

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600038

研究課題名(和文) 共役ポリピリジニウムによるリビング重合性分子配線技術

研究課題名(英文) Reliable method of the molecular wiring between nanodot arrays using the polymerization

研究代表者

彌田 智一 (Iyoda, Tomokazu)

東京工業大学・フロンティア研究機構・教授

研究者番号：90168534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ムーアの法則を越える究極のボトムアップ型微細加工技術として、重合反応を用いてナノギャップ電極間を繋ぐ、信頼性の高い分子配線技術を提唱している。その方法として、一方のナノ電極に導入したポリマーの種(重合開始剤)から導電性を持つ共役系高分子を生やし、その高分子の先端をもう一方のナノ電極に化学結合させるものである。

本研究を通じて(1)配線材として用いるポリマー及びその重合反応の開発(2)電極表面へ導入可能なポリマーの重合開始剤及び末端修飾反応剤の開発とその効果の確認(3)配線材としての分子特性の測定を実施してきた。これらの成果は分子回路作製技術及びその機能発現に向けた重要な知見である。

研究成果の概要(英文)：A reliable method of the molecular wiring between nanodot electrodes by using the polymerization as an ultimate bottom-up nanofabrication approach was proposed. First, a seed of the polymer, called initiator here, on the one electrode, from which the π -conjugated polymers grow. Second, the terminator is adhered on the other electrode. Both the lift-off from the initiator and touch down to the terminator could be expected in some probability and the resulting bridged π -conjugated polymers work as molecular wires. Concretely, surface-initiated and terminated chain growth condensation polymerization of 4-chloropyridine to yield poly(1,4-pyridinium) as molecular wire were investigated. Such enhanced basicity of the specially designed initiator and terminator control the polymerization in the chain growth manner. The chemical instability of the poly(1,4-pyridinium) due to electron deficient electronic structure should be improved for demonstration of the proposed molecular wiring.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：共役系高分子 連鎖的重縮合 分子回路

1. 研究開始当初の背景

これまで、単分子デバイスの創製に向け、分子一つ(単分子)の電子特性を理解するため、数 nm のギャップを有する電極間に単分子を挟み、電極 - 分子 - 電極素子(1分子ジャンクション)ができたところで、一分子の電流特性が測定されてきた。これらの方法で使用した1分子ジャンクション作製技術は、偶発的に電極間に挟まった分子を利用しており、将来必要とされるであろう、信頼性の高い分子配線技術からは、程遠いものとなっている。本研究では、分子規制重合反応を利用してナノギャップドットアレイ電極を繋ぐ、より信頼性の高い分子配線技術を提供するものである。

2. 研究の目的

本研究は、研究代表者が開発した(1) 共役系高分子の分子量規制重合と(2) 高密度ナノギャップドットアレイ電極を基盤技術に、高い信頼性・再現性の分子電導度測定が可能な分子グリッド配線技術を確立することを目的とする。

研究期間内に連鎖的重縮合の確立と類似モノマーを用いた反応設計を行う。そのうえで扱いやすい連鎖的重縮合反応を用いて、電極表面からの重合開始と重合停止による分子グリッド配線技術を開発する。分子構造を反映した電子デバイスを実現する要素技術として、対象とする分子ワイヤでナノギャップ電極間を接続する信頼性の高い配線技術の確立が不可欠である。本提案は、共役系高分子の分子量規制重合を利用した理想的な分子グリッド配線技術を提供し、信頼性の高い分子回路の作製と電気伝導特性の評価の基盤技術となると期待される。

3. 研究の方法

上記目的達成のために、本研究では、自走式ポリピリジニウム配線概念を導入する。すなわち、4 - ハロピリジニウム基をもつ重合開始剤を片方の電極に、もう一方の電極にピリジル基からなる重合停止剤を固定化し、電極間を4 - ハロピリジンの連鎖的重縮合により、開始、生長、そして末端修飾反応により、配線するものである。自走式ポリピリジニウム配線を実現するために、(1) 配線材として用いるポリマー及びその重合反応の開発、(2) 電極表面への重合開始剤、及び末端修飾反応剤の固定化とその機能発現の確認、(3) 配線材としての分子特性の測定を実施してきた。

