

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17204022  
 研究課題名（和文） ナノマテリアルの複合化と電子・光物性制御

研究課題名（英文） Control of electronic and optical properties in nanomaterials and their functional interfaces

研究代表者  
 岩佐 義宏（IWASA YOSHIHIRO）  
 東北大学・金属材料研究所・教授  
 研究者番号：20184864

## 研究成果の概要：

有機分子やカーボンナノチューブを用いたトランジスタを中心に、ナノマテリアルデバイスの界面制御によって、これらの材料の新たな機能性を明らかにした。具体的には、3つの中心的な成果を得た。第1に、有機トランジスタの基礎物性と発光トランジスタの提案・実証、第2に、インクジェット印刷によるカーボンナノチューブトランジスタの作製法の開発、第3に電気2重層トランジスタによる大電荷蓄積と絶縁体－金属転移を実証した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2006年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2007年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
総計	36,100,000	10,830,000	46,930,000

## 研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：有機分子、界面制御、トランジスタ、カーボンナノチューブ、輸送現象、電気二重層、有機・無機材料界面、電界効果ドーピング

## 1. 研究開始当初の背景

本研究が開始される時点で、有機、あるいはカーボンナノチューブなどのナノ材料を用いたトランジスタデバイスは、応用物理学会、APS、MRSなどで近年非常に大きな分野を構成していたし、現在もその状況は変わっていない。しかし、これらはほとんどがデバイス応用を志向した研究であり、物理分野に新領域を開くことを目指した研究はきわめて数少ない。特に、ベル研究所での捏造事件以来、物理分野からのこの方向の興味は非常に小さくなっている。しかし、21世紀の固体物理・材料科学の舞台は、純物質から複合構造へ移ると予想され、界面・デバイスはその入り口であると考えられる。実際、半導体物理で見

られたように、デバイス応用の発展と基礎物理学の発展は平衡して起こってきた。このような歴史と現状を鑑み、異種材料界面のナノスケールでの制御、ナノマテリアルの複合化を通して、デバイス特性の精密制御を可能にし、それによって、物性物理学分野に新たな新風を吹き込むことを意図して、本研究は企画された。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機デバイスの技術を用いて、ナノマテリアルの新たな物性、機能を提案・実証することである。具体的な目的は、  
 (1) 有機半導体単結晶を用いたトランジスタにおける伝導機構を明らかにするとともに、

ショットキトランジスタ、発光トランジスタを実現する。(2)カーボンナノチューブにおいて、有機分子複合材料の物性・機能を開拓するとともに、印刷法によってフレキシブル基板にナノチューブ薄膜トランジスタを作製する技術を構築する。(3)電気二重層トランジスタにより、大電荷量の蓄積による電界誘起絶縁体—金属転移を実現する。

### 3. 研究の方法

(1)有機単結晶を用いて両極性トランジスタを実現し、それを応用して発光トランジスタを作製する。それによって、有機半導体レーザーの可能性を探る。(2)有機分子を内包したカーボンナノチューブの電子状態を明らかにするとともに、インクジェット法によって薄膜トランジスタを作製する。(3)電解質溶液、イオン液体などを用いた電気二重層トランジスタ技術を確認し、電気抵抗、ホール効果の測定により、蓄積電荷量を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1)有機電界効果トランジスタ(FET)とは電流スイッチ素子であるが、本研究では界面制御と有機単結晶の導入によって発光デバイスとしての機能が可能であることを実証した。まず、これまですぐれたp型の特性を示すことが知られていたルブレネンやテトラセンの単結晶において、新たな界面制御法を導入して電子も正孔も注入できる両極性動作を実現した。その結果、有機単結晶初の発光トランジスタを実現した。次に、トランジスタ材料としては注目されていなかった発光性材料を単結晶化し、それを用いて発光トランジスタの作製に成功した。その結果、単結晶特有の光導波効果と発光スペクトルにおける先鋭化が観測された(図1)。この結果は、有機単結晶を用いた両極性発光デバイスが、有機半導体レーザーに向けた有力な方法であることを示唆している。

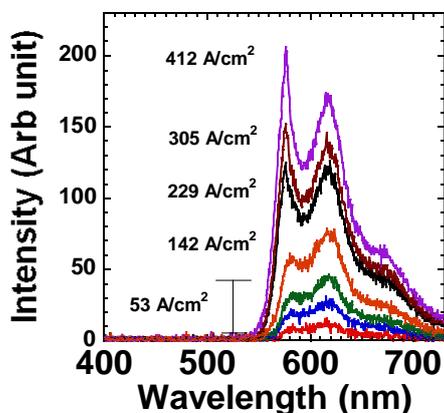


図1 BP3T単結晶両極性発光トランジスタにおける発光スペクトルの電流密度依存性

(2)有機分子を内包したカーボンナノチューブは、ナノチューブをトランジスタに応用する上で、ドーピング制御として優れた方法として期待される。本研究では、有機分子内包カーボンナノチューブの電気特性を低温輸送現象を用いて詳細に調べ、状態密度のドーピング依存性、最高ドープレベルなどを明らかにした。この技術が直接生かせる方法として、インクジェット印刷法を導入した。ナノチューブの分散法の最適化、溶媒の選択などによってオン・オフ比が $10^4$ におよぶ薄膜トランジスタの作製に成功した。

