

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20111006

研究課題名（和文）電気化学プログラム自己組織化の学理と応用

研究課題名（英文）Electrochemical programmable self-assembling of molecules

研究代表者

坂口 浩司（SAKAGUCHI HIROSHI）

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30211931

研究成果の概要（和文）：金属表面は強い電子的相互作用により有機分子を二次元配列させる原子スケールの鑄型である。本研究提案では、金属単結晶表面上に配列させた有機分子に揺らぎ（刺激）を与え、従来実現できなかった（1）電気化学エピタキシャル重合により表面合成した一次元ポリチオフェン材料の電子的機能の開発（2）新しい機能性高分子材料（ナノ炭素高分子）の分子レベルでの表面合成を達成した。以上から金属表面上での重合反応による新材料創成への道が拓かれた。

研究成果の概要（英文）：This research aims at (I) the development of electronic function of polythiophenes produced by electrochemical epitaxial polymerization and (II) producing the unprecedented organic materials such as nanocarbon polymers, by the use of surface assisted chemical reactions of organized molecular building-blocks on metal surface induced by stimulated field such as a heat and the electric pulses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,500,000	2,850,000	12,350,000
2009年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2010年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2011年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2012年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
総計	51,800,000	15,540,000	67,340,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：分子ナノシステムの創発化学

キーワード：ナノコンタクト、ナノ材料、自己組織化、表面・界面物性、高分子構造・物性

### 1. 研究開始当初の背景

金属表面は強い電子的相互作用により有機分子を二次元配列させる原子スケールの鑄型でありこれまで様々な表面科学的研究が行われてきた。しかしこの方法は特定の小分子や導電性基板上に限定されるため、電子デバイスへの応用への障害となっている。このためにこれまでに無い新しい機能材料の表面合成や絶縁性基板上への高配列形成が望まれている。我々は、単一分子レベルで導電

性高分子の長さ・密度・方向・形を任意に制御しながら金属表面上に構築する新しい分子細線形成技術“電気化学エピタキシャル重合”を開発した（Nature Materials, 2004）。この方法は原料（モノマー）を含む電解質液中でヨウ素で表面修飾した単結晶金電極に電圧パルスを印加することにより、表面非平衡構造に“揺らぎ”を与え、一軸に成長した導電性高分子細線を形成することに成功した。更に2種類の異なるモノマーを用い、電

子的性質の異なる導電性高分子細線を基板上で1分子レベルで連結させることにも世界で初めて成功した (Science,2005)。

## 2. 研究の目的

本研究提案では、「揺らぎ」(熱、電子線、電気パルス等)を表面上の有機分子に与えることにより、これまでに無い新しい構造や機能を“創発”することを目的とする。具体的には、金属単結晶表面上に配列させた有機分子に揺らぎ(刺激)を与え、従来実現できなかった(1)電気化学エピタキシャル重合により、表面合成した一次元ポリチオフェン材料の電子的機能の開発(2)新しい機能性高分子材料(ナノ炭素高分子)の分子レベルでの表面合成を目指した。

## 3. 研究の方法

電気化学エピタキシャル重合法を用いて、チオフェンモノマーを含む電解質液中で、ヨウ素で表面修飾した原子平坦な金(111)電極上にパルス電圧を印可し、ヨウ素原子配列に沿って表面エピタキシャル的にモノマーを重合させ、導電性高分子細線を高度に配列させながら金属基板上に一軸方向に配列させて合成した。分子細線の成長は、基板表面を埋めた後、更に細線の上に・電子相互作用しながら2層、3層と段階的に成長が続き、レイヤーbyレイヤーで、且つ分子レベルで制御しながら高度に配列した分子細線の“結晶”(ポリチオフェン積層構造)を作成した。厚さは電圧パルス印可数で調整し、数十nmまでの膜厚を得た。得られた薄膜の光吸収スペクトルの測定を行い、分子細線の配列状態に関する知見を明らかにした。

従来の誘電体に比べ、有機半導体と誘電体の界面への強電界印可に基づく高密度キャリア注入を可能にする電解質を誘電体として用いる電気二重層型電界効果トランジスタ構造を持つ、分子細線トランジスタを作製した。トランジスタ作製のためには、分子細線を金属基板上ではなく、絶縁性基板上に形成させる必要がある。このため電気化学エピタキシャル重合を用いてヨウ素修飾金(111)単結晶上に形成させた分子細線“結晶”を、接着性高分子を用いてガラスなどの絶縁性基板に接着させ、裏側から金単結晶を剥がし取り、金属基板上の分子細線“結晶”の構造を乱さず、絶縁性基板上に転写した。次に絶縁性基板上に転写した分子細線にマスクを介して金を真空蒸着し、ソースとドレイン電極を取り付けた。ソース、ドレイン金電極で挟んだチャンネル上に微細な(数ナリットル)イオン液体の液滴を接触させ、誘電体層として用い、電気二重層型電界効果トランジスタ構造を作製した。

