

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245032

研究課題名(和文)精緻設計ナノ共役分子ワイヤの創製に基づく分子デバイス開発

研究課題名(英文)Development of molecular electronics on the basis of the synthesis of precisely designed molecular wires

研究代表者

安蘇 芳雄 (ASO, YOSHIO)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：60151065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子デバイスに向けて、精緻な分子設計による物性の制御によって機能集積を施した単一分子系素子の構築を目的として研究を遂行した。1位にジアルキルフルオレンをスピロ置換させたチオフェンモノマーを用い4量体をベースとして24量体までの完全被覆長鎖オリゴチオフェン分子ワイヤの単離と両端へのチオシアトアンカー基の導入を達成し、伝導挙動を明らかにした。また、各種の電子系アンカー官能基を有する三脚構造分子を開発し、金電極やグラフェン電極に対する協働的「接合」挙動を解明した。さらに、アンカー官能基の種類に基づく伝導キャリアの制御に成功し、分子熱電変換への道を拓いた。

研究成果の概要(英文)：Toward single-molecular devices, we have accomplished this study for the purpose of the construction of function-accumulated single-molecular systems by the control of physical properties based on precise molecular design. Completely insulated oligothiophene molecular wires up to 24-mer using the thiophene monomer whose beta positions were spiro-substituted with dialkylfluorene, were successfully isolated, and thiocyanate anchor groups were introduced to their terminal positions to clarify conduction behavior. In addition, we developed tripodal molecules bearing a variety of pi-conjugated groups anchoring to electrodes and elucidated their synergic pi-channel hybridization to gold and graphene electrodes. Furthermore, we succeeded in the control of the type of conduction carrier depending of the anchoring functional groups and thus paved the way for molecular thermoelectric conversion.

研究分野：構造有機化学、機能有機化学

キーワード：分子素子 共役オリゴマー 電極アンカー 被覆分子ワイヤ 導電性計測 分子エレクトロニクス オリゴチオフェン

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機エレクトロニクスは、現代社会の IT 技術を支えるシリコンテクノロジーと相補的／補完的な役割を担う近未来技術として注目を集めており、それらの中心となる有機半導体の多彩な電子機能の開拓に期待が寄せられている。こうした中、分子デバイス（有機ナノテクデバイス）が、シリコン半導体を用いる CMOS 高集積化の限界を打破する Beyond CMOS の候補として期待が高まって来ている。有機分子を用いる電子デバイスは 1974 年の整流作用をもつ分子ダイオードの提案 [①] やその後の π 共役分子ワイヤ（分子導線）を基本骨格として用いる電子回路の提案 [②] もあったが、現実味が少ないと考えられていた。最近になって、ナノテクノロジーの進展と相まって実現に向けた実証研究が活発化している。

(2) 分子ワイヤを指向したナノ共役分子の合成研究は 1990 年代に国外を中心に始まったが、その後巨大単分子の合成と物性解明が脚光を浴びるようになった。研究代表者らは合成と物性の研究から、オリゴチオフェンは有効共役長が長く、また、光誘起電子移動の距離依存減衰因子も極めて小さく、分子ワイヤ（分子導線）として有望であることを明らかにした。一方、有機分子の導電特性計測はブレークジャンクション (BJ) 法が主流である中、研究代表者が開発した両末端電極アンカー付き 10 nm オリゴチオフェンにおいて研究協力者の 冨田と共同でナノギャップ電極による導電特性計測が達成された [③]。しかし、金(111)電極基板上での STM 観察では分子間相互作用による顕著な凝集配列が見られ、BJ 法による伝導度測定ではピークの明瞭なヒストグラムが得られず、分子ワイヤのバンドル形成が示唆された。従って、真に単分子の素子特性解明と情報キャリア逸散 (cross talk) 防止の観点から、分子デバイスにおいては分子ワイヤの絶縁被覆が必須であることが分かった。また、分子デバイスにおけるアンカー構造の重要性に着目して、各種官能基を有する堅固な三脚型アンカーの開発を行い、金属電極に対する各種官能基に特徴的な電子的特性の解明と堅固な接合の重要性を明らかにしている [④]。

