

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20310053

研究課題名（和文） 導電性高分子の分子スケール転写技術の開発

研究課題名（英文） Transfer Printing of Conjugated Polymers form Metal to Insulator

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）：我々が開発した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電極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用いて、金属基板上に高度に合成、配列させた分子細線を絶縁性基板に金属基板の構造を乱すことなく分子レベルで転写する従来に無い新しい方法論“分子スケール転写”を開発した。また、その機構を表面科学的に明らかにすると共に、そのデバイス応用を行った。

研究成果の概要（英文）：Molecular scale printing of polythiophene wires electrochemically fabricated on Au(111) into the insulating substrates such as glass and silicon dioxide was developed. By the use of this technique, we have succeeded in fabrication of FET devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ材料、自己組織化、表面・界面性、ナノコンタクト

1. 研究開始当初の背景

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電極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。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加えることにより分子細線を得る液相系での分子組織化法である。この方

法は様々な種類の導電性高分子を電気化学法という簡便な手法を用いて金属基板上に作成する利点を持つが、問題点は電気化学を用いているため、モノマーのカチオンラジカル種を作り出さなければならないため、用いる基板が導電性基板に限定されることである。

2. 研究の目的

そこで本研究では、電気化学エピタキシャル重合により、導電性基板（ヨウ素で表面修飾した Au(111)基板）上に高度に配列させたポリチオフェン細線を分子構造を乱さないでそのまま絶縁性基板上に分子スケールの精度で転写する従来に無い新しい方法論“分子スケール転写”を開発し、その機構を表面科学的に明らかにすることやそのデバイス応用を目的とした。

3. 研究の方法

モノマーとして 3-メチル-4-ブチロキシチオフェンを合成した。電気化学エピタキシャル重合により、レイヤーbyレイヤーで、単一分子レベルで制御しながらポリチオフェン積層構造をヨウ素で表面修飾した Au(111)基板に構築した。作成した積層構造の表面状態を走査トンネル顕微鏡（3, 4層レベルまで）、原子間力顕微鏡（それ以上の層数）を用いて観測した。ガラスや表面酸化シリコンなどの絶縁性基板上に Au(111)上で形成させたポリチオフェンを機械的に転写した。デバイス応用として電界効果トランジスタを検討した。絶縁性基板上に転写したポリチオフェンワイヤーにシャドウマスクを用いた金の真空蒸着によりゲート長 10 ミクロンのソース、ドレイン電極を取り付け、その上にイオン液体を浸し、これにゲート電極（白金線）を取り付けるトップダウン配置の電気二重層型のトランジスタを作成した。

4. 研究成果

（1）電気化学エピタキシャル重合による金属表面へのポリチオフェン細線の形成と絶縁性基板への転写

モノマーとして 3-メチル-4-ブチロキシチオフェンを用い電気化学エピタキシャル重合により、レイヤーbyレイヤーで、単一分子レベルで制御しながらポリチオフェン積層構造を Au(111)基板上に構築した。具体的には、初めヨウ素を溶解させた有機溶媒に Au(111)基板を浸漬してヨウ素が結合した Au(111)基板を作成した。次にターフェニルを溶解させた電解質中で 0.8V、100ms の電圧パルスを押可してターフェニルの核を生成させた。更にこの基板をモノマーの電解質溶液に浸漬し、1.6V、100ms の電圧パルスを適当数押可してポリチオフェンの積層構造を金属表面上に作成した。作成した積層構造の表面状態を走査トンネル顕微鏡（3, 4層レベルまで）、原子間力顕微鏡（それ以上の層数）を用いて観測したところ、ポリチオフェンワイヤーが単層表面と同様に一軸方向に高度に配向した構造が得られることが分かった。また、電圧パルス数の増加と共にポリチオフェン細線が初め表面上を一軸方向に

