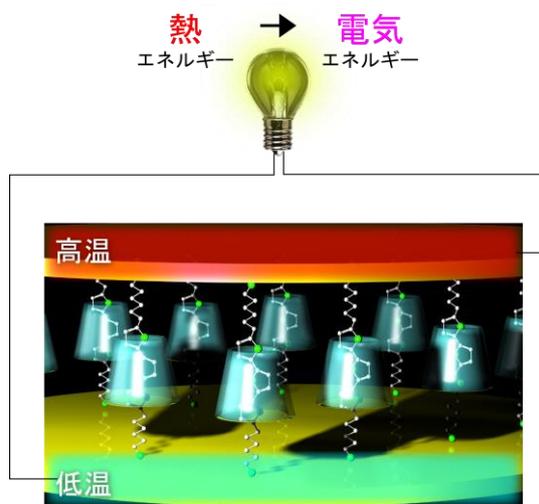


図 1. 面直型有機分子熱電素子のモデル図. 2 個の電極間に配線された多数分子における熱電現象により、電極間の温度差を利用して電気エネルギーが得られる。

イー法を用いて引き出し電極パターンをパターンニングした(フォトレジスト:AZ5206E)。続いて、高周波マグネトロンスパッタ法による金属蒸着を行い、Cr(5nm 厚)/Au(40nm 厚)膜を積層させ、N,N-ジメチルホルムアミド中における超音波洗浄処理によりレジストの残渣を除去することで、引き出し電極を得た。さらに、電子線リソグラフィにより最小線幅 $1\mu\text{m}$ の電極パターンを描画した(EB レジスト:ZEP520A)。そして Cr(5nm 厚)/Au(40nm 厚)膜を蒸着後、N,N-ジメチルホルムアミド中でリフトオフ処理を行うことで、下部電極パターンを形成させた。下部電極作製後、ナノポアを作製した。まず化学蒸着法により 40nm 厚の SiO_2 層を基板全面にコートした。続いて、電子線リソグラフィによる重ね描画を行い、レジスト膜をマスクにして反応性イオンエッチングプロセスによりナノポアを開口させた。その上で、基板を測定対象分子のトルエン溶液中に浸し、ナノポア内の下部電極表面上に単分子膜を形成させた。その後、電子線リソグラフィおよびスパッタによる Au 膜(厚さ 50nm)蒸着を行い、リフトオフすることで、上部電極を作製した。以上のプロセスにより、面直型有機分子アレイ素子を作製した(図 2, 図 3)。

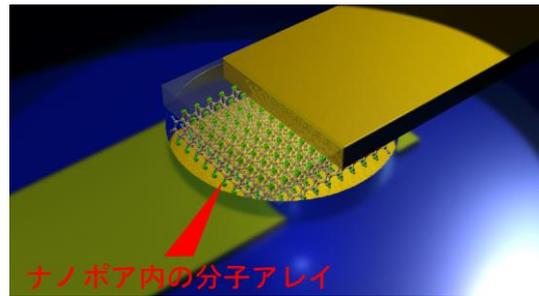


図 2. 多数分子接合内包型ナノポア素子の模式図。

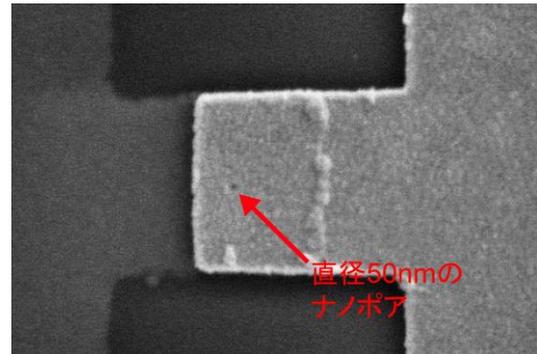


図 3. 多数分子接合内包型ナノポア素子の走査電子顕微鏡像。直径 50nm のナノポアの中に、Au-単分子膜-Au 接合構造が形成されている。

【結果と考察】

直径が 600nm から 50nm までのナノポアで構成された面直型有機分子アレイ素子について、その電流-電圧特性を測定した。その結果、オクタン以上の長さのオクタンモノチオールにおいて、Simmons の理論モデル[5]と良い一致をみる非線形な-V 曲線が得られ(図 4)、またその電気伝導度はナノポアサイズに比例して増大する傾向も確認できた。以上の結果は、ナノポアのサイズで電極間に架橋する分子数が制御可能となることを示唆している。

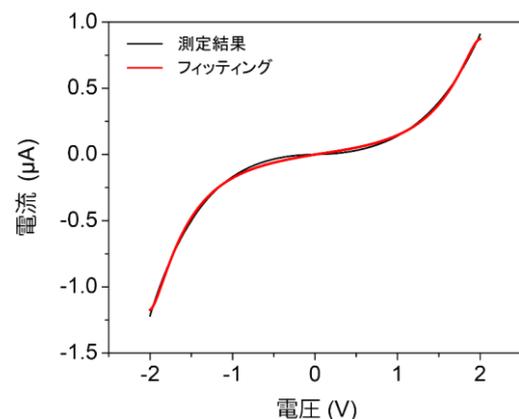


図 4. Octanemonothiol 分子接合の I-V 特性。

【参考文献】

- [1] Y. Dubi and M. Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 131 (2011).
- [2] P. Reddy, S. -Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Science* **315**, 5818 (2007).
- [3] W. Lee, B. Song, and P. Reddy, *Annual Re. Heat. Trans.* **16**, 259 (2013).
- [4] L. Rincon-Garcia et al., *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4285 (2016).
- [5] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).