(3)電気二重層トランジスタ(EDLT)を有機単結晶、酸化物単結晶に適用し、非常に優れたトランジスタ特性と、最高で $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ におよぶ非常に高いキャリア密度を実現した。まず、ルブレネン単結晶を対象に、電解質溶液の最適化を行い、ルブレネン単結晶表面にダメージを与えない電解質溶液を用いることによって、非常に高い横伝導度(transconductance)と面伝導度を達成した。具体的にはポリエチレンオキシドに $\text{KC10}_4$ を溶解させた電解質によって、最高で $4 \cdot \text{S}$ というルブレネンでは最高の面伝導度を実現した。

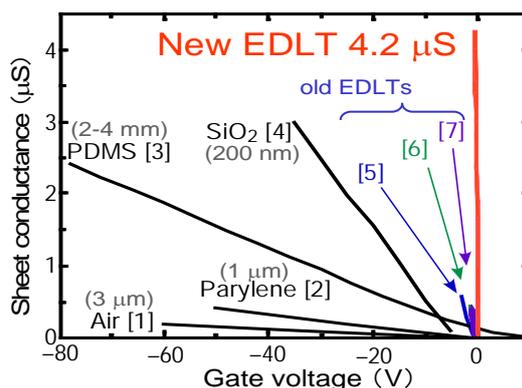


図2 様々なゲート絶縁体によるルブレネン単結晶トランジスタの伝達特性。

さらに、EDLTを酸化物単結晶ZnOに展開した。ZnO単結晶のEDLTにおいてホール効果によって蓄積電荷量の直接測定を行い、ポリエチレンオキシド電解質で $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ に達することを明らかにした。この研究は、液体を用いたトランジスタデバイスにおける初めてのホール効果測定である。さらに、電解質溶液ではなく、イオン性液体を用いたEDLTを作製し、そこでのキャリア数を測定すると、最高で $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に達する極めて大きな値が観測された。この値は、多くの半導体を金属化するとともに、いくつかの物質では超伝導化すら可能な巨大なキャリア数である。実際、ZnOのEDLTを用いて、電界誘起絶縁体—金属転移を観測することに成功した。

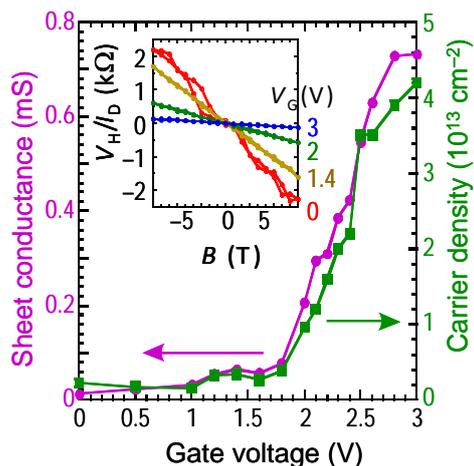


図2 ZnO/PEOの電気2重層トランジスタにおけるチャンネルの電気伝導度とキャリア密度のゲート電圧依存性

結論として、有機分子、ナノチューブなどナノマテリアルの複合化による界面制御によって、FET デバイスの性能を飛躍的に向上させる手法を提案・実証することに成功し、FETを用いた物性物理学研究に新たな方向性を示すことができた。

#### 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 17 件)

- ① S. Noro, et al.  
Ambipolar, single-component, metal-organic thin-film transistors with high and balanced hole and electron mobilities  
Adv. Mater.  
20, 3399-3403, 2008, 査読有
- ② T. Takano, et al.  
Interlayer-spacing dependence of T-c in  $\text{Li}_x\text{MyHFnCl}$  (M : molecule) superconductors  
Phys. Rev. Lett.  
100, 247005, 2008, 査読有
- ③ T. Takano et al.  
Enhancement of carrier hopping by doping in single walled carbon nanotube films  
Journal of the Physical Society of Japan  
77, 124709, 2008, 査読有
- ④ N. Abe et al.,  
Polarization reversal in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  with a rotating magnetic field direction  
PHYSICAL REVIEW LETTERS  
99, 227206, 2007, 査読有
- ⑤ J. Takeya et al.,  
In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors  
PHYSICAL REVIEW LETTERS  
98, 196804, 2007, 査読有
- ⑥ H. Shimotani et. al  
Electrolyte-gated charge accumulation in organic single-crystals  
Applied Physics Letters  
89(20), 203501, 2006, 査読有
- ⑦ Y. Taguchi et. al  
Increase in T-c upon reduction of doping in  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  superconductors  
Physical Review Letters  
97(10), 107001, 2006, 査読有
- ⑧ T. Takenobu et. al  
High-performance transparent flexible transistors using carbon nanotube film  
Applied Physics Letters  
88(3), 033511 (1-3), 2006, 査読有
- ⑨ T. Takahashi et. al  
Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals  
Applied Physics Letters  
88(3), 033505 (1-3), 2006, 査読有
- ⑩ T. Kanbara et. al  
Contact resistance modulation in carbon nanotube devices investigated by four-probe experiments  
Applied Physics Letters  
88, 053118 (1-3), 2006, 査読有
- ⑪ H. Shimotani et. al  
Gate capacitance in electrochemical transistor of single-walled carbon nanotube  
Applied Physics Letters  
88, 073104 (1-3), 2006, 査読有
- ⑫ N. Akima et. al  
Strong anisotropy in far-infrared absorption spectra of stretch-aligned single-walled carbon nanotubes  
Advanced Materials  
18(9), 1166-1169, 2006, 査読有
- ⑬ T. Takenobu et. al  
Optical Stark effect of exciton in single-walled carbon nanotubes  
Japanese Journal of Applied Physics  
45(20), L513-515, 2006, 査読有
- ⑭ M. Shiraishi et. al  
Solution-processed fabrication of single-walled carbon nanotube Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures  
13, 485-489, 2005, 査読有