覆い、次に2層目、3層目、4層目とポリチオフェン鎖の上に鎖を重ねて成長することが明らかになった。このようにしてモノマー濃度や印加電圧を最適化し、一方向に配向した平均長さ 50 nm ~ 100 nm のポリチオフェンワイヤーから成る大面積二次元結晶に近い構造体を得ることができた。更にこれら Au(111)基板上に形成したポリチオフェンをガラスや表面酸化シリコンなどの絶縁性基板上に転写する事に成功した。この絶縁性基板上に転写したポリチオフェンの AFM 像を測定すると、高分子が高度に一軸配向した構造を示し、これは Au(111)上にエピタキシャル重合したポリチオフェンの構造と同様な規則的な構造を示すことが分かった。すなわち金属上に高度に配列させたポリチオフェンの構造を配列を乱さずにそのまま絶縁性基板上に転写できることを明らかにした。

（2）転写ポリチオフェン細線のデバイス応用

電気化学エピタキシャル重合を用いて、ヨウ素で表面修飾した原子平坦な金属電極上に分子レベルで重合させたポリチオフェンワイヤーの電界効果トランジスタ作成のためのプロセス技術の開発を行った。電界効果トランジスタとしては、ガラスなどの絶縁性基板上に転写したポリチオフェンワイヤーにソース、ドレイン電極をシャドウマスクを用いた金の真空蒸着により取り付けた。ギャップ長は 10 ミクロンである。その上に誘電体を堆積させその上からゲート電極を取り付けるトップダウン配置のトランジスタを作成した。このため2種類のトランジスタ作成プロセスの検討を行った。一つは、誘電体に PMMA などの絶縁性高分子を 400 nm 程度の厚さにスピンコートした後ゲート電極を蒸着して形成させたトランジスタであり、二つ目は、誘電体としてイオン液体を用いる電気二重層型のトランジスタである。それぞれの誘電体堆積法を開発しいトランジスタを作成した。これらのトランジスタは大きなホール移動度を示し、比較系として用いたポリヘキシルチオフェンに比べて高い移動度を示すことが分かった。

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 3 件）

- ① 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, pp.2995–2997
- ② J.Taniguchi,S.Ide, N.Unno,H.Sakaguchi, “Nanoprint Lithography of Gold Nanopatterns on Polyethylene Terephthalate”, Microelectronics Engineering, 査読有, 86, 2009, pp.590–595
- ③ R.Watanabe,K.Ito,T.Iyoda,H.Sakaguchi, “Nanohole Arrays Fabricated on Gold Surfaces by Total Wet Nanopatterning through Block Copolymer Masks”, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 2009, 06FE08

[学会発表] (計 20 件)

- ① 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)
- ② 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)
- ③ 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
- ④ 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)
- ⑤ 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)
- ⑥ 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)
- ⑦ 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)
- ⑧ 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)
- ⑨ 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.
- ⑩ 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
- ⑪ H.Sakaguchi, “Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single Molecular Wires”, International Meeting on Interdisciplinary Chemistry 2009, Ikaho JAPAN(2009.7.18)Invited.
- ⑫ 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
- ⑬ 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)
- ⑭ 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)
- ⑮ 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)
- ⑯ H.Sakaguchi, Electrochemical Epitaxial Polymerization of conjugated-Polymer Wires, 3rd International symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME), Xi’an, China, p.66 (2008.11.7) (Invited)
- ⑰ 坂口 浩司, “導電性高分子ワイヤーの分子スケール転写”, 第 4 回有機太陽電池シンポジウム, 京都 (2008.7.17)招待講演
- ⑱ J.Taniguchi, S.Ide, N.Unno, H.Sakaguchi, “Nanoprint Lithography of Metal Nano-patterns on Plastic Films”, 34th International Conference on Micro-and Nano-Engineering

(MNE2008), Athens, Greece
(2008.9.15-18)

- ⑱ J.Taniguchi,S.Ide,N.Unno,
H. Sakaguchi, “Direct Printing of
Metal Nano-Patterns on Plastic Films
Using Hard Stamp Nanoprint
Lithography”, The 1st International
Conference on nanoManufacturing
(nanoMan2008), ID164, Singapore
(2008.7.15)
- ⑳ 井手 翔一,海野 徳幸,谷口 淳, 坂口 浩
司, “ナノプリント技術による金属微細パ
ターン転写”,プラスチック成形加工学会,
東京(2008. 6. 25)

〔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)
- 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)
- 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)

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 なし。

(3) 連携研究者 なし。