

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20111014

研究課題名（和文）

金属電極／分子ナノシステム界面制御による電子・発光デバイスの構築

研究課題名（英文）

Development of new electronic and photonic devices by controlling the interface of molecular nano-system.

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：制御された分子と異種物質の界面において発現する新規現象を詳細に調査した。結果、金属電極に接続した二次元高分子膜内の電気伝導において、クーロンブロッケイド効果発現を確認し、その物理的機構を解明した。表面吸着した少数分子アセンブリからの円偏光観察では、分子レベルでのキラリティ評価と分子間相互作用による新たなキラリティ発現を発見することに成功した。また、単一有機分子の酸化還元反応を利用した二端子多経路確率共鳴素子を作製し、ナノ分子集合体の素子化に成功した。

研究成果の概要（英文）：We investigated the emergence of new phenomena at a heterologous interface between well-controlled molecular assembly and good conductor materials. A coulomb blockade transport emerged in continuous polymer layer has been found, and its model was proposed. The investigation of circularly-polarized light emission from molecules adsorbed on solid surface provided a new finding of assembled chiral structure of a few molecules. Furthermore, we successfully achieved a development of new stochastic resonance device, which functions effectively in two terminals, by using multiple pass effect and redox phenomena of single molecule at interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2009年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
2010年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2011年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2012年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
総計	51,900,000	15,570,000	67,470,000

研究分野：表面科学 ナノテクノロジー

科研費の分科・細目：複合新領域、ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：分子デバイス ナノテクノロジー 一分子科学 キラリティ 確率共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

実用化され始めた有機デバイスは分子を集団として扱い、発現される特性も既存の固体物性理論に則して利用している。一方で単分子素子は、有機物質特有の多様性や設計制

御の容易性を利用した多彩な機能が期待されるものの、実用が見込める結果が得られたとは言えない状況であった。その主たる理由は分子-電極接合の不安定性に寄るところが

大きい。金属と有機物界面の制御と物性観察は非常に重要な課題としてその微細な構造にまで踏み込んだ研究が開始されようとしていた。

我々は研究開始当初までに、少数の分子アセンブリを接合することのできるナノギャップ平坦電極作製技術と、独自の分子ナノシステムの計測手法である独立駆動2探針 STM や光子放出STMを用いた様々な研究を行っており、金属と有機物界面の制御と物性の観察が同時に行える環境を有していた。本研究で目標とする分子ナノシステムが創発する機能を利用した分子素子開発と発現の鍵を握る界面での物性評価を包括して行うことの出来る状況であることから、金属電極/分子ナノシステム界面をより科学的に観察し、それらを制御することによる電子・発光デバイスの構築研究を開始した。

## 2. 研究の目的

有機デバイスのサイズを小さくしていくと、大きなきには見えてこなかったさまざまな有機分子、有機結晶、有機/金属界面の基礎物性が見えてきた。有機ナノエレクトロニクスは、要素である分子と、集合である分子個体、それらの境界の物性物理を顕にする研究領域であるとも言えるだろう。

本研究の目的は本領域で開発された階層的分子適応システムを、トップダウン手法と融合させた分子素子作製手法によってシステム化し、特に有機/無機固体界面において現れる現象の解明及び制御を行う。また、制御されたナノ界面において発現する新規な物理・化学現象をデバイス機能として取り込み、分子ナノシステムを用いた確率共鳴デバイス等を試作して、外部からの信号の入出力を行うことによって機能発現を具現化する。

ナノ分子デバイスの構築には、ボトムアッププロセスにより自己組織化した有機集合体と、トップダウンプロセスにより作製された外部接続のための金属電極という異種材料をスムーズに組織化して、デバイス機能を有効に引き出す必要がある。その際重要となるのが、有機分子/金属、有機分子/誘電体といった異種界面に発生する現象の解明と制御である。過去の研究では、ナノサイズの素子システムにおいて、分子本来のさまざまな特性が、界面効果によって十分引き出さ

れないという事実が数多く認められている。このことは、異種材料/有機材料のナノ界面において、原子・分子スケールでの未だ知られていないさまざまな現象が潜んでいることに他ならない。本申請では、界面そのものを新機能発現の“場”と位置づけ、局所電界、超薄膜、ナノ物性等、デバイスとしての極限環境を積極的に利用・探求することにより、これまでに報告のなかった特異な物理現象を精緻に解析・評価することで機能創発をおこない、そのデバイス化を目指す。

また、我々独自の分子ナノシステムの計測手法であるナノギャップ平坦電極、独立駆動2探針 STM、光子放出 STM を用いて、領域において開発されたナノからマイクロ領域の分子システムのさまざまな物性評価を行う役割も担う。

