

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288090

研究課題名(和文)被覆型分子素子を鍵とするケミカルナノデバイスの作製

研究課題名(英文)Fabrication of Chemical Devices Based on Insulated Molecular Devices

研究代表者

寺尾 潤 (TERAO, Jun)

東京大学・総合文化研究科・教授

研究者番号：00322173

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は化学的手法による分子デバイスの作製を目的とし、有機溶媒に可溶性なメチル化シクロデキストリンにより各共役分子素子をそれぞれ被覆し、高い電荷輸送特性を示す分子ワイヤの合成と、これらを基本素子として用い、合成化学的手法により意図した位置で繋ぎ合わせる配線技術の開発を試みた。その結果、高移動度を示す被覆共役ポリマーの合成手法の開発と簡便かつ安価な溶液プロセスによる分子エレクトロニクスデバイスの作製法に成功した。

研究成果の概要(英文)：Insulated conductive molecules, in which the conjugated compounds are covered by a cyclic protective sheath, have attracted considerable attention because of their potential applicability in next-generation molecular electronic devices. We have developed new methods of synthesizing insulated conjugated molecules involving the self-inclusion of rotaxane precursors linking conjugated units as a guest and permethylated cyclodextrin (PM CD) as a macrocyclic host. A new method for synthesizing insulated molecular wire (IMW) through the polymerization of insulated conjugated molecules as monomers was also developed. The obtained IMWs are highly soluble in organic solvents and have a high covering ratio, rigidity, and photoluminescence efficiency; further, they show high charge mobility, even in the solid state. We also developed a new type of molecular wiring method based on the polymerization or co-polymerization of an insulated conjugated monomer between nanosized electrodes.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：分子エレクトロニクス 発光材料 導電性分子 共役高分子 機能性高分子 分子素子

1. 研究開始当初の背景

現在、広く用いられるシリコンを基盤とした情報処理デバイスは高集積化による性能向上を続けているが、ムーアの法則に従えば2020年代には微細化の限界に達すると予想される。この現況を踏まえ、近年、 10 nm スケールの機能性分子素子の開発を目指した研究が盛んに行われているが、このサイズの分子デバイスの実用化には、高い電荷輸送能を有する分子素子の合成と微小電極間にこれらを効率的に集積化するプロセス技術の開発が不可欠である。

これまでに報告された物理的分子配線法としては、金の細線を物理的に引っ張り、生じたナノギャップ間で伝導性分子を配線させる Break-Junction 法 (J. M. Tour, et. al. Science, 1997, 278, 252), DNA を塗布した電極に電界をかけ、配線する静電配向法 (C. Schonenberger, et. al. Nature, 1999, 398, 407), カーボンナノチューブ等をナノ電極上に真空蒸着させ、確率的に配線する方法 (IBM, Science, 2001, 292, 706) 等がある。しかし、これらの物理的手法は、再現性が非常に低く、配線数が極めて少ないため、得られる電流値も低い等、多くの問題点が存在する。一方、化学的手法としては、電極に接着可能な部位を両端に有する伝導性共役分子をナノ電極間に配線する方法があるが、(1)同一電極上で架橋; (2) 相互作用により共役鎖が容易に凝集; (3) 架橋前に別の接着部位が対向電極で接合すること等が原因となり、一般に配線本数及び再現性が激減する。また、電極距離に応じた配線分子を合成する必要があり、合成面の負担が大きく、同じギャップのナノ電極を複数作製することも技術的に困難である等の問題点が存在する。