## 4. 研究成果

(1) 電気化学エピタキシャル重合により構築した分子細線の機能:

電気化学エピタキシャル重合も用いて作成した分子細線を絶縁性基板上に転写して電界効果トランジスタを作成し、非常に大きなホール移動度を示すことを見出した。はじめにヨウ素-金(111)基板上に形成させた分子細線(ポリチオフェン)単分子層を鋳型にして、その上に分子細線の成長が始まる。印加パルス数を増加させると分子ワイヤーの積層が1分子レベルで続き、1軸配向を維持したままの分子ワイヤーの1軸配列構造が得られることに成功した。更に金属表面上の分子細線の構造を維持したまま絶縁性基板への転写に成功した。転写した分子細線は、スピンコートフィルムに比べ約200nmもの長波長シフトを示し高度に配列していることが確かめられた。絶縁基板上に転写した分子細線にソース、ドレイン電極を10 $\mu$ mのギャップを介して金蒸着し、ゲート電極を接触させたイオン液体を誘電層として用い電気二重層型FETを作成した。従来報告されているポリチオフェンのスピンコート膜(1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)と同等の大きな値(1 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)を示すことを明らかにした。

(2) 新規ナノ炭素高分子の表面合成

二次元の炭素シート状物質であるグラフェンは優れた電荷伝導特性と高い安定性を有し、特にリボン状グラフェンは半導体特性を示すことから、次世代の有機半導体素材として注目されている。パーツ分子(低分子原料)からナノ炭素高分子を化学合成する試みは、不溶不融なグラフェン類の性質上、従来の合成化学的手法では困難である。そこで合成したパーツ分子の金属表面上での組織化と重合を最終目的としてパーツ分子の設計・合成を行った。また、熱重合特性としてバルクでの挙動について検討を行った。具体的には、ジベンゾアントラセン、ペリレンジイミド、ベンゾトリチオフェン類を合成した。特に、ジベンゾアントラセンの環化においては高い選択性・効率を達成した。また表面を反応場に用いる表面ビルドアップ重合による不溶不融な二次元共役系高分子材料のその場調製・デバイス作成を目的として研究を行った。低分子縮環芳香族化合物を原料パーツ分子としてペリレン、トリベンゾチオフェン、ペンタフェニレンなどの誘導体の合成を行った。これらの分子を基板上に塗布し、外部から熱や電気化学パルス等の揺らぎを与えることで表面重合の可能性を検討した。表面合成した基板を熱重量減少、ラマン分光、吸収スペクトルを用いて測定したところベンゾトリチオフェン分子をもちいて金基板上に電気化学重合した材料において共役系が発達した二次元共役高分子を得た。

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 6 件)

(1) 坂口 浩司, “異種分子ワイヤーのボトムアップ表面合成”, マテリアルステージ, 査読無, 12(12), 2013, pp.18-20

(2) T. Nakae, S. Mizobuchi, M. Yano, T. Ukai, H. Sato, T. Shinmei, T. Inoue, T. Irifune, H. Sakaguchi,

“Benzo[b]trithiophene Polymer Network Prepared by Electrochemical

Polymerization with a Combination of Thermal Conversion”, Chem. Lett., 査読有, 41(2), 2012, pp.140-141

DOI:10.1246/cl.2012.140

(3) T. Nakae, R. Ohnishi, Y. Kitahata, T. Soukawa, H. Sato, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, “Effective Synthesis of Diiodinated Picene and Dibenzo[a,h]

anthracene by AuCl-Catalyzed Double Cyclization”, Tetrahedron Lett., 査読有,

53(13), 2012, pp.1617-1619

DOI:10.1016/j.tetlet.2012.01.071

(4) S. Chuangchote, M. Fujita, T. Sagawa, H. Sakaguchi, S. Yoshikawa, “Control

of Self Organization in Conjugated Polymer Fibers”, ACS Appl. Mater.

