

平成 21 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360024

研究課題名 (和文) 局所化学反応に伴う微弱発光分析

研究課題名 (英文) Photon Emission accompanied by the Local Chemical Reaction

研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00283721

研究成果の概要：

分子発光のプラズモン増強効果を利用して金属フタロシアニン分子からのトンネル電流誘起発光分析を行った。その結果、Cuフタロシアニンでは、過去に報告されていない蛍光を実験的に始めて観測し、プラズモン増強の効果を実証した。また、見かけ上エネルギー保存則を満たさない発光を捕らえるという不思議な現象を確認した。この解釈として、3重項→3重項消滅による複数分子間でのエネルギー異動機構を導入した。一方、金微粒子を含んだ有機EL素子を構築したところ、金微粒子なしの場合に比べて5～80倍の発光強度増加を確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2007 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・応用界面物性

キーワード：トンネル現象、表面・界面物性、量子細線、有機導体

## 1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展は、半導体産業に代表されるおもにシリコンデバイスの微細化に支えられてきた。しかし、20 世紀後半から 21 世紀初頭まで隆盛を極めてきた半導体微細化、すなわち、デバイスの微小化・集積化もこの数年で限界を迎えるであろうことは周知の事実である。さて、このポスト半導体デバイスとして現状ではさまざまな議論があるが、その一つに分子機能デバイスがある。そもそも、生体内でのさまざまな機能は、すべて有機分子が担っており、脳に代表される高度な情報処理能力、五感に対応するさまざまな外的刺激によるセンサー機能、また、それらの情報を有機的・系統的に処理

して生命活動を行っていくシステムは、見事である。人工的な情報処理システム構築においても、それら生体機能を模倣・発展させていくことが今後非常に重要な研究分野となる。本申請研究では、有機分子を利用したナノデバイス作製の基本となる、固体表面上での単一分子素反応を制御と、その動的な電子状態解析、および電子輸送特性における本質的な理解にある。有機分子を用いる最大の利点は、有機分子が持つ自己組織化現象を積極的に利用できることにある。自己組織化現象を積極的に利用した二次元周期構造をテンプレートとして、その上で局所的な化学反応を制御することにより、ナノスケールでの微細改質を行うことができれば、分子を利用し

たナノデバイスの構築及び集積化が可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、機能性有機分子の局所領域での化学反応、一次元分子鎖の電子輸送に伴う微弱な光子放出を検出することにより、発光分析から見た、単一化学素反応の理解と解明、電子輸送特性、特にポーラロン電導における電子状態解析評価を行う。さらに機能性有機分子を機能ブロックとした分子機能デバイスを構築し、将来のデバイス応用の可能性を探索する。

## 3. 研究の方法

### 局所化学反応に伴う微弱発光分析

近年、走査トンネル顕微鏡の探針から電圧パルスを印加することにより、連鎖重合反応を誘発してポリジアセチレン単重合分子鎖を作製する技術が開発された (Y, Okawa and M. Aono, Nature 409 (2001) 683)。申請者らもこの技術を有しているが、申請者らは、この重合反応が起こる際に、特異な電流増加が発生することを突き止めた (桑原他、応用物理 72 (2003) 1291)。現在のところ申請者らは、この原因として重合反応により形成された重合鎖に対して、走査トンネル顕微鏡の探針先端に印加されている高電界により、探針直下で高密度のポーラロン準位が形成されることによると考えているが、真偽については、これだけの情報ではわからないのが現状である。その真相究明には、他の手法による新たな情報が必要でありそのため、本申請研究では、これらの探針直下で起こる局所的な化学反応、電子輸送特性を解析するために、トンネル電流誘起発光分析を行う (図1)。

トンネル電流誘起発光分析は、トンネル電流が流れる際、その微小領域から発生する光子を検出・分析することにより、発光点での電子状態を分析・評価するものである。トンネル電流誘起発光分析の特徴は次の通りである。

(1) 発光点の特定が原子スケールである。

トンネル電流誘起発光の性質から、その空間分解能は走査トンネル顕微鏡と同程度、すなわち原子分解能を有する。これはすなわち、発生する光子の波長がいかなる波長であっても、その発光点が原子スケールで行えるという大きな特徴がある。我々は走査トンネル顕微鏡によるトポグラフィ像と総発光量を同期して取得する光子マッピングの技術を有している。