以下ではそれぞれについて詳細を説明する。

(1) 配線材として用いるポリマー及びその重合反応の開発

既に、N - (4 - tert ブチルベンジル) - 4 -

クロロピリジニウムを開始剤とする4 - ハロピリジンの連鎖的重縮合反応の平均分子量が重合反応時間と共に増大する事を見出しているが、詳細な末端構造を明らかにするため、MALDI-TOF-MS 測定を検討した。また、これらの検討を通じて、生成されたポリマーの単離精製や分子量測定に関して、安定性(ピリジニウムのN - C結合の弱さに因ると推察される)に乏しいことが明らかになってきた。そこで、さらに追加して、より安定性の高いポリマーの開発検討も行った。

(2) 電極表面への重合開始剤、及び停止剤の固定化とその機能発現の確認

重合反応を開始するための重合開始剤、重合停止剤の分子設計及び、固体表面への導入に関して、検討を行った。キャラクタリゼーションに関しては、ラマン測定を用いて行った。

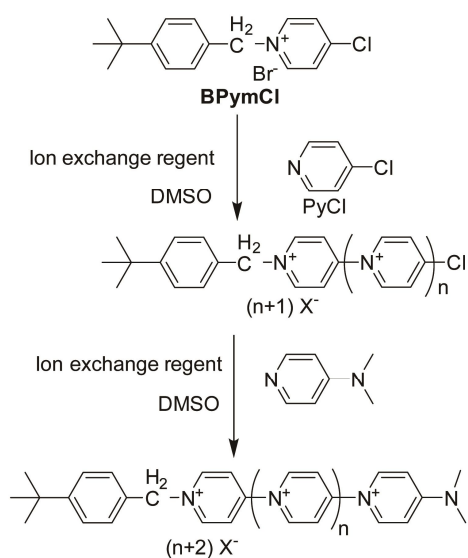
(3) 配線材としての分子特性の測定

新規開発されたポリマーについて、マイクロは導電度測定により、溶液中での共役系高分子主鎖内の導電性について測定を行った。

4. 研究成果

(1) 配線材として用いるポリマー及びその重合反応の開発

①ポリピリジニウムのMALDI-TOF-MSによる分析手法の確立



スキーム1 .ポリピリジニウムの重合開始、生長、及び停止反応

ポリピリジニウムは、これまでMALDI-TOD-MS測定において、イオン化過程でフラグメント化が激しく、高分子領域にスペクトルを観測することが課題となっていた、またポリカチオン性ポリマーであるため、得られたスペクトルの解釈も困難であった。これらの課題に対して、緩やかなイオン化条件となるよう、マトリクス種等を検討した結果、マトリクスが

trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DTCB)、マトリクスに対するサンプル量 10 wt%において、比較的高分子領域まで観測する事が可能となった。この手法を用いて、開始剤構造を有する 9 量体相当のポリマーが、観測された。

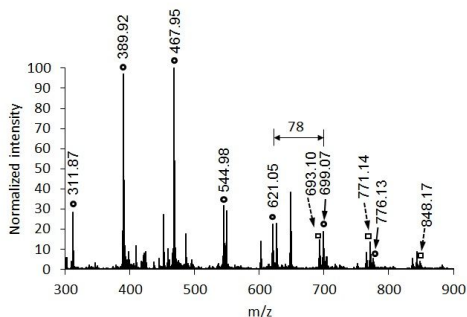
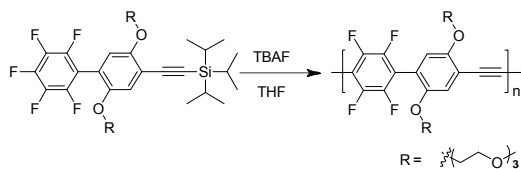


図 1 .ポリピリジニウムの MALDI-TOF-MS スペクトル

(Monomer)₀ = 0.47 M, [Initiator]₀ = 6.0 mM, [NaBPh₄]₀ = 0.48 M. は、開始末端構造を有するポリ(1,4-ピリジニウム)に相当する。

配線に向けた安定性の高い 共役系高分子の開発
従来、検討してきたポリピリジニウムが、ポリマーの単離精製や分子量測定に関して、安定性に乏しいことが明らかになってきた。そこで、より安定性の高いポリマーとして、ペンタフルオロフェニル基とトリイソプロピルシリル基を反応部位として有する 共役系モノマーを設計し、フッ化物イオンを介して進行する新規連鎖的重縮合を開発した。この反応によって得られる、共役系高分子は、大気下で、安定であり、GPC や MALDI といった既存の分子量測定法を用いて分析が可能となった。



