

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14602

研究課題名(和文) 分子軌道を自在制御可能な 接合型ピラー状分子ワイヤの開発

研究課題名(英文) Development of Pillar-Type Molecular Wire Based on Molecular Junction Using Au-pi Bindings

研究代表者

横山 創一 (Yokoyama, Soichi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：40811211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、優れた電気伝導度特性を示す単分子素子の開発を目指し、アンカーとワイヤユニットの各種軌道配置を制御可能な分子構造「ピラー状分子ワイヤ」の構築、ならびにホッピングサイトを均質化可能な分子素子の構築に取り組んだ。具体的には、金属-相互作用により単分子接合可能な共役骨格に対して、共役オリゴマーを直交するように連結したピラー状分子ワイヤを設計することで、アンカー基とワイヤ基の各軌道配置が電気伝導度に与える影響を精査した。開発した分子ワイヤはアンカー基に軌道が広がることで、金電極と強く電子カップリングし、トンネル伝導領域において良好な電気伝導度を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、金-軌道接合が接触抵抗を減少させることでコンダクタンスが向上すること、ワイヤ部では電荷がホッピングするサイトのエネルギー準位を揃えることが長距離電荷輸送時におけるコンダクタンス減衰の抑制につながるという学術的知見を得ることができた。これら知見は、有機分子特有の低コンダクタンスという課題点を克服できる可能性を持つことから、次世代の有機デバイス素子材料を開発する上での有用な設計指針になることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the relation between molecular orbitals and single molecular conductance was investigated by using pillar-like molecular wire, which can control the distribution of the molecular orbitals for wire and anchor units, toward development of molecular electronics showing excellent conductance. Pillar-like molecular wires consisting of π -conjugated oligophenylene or oligothiophene as wire unit and triazatriangulene (TATA) skeletons as anchor units, which were orthogonally linked, were designed and synthesized to understand the factor that the distribution of molecular orbitals on wire or anchor units affects on molecular conductance. It was found that the pillar-like molecular wires exhibited high conductance in the tunneling region due to the strong electronic coupling of the TATA anchor units to the gold electrode.

研究分野：構造有機化学

キーワード：分子ワイヤ 単分子素子 オリゴチオフエン オリゴフェニレン 分子エレクトロニクス 単分子接合 単分子電気伝導度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年デバイスの小型化に伴い単一素子構造は数ナノレベルに差し掛かっており、新たな微細加工技術の開発が求められている。中でも金属電極間に分子ワイヤを架橋する単分子接合は、分子設計次第で一つ一つの分子が整流特性などの素子としての機能を示すため、次世代材料として期待されている。これまで、金や白金などの金属電極間に分子ワイヤを単分子接合するために、チオールやアミンなどがアンカーユニットとして用いられてきたが、 σ 性の接合様式となるため接触抵抗によりコンダクタンスが著しく低下することが知られている。一方で、フラーレンなどの π 電子材料を金属電極に接合すると、分子の軌道準位が金属電極の Fermi 準位 (E_F) に近づくことにより電子のトンネル確率が増加する。すなわち、金属- π 相互作用による単分子接合 (π 接合) では非常に大きいコンダクタンスを示すことが明らかとなっている。この背景のもと、金属電極上に π 接合しつつ伝導部となるワイヤユニットを組み込んだ分子素子は優れた電気伝導特性を示すことが期待されるが、そのような分子骨格の報告例はいまだない。また、このような π 平面ユニットに対して π 共役ワイヤユニットが直交するような分子構造は、 π 接合ユニットと π 共役ワイヤユニットの軌道が分離すると考えられ、それらの軌道配置が与えるコンダクタンスへの影響は非常に興味深いといえる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アンカーとワイヤユニット各種軌道状態を自在制御可能なピラー状構造を構築することで、分子軌道とコンダクタンスの相関性の解き明かし、優れた電気伝導度特性を示す分子素子を開発することである。具体的な研究目標は下記のとおりである。具体的な研究目標は下記のとおりである。