## 3. 研究の方法

超分子化学分野及び非平衡系物理分野による分子ナノシステムの発展を睨みつつ、独自の分子ナノシステムデバイスの開発を次のように行っていく。

(1) 分子ナノシステム素子構造の構築と電気伝導特性の評価

階層的分子適応システムとして期待される分子システムをナノギャップ電極上に孤立させ、分子ナノ集団としての物理特性を評価する。

(2) 高性能ナノサイズ有機デバイスの開発

既に存在する有機デバイスをナノギャップ電極を用いて微細化し、高性能化を図る。

(3) 有機/金属及び有機/絶縁体界面の効果の解明と界面機能創発

上記の研究によって得られた有機/金属及び有機/絶縁体界面の効果を総合し、より安定かつ効果的な界面の選択を行う。また種々の界面による新たな機能発現の探索をおこなう。

(4) 新機能を持つ分子ナノシステム素子の開発

有機/金属面の局所電場増強効果を利用した有機 EL デバイス等、新機能を有する階層的分子適応システムを素子化する。

## 4. 研究成果

有機薄膜内における電気伝導メカニズムの考察において我々が注目したのは、低分子と高分子における電荷移動の類似と相違である。有機導体内におけるキャリアの局在寸

法と形が伝導の機構に深くかかわると考え、一次元素材でありながら二次元の単分子膜を形成する高分子膜の電気伝導を調べた結果、高配向ポリチオフェン単分子膜の電荷移動度に異方性が無いことを見出した。これは電荷が分子膜内に等方的に広がっていることを示唆している。

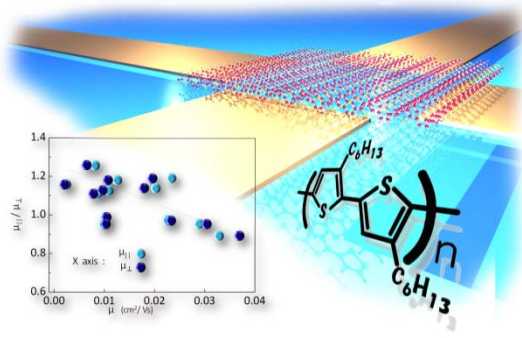


図1. ポリチオフェン二次元単分子膜の模式図及び、膜内移動度の等方性を示す実験結果

次に、有機導体内の電荷移動における強い非線形性の発現に注目した。有機導体において観測される電導度の電界依存性や温度依存性は非常に複雑で、広い範囲の温度や電界下において包括的な一致が得られないことが多い。よって有機導体特有の電荷移動機構の理解には、新展開が求められていた。我々は、ポリチオフェン二次元膜の低温における非線形性が、金属粒子の二次元構造において観察されるクーロンブロッケイド伝導の結果に酷似していることを見出した。クーロンブロッケイド伝導は、微小粒子のように電荷が存在出来る島の静電容量が十分小さく、それらが十分大きな抵抗で連結された系において発現する。では、連続的な有機高分子

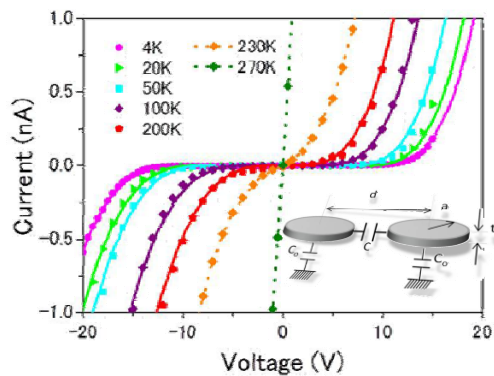


図2. 観察されたクーロンブロッケイド伝導

薄膜内に存在する、電荷を受け入れ、若しくは遮蔽する島は何であろうか。我々は、それが電荷が非局在出来る限られたスペースであると結論付けた。高分子膜内には多数の欠陥が存在する為、電荷の非局在距離が制限される。分子膜はそのようなスペースが敷き詰められ、連結された構造であり、キャリアは敷石をホッピングするような伝導をすると結論付けた。この領域の小さな電荷容量がクーロンブロッケイド作用をもたらす。この遮蔽効果は過剰に導入された電荷が更なる電荷注入を遮蔽する金属粒子の場合とは異なるが、理論的に可能であることが判ってきた。

