

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18340104
 研究課題名 (和文)
 フラーレンの単一分子操作による新規なナノデバイスおよびナノ物質の作製
 研究課題名 (英文)
 Fabrication of novel nano devices and nano materials by a single molecule manipulation
 研究代表者
 久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)
 岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
 研究者番号：80221935

研究成果の概要：

C60やC70を始めとするフラーレンや炭素系物質のナノメータスケールでの構造・物性研究ならびにデバイス開発研究を行った。C60とC70の最密表面を形成して局所電界印加による分子空隙の形成、分子空隙の移動、さらには電界印加ポリマー化反応に成功し、多様なナノ物質合成に成功した。さらに、フラーレンや炭素系物質を使った電界効果トランジスタを作製し、デバイス特性をナノスケールで制御して、様々な機能性を付与した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：物性物理化学，界面科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：分子性固体・有機導体，表面・界面，半導体

1. 研究開始当初の背景

本研究課題の申請時において、フラーレンの分子サイズが1 nm程度と走査トンネル顕微鏡 (STM) を使った形状観察が容易であるため、ナノスケールマニピュレーションを行うのに最適な物質であることが示唆されていた。さらに、ナノスケールの電子デバイス作製やナノスケールで電子デバイスの構造や電子状態制御を行うことが重要であることが指摘され

ていた。

そこで、STMを使ったナノマニピュレーション技術をフラーレンに適用して多様なナノスケール構造体を作り上げること、これを使ったナノスケールデバイスを作製すること、さらにはフラーレンや炭素系物質を活性層とする薄膜スケールの電子デバイスの構造や電子状態をナノスケールで制御して機能性を付与し高性能化を図ることは、ナノスケールの

物理と化学において重要な研究課題であると判断した。

2. 研究の目的

本研究課題の当初の目的は、①フラーレンを中心とする炭素系物質のナノメートルスケールでの構造制御と化学反応の誘起によるナノ構造体の作製、②ナノ構造体や炭素系物質を使ったナノデバイスの作製と特性制御、③薄膜スケールの電界効果デバイスのナノスケール構造・電子状態制御による高機能化・高性能化を図ることであった。実際には、フラーレンを中心的なターゲット物質として捉えて、研究展開を行うことにした。

3. 研究の方法

本研究課題の研究方法は大きく分けて二つある。第一の方法は、STMをつかった単一分子スケールでのマニピュレーション技術を直接使ったナノ構造体・ナノデバイス作製であり、第二の方法は、薄膜スケールの電界効果トランジスタデバイスをナノメートルスケール、あるいは分子スケールで構造と電子状態を制御して、高性能化・高機能化を図るものである。これらは、どちらも研究目標を達成するための効率的な手法である

4. 研究成果

本研究課題では、半導体清浄表面上に C_{60} の最密表面を効率的に作製する手法の開発を行い、STMによって最密表面観察を行うとともに、STM探針を使って局所電界印加を行って分子空隙を作製し、これを自在に移動させて新たな空隙パターンを作製することに成功した。さらに、図1に示すように、 C_{60} 最密表面上に局所電界印加して、リング状にポリマーを形成することに成功した(ポリマーリング形成)。このとき、印加する電界の極性を変えて電子

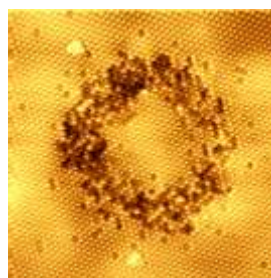


図1. C_{60} ポリマーリングの形成. 電圧印加点はリング中心.

と正孔のいずれかのキャリアを注入してもリング形成される。印加電圧の絶対値を大きくすればリング直径は大きくなり、印加電圧の絶対値が同じ場合は、電子注入の場合に直径は大きくなる。これは、電子の有効質量が正孔の有効質量より小さいことに依存している。これらのことを総合すると、注入されたキャリアは、最密表面を伝搬して徐々にエネルギーを失って、 C_{60} 分子に捕獲されイオン化反応としてポリマー化が引き起こされるとともに、注入点に近い部分ではキャリアのエネルギーが高いため脱ポリマー化反応も引き起こされていると考えられる。図2に実際に起こっていると考えられる機構を示している。また、注入キャリアは伝搬するが、グレインバウンダリーが存在するときには、それ以上広がらずグレインバウンダリーでキャリアが捕獲されてポリマー化反応を引き起こされることが確認された。