Interfaces, 査読有, 2(11), 2010, 2995-2997

DOI:10.1021/am1008198

(5) J. Taniguchi, S. Ide, N. Unno, H. Sakaguchi, “Nanoprint Lithography of Gold Nanopatterns on Polyethylene

Terephthalate”, Microelectronics Engineering, 査読有, 86, 2009, 590-595

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.053>

(6) R. Watanabe, K. Ito, T. Iyoda, H. Sakaguchi, “Nanohole Arrays Fabricated on Gold Surfaces by Total Wet

Nanopatterning through Block Copolymer Masks”, Japanese Journal of Applied

Physics, 査読有, 48(6), 2009, 06FE08-06FE08-4

DOI: 10.1143/JJAP.48.06FE08

[学会発表] (計 34 件)

(1) 坂口浩司, 山元朋毅, 川越吉恭, 萩原宏紀, “電気化学エピタキシャル重合によるグラ

フェンナノリボンのボトムアップ表面合成”, 電気化学会第 80 回大会, 東北大学川

内キャンパス (2013. 3. 29-31)

(2) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “塩化金(I)触媒を用いたハロゲン化フェナセン類の合

成”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013. 3. 22-25)

(3) 杉村卓哉, 矢野真葵, 中江隆博, 森重樹, 奥

島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “キラルグラフェンナノリボン構造モチーフ分子の合成”, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013. 3. 22-25)

(4) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “塩化金(I)触媒のヨードエチニル基への反応を用いた縮

環芳香族化合物の高収率合成”, 第 5 回臭素化学懇話会年会, 岡山大学津島キャンパス

(2012. 11. 30)

(5) 石岩大敦, 矢野真葵, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “ハロゲン化

p-ターフェニル 2 量体合成と化学酸化による共役拡張検討”, 第 5 回臭素化学懇話会年

会, 岡山大学津島キャンパス (2012. 11. 30)

(6) 杉村卓哉, 矢野真葵, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “ジベンゾ

[a, h]アントラセンを用いたナノグラフェンの合成”, 第 5 回臭素化学懇話会年会, 岡山

大学津島キャンパス (2012. 11. 30)

(7) 宮城要, 石岩大敦, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “ホモカップリン

グによるアームチェア型グラフェンナノリボンの部分構造の合成”, 第 5 回臭素化学懇

話会年会, 岡山大学津島キャンパス

(2012. 11. 30)

(8) 石岩大敦, 矢野真葵, 中江隆博, 奥島鉄雄, 森重樹, 宇野英満, 坂口浩司, “p-ターフェニ

ルの連結によるオリゴフェニレン分子の合成と化学酸化による脱水素共役拡張”, 第

23 回基礎有機化学討論会, 京都テルサ

(2012. 9. 19-21)

(9) 山元朋毅, 仲淵龍, 萩原宏紀, 矢野真葵, 中江隆博, 坂口浩司, “電気化学エピタキシャル

重合により作製したグラフェンナノリボンの STM 観察”, 第 61 回高分子討論会, 名古屋

工業大学 (2012. 9. 19-21)

(10) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “多環芳香族

化合物の塩化金(I)触媒を用いる多点環化反応による高収率合成”, 第 59 回有機金属化

学討論会, 大阪大学コンベンションセンター

(2012. 9. 13-15)

(11) T. Nakae, R. Ohnishi, Y. Kitahata, H. Sato, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, “Synthesis of Iodinated Fused

Aromatics by Multiple Cyclization using AuCl Catalyst”, The 6th International

Conference on Gold Science, Technology and its Applications, 京王プラザホテル東京

(2012. 9. 5-8)

(12) 野本博之, 山元朋毅, 松原祥平, 鶴飼拓也, 坂口浩司, “グラフェンナノリボンの電気化学的

形成”, 電気化学会第 79 回大会, アクトシティ浜松 (2012. 3. 29-31)

(13) 山元朋毅, 松原祥平, 鶴飼拓也, 野本博之, 坂口浩司, “ナフトレン系グラフェンナノリ

ボンの電気化学的表面合成”，日本化学会第 92 春季年会，慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス（2012. 3. 25-28）

(14) 北畑吉晴, 大西竜二, 中江隆博, 佐藤久子, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “塩化金(I)触媒を用いた多点環化反応による縮環芳香族の高収率合成”, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (2012. 3. 25-28)

(15) 大西竜二, 北畑吉晴, 中江隆博, 佐藤久子, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, “塩化金触媒を用いた分子内四点環化反応によるハロゲン化縮環化合物の高効率合成及び誘導体の物性”, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (2012. 3. 25-28)

(16) 矢野真葵, 溝渕真吾, 鶴飼拓也, 中江隆博, 佐藤久子, 坂口浩司, “電解重合と熱変換を用いたベンゾ[b]トリチオフェンポリマーネットワークの作成”, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス (2012. 3. 25-28)

(17) 坂口浩司, “電気化学エピタキシャル重合—分子細線の組織化と機能—”, 第 60 回高分子討論会, 60(2), pp. 2146-2148, 岡山 (2011. 9. 28-30), 招待講演.

