

氏 名 矢島 高志

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1031 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Electric Properties of Planar Molecules Assembled on
Single-Walled Carbon Nanotubes

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
教授 小川 琢治
助教授 櫻井 英博
助教授 鈴木 敏泰
教授 古田 弘幸（九州大学）

論文内容の要旨

基本構造を組み上げてナノ構造を作製するボトムアップテクノロジーの重要性が注目されて久しい。しかし、これまでにエレクトロニクス分野でそれほど顕著な進展があったわけではない。本研究は、配線とデバイスをボトムアップの手法で前もって作製し、実際にデバイス動作を確認することで、ナノエレクトロニクスの発展に寄与しようというものである。

ナノスケールのデバイスとしては、カーボンナノチューブ (CNT) が代表的な例の一つである^[1]。しかし、これまでの研究では CNT と有機分子の複合体をバルクにして、その全体を一つのデバイスとして用いるものが多かった^[2]。ここで CNT を配線とし、その上に吸着した分子をデバイスとして見なせるならば、ナノデバイスのサイズは急激に小さくなり、CPU などネットワーク回路は益々小型化が可能となり、産業界に対し大きなインパクトを与えることとなるだろう。

ナノ構造体、特に一次元構造体の電気伝導特性を測定する場合、コンタクトモード AFM 法が、特に長軸方向の電気特性を得る為には有効な手段であった。しかし、試料と基板表面の相互作用が小さい場合には、試料が AFM プローブにより掃き出されてしまうという欠点が存在した。近年、大塚ら^[3]は、この欠点を克服する為には点接触電流イメージング原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) 法を開発した。この PCI-AFM 法では、まず①タッピングモードで試料の高さ情報を測定し、②カンチレバーの強制振動を停止し、③停止したカンチレバーを試料に押しつけ、電流-電圧 (I-V) を測定する。①-③を 128×128 点繰り返すことにより、同じ領域の形状像と各点の I-V 曲線を取得することが可能である。

まず始めに、有機分子/単層カーボンナノチューブ (SWNT) 複合体の電気特性をさらに精度良く測定するために、PCI-AFM 法の測定条件を改善した。これまで PCI では、タッピングモードとポイントコンタクトを切り替えるタイミングやカンチレバーの押しつけ速度が適切でなかったため、発振が止まっていないカンチレバーと測定試料が激しく接触していた。特に、柔らかい試料の場合には、試料にダメージを与える上、I-V 曲線にノイズが入るといった問題があった。そこで、従来の PCI-AFM 法の条件を変え、カンチレバーを押しつけるタイミング、押しつけ速度、押しつけ力などを適切に選択したところ I-V 曲線から衝突に起因するノイズの除去に成功した上、像質にも顕著な向上が見られた。特に電流像では、バンドル中の SWNT 一本一本が確認できるようになった。これは従来のコンタクトモードを使った同様の測定^[4]より非常に測定精度が高いことを示している。本研究の測定では全てこの PCI-AFM 法を用いて電気特性の評価を行った。

SWNT 上に吸着したポルフィリンについて研究を行った。実際に研究に用いた分子は、二本のペンチル側鎖を有する 5,15-bis(pentylporphyrinato) Zinc(II) (BPP-Zn) である。バンドルの SWNT を BPP-Zn の溶液に加え、超音波処理を行うと、SWNT の側面に BPP-Zn が吸着することにより SWNT バンドル間に働く π - π 相互作用を弱め、SWNT の孤立分散が可能となる。上述の通り PCI-AFM 法を用いると I-V 曲線をトポグラフィ像と同時に測定が可能であるので、I-V 曲線はポルフィリンの無いところでは原点に対して対称であったのに対し、ポルフィリンが吸着した位置では非対称であった。これは、ポルフィリンと AFM カンチレバーの表面の Pt が接触した際に界面に電気双極子が発生し、Fowler-Nordheim 伝導のバンドスキームを非対称にする為起こったためと考えられる。さらに、poly-[5,15-bis-(3,5-isopentoxylphenyl)-10,20-diethynyl-porphyrinato]-Zinc(II) (porphyrin wire) を用いて BPP-Zn の場合と同様の測定を行った。BPP-Zn 場合と同様、SWNT 上では、原点に対し対称な I-V 曲線が得られたが、porphyrin wire で覆われている位置では、BPP-Zn の際と同様に整流性が観測された。この測定においては、SWNT に巻き付いている porphyrin wire の層が厚い位置ほど整流性が大きくなることが確認された。さらに、同電圧をかけた際の電流量は BPP-Zn の場合に比べ porphyrin wire の方が 100 倍程度大きかった。これは元々ドナー性であるポルフィリンがポリマーになることに

より共役 π 電子が大量に SWNT に流れ込み、伝導に寄与したためと考えられる。

次にポルフィリンと HOMO-LUMO の準位が大きく異なる電子アクセプター性の有機分子を使用し同様の測定を行った。これは極性の変化により整流性がポルフィリンのものと反転すると期待されたためである。まず、*N,N'*-bis(propyl)-1,4,5,8-naphthalene diimide (Pro-NDI)を用い、PCI-AFM 法を用いてポルフィリンの場合と I-V 曲線の比較を行った。その結果、SWNT 上では原点に対し対称な I-V 曲線が得られ、Pro-NDI で覆われている位置では、BPP-Zn の場合と同方向の整流性が観測された。この結果から、分子のドナー、アクセプターを変えただけでは、整流性の反転が起きる訳ではなく、ポルフィリンの際と同様の整流機構が発現することが認められた。