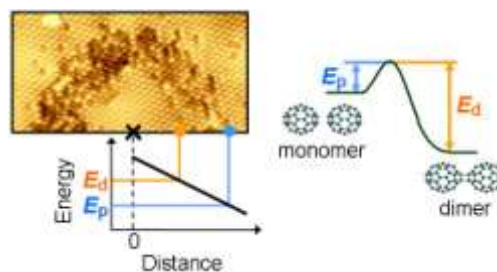


図2. キャリアの伝搬によってエネルギーが低下し、脱ポリマー化とポリマー化の起こる領域($E > E_d$)、ポリマー化のみが起こる領域($E_d > E > E_p$)、何も起こらない領域($E < E_p$)に分けられる。

この研究成果に関しては、Physical Review Letters誌に掲載された。

一方、 C_{70} については分子の対称性が低いため、最密表面形成が極めて困難であったが、基板表面の適切な加熱などの処置によって、数百ナノメートルスケールの最密表面形成に成功した。得られた最密表面への電界印加によって、分子スケールの空隙形成にも成功した。

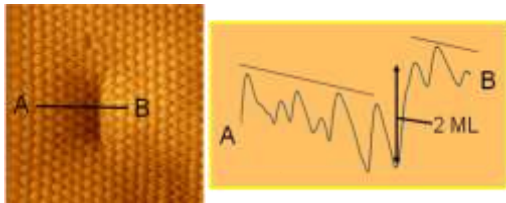


図3. C_{70} 表面の線欠陥の存在とラインプロファイル。断層の存在がわかる。

さらに、 C_{70} の最密表面は、図3に示すように歪みを多く含む構造であり、一方の結晶面が、他方の結晶面の中に滑り込んだ‘断層’を形成する構造も見られた。この断層欠陥は線欠陥であって、この場所へのSTM探針からの局所電界印加は一度に20分子以上の蒸発による大きな空隙を作りだすことが見いだされた。このように、STMを使った局所電界印加は、 C_{60} や C_{70} の最密表面を多様に加工して、ナノスケール構造体を作製することを可能とした。本研究課題では、ナノスケール構造体を作りだすためのSTMによるナノ加工の例として、分子空隙、分子空隙移動、ナノスケールポリマー化反応、さらには歪み部分を利用した電界印加加工などに成功した。これに関連しては、Applied Physics Letters誌などでも研究成果を公表した。

薄膜スケールでのフラーレンや炭素系物質の電界効果トランジスタ(FET)デバイスの機能性付与ならびに高性能の研究を行った。 C_{60} の dendrimer誘導体薄膜を活性層とするFETデバイスを溶液プロセスで作製してその

特性を調べた。最初に、スピノコート膜で C_{60} dendrimer誘導体のデバイスを作製して、次にLangmuir-Blodgett (LB)膜でFETデバイスを作製した。これらは、 n -channel FET動作し、特性は $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。LB膜で形成した C_{60} dendrimer FETデバイスと蒸着で作製した C_{60} FETデバイスについて、バンドギャップ内に形成されるトラップレベルを評価して、状態密度を $N(\epsilon)$ を $10^{-19} - 10^{-20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ の程度であると評価した。また、得られた結果から C_{60} 蒸着膜の方がトラップ密度は少ない。これは C_{60} FETの移動度が2桁高いことと対応している。これらの結果は、Applied Physics Letters誌に掲載された。

さらに、 C_{60} やペンタセンを活性層とするFETで、ソースならびに電極にアルカンチオールの自己集積膜を形成し、ナノメートルスケールでキャリア注入障壁を形成させて、FET特性を制御するとともに、注入障壁の大きさと、自己集積膜を電子あるいはホールが透過するときのトンネル係数を定量的に評価した。作製したデバイスでは、ソースとドレインの2つの電極に同時にキャリア注入障壁が形成されるので、キャリア注入に関する熱障壁モデルにトンネル効果を取り入れるとともに、これを二重障壁に拡張した二重障壁型熱電子放出モデルとして発展させて定量評価を行い、キャリア注入障壁がエネルギーダイヤグラムから予想されるものより、著しく低下していることを明らかにした。さらに、トンネル係数は真空を透過するより小さく、アルカンチオール内はトンネルしやすいという結果を得た。得られた結果は、他グループから報告されている金表面にアルカンチオールを付けて、STMで局所的にキャリア注入して得たトンネル係数(Y. Yasutake et al. Nano Lett. 5, 1057 (2005))と一致している。さらに自己集積膜で片側の電極だけを覆うことによって、単一