1) 金属- π 相互作用による単分子接合が高い電気伝導度を示すという事実に基づき、接合部の π 平面と π 共役ワイヤ構造が直交しつつも軌道準位の自在制御により高効率な電子輸送能を示すピラー状分子構造を構築し、その電気伝導度特性を明らかにする。

2) 電荷が飛び移るサイトのエネルギー状態に着目し、キャリア失活が抑制された優れた電気伝導度特性を示す新規ワイヤユニットを開発する。

3. 研究の方法

(1) アンカー部とワイヤ部の分子軌道を分離可能なピラー型分子構造の開発

電極上に π 接合できつつ、伝導部となる π 共役ワイヤを導入できるようなアンカーユニットが本研究には必要不可欠である。本研究で、着目したトリフェニルメタン誘導体の一つであるトリアザアンギレン (TATA) 骨格は、求核剤により置換基を垂直方向に導入できる特長を持つ。TATA 骨格にフェニルエチニル基を導入した構造は TATA ユニットの HOMO が局在化し、Au- π 相互作用により金属基板上で規則配列した単分子膜を形成することが明らかになっている (S. Yokoyama et al., *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1616.)。したがって TATA 骨格は、①金属電極に π 接合可能、②容易にワイヤ骨格を導入可能、③軌道が HOMO に局在化、④ワイヤを垂直方向に導入可能、といった分子化学的特徴を持つ。そこで、本研究では、アンカー部となる TATA ユニットの両末端に、ワイヤ部となるオリゴチオフェンもしくはオリゴフェニレンを中心に組み込んだ誘導体を合成し、それらの軌道配置が与える光学物性評価ならびに単分子電気的特性への影響を調査した。

(2) 長距離電荷輸送において高コンダクタンス分子ワイヤの開発

単分子ワイヤは長距離電荷輸送において、ホッピング電気伝導特性を示すことから、電荷が飛び移るホッピングサイトを規定することが重要な課題である。本項目では、再配列エネルギーの小さな縮環ユニットをオリゴマー化しつつ、ユニット間をねじることでホッピングサイトを規定化し、長距離電荷輸送でも電気伝導度の減衰をほぼ示さない高コンダクタンス分子ワイヤの開発に取り組んだ。実際にはチオフェン 5-6 量体の長さに相当する縮環構造ユニットの両末端に、アルキル鎖を導入したオリゴマーを開発した。このオリゴマーはユニット間がアルキル鎖どうしの立体反発によって大きくねじれることが予想される。開発した分子は STM-BJ によりその電気的特性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) アンカー部とワイヤ部の分子軌道を分離可能なピラー型分子構造の開発

アンカーユニットの TATA に、それぞれオリゴフェニレン (TATA-*n*Ph-TATA) もしくはオリゴチオフェン (TATA-*n*T-TATA)を導入したピラー状分子ワイヤの合成を確立した (図 1)。

これらの誘導体は DFT 計算の結果から、TATA-*n*Ph-TATA は HOMO 軌道が TATA 骨格に、LUMO 軌道はワイヤユニット内に分布することが示唆された。一方で、TATA-*n*T-TATA は HOMO、LUMO 軌道いずれもオリゴチオフェンに分布しており、これはオリゴチオフェンの強いドナー性に起因すると考えられる。

