

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550203

研究課題名(和文)キラル側鎖を有する導電性ナノワイヤの創製

研究課題名(英文)Preparation of conducting nanowires with chiral chains

研究代表者

帯刀 陽子 (Tatewaki, Yoko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：30435763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、TTF分子、ウレタン分子を付与したジアセチレン誘導体(AT)を合成した。集合状態で導電性が発現するという特徴を用いて1次元構造を作製し、新規配列ナノ空間物質の構築を行った。ATは、ジアセチレン分子が固相重合することで1次元カラム構造を形成し、TTF部分はπ-スタックすることで導電性の発現が期待できる。ウレタン部分は水素結合を形成すると考えられるため、固相重合の進行を促す。ドナー分子であるATにアクセプター分子であるF4TCNQを混合することで、電荷移動錯体を作成した。このような分子を用いて作成した1次元構造体の電気伝導度は、2端子法を用いて温度依存性について検討した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a new diacetylene monomer with urethane groups in the middle of the substituents and tetrathiafulvalene (TTF) moieties at the end (AT). AT was found to form the CT complex with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) to be (AT)(F4TCNQ). AT could be polymerized in the solid state to give irregular conjugated structure by UV irradiation although the solid-state polymerization of the CT complex was not confirmed. Morphology of their cast films was observed by AFM. (AT)(F4TCNQ)₂ complexes formed the one dimensional structures on mica substrates. The nanowires of (AT)(F4TCNQ) before and after UV irradiation showed semiconducting temperature dependence, and the electrical conductivities at room temperature were found to be more than 10⁻⁵ Scm⁻¹.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子

1. 研究開始当初の背景

単結晶状共役高分子を与えるポリジアセチレンは、高いキャリア移動度を有することが知られており、これには高い結晶性が寄与していると考えられる。一方、通常のポリジアセチレンはキャリア密度が小さく絶縁体である。このような場合の導電性向上の手法としては、キャリア密度を向上させるために、電子供与体(ドナー)もしくは電子受容体(アクセプター)を共役高分子に作用させて伝導帯に電子を付与したり、価電子帯の電子を引き抜いたりする化学ドーピングが行われるが、ポリジアセチレンは高結晶性であるために、ドーパントが結晶中に浸透してポリマーの共役主鎖に作用することが難しい。これまでのポリジアセチレン結晶の導電性向上の試みとしては、ドーパントをジアセチレンモノマーの中に不純物として取り込ませながら結晶化させ、その後固相重合を行う、ドーピング固相重合が行われているが、その導電率は 10^{-4} S/cm にとどまっている。また、ドーパントを強電界下結晶中に含浸させる固相電界ドーピングでは、導電率は最大 10^{-1} S/cm 程度にまで向上したが、ドーパントは結晶粒塊表面部分に不均一に存在し、ポリジアセチレン単結晶全体が均質で高導電性のものは得られていない。

近年、ナノテクノロジー・材料分野は、最重要な研究推進分野と位置づけられている。これまで主流であったシリコンテクノロジーによる微細化が限界に近づきつつある現在、その手法は有機分子をナノレベルで集合化させ、高度な構造を形成するボトムアップ方式にシフトしつつある。中でも、分子レベルで電気的特性を操作する、いわゆる分子エレクトロニクス分野は、デバイスの超小型化や複合機能性デバイス開発などへの展開から注目を集めている。分子エレクトロニクス分野において、電気的特性を発現するための手段として、電荷移動錯体に基づく導電性の分子性薄膜や金属微粒子などを用いることが考えられる。金属伝導を示す TTF(Tetrathiafulvalene) - TCNQ (Tetra-cyanoquinodimethane) 錯体に代表される分子性導体は、半導体から金属、超伝導に至る多彩な伝導物性を示すことが知られている。さらに、分子性導体を用いることで、単一分子では達成できない分子間の相互作用や、多数の分子による協同現象に基づく機能を利用できることである。分子の自己集積化能を利用した分子性導体のナノスケール化により、多様な電子状態を有する興味深いナノ構造を実現できる可能性がある。ナノワイヤは、分子エレクトロニクス実現のための基本的なパーツとしてその開発に大きな関心が寄せられ、デバイス応用に向けての研究が国内外で活発に行われている。その代表例として、カーボンナノチューブや半導体ナノワイヤが挙げられ、現在これらのナノワイヤを利用したナノデバイスのプロトタイプが

試作されるに至っている。一方、伝導性の観点から、分子性導体は半導体から金属、超伝導に至る多彩な伝導物性を示すことが知られており、このような特異な物性を生かしつつ、エレクトロニクス等への応用を可能にするために、分子性導体のナノワイヤなどへの材料化、更にはデバイス化が強く望まれている。

これまでに分子性導体に関する報告は、単結晶試料についての構造-物性研究が殆どであり、ナノワイヤなどの材料化やデバイス応用を見据えた研究例は、EL や FET への応用研究を除けば皆無に等しい。また、将来的に分子エレクトロニクスに応用する際には単なるナノワイヤ等の作製だけでなく電極との接合や、ワイヤリング技術の確立、多種基板上への累積など、多くの解決すべき問題が存在する。