障壁型FETデバイスを作製し、単一障壁の熱電子放出モデルでの解析を行うとともに、整流特性の観測に成功した。これらの結果は、ナノメートルスケールでのキャリア注入障壁形成が、薄膜スケールのFETデバイスに機能性を付与させられることを実証した例と言える。これらの研究成果は、J. Phys. Chem. CならびにApplied Physics Letters誌に公表された。

芳香族有機分子ピセン（図4）を使ったp-channel動作するFETデバイスで、移動度が $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越える良好なFET特性を得た。現在までに得られた最高移動度は、 $5.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であって、世界最高値に匹敵している。これは、酸素雰囲気下で得られたものである。ピセンFETは、真空排気すると最大ドレイン電流の絶対値と移動度が低下し、しきい電圧の絶対値が増加する酸素センシング効果があることを見いだした。検知可能な領域は1 ppm以上であり、数分以内で最大変化量の10%に到達する応答特性を得ている。このデバイスは、常温駆動なので、これまでの市販センサーが高温加熱を必要とするのと比べて優位性があり特許出願を行った。また、この酸素センシング効果は、酸素曝露によるバンド内トラップの低減によるものであって、化学ドーピングによるものではないことを明らかに

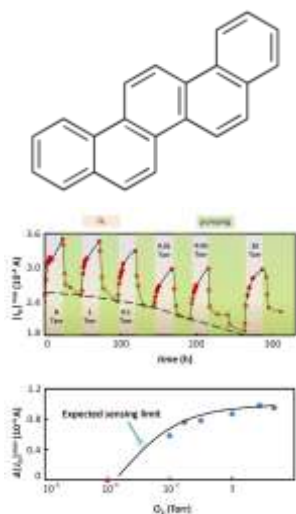


図4. ピセン分子と酸素センシング効果.

した。これらの結果については、J. Am. Chem. Soc. ならびにApplied Physics Letters誌に掲載された。

この他、薄膜FETに関連した研究として、パリレンを絶縁膜として使用したフレキシブルデバイスや電極を導電性高分子に変えてフレキシブル性を付与させる研究などを行って、Applied Physics Letters誌やOrganic Electronics誌などで成果を公表した。

本研究課題に関連して、ピセンの結晶性固体のナノメートルスケールの空隙内に、アルカリ金属を挿入して、7Kと20 Kの超伝導転移を示す結晶相を得ることに成功した。すでに10%を越えるフラクションを有する結晶相も得られており、芳香族分子で初めての超伝導体として注目を集めている。

このように、本研究では当初目標としたナノ構造体の作製ならびに薄膜スケールデバイスのナノスケール人工制御に成功し、関連するサイエンスを発展させることができた。

5. 主な発表論文等

- ① N. Kawasaki, Y. Kubozono, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, Trap states and transport characteristics in picene thin film field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.* 94, 043310-1 – 043310-3 (2009) (査読有) .
- ② Y. Kaji, N. Kawasaki, X. Lee, H. Okamoto, T. Kambe, N. Ikeda, A. Fujiwara, M. Yamaji, K. Omote, Y. Kubozono, High performance C_{60} and picene field-effect transistors with conducting polymer electrodes in bottom contact structure, *Organic Electronics*, 10, 432 – 436 (2009) (査読有)
- ③ Y. Ohta, R. Mitsuhashi, R. Nouchi, A. Fujiwara, S. Hino, Y. Kubozono, C_{70} close-packed surface and single molecule void-formation by local electric field through a scanning tunneling microscope tip *Appl. Phys. Lett.* 94, 043107-1 – 043107-3 (2009) (査読有) .
- ④ N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, A. Konishi, A. Fujiwara, An investigation of

