

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 30 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20241034

研究課題名（和文） 酸化物半導体表面に構築した共役系単分子膜の電気物性計測と単分子発光素子への展開

研究課題名（英文） Characterization of conjugated molecular monolayer and its application to single molecular light emitting diode

研究代表者

村田 英幸 (MURATA HIDEYUKI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：10345663

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：分子デバイス、エレクトロスピンニング

1. 研究計画の概要

本研究では、酸化物半導体 (Indium-Tin-Oxide: ITO) 基板上で垂直配向させた π 共役系分子を化学結合によって ITO 表面上に固定化する。次に、ITO で被覆した走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針を共役系分子と化学的に接合し、基板- π 共役系分子-STM 探針が一体となったナノ構造体を形成する。この構造体をひとつの物質系と捉え、以下の 3 点を明らかにする。

(1) ITO 基板と分子あるいは分子と STM 探針を結ぶ化学結合種が、分子の電気伝導性にどのような影響を与えるかをトンネル分光法によって解析する。

(2) 共役系分子の分子長を変えた際に、このナノ構造体を流れる電流-電圧特性が受ける影響を実験的に計測する。

(3) 共役系分子の化学構造を制御して単分子発光ダイオードのような新規な有機量子デバイスの創出を図る。

2. 研究の進捗状況

本研究では、ヒドロキシル基とアルデヒド基との反応によってアセタール化合物が生成されることに着目し、芳香族ジアルデヒド化合物 (テレフタル酸アルデヒド TPA) の一方のアルデヒド基を、ITO 基板表面のヒドロキシル基とアセタール化反応させることにより TPA 分子を ITO 基板上に固定化することに成功した。FM-AFM 観察を行ったところ、TPA 分子の配列に相当すると推定される規則的な凹凸が観察され、ベンゼン環同士が face-to-face でスタック配列していることを見出した。この様に ITO 上への有機分子の新しい固定化方法としてアセタール反応の有効性を確認できた。次に上記の方法で表面

修飾した ITO 基板を用いてデバイス特性への影響を調べた。その例として、テレフタルアルデヒド (TPA) を ITO 表面に固定化した修飾 ITO 基板を用いて有機薄膜太陽電池を作製した。すると、ITO のバッファ層としてよく用いられる PEDOT:PSS と同等の優れた発電特性を示すことが分かった。上記の研究成果に加えて、有機 EL 素子において有機/有機界面での界面分子の配向制御が素子の電流電圧特性に及ぼす影響を調べた。その結果、分子配向性の向上に伴って電荷の注入効率が一桁以上向上する事を見出した。

また、共役系高分子の共役連鎖長が電気伝導性に及ぼす影響を明らかにする為に、エレクトロスピンニング法を用いた共役系高分子の配向制御と電気伝導性の関係に着目して検討を行った。我々は、コレクター切替式エレクトロスピンニング装置を新たに開発し、配向と本数を正確に制御した共役系高分子を含むサブミクロンファイバーを作製することに成功した。一軸配向後のサブミクロンファイバーは、延伸率 2 倍時では平均径 490 nm、長さ 50 mm (アスペクト比約 1.0×10^5) であった。延伸したサブミクロンファイバー中における高分子鎖の配向評価を偏光蛍光測定から行い、共役系高分子鎖が高度に一軸配向している事を確認した。一方、楕型電極を用いた電気伝導性測定の結果、延伸率 2 倍のファイバーは未延伸のファイバーに比べ導電率が 26 倍向上し、30 A/cm² を超える極めて大きな電流密度が得られた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

計画の概要に掲げた 3 項目の中で 2 項目に関

して検討が終了もしくは検討中である。計画で目標とした結果が得られていない内容もあるが、当初計画には無かったエレクトロスピニング法によるナノファイバーの作製と評価などから新しい研究成果が得られている。

4. 今後の研究の推進方策

当初の計画からの変更はない。最終年度は目標とした単一分子発光ダイオードの作製と評価に注力する。

5. 代表的な研究成果

(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14件)

- ① T. Nishimura, A. Itabashi, A. Sasahara, H. Murata, T. Arai, M. Tomitori, (Adsorption state of 4,4'-diamino-p-terphenyl through an amino group bound to Si(111)-7×7 surface examined by X-ray photoelectron Spectroscopy and scanning tunneling microscopy) J. Phys. Chem. C, 114, 11109-11114 (2010) 査読有.
- ② T. Matsushima, H. Murata (Observation of space-charge-limited current due to charge generation at interface of molybdenum dioxide and organic layer) Appl. Phys. Lett., 95, 203306 (2009) 査読有.
- ③ Y. Ishii, H. Sakai, H. Murata (Fabrication of submicron patterned electrodes using a single electrospun fiber as a shadow-mask) Thin Solid Films, 518, 647-650 (2009) 査読有.
- ④ T. Nakayama, T. Matsushima, H. Murata, (Immobilization of aromatic aldehyde molecules on indium tin oxide surface using acetalization reaction) Thin Solid Films, 518, 739-742 (2009) 査読有.
- ⑤ M. Campoy-Quiles, Y. Ishii, H. Sakai H. Murata, (Highly polarized luminescence from aligned conjugated polymer electrospun nanofibers) Appl. Phys. Lett. 92, 213305_1-213305_3 (2008). 査読有.

[学会発表] (計72件)

- ① 米内洋貴、馬場 愛、松島敏則、村田英幸、(金属酸化物表面に化学結合した共役系アゾメチンオリゴマーの形成)、第58回 応用物理学関係連合講演会、2011年3月9日、神奈川

- ② 山谷 寛、山村隆介、鶴飼洋平、川江 健、森本章治、米内洋貴、村田英幸、大田昌弘、粉川良平、新井豊子(ITO/YSZ(111)上のテレフタルアルデヒド分子の雰囲気制御 FM-AFM による観察)、2011年3月9日、第58回 応用物理学関係連合講演会、神奈川
- ③ H. Yamatani, T. Arai, T. Kawae, A. Morimoto, H. Yonai, H. Murata, N. Oyabu, M. Ohta, R. Kokawa (π -conjugated molecules on metal oxide surfaces analyzed by FM-AFM in an environment-controlled atmosphere), 13th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 2010年7月31日-8月4日、金沢
- ④ 西村高志、村田英幸、笹原 亮、新井豊子、富取正彦、(Si(100)と(111)表面上のジアミノパラターフェニル分子の吸着状態の比較)、第57回 応用物理学関係連合講演会、2010年3月17日、神奈川
- ⑤ T. Nakayama, H. Murata, (Immobilization of aromatic aldehyde on ITO surface using an acetalization reaction), 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008年12月16-18日、神戸

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：有機EL素子
発明者：村田英幸、松島敏則
権利者：国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学
種類：特許権
番号：特願2009-111726
出願年月日：2009年5月1日
国内外の別：国内

○取得状況 (計1件)

名称：有機材料含有デバイスに適した基板とその製造方法、およびこれを用いた有機材料含有デバイス
発明者：村田英幸
権利者：独立行政法人 科学技術振興機構
種類：特許権
番号：特許第4706047号
取得年月日：2011年3月25日
国内外の別：国内