(18) 栗原直輝, 鶴飼拓也, 坂口浩司, “電気二重層型イオン液体 FET を用いる電気化学エピタキシャル重合細線の巨大ホール移動度”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜国立大学 (2011. 3. 29)

(19) 栗原直輝, 鶴飼拓也, 坂口浩司, “電気化学エピタキシャル重合で形成したポリチオフェン細線の極高ホール移動度”, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学横浜キャンパス (2011. 3. 26-29)

(20) 中江隆博, 櫛田芳裕, 溝渕真吾, 佐藤久子, 坂口浩司, “ペリレン系ナノ炭素高分子の表面合成”, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学横浜キャンパス (2011. 3. 26-29)

(21) 中江隆博, 櫛田芳裕, 溝渕真吾, 大西竜二, 佐藤久子, 坂口浩司, “縮環芳香族化合物を用いるグラフェン物質の表面合成”, 第 40 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 名城大学(名古屋) (2011. 3. 8-11)

(22) T. Nakae, H. Sakaguchi, “Growth of single-molecular wires on a metal surface”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, p.491, Honolulu, Hawaii (2010 12.15-20) Invited

(23) H. Sakaguchi, “Molecular Wire Devices By the Use of Electrochemical Epitaxial Polymerization”, The 5th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, Changzhou, China (2010.9.19-22)

(24) T. Nakae, H. Sakaguchi, “Symmetric Halogenated Polyaromatic Compounds: Synthesis and Behavior-Towards 2D Network Polymer”, International Conference of Synthetic Metals 2010, Kyoto (2010.7.4-9)

(25) 中江隆博, 夏井裕子, 坂口浩司, “二次元ポリマーを志向したベンゾ[b]トリチオフェンの合成と挙動”, 日本化学会西日本大会, 松山 (2009. 11. 7)

(26) 中江隆博, 大西竜二, 坂口浩司, “グラフェンナノリボンを目的とした置換ジベンゾ [a, h] アントラセンの合成”, 日本化学会西日本大会, 松山 (2009. 11. 7)

(27) 中江隆博, 稲垣良太, 坂口浩司, “グラフェンナノリボンを目的とした N, N'-ジアルキル-3, 4, 9, 10-テトラプロモペリレン-1, 6, 7, 12-ビスイミドの合成”, 日本化学会西日本大会, 松山 (2009. 11. 7)

(28) H. Sakaguchi, “Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single Molecular Wires for Devices”, The 4th International Symposium on Integrated Molecular Materials Engineering, Chengdu, China (2009.10.26) Invited

(29) 坂口浩司, “電気化学エピタキシャル重合による 1 分子細線の形成と機能”, 第 58 回高分子討論会, 熊本 (2009. 9. 16-18) 招待講演

(30) H. Sakaguchi, “Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single Molecular Wires”, International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009, Ikaho JAPAN (2009.7.18) Invited.

(31) 坂口浩司, “電気化学エピタキシャル重合で形成した 1 分子細線列の構造と機能”, CREST 有機太陽電池シンポジウム, 京都 (2009. 7. 13-14) 招待講演

(32) 坂口浩司 “電気化学エピタキシャル重合により形成した分子細線の構造と機能” 電気化学会第 76 大会, 京都 (2009. 3. 29)

(33) H. Sakaguchi, “Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single Conjugated-Polymer Wires on Surface”, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan (2008.12.16) Invited

(34) H. Sakaguchi, “Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single-Molecular Wires”, International Symposium on Engineering Micro/Nano-Materials based on Self-Assembling and Self-Organization”, Tokyo, Japan (2008.12.8) Invited

〔図書〕 (計 3 件)

- (1) 坂口浩司，“導電性高分子ワイア”，「超分子サイエンス&テクノロジー」エヌ・ティー・エス出版, pp. 612-617 (2009. 5. 15)
- (2) 坂口浩司，“単一分子ワイヤーの超階層制御”，「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」シーエムシー出版, pp. 218-224 (2009. 1)
- (3) 坂口浩司，“電気化学エピタキシャル重合によるポリチオフェン単一分子細線の作製”，「有機薄膜太陽電池の最新技術 II」シーエムシー出版 pp. 153-161 (2009. 1)

〔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：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
なし。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坂口 浩司 (SAKAGUCHI HIROSHI)  
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授  
研究者番号：30211931

### (2) 研究分担者

中江 隆博 (NAKAE TAKAHIRO)  
愛媛大学・理工学研究科・助教  
研究者番号：20505995