- correlation between transport characteristics and trap states in n-channel organic field-effect transistors *Appl. Phys. Lett.* 92, 163307-1–163307-3 (2008) (査読有) .
- ⑤ Y. Ohta, Y. Kubozono, A. Fujiwara, Transport properties in C₆₀ field-effect transistor with a single Schottky barrier, *Appl. Phys. Lett.* 92, 173306-1–173306-3 (2008) (査読有) .
- ⑥ H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara, M. Yamaji, Air-assisted high-performance field-effect transistor with thin films of picene, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10470–10471 (2008) (査読有) .
- ⑦ Y. Kubozono, S. Haas, W. L. Kalb, P. Joris, F. Meng, A. Fujiwara, B. Batlogg, High-performance C₆₀ thin film field-effect transistors with parylene gate insulator, *Appl. Phys. Lett.* 93, 033316-1–03316-3 (2008) (査読有) .
- ⑧ A. Konishi, E. Shikoh, Y. Kubozono, A. Fujiwara, Potential barriers to electron carriers in C₆₀ field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 92, 173302 (2008) (査読有) .
- ⑨ H. Katayanagi, B. P. Kalfe, J. Kou, T. Mori, K. Mitsuke, Y. Takabayashi, E. Kuwahara, Y. Kubozono, The 4d-4f dipole resonance of Pr atom in an endohedral metallofullerenes, Pr@C₈₂, *J. Quant. Spect. Rad. Trans.* 109, 1590 (2008) (査読有) .
- ⑩ N. Takahashi, A. Maeda, K. Uno, E. Shikoh, Y. Yamamoto, H. Hori, Y. Kubozono, A. Fujiwara, Output properties of C₆₀ field-effect transistors with different source/drain electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 90, 083503-1–083503-3 (2007) (査読有) .
- ⑪ T. Nagano, M. Tsutsui, R. Nouchi, N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, N. Takahashi, and A. Fujiwara, Output properties of C₆₀ field-effect transistors with Au electrodes modified by 1-alkanethiols, *J. Phys. Chem. C.* 111, 7211-7217 (2007) (査読有).
- ⑫ K. Mitsuke, H. Katayanagi, B. P. Kafle, C. Huang, H. Yagi, M. S. I. Prodhan, Y. Kubozono, Relative partial cross sections for single, double and triple photoionization of C₆₀ and C₇₀, *J. Phys. Chem. A.* 111, 8336-8343 (2007) (査読有) .
- ⑬ N. Kawasaki, Y. Ohta, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Hole-injection barrier in pentacene field-effect transistor with Au electrodes modified by C₁₆H₃₃SH, *Appl. Phys. Lett.* 91, 123518-1–123518-3 (2007) (査読有).
- ⑭ H. Sugiyama, T. Nagano, R. Nouchi, N. Kawasaki, Y. Ohta, K. Imai, M. Tsutsui, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Transport properties of field-effect transistors with thin films of C₇₆ and its electronic structure, *Chem. Phys. Lett.*, 449, 160-164 (2007) (査読有).
- ⑮ N. Kawasaki, T. Nagano, Y. Kubozono, Y. Sako, Y. Morimoto, Y. Takaguchi, A. Fujiwara, C.-C. Chu, T. Imae, Transport properties of field-effect transistor with Langmuir-Blodgett films of C₆₀ dendrimer and estimation of impurity levels, *Appl. Phys. Lett.* 91, 243515-1–243515-3 (2007) (査読有) .
- ⑯ R. Nouchi, K. Masunari, T. Ohta, Y. Kubozono, and Y. Iwasa, Ring of C₆₀ polymers formed by electron or hole injection from a scanning tunneling microscope tip, *Phys. Rev. Lett.* 97, 196101-1–196101-4 (2006) (査読有).
- ⑰ M. Ohishi, K. Ochi, Y. Kubozono, H. Kataura, and M. Shiraishi, Improvements in the device characteristics of random-network single-walled carbon nanotube transistors by using high-κ gate insulators, *Appl. Phys. Lett.* 89, 203505-1–203505-3 (2006) (査読有).
- ⑱ K. Ochi, T. Nagano, T. Ohta, R. Nouchi, Y. Kubozono, Y. Matsuoka, E. Shikoh, A. Fujiwara, Output properties of C₆₀ field-effect transistor device with Eu source/drain electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 89, 083511-1 – 083511-3 (2006) (査読有).
- ⑲ Variation of output properties of perylene field-effect transistors by work function of source/drain electrodes, T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, E. Shikoh, and A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.* 89, 053508-1 – 053508-3 (2006) (査読有).
- ⑳ H. Kusai, T. Nagano, K. Imai, Y. Kubozono, Y. Sako, T. Takaguchi, A. Fujiwara, N. Akima, Y. Iwasa, and S. Hino, Fabrication of field-effect transistor devices with fullerodendron by solution process, *Appl. Phys. Lett.* 88, 173509-1 – 173509-3 (2006) (査読有).
- ㉑ T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Field-effect transistors with thin