また、有機分子及びカーボンナノチューブ (CNT) 等のナノ材料の揺らぎを利用した、単一素子における多経路確率共鳴素子を作製し、確率共鳴効果を確認した。試料には一对の電極間にCNTを多数本架橋し、電極とCNT間に酸化還元作用によって電気伝導度の大きく異なることが期待できる有機分子を挿入した。結果、単経路の場合よりも約3倍程度の信号透過効率を確認することが出来た。本素子ではナノ材料特有の量子揺ら

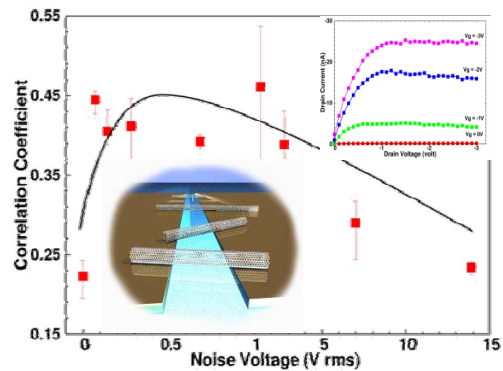


図3. SWNT-FET に観察された確率共鳴効果

ぎを雑音として利用する為、二端子間に多数の信号伝達経路が形成されれば、多経路確率共鳴効果が期待できる。また半導体単層CNTの電界効果トランジスタを作製し、外界場に対して個々のCNTが持つ異なる量子状態の応答性を雑音効果として取り入れた。結果、ゲート電圧に印可した雑音に応じた入力-出力信号相関の増加と減少が確認出来た。現段階ではまだ経路数が多いわけではないが、物質の量子揺らぎを利用した新たな素子応用のデモンストレーションとして、非常に有意義な結果であると考えている。

天然の生体有機分子はすべてキラルである。組成・質量・電子状態が同一である有機分子の対掌性は、光学活性測定によるのみ区別される。しかしながら現在までの研究において、単一分子における対掌性の区別は行われていない。本研究では、円偏光フォトンSTMを用い、探針誘起円偏光ラマン散乱分光分析法を新規に開発し、少数分子アセンブリからの円偏光発光計測を行った。

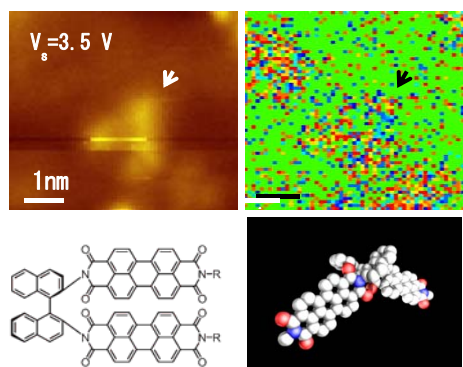


図4. R Chiral-PTCDI の STM 像及び同時取得した光学非対称性子マッピング

結果、固体表面に吸着したキラルPTCDI分子において、光学非対称性の極性が溶液中の分散状態の単一分子とは完全に逆の偏光がトンネル励起によって観測された。この逆転は分子膜から分子二量体までの全ての分子アセンブリにおいて観察され、固相状態における新たな分子レベルのキラル構造の発現を示唆した。キラリティを有する単一分子においては、対掌性に関与する電子系から発生したフォトンには必ず偏光するはずであり、これまで未解明であった分子系のキラリティ発現メカニズムを分子レベルで解明するとともに、キラルー分子化学の新たな学理構築に貢献するものである。