(2) 発生する光子のエネルギー分析が可能

発生する光子の波長分散をエネルギー分析することにより、発光の原因となるナノ構造の電子状態解析が可能となる。

これは、通常の走査トンネル分光の情報とは相補的で、特に励起状態からの光子放出による失活を、有効に評価できる。

本研究では、以上のトンネル電流誘起発光分析を積極的に用いて、探針直下での単一化学反応における特異な現象を評価・分析する。また最終年度にはポリジアセチレン

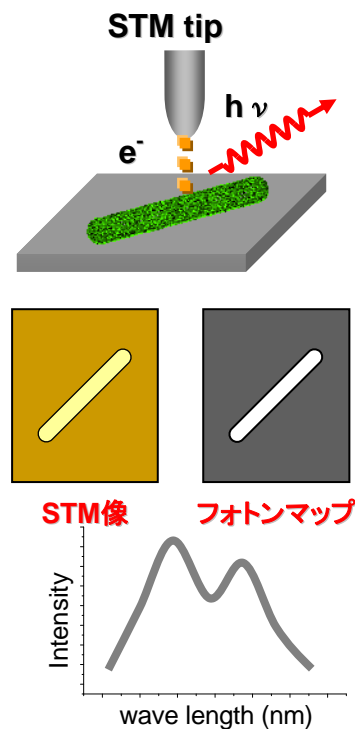


図1 トンネル電流誘起発光により得られる情報

ン等を用いたFETデバイスを作製し、その機能を発光分析の立場から評価する。具体的には、ゲート電極上の高電界下で発生した、定常状態にないポリジアセチレン分子鎖の電子状態 (動的ポーラロン準位) を評価・解析することによりデバイス性能である電荷輸送特性にフィードバックする。

## 4. 研究成果

初年度は、有機薄膜からのトンネル電流誘起発光を効率的に検出するための装置の整備を行った。現在使用している制御装置を、より高精度のRHK社の制御装置に変更するための配線変更、制御ソフトの新規導入を行い、集光効率の向上とノイズレベルの低減に成功した。また、有機薄膜からの発光特性評価においては、金属フタロシアニン分子を用いて実験を行った。単一分子からの発光を検出することは困難であることが予想され、まず蒸着法により約200nmの薄膜を作製し、トンネル電流誘起発光が有効に行われるかをテストした。その結果、基板がグラファイトでは、フタロシアニン分子からの発光が検出されず、

金表面を用いた場合には発光を観察した。この結果は、探針直下に生成されるプラズモンにより、分子の発光が増強されることを意味しており、過去に光により誘起されたプラズモンが存在する場で分子発光が増強されるという報告によく一致している。一方で、検出された分子発光においては、その光エネルギーよりも小さいトンネル電圧においても放出が確認され、見かけ上エネルギー保存則を満たさない発光を捕らえるという不思議な現象を確認した。この解釈として、3重項-3重項消滅による複数分子間でのエネルギー異動機構を導入し、Cu、Zn、Mg、H<sub>2</sub>各フタロシアニンすべての系において、この発光機構が成立することを確認した。中でも、Cuフタロシアニンでは、過去に報告されていない蛍光を実験的に始めて観測し、プラズモン増強の効果を実証した(論文5 他)。

次年度以降では、有機薄膜からのトンネル電流誘起発光分析手法(フォトンSTM)の高度化に関して

1. フォトンマップと発光スペクトルの同時取得システムの構築
2. 表面微細構造を用いたプラズモン増強分子蛍光発光の実空間分解能評価
3. プラズモン誘起現象を用いた有機EL素子の発光増強の評価

について研究を行った。

1では、前年度新規導入した高感度フォトン検出システムを用いて、複数の光ファイバーを発光点近傍に配置することにより、フォトンマップ(STMトポグラフィ像と各ピクセルからの発光強度を同期させることによる発光強度の二次元マッピング)と、発光スペクトルを同時取得できるシステムを構築した。

2では、ナノスフィアリソグラフィを用いた金の微細構造を透明電極上に作製し、1で構築したシステムにより、プラズモン発光の空間分解能を詳細に評価した。これを基板としてフタロシアニン薄膜を蒸着により作製し、分子からのプラズモン増強蛍光のみを検出する蛍光発光イメージングの取得に成功し、トポグラフィ像と同等の空間分解能を有していることを確認した。

3では、有機EL素子として、ITO透明電極/金微細構造/フタロシアニン薄膜(ホール輸送層)/Alq<sub>3</sub>薄膜(電子輸送層及び発光層)/Al電極のサンドイッチ構造を実際に構築し、金微細構造の有無によるEL発光のプラズモン増強効果を評価した。金微粒子がある場合は、ない場合に比べて5~80倍の発光強度が増加し、明らかなプラズモン増強効果を確認した(発表3)。

一方、ナノデバイス構築では、原子レベルで平坦なナノギャップ平坦電極の作成に成功し、それを用いた高移動度の有機FETノ作製を行い、サブミクロンスケールでの有機

FETとしては現時点で最高の移動度を達成することに成功した(論文3)。

以上、最終目的である単一分子反応に伴う微弱発光分析に関しては最終年度までには達成できなかったが、それに余りある多数の成果に恵まれ、また単一分子発光のメカニズム解析およびナノ有機発光デバイス構築の基礎固めに成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7件)