2. 研究の目的

これまでの研究を踏まえて本格的な分子デバイスへと発展させるために、本研究では、絶縁被覆型分子ワイヤと三脚型アンカーを基本骨格として、精緻な分子設計による物性の制御によって電子注入およびスピン注入や整流、光電変換、熱電変換に適した単分子系の合成を行い、分子デバイス構築と単分子機能の実証を目指す。既にこれまでの研究で、化学ゲート摂動部位を導入した分子ワイヤ、被覆型分子ワイヤ、堅固な自立型三脚アンカーなど、各パーツの合成実績と基本機能

評価に関する知見を蓄積しているため、本課題では分子デバイスに向けて機能集積を施した単分子系素子の構築を目的として研究を遂行する。

3. 研究の方法

本課題では、絶縁被覆型分子ワイヤと三脚型アンカーを基本骨格として、分子デバイスに向けて機能集積を施した単分子系素子の構築を目的として、以下の具体的な項目について研究を遂行する。

- A. アンカー導入絶縁被覆分子ワイヤの合成と導電性計測
- B. 電子注入と電子輸送に適した三脚型アンカー導入被覆分子ワイヤの探索
- C. 本格的な単分子素子の設計・開発と分子デバイスの構築・評価

4. 研究成果

(1) これまでの研究から、分子デバイスに向けた分子ワイヤの導電性計測においては、被覆導線化が必須であることが分かっている。分子光電変換、および、分子熱電変換においては電子伝導性(n 型)の分子ワイヤが必須となる。そこで、チオフェン環に隣接した電子求引カルボニル基と被覆基を同時に取り入れたオリゴチオフェン分子ワイヤの合成を達成し、n 型としての基礎物性を明らかにした(図 1)。

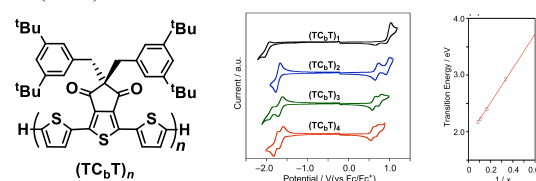


図 1. n 型被覆分子ワイヤ

(2) 一方 p 型の被覆分子ワイヤとして、以前にシクロペンタ[c]チオフェンの平面の上下に *t*-butyldiphenylsilyl を配置して共役鎖を覆ったオリゴチオフェンを合成したが[⑤]、嵩高い置換基を導入したが故に金属電極との接合のためのアンカー部を末端に導入することができていなかった。そこで、新たな被覆部位として平面的なフルオレン骨格を選択し、シクロペンタ[c]チオフェンにスピロ置換した単量体を用いて 6 量体までのオリゴマーの合成を達成した。溶液状態での酸化種の電子吸収スペクトルの検討から電荷の鎖間非局在化に起因する π ダイマー形成が阻害されることを明らかにし、両末端にチオールアンカーの導入にも成功した (*nT*)。これら一連の鎖長の化合物を用いて、研究協力者の 冨田と共同研究で STM ブレークジャンクション (STM-BJ) 法による導電性計測を遂行し、分子間相互作用の無い共役平面性の高いオリゴチオフェン単分子ワイヤの距離依存減衰因子 (1.9 nm^{-1}) をはじめて明らかにした(図 2)。

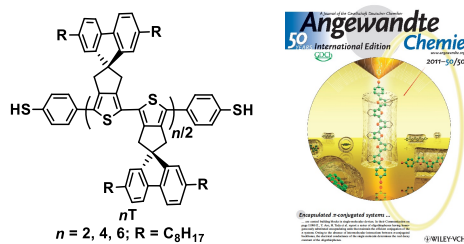


図 2. 被覆型分子ワイヤと導電性計測

(3) 共役系の伝導は、鎖長に依存してトンネルからホッピングに変化するとされている。しかし、 nT の鎖長は 6 量体に留まったため、長鎖の分子ワイヤの合成に重きを置き、溶解性確保のための分岐アルキル鎖 ($R = \text{ethylhexyl}$) を有するフルオレンスピロ置換チオフェンモノマーを用いたが、やはり 8 量体までの合成に留まった。各種スペクトル測定等によって原因となる化学的な特殊要因の解明を進めた結果、カップリング反応に使用する遷移金属触媒と反応条件を最適化することで、4 量体をベースとした一連のオリゴマーの一段階合成に成功し、24 量体までの単離と両端へのチオシアナトアンカー基の導入を達成した(図 3)。これら一連の被覆分子ワイヤの STM-BJ 法による伝導性計測を行い、長鎖共役系の伝導挙動を明らかにしつつある。

