

* 配信先：筑波研究学園都市記者会、文部科学記者会、科学記者会、宮城県政記者会、東北電力記者クラブ



平成 30 年 3 月 16 日

報道関係者各位

国立大学法人 筑波大学
国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構
国立大学法人 東北大学
イデア・インターナショナル株式会社

リチウム内包フラーレンの電子の振る舞いを初めて解明 ～次世代有機半導体材料としての応用に道を拓く～

研究成果のポイント

1. リチウム内包フラーレンを「塩」($\text{Li}^+\text{C}_{60}[\text{PF}_6^-]$)の状態で見出し金属表面に吸着させ、これを直接観察することで、精密な電子状態解析に初めて成功しました。
2. フラーレンに内包されるリチウムは「一価の陽イオン」の状態を保つこと、印加する電圧により電荷を制御できることなどを明らかにしました。
3. 本成果は、リチウム内包フラーレンを利用した次世代有機半導体材料の実用化に道を拓くものです。

国立大学法人筑波大学 数理物質系の山田洋一講師らは、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構の境誠司上席研究員、東北大学の権根相准教授、イデア・インターナショナル株式会社の笠間泰彦らと共同で、次世代材料として期待されるリチウム内包フラーレン¹⁾の電子状態²⁾を分子レベルで直接観察し、その詳細な解析に成功しました。

リチウム内包フラーレンは、有機太陽電池やスーパーキャパシタなどの有機エレクトロニクス³⁾デバイスとして応用が期待されていますが、その物性を解き明かすカギとなる電子状態はこれまで明らかにされていませんでした。これは、材料としての機能解析のために必要な金属基板上での挙動を評価する上で、内包フラーレンを単原子層で制御し、基板上に配列させることが困難であったためです。

本研究では、この内包フラーレンをフッ素やリンと結合した「塩」の形($\text{Li}^+\text{C}_{60}[\text{PF}_6^-]$)で真空中に昇華させることにより、金属表面上に内包フラーレンを直接吸着させて単原子層膜を形成し、走査トンネル顕微鏡 (STM)⁴⁾を用いて個々の分子を直接観察することに初めて成功しました。さらに、測定された電子状態を理論計算結果と比較することで詳細な解析を行い、内包されたリチウムがほぼ一価の陽イオンの状態でフラーレン内に存在することを明らかにしました。また、リチウムがイオンとして内包されていることから、電子移動度など、デバイス特性を左右する指標の一つである電子受容性⁵⁾に優れていることや、印加する電圧により電荷を制御できることもわか

りました。このようなリチウム内包フラーレンの詳細な電子状態の解明は、これを利用した高性能な有機エレクトロニクスデバイス実現の礎となるものです。

本研究成果は、Carbon誌（オンライン版）に2018年3月3日付で先行公開されました。

研究の背景

サッカーボール状の炭素分子である C_{60} フラーレンは、有機ナノテクノロジーにおける代表的な材料です。 C_{60} フラーレンはその内部の空間に様々な原子や分子を包みこむことで、その状態を様々に変化させることができると考えられています（内包フラーレン）（図1）。しかし実際には内包フラーレンの合成は難しく、特に反応性の高いアルカリ金属の内包は困難でした。本研究グループでは、これまでプラズマシャワー法と名付けた独自のイオン注入技術により、リチウムイオン Li^+ を内包した C_{60} フラーレン（リチウムイオン内包 C_{60} 、 $Li^+@C_{60}$ ）の創成に成功しています（特許第 5539686 号「電解質を添加した移動相を用いた原子レベルでの $Li^+@C_{60}$ の精製方法」等）。

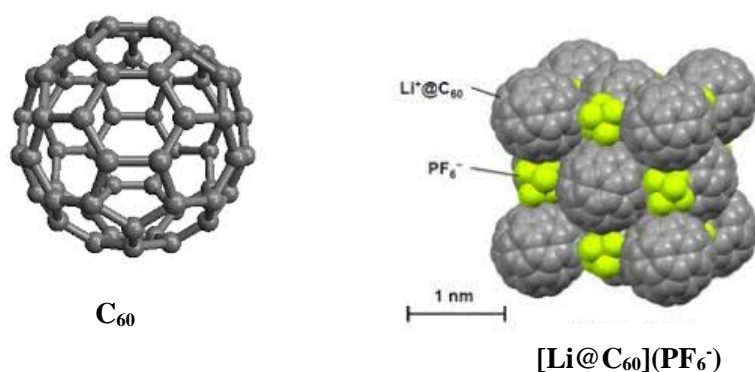


図1 C_{60} と $Li^+@C_{60}[PF_6^-]$

$Li^+@C_{60}$ は、その優れた電子受容性から、有機太陽電池やスーパーキャパシタなどの有機半導体デバイスへの利用が期待されています。しかし、そのために必要な $Li^+@C_{60}$ の電子物性は未だ十分理解できていないのが現状です。これまで、 $Li^+@C_{60}$ について化学反応の解析などは比較的多くの研究が行われてきていますが、物性のカギとなる電子状態を直接計測した例はほとんどありません。特に、実用上重要となる、金属電極表面に吸着した $Li^+@C_{60}$ 分子に関する知見はありませんでした。これは、材料としての機能解析のために必要な、金属基板上での挙動を評価する上で、内包フラーレンを単原子層で制御し、基板上に配列させることが困難であったことによるものです。