2. 研究の目的

本研究では高電荷輸送能を有する共役分子及び機能性分子をナノスケールの電極間で逐次的に繋ぎ合わせ、合成化学的手法による分子デバイスの作製を目指す。即ち、(1) 高い電荷移動度を有する超分子型共役配線素子の合成法の開発を行い、(2) 異なる機能を持つ分子素子がそれぞれ入った溶液にナノ電極を順次浸漬させ、ナノ空間内で、共重合同および錯化反応によりこれらを効率的に繋ぎ合わせるビルドアップ型配線技術の開発を行い、(3) 発光素子・触媒素子・センサー等の分子デバイスの作製を目指す。現在、シリコン半導体を基盤とする集積回路の作製には高価な装置・高エネルギーを要するが、本法では、安価かつ簡便なウェットプロセスによりデバイス作製を行うため、省エネルギー効果は絶大であり、グリーン・イノベーションの推進に大きく貢献できる。

3. 研究の方法

本研究では、まず、被覆環状分子と共役分子とのホストゲスト相互作用による自己包

接・クロスカップリング反応により、両端に反応点及び金属吸着部位を有する被覆型オリゴフェニレンの合成を行った。

次に、これらを用いて、ナノ電極間での逐次的な重合反応によるビルドアップ型分子配線法の開発を行うとともに、種々の共役機能性分子との共重合反応による外部刺激応答性分子デバイス(光スイッチ・酸化還元デバイス・イオンセンサーなど)の作製を試みた。さらに、種々の遷移金属錯体および両端に配位部位を有する被覆型モノマーを用いて配位重合反応による分子配線を行い、遷移金属錯体の特性に起因した動作原理(酸化還元、燐光発光、ガス分子の配位、触媒能など)を有するケミカルナノデバイスの作製を試みた。

4. 研究成果

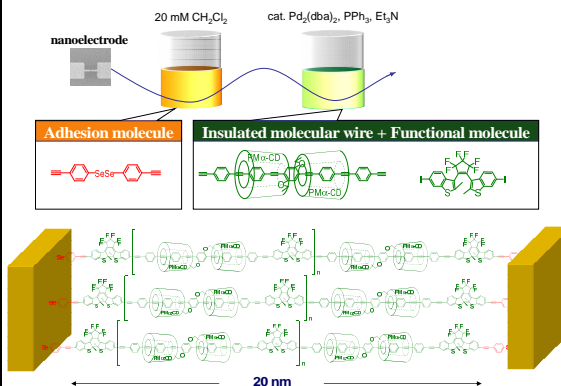
(1) 遷移金属錯体は酸化還元特性、三重項状態や近藤効果など d -電子に由来する物性や、非共有結合の特徴である結合の可逆性に基づく再利用や自己修復能などを有するため、有機材料にはない優れた機能や新しい加工特性を配線材料に付与することが期待される。この観点から我々は遷移金属を有する一次元配位性ポリマーに着目し、有機被覆共役分子と遷移金属錯体との融合を試みた。まず、低極性有機溶媒(ピペリジン)中では、非包接体が定量的に形成するため、同溶媒条件下、銅触媒を介した白金錯体とのトランスメタル化反応を経る共重合反応によって、非被覆型白金アセチリドポリマーが生成する。一方、メタノール:水=2:1混合溶媒中、分子内自己包接により高い被覆率を有する包接体6を定量的に形成するため、同様の共重合反応を溶媒変更だけで、対応する被覆型ポリマーを得ることに成功した。続いて、被覆の効果を調べる目的で、分子間相互作用の影響を強く受ける固体状態において発光スペクトル測定を行ったところ、被覆型ポリマーは、固体中でもオレンジ色の強い燐光発光が観測された。一方、非被覆型ポリマーでは弱い蛍光発光のみが観測された。このことから、三重項励起状態が局在する共役鎖を三次元的に覆うことで、高密度に分子が密集する固体状態であっても失活を受けることなく燐光発光を可能にすることが示された。嵩高い側鎖である PM -CD を有するにもかかわらず、固体中では分子間相互作用を十分に抑制できなかったことから、固体中における三重項状態の保護には、三次元的な環状被覆が必須であったと言える。また、被覆型ポリマーの希薄溶液中及び固体中における発光スペクトル・量子収率を比較した。その結果、希薄溶液中・固体中における発光極大波長は分子間相互作用に起因するシフトが観測されなかった。このことから、共役鎖の高度な三次元的被覆によって固体中においても希薄溶液中のように独立して存在し、同様の発光特性を示すことが明らかとなった。また、燐