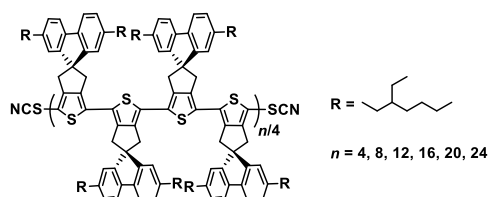


図 3. アンカー導入長鎖被覆型分子ワイヤ

(4) これまでの研究で、三脚型ピリジルアンカーを導入した分子ワイヤにおいて、伝導特性評価と理論計算から、 π 電子が関与する金電極との結合 (π 接合) とこれに起因する高い電気伝導、および、分子の LUMO 軌道が関与する電子輸送を示唆する結果を得ている [6]。そこで本研究では、チオフェン、フラン、ピレン、ペリレン等の電子豊富な π 電子系を接合官能基とする三脚型アンカー ($3Ar-Fc$) の開発を行い、 π 接合と正孔輸送に適したアンカーの探索を行った。電極との接合能の評価は単分子膜のサイクリックボルタメトリー測定で行い、チオフェン官能基が金電極にもグラファイト電極にも高い接合能を示すことが分かった。ピレンやペリレンは予想通りグラファイト電極に高い接合能を示した。電子豊富なチオフェンを組み込んだ三脚型アンカーの光電子分光で金電極に対する π 接合を確認した。一方、グラファイト電極には硫黄の原子軌道を介した接合の寄与が示唆された。

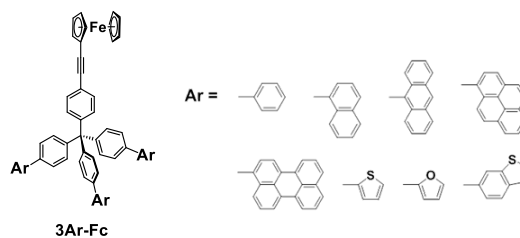


図 4. 各種接合基を有する三脚型アンカー

(5) 伝導特性評価に向けて、チオフェンをアンカーとする三脚型分子を両端に連結した共役系分子の開発を行い、単結晶 X 線構造解析で分子構造を確認した。研究協力者の冨田らと共同で伝導特性と熱起電力 (熱電変換ゼーベック係数) の測定を行った。その結果、期待通り、チオフェンアンカーは正のゼーベック係数 ($S = +22.4 \mu\text{V/K}$) を示し、HOMO 軌道を介する正孔伝導が明らかとなった(図 5)。一方、同時に、ピリジンアンカーとする三脚型構造を両端に連結した同型分子の合成を行い、熱電変換特性を評価したところ、負のゼーベック係数 ($S = -5.7 \mu\text{V/K}$) が得られ、ピリジンアンカーは電子伝導であることを実験的に明らかにした。これらの結果は、共役系の p 型と n 型をアンカー官能基によってコントロールできることを示しており、分子熱電変換への道を拓いた。

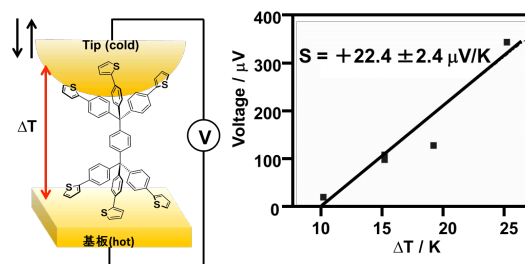


図 5. 三脚型チオフェンアンカー共役系の熱電特性評価

<引用文献>

- ① A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- ② F. L. Carter, Ed., "Molecular Electronic Devices," Marcel Dekker, New York (1982).
- ③ N. Hatanaka, M. Endo, S. Okumura, Y. Ie, R. Yamada, Y. Aso, K. Tanaka, H. Tada, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 224.
- ④ Y. Ie, T. Hirose, A. Yao, T. Yamada, N. Takagi, M. Kawai, Y. Aso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4949; T. Hirose, Y. Ie, Y. Aso, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 204.
- ⑤ 安蘇芳雄、家裕隆、韓愛鴻、特許第 4505568 号(2010/05/14); Y. Ie, A. Han, T. Otsubo, Y. Aso, *Chem. Commun.* **2009**, 3020.
- ⑥ Y. Ie, T. Hirose, H. Nakamura, M. Kiguchi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Aso, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3014