#### 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 15 件)

1. A. Saito, Y. Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, . and M. Aono, “Verification of Thermal Effect produced by Irradiation for Scanning Tunneling Microscope combined with Brilliant Hard X-rays from Synchrotron Radiation”, Current Applied Physics, **12** (2012) S52-S56
2. Tomonobu Nakayama, Osamu Kubo, Yoshitaka Shingaya, Seiji Higuchi, Tsuyoshi Hasegawa, Chun-Sheng Jiang, Taichi Okuda, Yuji Kuwahara, Kazuhiro Takami, Masakazu Aono “Development and Application of Multiple-Probe Scanning Probe Microscopes”, Adv. Mater. , **24**, 13 (2012) 1675-1692
3. Yuji Okawa, Megumi Akai-Kasaya, Yuji Kuwahara, Swapan K. Mandal and Masakazu Aono, “Controlled chain polymerisation and chemical soldering for singlemolecule electronics” Nanoscale, **4**, 10 (2012) 3013 - 3028
4. K Takami, S Tsuruta, Y Miyake, M. Akai-Kasaya, A Saito, M Aono and Y Kuwahara, “Electrical conduction of organic ultrathin films evaluated by an independently driven double-tip scanning tunneling microscope”, J. Phys.: Condens. Matter, **23**, 43 (2011) 434002 (6pp).
5. Aya Fujiki, Yusuke Miyake, Yasushi Oshikane, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito and Yuji Kuwahara, “STM-induced light emission from thin films of perylene derivatives on the HOPG and Au substrates”, Nanoscale Research Letters, **6** (2011) 347.
6. Takuya Tanaka, Yuji Totoki, Aya Fujiki, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Miyake, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Takuji Ogawa, and Yuji Kuwahara, “Enhanced Red-Light Emission by Local Plasmon Coupling of Au Nanorods in an Organic Light-Emitting Diode”, Applied Physics Express, **4** (2011) 032105.
7. Akira Saito, Masaru Yonezawa, Junichi Murase, Saulius Juodkazis, Vygantas Mizeikis, Megumi Akai-Kasaya, and Yuji Kuwahara, “Numerical analysis on the optical role of nano-randomness on the Morpho butterfly’s scale”, J. Nanosc. Nanotechnol. **11**, 4 (2011) 2785
8. Megumi Akai-Kasaya, Noriko Shimada, Akira Saito and Yuji Kuwahara, “Charge-carrier injection into pentacene thin film formed on Si(111) probed by STM spectroscopy”, J. Nanosc. Nanotechnol, **11**, 4 (2011) 2867
9. M. Nakaya, S. Tsukamoto, Y. Kuwahara, M. Aono and T. Nakayama, “Molecular scale control of unbound and bound C60 for topochemical ultradense data storage in an ultrathin C<sub>60</sub> film”, Adv. Mater. **22**, 14 (2010) 1622-1625.
10. A. Saito, T. Tanaka, Y. Takagi, H. Hosokawa, H. Notsu, G. Ohzeki, Y.

- Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, S. Kikuta, and M. Aono, “Direct observation of X-ray induced Atomic Motion using STM combined with Synchrotron Radiation” J. Nanosc. Nanotechnol. **11**, 4 (2010) 2873-2881(9).
11. A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, “Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode”, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 43307-43309.
  12. 赤井恵, “ナノギャップ平坦電極と一次元分子細線”, Electrochemistry, **77** (2009) 894-898
  13. 齋藤 彰、宮村友輔、石川陽子、村瀬淳一、赤井恵、桑原裕司, “誘電多層構造によるモルフオ蝶型発色膜の作製”, J. Vac. Soc. Jpn., **52**, 4 (2009) 218-223
  14. Vygantas Mizeikis, Shigeru Kimura, Nikolay V. Surovtsev, Vygandas Jarutis, Akira Saito, Hiroaki Misawa and Saulius Juodkazis, “Formation of amorphous sapphire by a femtosecond laser pulse induced micro-explosion”, Appl. Surf. Sci., **255** (2009) 9745-9749
  15. 赤井恵、桑原裕司, “導電性高分子を用いた分子ワイヤ素子の開発”, 化学工業, **60**, (2009)227-232
- [学会発表] (招待講演のみ) (計 26 件)
1. Akira SAITO, M. Yonezawa, T. Shibuya, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Simulation analysis on the optical role of the various structural disorder in the Morpho butterfly’s color”, SPIE Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, 10 - 14 March 2013, Town and Country Resort and Convention Center, San Diego, California, USA
  2. Megumi Akai-Kasaya, Yuji Kuwahara, Masakazu Aono, “on-equilibrium structural fluctuation of one-dimensional polydiacetylene nanowire”, The Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS’ 13), 15-18 Jan. 2013, Hotel Jurin, Yamagata, Japan
  3. Akira SAITO, T. Tanaka, H. Matsuno, H. Miki, Y. Furudate, Y. Takagi, M. Akai-Kasaya, Y. Tanaka, Y. Kohmura, T. Ishikawa, Y. Kuwahara and M. Aono, “Nanoscale elemental analysis and applications using STM combined with brilliant hard X-rays”, The 13th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2012), Sep. 10th-14th, 2012, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII Madrid - UPM)
  4. Akira SAITO, M. Yonezawa, T. Shibuya, K. Ishibashi, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Reproduction & Applications of the Morpho-Butterfly’s Specific Colors”, AsiaNANO 2012 (6th in the series of Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology), Sep. 7th-10th, 2012, Crowne Plaza Lijiang Ancient Town Lijiang, Yunnan, China
  5. M. Akai-Kasaya, S. Nagano, A. Saito and Y. Kuwahara, “Nonlinear charge transport in two-dimensional polymer monolayer”, AsiaNANO 2012 (6th in the series of Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology), Sep. 7th-10th, 2012, Crowne Plaza Lijiang Ancient Town Lijiang, Yunnan, China
  6. Akira SAITO, M. Yonezawa, T. Shibuya, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Large area & high-speed reproduction of the Morpho butterfly’s color for true practical applications”, SPIE Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, 11 - 15 March 2012, Town and Country Resort and Convention Center, San Diego, California, USA
  7. M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, A. Saito and Y. Kuwahara, “Nonlinear transport in two-dimensional polymer monolayer”, Symposium on Surface and Nano Science 2012, January 9-12, 2012, Shizukuishi Prince Hotel, Shizukuishi, Shizukuishi, Iwate, Japan
  8. 桑原 裕司, “局在表面プラズモン共鳴による有機 LED の高効率化”, 情報機構「プラズモン」セミナー, 2012/1/23, 江東区産業会館 2 階第 5 展示室
  9. Akira SAITO, M. Yonezawa, J. Murase, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, “Large-area high-throughput reproduction of the *Morpho* butterfly’s color by laser ablation for practical applications”, SPIE Smart Nano-Micro Materials and Devices,