2. 研究の目的

特異な機能を発現する原子・分子操作および構造の階層化は、ナノテクノロジーにおけるボトムアップアプローチとして多くの研究がなされている。本提案では、

- ①集合状態で導電性を有する分子群をコイル状態に自己組織化させ、
- ②電子と磁気との相関を明らかにすることで新規ナノデバイスの構築を目指す。申請者がこれまでに研究してきた高導電性分子の設計および基板界面制御法を発展させ (Colloids and Surfaces A, 2006, 284-285, 631)、幅 1 分子、長さ 50 マイクロメートル、コイルピッチ 10 nm 程度の導電性ナノコイルの創成に挑戦する。

3. 研究の方法

研究を以下 2 項に大別し、それぞれの研究計画・方法について述べる。

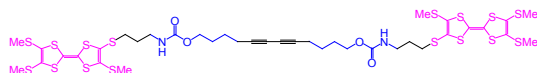
- ①有機導電性分子からなる分子性ナノコイルの構築
 - ・高導電性を示すことで知られている様々な有機導電性分子を合成する。
 - ・導電性分子の末端に水素結合部位とキラル部位を付与する。
 - ・作製した導電性有機分子誘導体を用いて自己組織化させ、ナノワイヤ・ナノコイルといったナノマテリアルを作成し、その構造や電子状態について検討する。
- ②分子性ナノコイルの電気-磁気物性評価
 - ・①で作製したナノワイヤ・ナノコイルの電気伝導度について、マイクロギャップ電極を用いて評価する。

4. 研究成果

AT は、次の様に合成した。4,5-bis(2-cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione (1) は水酸化セシウムを用いることで脱保護し、化合物 (2) を合成した。次に、チオン体とカップリングすることで TTF 誘導体 (3) を合成した。ジアセチレン分子は (4) を

酸化カップリングすることで(5)を合成した。(3-クロロプロピル)イソシアナートを反応させて(6)を合成し、次にTTF誘導体(3)を付与することで目的物質(7)を合成した。全ての化合物は、¹H、¹³CNMR、IRスペクトルで同定した。

ATとAT・F4TCNQ錯体を用いて作成したKBrペレットのUV-visスペクトルを示す。ATに



スキーム1 ジアセチレン誘導体(AT)

254 nmのUV光を照射し、固相重合の進行について確認したところ、ポリジアセチレン主鎖骨格に由来する620 nm付近の吸収が出現したことから、固相重合の進行が確認された。この吸収は重合時間に伴い増大したが、3分間UV光を照射した時に最大となり、それ以上の照射時間では吸収が小さくなるのが分かった。AT・F4TCNQ錯体も同様にUV光照射を行ったところ、重合時間に伴いポリジアセチレン主鎖骨格に由来する620 nm付近の吸収が大きくなるのが明らかとなった。更に、重合時間に伴い、350～400 nm付近にかけてのTTFカチオンラジカルの吸収が小さくなるのが分かった。これは、ジアセチレン分子とTTF分子間で電子移動が生じたことを表している。また、TTFのカチオンラジカルの吸収が重合前後で378, 403 nmから347, 373 nmへと変化していることから、TTF分子の価数が変化していることが明らかとなった。AT・F4TCNQ錯体のIRスペクトルからは、254 nmのUV光を照射することで、重合することが分かった。UV光照射時間が長くなるに従い、2000～5000 cm⁻¹にかけて出現するATとF4TCNQ間のCT(Charge Transfer)吸収が大きくなるのが明らかとなった。このことから、AT・F4TCNQ錯体は重合が進行しても、電荷移動が起こることが明らかとなった。次に、AT、AT・F4TCNQ電荷移動錯体を用いて、マイカ基板上に作成したキャスト膜のAFM像を測定した。重合前のAT、重合後のAT、重合前のAT・F4TCNQ錯体、重合後のAT・F4TCNQ錯体からなる膜構造を確認したところ、重合前のATは核のような部分から1次元組織体が成長した放射状の構造を形成していた。更に、重合後も重合前と同様の構造を形成していた。重合前のATからなる1次元組織体のサイズは、高さ230 nm、幅2マイクロメートル、長さ30マイクロメートル、重合後は、高さ18 nm、幅5マイクロメートル、長さ20マイクロメートルであった。次に、重合前のAT・F4TCNQ錯体は垂直な配列を有する1次元組織体を形成した。電荷移動錯体も、重合後も重合前と同様の構造を形成した。重合前のAT・F4TCNQ錯体からなる1次元組織体のサイズは、高さ15 nm、幅2マイクロメートル、長さ20マイクロメートル、重合

後は高さ60 nm、幅4マイクロメートル、長さ50マイクロメートルであった。ATもAT・F4TCNQ錯体どちらも、重合後は固相重合が進行し、より強固な構造を形成していると考えられる。