TATA-*n*T-TATA に関して単分子電気伝導度を MCBJ により評価を行ったところ、4T に対しては $1.5 \times 10^{-2} G_0$ と $4.0 \times 10^{-4} G_0$ 、6T に対して 2.0×10^{-5} 、8T に対して $1.3 \times 10^{-5} G_0$ にピークが確認された。特に、トンネル伝導機構を示す TATA-4T-TATA に関しては、前者の $1.5 \times 10^{-2} G_0$ は従来のオリゴチオフェン分子ワイヤに比べて非常に高い値を誇り、分子距離と破断距離が正の相関にあることから、TATA-4T-TATA が示すコンダクタンスであると考えられる。しかしながら、複数回の測定において明確なピークが確認されないケースもあることから、オリゴチオフェンの π 平面で接合されたケースや、結合解離したオリゴチオフェンや TATA の単分子電気伝導度を観測している可能性がある点に留意し、今後は結合様式などについて詳細に解析を行う必要がある。続いて、TATA-4T-TATA に対して電流-電圧特性計測を行い、トンネル伝導モデルを用いたフィッティングを行うことで、単分子接合の電子状態を調べた。その結果、100 meV の高いカップリングを示すことが判明し、これは TATA アンカー基が π -金属相互作用によって接合することで、良好な電気伝導度特性を示すことが示唆された。以上のように、TATA アンカーユニットを用いた単分子素子材料は短い分子ワイヤの系では優れた電気伝導度特性を示す有用なユニットであることを見出した。また、TATA-*n*Ph-TATA に関しては引き続き、その電気伝導度特性の評価を継続している。

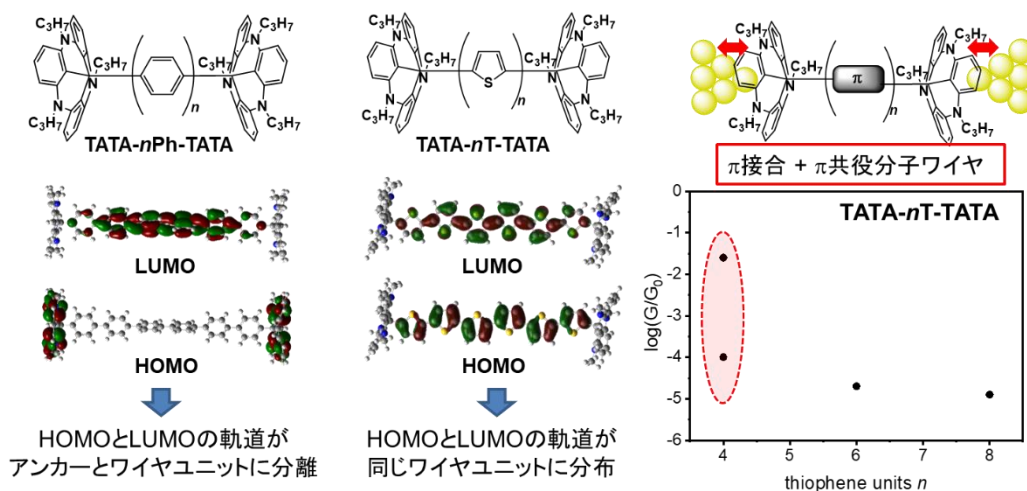


図1. TATA 骨格をアンカー基に持つピラー状分子ワイヤの構造、分子軌道図と単分子電気伝導度測定

(2) 長距離電荷輸送における高コンダクタンス分子ワイヤの開発

前述した TATA-8T-TATA のようなワイヤ長が長い分子骨格では、コンダクタンスの値は顕著する低下する結果となった。これはホッピング機構によってキャリアを輸送しており、オリゴチオフェンのような単結合が多い π 共役系では熱振動によるエネルギーロスや、ホッピングサイトのばらつきによってエネルギー障壁が生じることで電気伝導度が低下していると考えられる。そこで、本項目では長距離で高コンダクタンスを示す分子ワイヤの開発に取り組んだ。新しく開発した縮環 π 共役ユニット β -C8-TBID は低い再配列エネルギーを示し、一つのユニットが 2 nm と長いことから、長距離ホッピング伝導を示すホッピングサイトとして有用であると考えた(図2)。このユニットの両末端チオフェンの β 位にアルキル基を導入することで、ユニット間を分子内立体反発によってねじれることが予想される。そこで、単量体とオリゴマーを合成し、それら電気伝導度特性を評価した。ホッピング伝導機構を示す 3 量体の電気伝導度特性は、単量体と比較してもほとんどコンダクタンスの低下は見られず、オリゴチオフェン分子ワイヤと比較しても高いコンダクタンスを示すことが判明した。以上のように、縮環構造の導入による熱的なエネルギー損失の低下と、ユニット間のねじれの導入によるホッピングサイトの規定化が長距離高コンダクタンスを示す分子素子の開発に有用であることを見出した。