光量子収率は希薄溶液中で 5.4%であったのに対し、固体状態でも 4.4%を維持していた。注目すべきは、固体状態の値は、対応する非被覆ポリマーの希薄溶液中の値(2.3%)を上回ったことである。このことは、高度な環状被覆により共役鎖の熱的ゆらぎが抑制され、燐光発光挙動が増強し、そのまま高密度な固体状態へと反映できることが示された。

(2) 次に、配位結合を有する含金属被覆型分子ワイヤの合成を試みた。被覆型モノマーとして両端に金属への配位が可能なピリジル基を有する基質を選択し、ルテニウムポリフィリン錯体との錯化重合により合成した。反応は光照射によって、脱カルボニルを伴い系中で発生した 2 価のルテニウムポリフィリン錯体と、ピリジル基との配位によって進行する。得られた配位型分子ワイヤは、強固なルテニウム-ピリジン間の配位結合によって、ピリジンや THF 等の配位性溶媒中においても分解することなく安定に存在することが明らかとなった。固体状態における配位型分子ワイヤの分子内電荷移動度は TRMC 法によって $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出され、炭素共役系分子ワイヤに匹敵する高い移動度を示した。このことは、剛直で直線性の高いルテニウム-ピリジル配位結合間において効率的なホッピング伝導が実現したためと考えられる。また伝導度の時間減衰から、キャリアであるラジカルカチオンの寿命は光励起後に 1 ミリ秒にも及び、重元素と被覆構造の協同効果によって、この長いキャリア寿命が達成されたと考えられる。また、可逆的な配位結合によって構成される分子ワイヤの特異な物性として、モノマーとポリマーの相互変換を達成した。即ち、強い配位能を有する一酸化炭素を 1 気圧の条件で作用させたとこ、ルテニウム上のピリジル基と配位子交換することで、被覆型架橋配位子とルテニウム錯体へと解重合した。続いて得られた溶液に対して UV 照射を行うことで、ルテニウム錯体は再び脱カルボニルを伴い、再生した。これは配位結合を介した分子ワイヤならではの性質であり、一酸化炭素をセンシングする高分子素子となるだけでなく、再利用や修復が可能な高分子配線材料への応用が期待される。

(3) nm スケールのギャップを有する電極を接着分子、被覆型分子ワイヤ及び機能性分子が入った溶液に順番に浸し、連続的にクロスカップリング反応を行い、これらの分子を逐次的につなぎ合わせ、溶液プロセスによる分子素子の作製に成功した。即ち、電子線描画法により作製した 49 nm のギャップを持つ金電極を用い、p-ヨードベンゼンチオールメタノール溶液に浸漬し、金電極表面に硫黄を介してクロスカップリング反応点を導入した。得られた修飾ナノ電極に対して、両端にジボラン酸を有する被覆型共役ポリマーと鈴木-宮浦カップリング反応を行った後、同様の条