そこで本研究では、 $Li^+@C_{60}[PF_6^-]$ を真空中で昇華させることにより、金属基板へ $Li^+@C_{60}$ を単原子層で吸着させ、個々の分子の観察と電子状態測定を試みました。

研究内容と成果

本研究では、 $Li^+@C_{60}[PF_6^-]$ 塩と、それを昇華することで金属基板に吸着した状態の $Li^+@C_{60}$ 分子の双方の電子状態を、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて調べました（図2）。

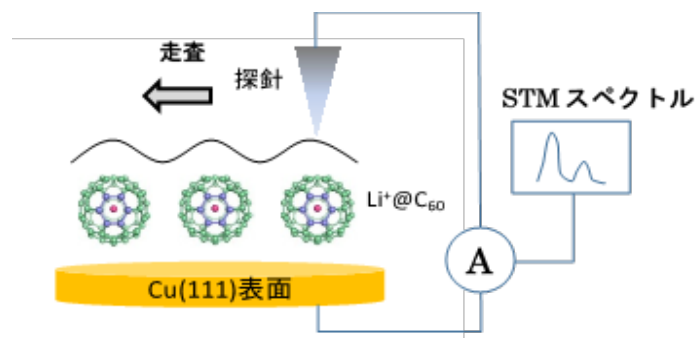


図2 走査トンネル顕微鏡

試料については、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ 塩を真空中で加熱することにより、 200°C 程度で PF_6^- イオンが分離・脱離し、さらに 400°C 程度で $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の昇華が始まることを見出しました。この温度により変化する特徴を利用し、 200°C で十分に PF_6^- イオンを除去したのち、 400°C で $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の昇華物を金属（銅）表面に吸着させることに成功しました（図3）。この時、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ からリチウムイオンは一部脱離しますが、残る $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ から電子状態の測定が可能です。

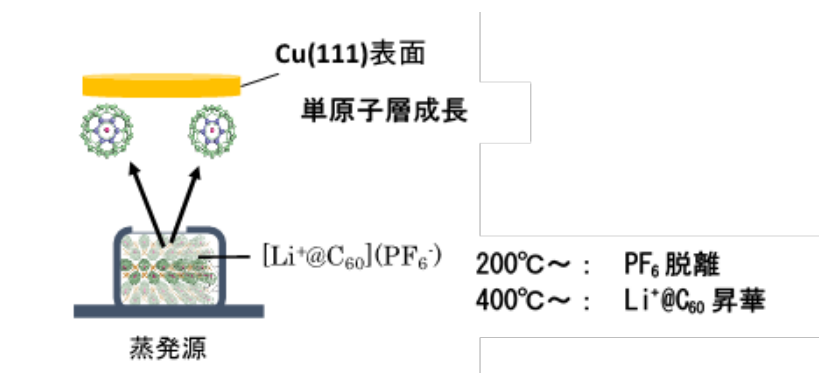


図3 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の真空蒸着

このように得られた試料を対象として STM により電子状態の観察を行った結果、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ 塩では、リチウムイオンがほぼ+1 価のままであり、外側を取り巻く C_{60} はほぼ中性であることがわかりました。さらに単体の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 分子についてはリチウムが C_{60} の上部付近に位置し、その影響により C_{60} の上部の局所的な電子状態が変化すること、また、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 中のリチウムイオンも、塩と同様に+1 価であることもわかりました（図4）。

さらに、STM 測定時に探針に負の高電圧を印加した場合には、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 中の電荷分布が変化することもわかりました。これは、 C_{60} 上部のリチウムイオンが探針の電場によって移動していることを示唆しており、電場により $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の電荷などの特性を制御できる可能性を示すものと考えられます。

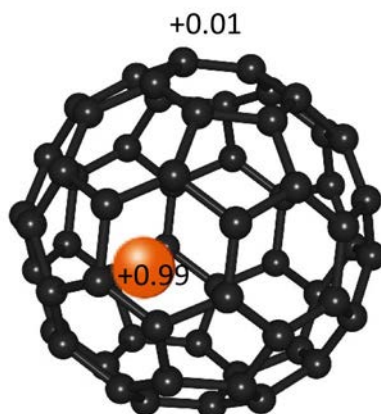


図4 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 分子の電子状態（赤丸がリチウムイオン。数値は電荷を示す。）