スキーム 2 .配線に使用する新規連鎖的重縮合

(2) 電極表面への重合開始剤、及び末端修飾反応剤の固定化とその機能発現の確認

①ジメチルアミノピリジン (DMA P) を停止剤とするポリピリジニウム成長端の固定化

芳香族求核置換反応において、モノマーより求核性の高い DMA P (pKa = 9.7) を停止剤

とした重合末端と優先的に結合を形成する停止反応を開発した。その結果、停止剤の添加直後に PyCl の反応が停止しており、効率的な停止反応が起きていることを示している。また、ポリマー担持型 DMA P を用いて、重合途中の反応溶液へ添加した時の添加前後におけるモノマー転化率の変化を図 2 に示した。この結果から、固体表面上においても、本研究で開発した停止剤が、機能することが確認された。

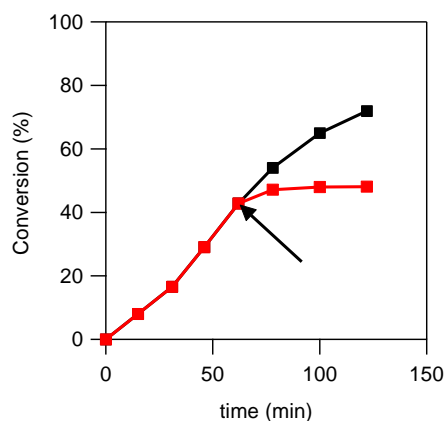


図 2 .モノマー (4 - クロロピリジン) 転化率の時間変化

重合開始から 62 分後 (矢印) に、ポリマー担持型 DMA P (100 mg mL⁻¹) を添加した。 ([Monomer]₀ = 0.30 M, [Initiator]₀ = 6.0 mM, [TBABF₄]₀ = 0.50 M, temp = 90 °C, solvent: d₆-DMSO)。

金ドット電極上への、開始剤・停止剤の導入

(1) - で開発した新規連鎖的重縮合を、電極表面上へ固定化するため、開始剤として、((4-エチルフェニル)エチニル)トリメチルシラン、停止剤として、((4-エチルフェニル)エチニル)ペンタフルオロベンゼンを各々、設計した。金ナノグリッドを配列させたシリカ基板上に、配位子溶液を浸し、電極上へ、開始・停止剤を導入した。また、Ramann 測定を用いて、金表面に付いた配位子の同定手法を確立した。

(3) 配線材としての分子特性の測定

新規開発されたポリマーについて、マイクロは導電度測定により、溶液中での 共役系高分子主鎖内の導電性について測定を行ったところ、二面角や共役環上のフッ素置換基の数と導電性との間に相関があることが示唆された。これらの結果は、今後、電極間の共役系高分子の主鎖構造と電気物性を探る上で重要な情報を提供するものである。

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 1 件)

Keiji Nose, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji, Terminal defined chain-growth polycondensation of 4-chloropyridine, Polymer, 査読有, 55(16), 3454-3457 (2014)
DOI:10.1016/j.polymer.2014.05.052

[学会発表](計 4 件)

彌田智一
分子回路工学をめざした分子グリッド配線技術
第 62 回応用物理学会春季学術講演会(招待)
2015.3.13、東海大学(平塚市)

彌田智一、三治敬信、込山英秋、虎島史歩、鎌田香織
分子回路工学をめざした分子グリッド配線技術
第 5 回分子アーキテクトニクス研究会(招待)
2014.11.26、大阪大学(豊中市)

Keiji Nose, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji, Chain-growth Polycondensation of 4-Chloropyridine
The 13th Pacific Polymer Conference (PPC 13th) 2013.11.19, Grand Hi-Lai Hotel Arena Branch, Kaohsiung(Taiwan)

野瀬 啓二、彌田 智一、三治 敬信
4-ハロピリジンの連鎖的重縮合
第 62 回高分子討論会、2013.9.13、金沢大学(金沢市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者
彌田 智一(IYODA, Tomokazu)
東京工業大学・フロンティア研究機構・教授
研究者番号：90168534

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：