- 1) T. Uemura, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara "Spatially-resolved detection of plasmon-enhanced fluorescence using scanning tunneling microscopy" *Surface and Interface Analysis* 40(2008)1050-1053.
- 2) Megumi Akai-Kasaya, Kayo Yura, Yuichi Higuchi, Akihito Yoshida, Akira Saito, Masakazu Aono, Yuji Kuwahara "Polymerization Direction Controlled Growth of Polydiacetylene on Artificial Silicon Oxide Templates" *Surf. Interface Anal.* 40(2008)1037-1041.
- 3) T. Kawanishi, T. Fujiwara, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, J. Takeya, and Y. Kuwahara "High-mobility organic single crystal transistors with submicrometer channels" *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008) 023303-023305.
- 4) Masato Nakaya, Yuji Kuwahara, Masakazu Aono, and Tomonobu Nakayama "Reversibility-Controlled Single Molecular Level Chemical Reaction in a C60 Monolayer via Iomozation Induced by Scanning Transmission Microscopy" *small* (2008) 4, No. 5, 538-541
- 5) T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono, Y. Kuwahara "Local-Plasmon-Enhanced Up-Conversion Fluorescence from Copper Phthalocyanine" *Chemical Physics Letters*, vol. 448, pp. 232-236, (2007)
- 6) T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, M. Aono, A. Saito and Y. Kuwahara "Tunneling-Current-Induced Light Emission from Copper Phthalocyanine Thin Films" *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* Vol.4 (2006) 4 July, 559-562.
- 7) M. Nakaya, T. Nakayama, Y. Kuwahara, M. Aono "Fabrication of Nanostructures by Selective Growth of C60 and Si on Si(001) Substrate" *Surface Science* 600 (2006)

2810-2816.

〔学会発表〕(計 39 件)

- 1) 桑原裕司 “機能創発のためのナノデバイス構築” 創発化学4班研究会 千里ライフサイエンスセンター 2009年3月22日~23日
- 2) Y. Kuwahara “Fabrication of Molecular Nanosystems and their Function Control” First International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology – Surface and Thin Film Processing– February 16-17, 2010, Icho-Kaikan, Osaka University, Japan
- 3) A. Fujiki “Surface-Plasmon-Enhanced Fluorescence in Electroluminescence Device” First International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology – Surface and Thin Film Processing– February 16-17, 2009, Icho-Kaikan, Osaka University, Japan
- 4) M. Akai-Kasaya “Metal transition of one-dimensional polymer nanowire” International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials Tsukuba, Japan July7-9 2008
- 5) 桑原裕司 “有機薄膜及び細線の電導度制御とそのデバイスへの応用” 関西薄膜・表面物理セミナー 2007年11月30日 グリーンビレッジ交野
- 6) 桑原裕司 “ナノギャップ平坦電極を用いた有機デバイスの機能評価” 秋季第68回応用物理学会学術講演会 2007年9月4日~8日 北海道工業大学
- 7) 赤井恵 “フラット電極を用いたポリジアセチレン分子デバイスの開発” 2006年関西薄膜・表面物理セミナー 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県草津市) 2006/12/1-12/2
- 8) 桑原裕司 “一次元有機分子鎖の電気・電子物性とその機能制御” 物性研究所短期研究会「有機物質のナノ電気特性」東京大学物性研究所 2006/4/24~4/26
- 9) M. Akai-Kasaya “Electrical Transport through Polydiacetylene Wires Using Nanogap Flat Electrodes” 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Shizuoka, Japan. 2006/12/7-12/9
- 10) Y. Kuwahara “Electron Transport Property in Organic Molecular Wires” Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium 2006 Osaka, Japan, 2006/11/20-11/22
- 11) Y. Kuwahara “Development of Noble Methods for Nanoscale Functional

Analysis” International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology, Osaka, Japan 2006/10/19-10/20

- 12) Y. Kuwahara “CONTROL OF ELECTRON TRANSPORT PROPERTY IN A POLYDIACETYLENE MOLECULAR WIRE” 4th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology, Rathen, Germany 2006/9/17-9/21
- 13) Y. Kuwahara “Electron Transport Property in Organic Molecular Wires” TNT2006 “Trends in Nanotechnology” Grenoble, France 2006/9/3-8
- 14) M. Akai-Kasaya “Electrical Transport through Polydiacetylene Wires Using Nanogap Flat Electrodes” International Conference on Nanoscience and Technology, NAN09 and STM'06, Basel Switzerland 2006/7/30-9/4

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 00283721

### (2) 研究分担者

齋藤 彰 (SAITO AKIRA)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90294024

赤井 恵 (AKAI MEGUMI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 50437373

### (3) 連携研究者