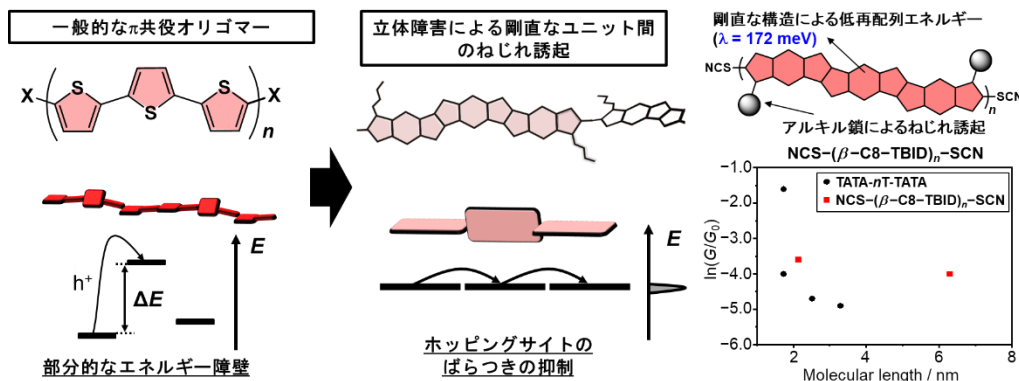


図2. 長距離電荷輸送時における高コンダクタンスを目指した分子設計および電気伝導度測定

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asakawa Ryo, Seo Takuji, Yokoyama Soichi, Ie Yutaka	4. 巻 55
2. 論文標題 A fused -extended molecule containing an electron-accepting naphthobisthiadiazole and its incorporation into a copolymer: synthesis, properties, and semiconducting performance	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 451 ~ 461
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-022-00716-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yokoyama Soichi, Ie Yutaka	4. 巻 29
2. 論文標題 Fluorinated Dihydropentalene 1,4 Dione: A Strong Electron Accepting Unit with Organic Semiconductor Characteristics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202203873
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202203873	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浅川 亮、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール含有縮環型 共役分子の合成と物性、および半導体特性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 有機半導体応用を指向したフッ素化ペンタレンジオン誘導体の合成と物性評価
3. 学会等名 第44回フッ素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宇都宮 桜、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール骨格を有するB-N縮環型の近赤外吸収色素の合成と物性評価
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小本 祐貴、横山 創一、大城 敬人、家 裕隆、谷口 正輝
2. 発表標題 トリアザトリアンギュレン-アンカー基を有する分子ワイヤーの単分子伝導特性計測
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 D-A型フッ素化ペンタレンジオン誘導体の合成、物性ならびに半導体特性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇都宮 桜、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 アセノビスチアジアゾール骨格を中心に組み込んだD-A型近赤外吸収色素の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高根 慧至、横山 創一、野田 祐樹、植村 隆文、坂東 勇希、関谷 毅、家 裕隆
2. 発表標題 ストレッチャブルトランジスタに向けたウレタン修飾ジテピロピロールのランダム三元ポリマーの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Asakawa, Soichi Yokoyama, Yutaka Ie
2. 発表標題 Development of Fused π -Conjugated Molecule Containing Naphthobisthiadiazole Unit for Semiconductor Application
3. 学会等名 KJF International Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅川 亮、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 ナフトビスチアジアゾール含有D-A-D型多環縮環 共役分子の合成と半導体材料開発
3. 学会等名 第11回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宇都宮 桜、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 フッ素置換ナフトビスチアジアゾール骨格を有する D-A 型近赤外吸収色素の合成と物性並びに半導体特性評価
3. 学会等名 第45回フッ素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山 創一 , 家 裕隆
2. 発表標題 フッ素化ペンタレンジオン含有 共役分子の合成と半導体材料開発
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅川 亮、横山 創一、家 裕隆
2. 発表標題 拡張縮環構造をホッピングサイトとする長鎖分子ワイヤの開発
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関