films of perylene on SiO₂ and polyimide gate insulators, *Appl. Phys. Lett.* 88, 103506-1 - 103506-3 (2006) (査読有).

- 22 S. Fujiki, K. Masunari, R. Nouchi, H. Sugiyama, *Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Nanoscale patterning by manipulation of single C₆₀ molecules with scanning tunneling microscope, *Chem. Phys. Lett.* 420, 82 - 85 (2006) (査読有).

[学会発表] (計 8 件)

<招待公演のみ記載>

1. Y. Kubozono, Physical properties of fullerene materials found by chemical doping and field-effect doping, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, (IWSDRM) 2008, Tsukuba, Japan (July 2008).
2. Y. Kubozono, Characteristics and Trap states of field-effect transistor with thin films of 'old' aromatic hydrocarbon picene, International symposium on organic transistors and functional interface, Iwanuma, Japan (august 2008).
3. 久保園芳博, 電極表面を有機自己組織化膜で覆うことにより形成されるキャリア注入障壁の定量評価, 東北大学金属材料研究所研究会, 仙台, 2007 年 6 月.
4. Y. Kubozono, Application of fullerene molecules towards nanoscale materials, Japan-Taiwan Bilateral Science& Technology Project, Hakone (17-19 July 2007).
5. Y. Kubozono, Carrier injection barriers and impurity levels in organic thin film field-effect transistors, Alpine workshop on organic FET, Braunwald, Switzerland, December 2007.
6. 久保園芳博, フラーレンの単一分子操作による新規なナノ材料開発, 日本化学会第 86 春季年会・アドバンステクノロジープログラム, 船橋, 2006 年 3 月 27-28 日
7. 久保園芳博, フラーレン系電界効果デバイスの動作特性と動作制御, 日本物理学会領域 7 シンポジウム, 松山, 2006 年 3 月 30 日
8. 久保園芳博, フラーレンの単一分子操作によるナノパターンニング, 第 31 回フ

ラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 津, 2006 年 7 月 12-14 日.

[図書] (計 2 件)

1. 久保園芳博, 走査トンネル顕微鏡によるフラーレンナノマニピュレーション, 固体物理, 43, 9 (2008)
2. 岩佐義宏, 久保園芳博, フラーレン材料の電界効果トランジスタへの応用と展望, 未来材料 6, 24 - 30 (2006)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

1. 有機物超伝導体及びその製造方法, 久保園芳博, 神戸高志, 岡本秀毅, 池田直, 岡山大学, 国内特許出願 特願 2009-75004 (2009 年 3 月 25 日).
2. ピセン化合物の製造方法およびピセン化合物の結晶体, 岡本秀毅, 久保園芳博, 山路稔, 郷田慎, 岡山大学, 群馬大学, (株) ナード研究所, 国内特許出願 特願 2008-6326231 (2008 年 12 月 22 日)
3. ガスセンサー, 笠間康彦, 表研次, 横尾邦義, 久保園芳博, 岡本秀毅, 川崎菜穂子, (株) イデアルスター, 岡山大学, 国内特許出願 特願 2008-179965 (2008 年 7 月 10 日).
4. 電界効果半導体素子およびその作製方法, 白石誠司, 大石恵, 久保園芳博, 大阪大学, 岡山大学, 国内特許出願 特願 2006-248495 (2006 年 9 月 13 日).

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号 : 80221935

(3) 連携研究者

該当無し