件下、ジアリールエテンのジヨウ素化物との反応を行った。反応終了後、300 分間の UV 照射により開環体から閉環体への構造異性化を行った後、77 K で電流-電圧測定を行うと抵抗値は約半分となった。室温に戻し、10 日間可視光照射を行ったところ、電流値は初期の値に戻り、ジアリールエテン骨格がほぼ完全に開環状態となっていることが明らかとなった。これらの結果から、本配線法によりナノ電極間がジアリールエテン部位を含む単一の共役ポリマーにより逐次的に配線されたことが示された。本法は、共役鎖が環状分子により被覆されているため、その化学的安定性が大幅に向上するとともに、従来法と比較して、高い再現性で大量の分子配線が可能である。また、それぞれの共役鎖が独立して存在するため、鎖間でのホッピング伝導やエネルギー移動が起こらず、高い移動度や蛍光量子収率を有する分子素子の作製法として期待される。しかしながら本手法では、電極間距離に対して約半分の長さの分子ワイヤを合成する必要がある。そこで、電極間で被覆型共役分子を重合することにより、電極間の長さに依存しない新しい配線法の開発を試みた。まずは、20 nm のギャップを持つ金電極表面に硫黄より強い分子接合を形成するセレンを介してエチニルベンゼン部位を導入した。得られた修飾ナノ電極に対して、両端にエチニル基を有する被覆型共役モノマーを用いて Hay カップリング反応条件下、電極間で重合し、両側の電極からポリマーを伸長させ、高分子配線を行った。電流-電圧図から反応後の電極で電流値が観測され、本重合法での高分子配線に成功した。本手法は被覆されていない共役モノマーを用いた場合、全く分子配線されなかった。このことは、共役鎖の剛直性が低い被覆型のモノマーは、共役鎖の伸張と共に、鎖間での凝集により、方向性を失い、配線されなかったことが考えられる。次に、機能性被覆型分子ワイヤによる配線を行う目的で、ナノ金電極間での被覆型モノマーとフォトクロミック分子との菌頭共重合反応による分子配線を試みた。ジセレンアイドを用いて電極界面にエチニルベンゼン部位を導入し、ナノ電極間で、被覆モノマーとジアリールエテン誘導体を菌頭カップリング反応条件下、共重合することにより光応答性デバイスの作製を試みた。



反応終了後に得られたナノ電極の I-V 特性を計測したところ、光応答性デバイスでは紫外光照射下では 1.0 V の電圧印加に対して 8.0 μ A 程度の電流値が観測された。一方、この電極に可視光を照射すると、時間に応じて電流値の減少が確認された。これは可視光照射により、ジアリールエテン部位が構造変化を起こし、共役長が切断されたことに由来していると考えられる。

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 44 件)

Takuro Hosomi, Hiroshi Masai, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Jun Terao, A Typical Metal Ion-Responsive Color-Tunable Emitting Insulated-Conjugated Polymer Film, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 13427-13431 (2016). DOI:10.1002/anie.201603160 (査読有)

Hiroshi Masai, Jun Terao, Satoshi Makuta, Yasuhiro Tachibana, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Enhancement of Phosphorescence and Unimolecular Behavior in the Solid State by Perfect Insulation of Platinum - Acetylide Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14714-14717 (2014). DOI:10.1021/ja508636z (査読有)

Hiroshi Masai, Jun Terao, Shu Seki, Shigeto Nakashima, Manabu Kiguchi, Kento Okoshi, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, Synthesis of One-Dimensional Metal-Containing Insulated Molecular Wire with Versatile Properties Directed toward Molecular Electronics Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1742-1745 (2014). DOI:10.1021/ja411665k (査読有)

[学会発表](計 89 件)

Jun Terao, Synthesis of Functionalized Molecular Wire and Its Application to Molecular Electronics, World Congress of Smart Materials 2017, 16-18 March 2017, Bangkok, Thailand

Jun Terao, Synthesis of Conductive Polyrotaxane Polymer and Its Application to Molecular Electronics, Supramolecular Materials Meeting, 16-20 August 2016, Berlin, Germany

Jun Terao, Synthesis of Insulated Metallopolymers Directed toward Molecular Electronics, 27th International Conference on Organometallic Chemistry 2016, 17-22 July 2016, Melbourne, Australia

[図書](計 1 件)

Jun Terao, Synthesis and Physical Properties of Three-Dimensionally Insulated Molecular Wires Single-Molecule Electronics -An Introduction to Synthesis, Measurement and Theory-, Manabu Kiguchi (Ed.), Springer, 2016, p 141-164.

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/terao/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺尾 潤 (TERAO, Jun)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号: 00322173

(3) 連携研究者

谷口 正輝 (TANIGUCHI, Masateru)

大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号: 40362628

木口 学 (KIGUCHI, Manabu)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 70313020