- ⑮ M. Shiraishi et. al  
Spectroscopic characterization of  
single-walled carbon nanotube field  
effect transistors  
Physical Review B  
71(12), 125419 (1-7), 2005, 査読有
- ⑯ T. Nishikawa et. al  
Ambipolar operation of fullerene  
field-effect transistors by  
semiconductor/metal interface  
modification  
Journal of Applied Physics  
97(10), 104509 (1-5), 2005, 査読有
- ⑰ T. Takenobu et. al  
Control of carrier density by a  
solution method in carbon-nanotube  
devices  
Advanced Materials  
17(20), 2430-2433, 2005, 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① T. Takenobu, "Printable SWCNT  
thin-films for flexible  
electronics", The 5th Japan-Korea  
Symposium on Carbon Nanotube, 11th  
November, 2008  
Busan, Korea
- ② Y. Iwasa "Light Emitting Transistors  
with Organic Single Crystals" 8th  
Iketani Conference, International  
Conference on Control of  
Super-Hierarchical Structures and  
Innovative Functions of Next-Generation  
Conjugates Polymers, 2008 年 10 月 21 日  
~2008 年 10 月 23 日, Awaji, Hyogo  
Prefecture
- ③ Y. Iwasa, "Light Emitting Transistors  
with Organic Single  
Crystals", International symposium on  
molecular conductors Institute for  
Molecular Science, 2008 年 7 月 23 日~  
2008 年 7 月 25 日, Okazaki Aichi
- ④ T. Takenobu et al, "Ink-jet  
printing of flexible carbon  
nanotube transistors" Ninth  
International Conference on the  
Science and Application of  
Nanotubes (NT08) 2008年7月3日,  
Monperier, France
- ⑤ Y. Iwasa, "Electric field-induced  
superconductivity", Alpine Workshop on  
Organic FET, 2007 年 12 月 16 日~2007 年  
12 月 17 日, Braunwald, Switzerland
- ⑥ Y. Iwasa, "Charge transport at  
Organic/Organic and Organic/Inorganic  
Heterointerfaces in FET Structures" 3rd  
Annual Organic Microelectronics

Workshop, Seattle, 2007 年 7 月 8 日~2007  
年 7 月 11 日

- ⑦ Y. Iwasa, "Organic single crystal  
transistors and their applications",  
Mini-symposium on Current Issues in  
Materials, 2006 年 7 月 14 日~2006 年 7  
月 14 日, Chemistry, Durham, England
- ⑧ Y. Iwasa, "Modulation of  
Superconductivity and ferromagnetism  
through Alkali Metal Intercalation",  
Japan-UK Joint Symposium on Chemistry of  
Coordination Space, 2006 年 7 月 11 日  
~2006 年 7 月 13 日, London, England
- ⑨ Y. Iwasa "Nanocarbon materials under  
high pressure", International  
Conference on High Pressure Science and  
Technology, 2005 年 6 月 27 日~2005 年 7  
月 1 日, Karlsruhe Germany
- ⑩ Y. Iwasa, "Interface control and field  
effect properties of molecule based  
semiconductors",  
2005 CERC/ERATO-SSS, 2005 年 6 月 7 日~  
2005 年 6 月 11 日, Hawaii,

[図書] (計 1 件)

- ① 岩佐 義宏(共著)シーエムシー出版  
「環状・筒状超分子新素材の応用技術」  
第 17 章有機分子を内包したナノチューブ  
(216~229), 2006

[その他]

ホームページ

<http://iwasa.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩佐 義宏 (IWASA YOSHIHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 20184864

### (2) 研究分担者

竹延 大志 (TAKENOBU TAISHI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 70343035  
田口 康二郎 (TAGUCHI YASUJIRO)  
東北大学・金属材料研究所・助教授  
研究者番号: 70301132  
小林 慎一郎 (KOBAYASHI SHINICHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 20361173  
下谷 秀和 (SHIMOTANI HIDEKAZU)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 60418613  
笠原 裕一 (KASAHARA YUICHI)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 10511941

### (3) 連携研究者

なし