

金属ナノシートの電気抵抗に分子吸着が及ぼす影響

Effects of molecular adsorption on electrical resistivity of metal nanosheets

東大工¹ ○(M1)加藤 太郎¹, 田中 貴久¹, 矢嶋 超彬¹, 内田 建¹

Dept. of Materials Eng., The University of Tokyo.¹

○T. Kato¹, T. Tanaka¹, T. Yajima¹, K. Uchida¹

E-mail: kato@ssn.t.u-tokyo.ac.jp, uchidak@material.t.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】ナノスケール金属における電子輸送現象の理解は産業的に重要であるにも関わらず未だ不十分である。例えば LSI 配線において、結晶粒界や側壁界面での電子散乱による抵抗の増大は、微細化による LSI の性能向上を阻害する要因となっているが、この抵抗増大を完全には理解できていない[1]。金属ナノシートでは、表面に分子が吸着することで表面での電子散乱頻度が増大し電気抵抗が増加する(Fig.1(a))[2]。この分子吸着による散乱頻度の変化を利用して、高感度の分子センサを創出することが可能である[3]。しかし、金属ナノシートへの分子吸着が電気抵抗へ及ぼす影響の理解は未だ不完全である。これは、表面への分子吸着密度を長時間一定に保つことが一般的に難しく、また吸着分子による電子輸送変化の温度依存性を、分子の被覆率と独立に測定することが困難であることによる。

本研究では、ナノスケール金属の電気抵抗が分子吸着によって変化する現象の高精度モデル構築を目指す。そのために、金属表面に自己組織的に均一な密度の単分子膜を形成する自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers: SAM)に着目した。Au-チオール系 SAM は、濃度や浸漬温度を制御することで高密度かつ安定な (吸着密度が長時間かつ広い温度範囲で一定である) 単分子膜を形成できる[4]。また、金表面には酸化皮膜ができにくく、硫黄以外の分子の吸着の影響を排除できる。これらの理由により、Au-チオール系 SAM は、分子吸着がナノスケール金属の電気抵抗に及ぼす影響のモデル化に適していると考えた。今回、修飾を施さない Au ナノシート (Nanosheet: NS) と SAM 修飾を施した Au NS の抵抗変化の温度依存性を調べたので報告する。

【実験方法】EB 蒸着法で Si/SiO₂ 上に Cr/Au: 2/20 nm のナノシートを幅 0.3 mm, 長さ 1.2 mm のチャンネル部として形成、さらに Au 60 nm を電極パッドとする四端子素子を作製した。SAM 修飾のためのチオール溶液として、イオン交換水を溶媒とした 1 mM 2-メルカプトエタノール(2-MESH)溶液を用い、28°Cの溶液中にデバイスを2時間浸漬する事で SAM を形成した。同条件で作製したサンプルを XPS 測定した結果 Au-S 結合が確認され、TEM 観察の結果からも SAM 膜の存在を確認した(Fig.1(b))。また、QCM 測定からチオールの吸着量を確認し、吸着密度を評価した(Fig.2)。Au ナノシートの抵抗の温度依存性は SAM 修飾前(NS)と SAM 修飾後(SAM-NS)で比較した。

【結果と考察】SAM 修飾前後における、20 K から 50 K まで 5 K 刻み、および 300 K での抵抗の温度依存性を Fig.3 に示す。SAM-NS の抵抗率は NS と比較して約 $4.4 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$ 増加しており、その増加量は温度依存性を示さない。この結果は、Au 表面へ吸着した硫黄による電子散乱はほとんど温度に依存しないことを示唆する。これは、表面散乱の緩和時間 τ に温度依存項があらわには含まない従来の表面散乱モデル[2]と矛盾しない。今後、表面ラフネスや分子の吸着密度が電子散乱へ及ぼす影響を評価し、さらに異なる膜厚のナノシートを用いることで、分子吸着がナノスケール金属の電気抵抗に及ぼす影響の定量的モデルを構築することを目指す。

謝辞:本研究の一部は、JST-CREST(JPMJCR19I2)および科研費(19H00756)の支援を受けたものである。

[1] S. Lakshminarayanan et al., *IEEE Electron Dev. Lett.*, **15**, 307 (1994). [2] B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B.*, **44**, 3277 (1991).

[3] T. Tanaka et al., *Sens. Actuators B*, **258**, 913 (2018). [4] R. Yamada et al., *Chem. Lett.* **28**, 667 (1999).

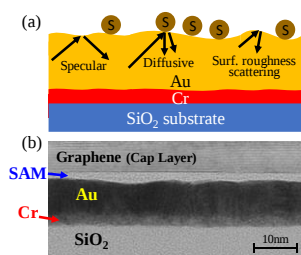


Fig. 1: (a) Schematic diagram of the electrical conductivity in Au/Cr thin film with adsorbed molecules. (b) TEM image of SAM on an Au/Cr metal film.

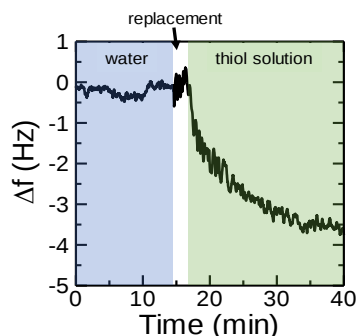


Fig. 2: QCM measurement showing frequency change with adsorption of 2-MESH.

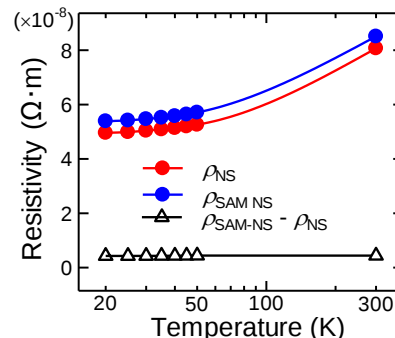


Fig. 3: Temperature dependence of the resistivity of NS and SAM-NS (coverage: $2.5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$).