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 23 件)

- ① J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, M. Saito, I. Osaka, Y. Aso, Enhanced Photovoltaic Performance of Amorphous Copolymers Based on Dithienosilole and Dioxocycloalkene-annelated Thiophene, *Chem. Mater.* 26 (24), 6971–6978 (2014). 査読有 DOI: 10.1021/cm503117j
- ② Y. Ie, C. Sato, M. Nitani, H. Tada, Y. Aso, Synthesis, Properties, and n-Type Transistor Characteristics of pi-Conjugated Compounds Having Carbonyl-Bridged Thiazole-Fused Polycyclic System, *Chem. Eur. J.*, 20 (50), 16509–16515 (2014). 査読有 DOI:10.1002/chem.201404255
- ③ J. Huang, Y. Ie, M. Karakawa, Y. Aso, Low band-gap donor–acceptor copolymers based on dioxocyclopenta[*c*]thiophene derivatives as acceptor units: synthesis, properties, and photovoltaic performances, *J. Mater. Chem. A*, 1 (47), 15000–15009 (2013). 査読有 DOI: 10.1039/c3ta13504g
- ④ M. Karakawa, Y. Aso, Narrow-optical-gap pi-conjugated small molecules based on terminal isoindigo and thienoisindigo acceptor units for photovoltaic application, *RSC Adv.*, 3 (37), 16259–16263 (2013). 査読有 DOI: 10.1039/c3ra42444h
- ⑤ Y. Ie, S. Jinnai, M. Nitani, Y. Aso, Arenedithiocarboxyimide-containing extended π -conjugated systems with high electron affinity, *J. Mater. Chem. C*, 1 (34), 5373–5380 (2013). 査読有 DOI: 10.1039/c3tc31152j
- ⑥ Y. Ie, M. Ueta, M. Nitani, N. Tohnai, M. Miyata, H. Tada, Y. Aso, Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on 4,9-Dihydro-*s*-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiazole-4,9-dione Unit, *Chem. Mater.* 24 (16), 3285–3293 (2012). 査読有 DOI: 10.1021/cm301985q
- ⑦ Y. Ie, M. Endou, A. Han, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, Functional Oligothiophenes toward Molecular Wires in Single-Molecular Electronics, *Pure Appl. Chem.*, 84 (4), 931–943 (2012). 査読有 DOI: 10.1351/PAC-CON-11-10-26
- ⑧ M. Endou, Y. Ie, Y. Aso, Encapsulated Oligothiophenes having Electron-Affinity Characteristics, *Chem. Commun.* 48 (4), 540–542 (2012). 査読有 DOI: 10.1039/c1cc14994f
- ⑨ S. R. González, Y. Ie, Y. Aso, J. T. L. Navarrete, J. Casado, The Frontiers of Quinoidal Stability in Long Oligothiophenes: Raman Spectra of Dicationic Polaron Pairs, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (41), 16350–16353 (2011). 査読有 DOI: 10.1021/ja2061903
- ⑩ Y. Ie, M. Endou, S. K. Lee, R. Yamada, H.

Tada, Y. Aso, Completely Encapsulated Oligothiophenes: Synthesis, Properties, and Single-Molecule Conductance, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (50), 11980–11984 (2011). 査読有 DOI: 10.1002/anie.201104700

[学会発表] (計 73 件)