以上をまとめると、本研究では、PCI-AFM 法の改良を行い、一次元ナノ構造物の電気伝導精密測定のための手法として確立できた。さらに、PCI-AFM 法を用いることにより、SWNT 上の有機分子を整流素子として動作させることが可能であることが示された。このことはナノ配線上のナノデバイスという概念が実現されたということであり、将来的にエレクトロニクス分野に与える影響は非常に大きいと思われる。

参考文献

- [1] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, 393 (1998) 49.
- [2] G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, H. E. Romero, K. W. Adu, P.C. Eklund, *Phys Rev. Lett.* 89 (2002) 166801.
- [3] Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 1944.
- [4] A. Fujiwara, R. Iijima, K. Ishii, H. Suematsu, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1993.

ナノ構造体、特に一次元構造体の電気伝導特性を測定する場合、コンタクトモード AFM 法が、長軸方向の電気特性を得る為には有効な手段であった。しかし、試料と基板表面の相互作用が小さい場合には、試料が AFM プローブにより掃き出されてしまうという欠点が存在した。大塚らは、この欠点を克服する為に点接触電流イメージング原子間力顕微鏡 (PCI-AFM)法を開発した。

申請者は、まず第 3 章において有機分子/単層カーボンナノチューブ (SWNT)複合体の電気特性をさらに精度良く測定するために、PCI-AFM 法の測定条件を改善した。これまで PCI では、タッピングモードとポイントコンタクトを切り替えるタイミングやカンチレバーの押しつけ速度が適切でなかったため、発振が止まっていないカンチレバーと測定試料が激しく接触していた。特に、柔らかい試料の場合には、試料にダメージを与える上、I-V 曲線にノイズが入るという問題があった。そこで、従来の PCI-AFM 法の条件を適切に選択したところ I-V 曲線から衝突に起因するノイズの除去に成功した上、像質にも顕著な向上が見られた。特に電流像では、バンドル中の SWNT 一本一本が確認できるようになった。これは従来のコンタクトモードを使った同様の測定より非常に測定精度が高いことを示している。本研究の測定では全てこの PCI-AFM 法を用いて電気特性の評価を行った。

第 4 章においては、SWNT 上に吸着したポルフィリンについて研究を行った。実際に研究に用いた分子は、二本のペンチル側鎖を有する BPP-Zn である。バンドルの SWNT を BPP-Zn の溶液に加え、超音波処理を行うと、SWNT の側面に BPP-Zn が吸着することにより SWNT バンドル間に働く π - π 相互作用を弱め、SWNT の孤立分散が可能となる。上述の通り PCI-AFM 法を用いると I-V 曲線をトポグラフィイ像と同時に測定が可能であるので、I-V 曲線はポルフィリンの無いところでは原点に対して対称であったのに対し、ポルフィリンが吸着した位置では非対称であった。これは、ポルフィリンと AFM カンチレバーの表面の Pt が接触した際に界面に電気双極子が発生し、Fowler Nordheim 伝導のバンドスキームを非対称にする為に起こったためと考えられる。さらに、第 5 章において、ポルフィリンポリマーを用いて BPP-Zn の場合と同様の測定を行った。BPP-Zn 場合と同様、SWNT 上では、原点に対し対称な I-V 曲線が得られたが、ポルフィリンポリマーで覆われている位置では、BPP-Zn の際と同様に整流性が観測された。この測定においては、SWNT に巻き付いているポルフィリンポリマーの層が厚い位置ほど整流性が大きくなることが確認された。さらに、同電圧をかけた際の電流量は BPP-Zn の場合に比べポルフィリンポリマーの方が 100 倍程度大きかった。

次に第 6 章で、ポルフィリンと HOMO-LUMO の準位が大きく異なる電子アクセプター性の有機分子を使用し同様の測定を行った。これは極性の変化により整流性がポルフィリンのものと反転すると期待されたためである。まず、*N,N'*bis(propyl)-1,4,5,8-naphthalene diimide (Pro-NDI)を用い、PCI-AFM 法を用いてポルフィリンの場合と I-V 曲線の比較を行った。その結果、SWNT 上では原点に対し対称な I-V 曲線が得られ、Pro-NDI で覆われている位置では、BPP-Zn の場合と同方向の整流性が観測された。この結果から、分子のドナー、アクセプターを変えただけでは、整流性の反転が起きる訳ではなく、ポルフィリンの際と同様の整流機構が発現することが認められた。

本論文の内容は、独創的であり、有機ナノ科学の発展に大きく寄与すると判断される。本研究内容は、既にいくつかの国際学術誌に発表済みである。(Advanced Materials 既報、J. Nanosci. Nanotechnol. 既報、Nanotechnology(in press))

以上より、本申請論文は博士(理学)の学位論文として十分であると判断した。