今後の展開

本研究では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の詳細な電子状態を解明するとともに、電荷制御の可能性を見出しました。これは、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を利用した高機能な有機エレクトロニクスデバイス実現の礎になるものです。今後は、より純粋な $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 薄膜作製を実現し、その特徴的な性質を利用して新しいデバイス応用の提案を目指していきます。

用語解説

1) フラーレン

フルーレンは、炭素原子から成るサッカーボール状の分子ですが、60 個の炭素原子で構成された C_{60} フラーレンが最も有名です。電子受容性が高く、電子輸送材料として利用されています。有機半導体材料の中でも電子輸送材料は限られているため、様々なデバイス応用のための研究開発が行われています。さらにその空洞に異種原子や分子を内包させたものが「内包フルーレン」です。フルーレンの形状を変えることなく、物性を変えられるこの手法は「内包ドーピング」と呼ばれ、フルーレンの重要な研究課題の一つです。中でも Li や Na などの、活性なアルカリ金属元素の内包ドーピングはフルーレンの物性を大きく変調させることができ、さらなる電子受容性などを付与することもできるため、特に注目されています。

2) 電子状態

原子は、正の電荷を持つ原子核と負の電荷を持つ電子などからなります。材料の性質の多くは、電子の振る舞い（電荷密度や電子のエネルギー準位、電子配置など）によって決まり、これを「電子状態」と呼びます。特にエレクトロニクス材料において、電子状態の情報は非常に重要です。

3) 有機エレクトロニクス

今日のエレクトロニクスは、無機材料で作られたデバイスを利用していますが、有機分子材料を用いたデバイスを利用するものを有機エレクトロニクスと呼びます。分子の柔らかさや軽さといった特徴を生かし、曲面からなる太陽電池やディスプレイ、柔らかいウェアラブルセンサーなどの革新的なデバイスが研究開発されています。

4) 走査トンネル顕微鏡 (STM)

STM は、探針と呼ばれる先端が原子レベルで尖った金属針を、試料表面に近づけ、その表面を走査することで表面の画像を得る顕微鏡です。探針と表面の間に流れるトンネル電流という微小電流を検出しながら、表面の原子や分子の像が得られると同時に、原子、分子 1 個ごとの局所的な電子状態を調べることができます。

5) 電子受容性

有機半導体材料には、正の電荷を持つ正孔（ホール）を輸送しやすいもの（ホール輸送材料）と、負の電荷を持つ電子を輸送しやすいもの（電子輸送材料）があります。有機半導体デバイスには両者とも必要ですが、電子輸送材料には限られたものしかありません。電子受容性が高い分子材料は、電子との親和性が高く、電子輸送材料として用いることができます。

掲載論文

- 【題名】 Electronic structure of Li^+C_{60} : Photoelectron spectroscopy of the $\text{Li}^+\text{C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ salt and STM of the single Li^+C_{60} molecules on Cu(111)
(Li^+C_{60} の電子状態：走査電子顕微鏡及び光電子分光による $\text{Li}^+\text{C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ 塩、 Li^+C_{60} の解析)
- 【著者名】 Yoichi Yamada, Artem V. Kuklin, Sho Sato, Fumitaka Esaka, Naoto Sumi, Chunyang Zhang, Masahiro Sasaki, Eunsung Kwon, Yasuhiko Kasama, Pavel V. Avramov, Seiji Sakai
- 【掲載誌】 Carbon

問い合わせ先

山田 洋一（やまだ よういち）
筑波大学 数理物質系 講師
〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1
E-mail: yamada@bk.tsukuba.ac.jp
Tel: 029-853-5284
URL: <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~surflab/>

境 誠司（さかい せいじ）
量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所
東海量子ビーム応用研究センター 上席研究員
〒319-0016 茨城県那珂郡東海村白方 2-4
E-mail: sakai.seiji@qst.go.jp
Tel: 070-3943-3442
URL: http://www.taka.qst.go.jp/eimr_div/positron/Molspin%20team/index_molspin_top.html

権塚相（くおん うんさん）
東北大学大学院理学研究科巨大分子解析研究センター 准教授
〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
E-mail: ekwon@m.tohoku.ac.jp
Tel: 022-795-6752
URL: <http://www.kiki.chem.tohoku.ac.jp/staff.html>

笠間 泰彦（かさま やすひこ）

アイデア・インターナショナル株式会社 代表取締役
〒981-0922 宮城県仙台市青葉区鷺ヶ森 1-15-35
E-mail: y.kasama@idea-i.jp
Tel: 022-342-8410
URL: <https://lic60.info/>