- ① 岡本祐治、家 裕隆、安蘇芳雄、分子ワイヤへの応用を目指したスピロ置換フルオレンによる長鎖の完全被覆型オリゴチオフェンの合成と物性、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日、日本大学・船橋キャンパス (千葉)
- ② Jianming Huang, Yutaka Ie, Makoto Karakawa, Yoshio Aso, Novel Donor–Acceptor p-Type Copolymers Based on Dioxoring-annelated [*c*]Thiophene Units for Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaics, International Symposium on Polymer Science and Technology (MACRO2015) (基調講演), 2015 年 1 月 24 日, Kolkata (India)
- ③ 安蘇芳雄、エレクトロニクス応用に向けた共役 π 電子系の開発に関する研究、第 8 回有機 π 電子系シンポジウム (受賞講演)、2014 年 11 月 21 日、ホテル龍登園 (佐賀市)
- ④ 田代 彩、田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄、 π 接合を指向した三脚型アンカー化合物の開発と金およびグラファイト電極上の単分子膜評価、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7 日、東北大学川内北キャンパス (仙台)
- ⑤ 岡本祐治、家 裕隆、安蘇芳雄、スピロ置換フルオレンを導入したチオフェンと無置換チオフェンを交互に結合させたオリゴチオフェンの合成と物性、第 25 回基礎有機化学討論会、2014 年 9 月 7 日、東北大学川内北キャンパス (仙台)
- ⑥ 田代 彩、家 裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、縮合多環芳香族を接合基とする三脚型アンカー化合物の開発、およびグラフェン電極上での単分子膜評価、日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 30 日、名古屋大学 (名古屋市)
- ⑦ 利根紗織、家 裕隆、安蘇芳雄、分岐アルキル基を有するスピロ置換フルオレンで被覆されたオリゴチオフェンの合成と物性、第 24 回基礎有機化学討論会、2013 年 9 月 6 日、学習院大学目白キャンパス (東京)
- ⑧ Yoshio Aso, Highly Electron-Accepting π -Conjugated Compounds for Organic Field-Effect Transistor and Photovoltaic Application, The Sixth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS-6) (基調講演), 2013 年 9 月 4 日, Hsinchu (Taiwan)
- ⑨ Y. Ie, T. Hirose, K. Tanaka, H. Nakamura, M. Kiguchi, N. Takagi, M. Kawai, Y. Aso, Tripodal Anchoring Groups for Molecular Electronics, The 15th Asian Chemical Congress Novel Functional pi-Systems and

Materials, 2013年8月22日, Singapore

- ⑩田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄、単分子エレクトロニクスに向けた、複素環を接合基とする三脚型アンカーユニットの開発と金電極への接合能の評価、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学(草津市)
- ⑪利根紗織、家 裕隆、安蘇芳雄、分岐アルキル基を有するスピロ置換フルオレンで被覆された長鎖オリゴチオフェンの開発、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学(草津市)
- ⑫田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄、フラーレンおよびチオール基を両末端にもつオリゴチオフェンの合成と単分子光電変換に向けた物性評価、第39回有機典型元素化学討論会、2012年12月7日、いわて県民情報交流センター(盛岡市)
- ⑬田中一成、家 裕隆、安蘇芳雄、単分子光電変換を指向したフラーレン-オリゴチオフェン連結分子の合成と物性、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、慶應義塾大学(横浜市)
- ⑭安蘇芳雄、分子エレクトロニクスに向けた分子材料開発と評価、第5回有機 π 電子シンポジウム(招待講演)2011年11月26日、ホテルアウイーナ大阪(大阪市)
- ⑮遠藤 克、家 裕隆、See Kei Lee、山田 亮、冨田博一、安蘇芳雄、シクロペンタ[c]チオフェン誘導体を含む被覆型オリゴチオフェン分子ワイヤの開発、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑯家 裕隆、廣瀬智哉、中村恒夫、木口 学、高木紀明、川合眞紀、安蘇芳雄、ピリジンをアンカー官能基とする三脚型分子の金電極上での接合形式の考察、第22回基礎有機化学討論会、2011年9月22日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑰ Y. Aso, Functionalized Oligothiophene Molecular Wires and Tripodal Anchoring Groups for Molecular Electronics, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14) (基調講演), 2011年7月28日, Oregon (USA)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/omm/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安蘇 芳雄 (ASO, Yoshio)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：60151065

(2) 研究分担者

家 裕隆 (IE, Yutaka)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80362622

辛川 誠 (KARAKAWA, Makoto)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：80452457

(4) 研究協力者

冨田 博一 (TADA, Hirokazu)