- 5 - 7 December 2011, Swinburne University of Technology, Melbourne
10. A. Saito, G. Ohzeki, H. Matsuno, Y. Takagi, Y. Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, and M. Aono, "High Resolution Chemical Analyses using Synchrotron Radiation for Medical Applications", The 5th China Medical Biotech Forum (CMBF-2011), November 7-9, 2011, Beijing International Convention Center, China
  11. A. Saito, G. Ohzeki, H. Matsuno, Y. Takagi, Y. Tanaka, Y. Kohmura, M. Akai-Kasaya, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, and M. Aono, "Nano-scale Elemental Analysis and applications by Synchrotron-Radiation-based STM", Nano-S & T (BIT's 1st World Annual Congress), Oct. 23-26, 2011, World Expo Center, Dalian, China
  12. 桑原裕司, "有機材料の電気伝導 - 単結晶から単分子膜へ -", 「単分子エレクトロニクス」の現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」2011年度第2回研究会, 2011/10/21-22, 国際高等研究所, 京都
  13. 齋藤彰, 野津浩史, 田中武拓, 高木康多, 大関豪三, 田中義人, 香村芳樹, 赤井恵, 石川哲也, 辛埴, 桑原裕司, 青野正和, "Elemental Analysis at 1 nm Scale by STM combined with Highly Brilliant Hard X-rays", 第66回物理学会年次大会, 2011/9/22-24, 富山大学
  14. Akira SAITO, J. Murase, M. Yonezawa, M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, "Advances in Theoretical & Application Studies on the Specific Photonic Properties of Morpho-butterfly's Color", The 11th International Symposium. on biomimetic Materials Processing, Jan. 25-28 (2011), Nagoya Univ., Nagoya, Japan
  15. 赤井恵, "分子ナノシステムの物性探索と素子応用", 第65回物理学会年次大会, 2010年9月26日、大阪府立大学
  16. A. Saito, J. Murase, M. Yonezawa, M. Akai-Kasaya and Y. Kuwahara, "Applications of Morpho-butterfly's strange blue based on Nano-randomness", 1st Korea-Japan Symposium on Surface Technology, Nov. 25-26, 2010, Songdo Park Hotel, Incheon, Korea
  17. Y. Kuwahara, M. Akai-Kasaya, A. Saito, "Optical and transport properties in molecular nanosystems observed by STM-based techniques", Trends in Nanotechnology (TNT) 2010, Sep. 6-10, 2010, International Iberian Nanotechnology Laboratory, Braga, Portugal
  18. M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara and M. Aono, "Metal transition of one-dimensional polymer nanowire", International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, July7-9 2008, Tsukuba, Japan
- 他、7件
- [産業財産権]  
○出願状況 (計2件)
- 名称: 有機電界発光素子、および有機電界発光素子の製造方法  
発明者: 是津信之、桑原裕司、植村隆文、藤喜彩、田中琢也、赤井恵  
権利者: 大阪大学  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2010/070882  
出願年月日: 24. 11. 2010  
国内外の別: 国際
- 名称: 単一有機分子の酸化還元反応を利用した二端子多経路確率共鳴素子  
発明者: 赤井恵 桑原裕司 松本卓也 川合知二  
権利者: 大阪大学  
種類: 特許  
番号: (K20120167)  
出願年月日: 2012. 8. 30  
国内外の別:
- ## 6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
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
  - (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
  - (3) 連携研究者  
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