AT・F4TCNQ錯体には電荷移動が起きていると考えられることから、導電性が発現すると考えられる。そこで、ガラス基板に作成した金電極上にAT・F4TCNQ錯体をキャストした薄膜の、電気伝導度の温度依存性について検討した。この時用いた金電極のギャップは、500マイクロメートルである。電気伝導度は、AT・F4TCNQ錯体の重合前後で測定し、重合前後のAT・F4TCNQ錯体の電気伝導度は半導体的な挙動を示した。重合前後のAT・F4TCNQ錯体の電気伝導度は2.5 x 10⁻⁵、2.7 x 10⁻⁵ S/cmで、活性化エネルギーは0.19、0.16 eVであった。

我々は、ジアセチレンにTTFを付与した新規化合物ATを合成した。ATは固相重合が進行し、更に水素結合を利用することで、1次元構造を形成した。F4TCNQを混合した場合も同様に、固相重合が進行して1次元組織体を形成することが明らかとなった。この1次元組織体は数十マイクロメートル以上の長さを有していた。また、その電気伝導度は、重合前が2.5 x 10⁻⁵ S/cm、重合後が2.7 x 10⁻⁵ S/cmであった。このような1次元組織体は分子エレクトロニクス分野においてキーマテリアルとなると考えられる。

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5件)

[1] M. Imai, Y. Tatewaki, and S. Okada, "Preparation and Physical Properties of Nanoaggregates Composed of Charge-Transfer Complexes Containing Butadiyne Derivatives with Tetrathiafulvalene Moieties", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 05FA02-1-7 (2014), doi:10.7567/JJAP.53.05FA02. 査読有。

[2] Y. Tatewaki, T. Watanabe, K. Watanabe, K. Kikuchi and S. Okada, "Synthesis and Nanostructures of Several Tetrathiafulvalene Derivatives Having the Side Chains Composed of Chiral and Hydrogen-Bonding Groups and Their Charge-Transfer Complexes", *Dalton Trans.*, 42, 16121-16127 (2013), 10.1039/c3dt51464a. 査読有。

[3] K. Higuchi, K. Sasamura, K. Mizuguchi, Y. Tatewaki, and S. Okada, "Synthesis and Solid-State Polymerization of Monomers with Conjugated Diyne-Triene-Diyne Structure", *Polymer*, 54, 2901-2906 (2013), 10.1016/j.polymer.2013.04.018. 査読有。

[4] Y. Tatewaki, A. Sato, S. Ito, S.

Inayama and S. Okada, "Synthesis and Solid-State Polymerization of L-Alanine Derivatives with a (1-Pyrenyl)butadiynyl Group", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 580, 58-63 (2013), 10.1080/15421406.2013.804382. 査読有。
[5] S. Ishii, S. Kaneko, Y. Tatewaki, and S. Okada, "Synthesis and Solid-State Polymerization of 4-(Dimethylamino)phenylbutadiyne Derivatives and Their Charge-Transfer Complexes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 580, 64-68 (2013), 10.1080/15421406.2013.804753. 査読有。

[学会発表] (計 17 件)

[1]"EO ポリマー化を目指したピロリン骨格アクセプターを有する色素の合成と性質", 稲田 駿介, 佐藤 迪吉, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 2013 高分子学会東北支部研究発表会, 仙台, 2013.11.14-15.
[2]"ピロリン骨格アクセプターを持つ非線形光学色素の構造と性質", 稲田 駿介, 佐藤 迪吉, 片桐 洋史, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 22 回有機結晶シンポジウム, 札幌, 2013.10.30-11.1.
[3]"Synthesis and Solid-State Polymerization of Conjugated Compounds with Two Oligoynes Structures", K. Sasamura, Y. Tatewaki, and S. Okada, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 2013.9.28-30.
[4]"Synthesis of Polydiacetylenes with 1-Pyrenyl Groups and Their Optical and Electric Properties", S. Ito, Y. Tatewaki, and S. Okada, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 2013.9.28-30.
[5]"Synthesis and Electrical Properties of Tetrathiafulvalene Derivatives with Ferrocene-Terminated Side Chains", K. Mizuguchi, Y. Tatewaki, and S. Okada, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 2013.9.28-30.
[6]"Synthesis and Physical Properties of Several Tetrathiafulvalene Derivatives with Side Chains Composed of Chiral and Hydrogen-Bonding Substituents", M. Kikuchi, K. Mizuguchi, T. Watanabe, K. Watanabe, Y. Tatewaki, and S. Okada, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, 2013.9.28-30.
[7]"Preparation and Physical Property of Nanocrystals Composed of CT Complexes

Containing Butadiyne Derivatives with TTF Moieties", M. Imai, Y. Tatewaki, and S. Okada, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia included in the 2013 JSPS Autumn Meeting, Kyotanabe, 2013.9.16-20.

[8]"キラル部位を有する(1-ピレニル)ブタジイン誘導体の合成とナノ構造体の作製", 佐藤 昭礼, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 62 回高分子討論会, 金沢, 2013.9.11-13.

[9]"Some Approaches to Prepare Polar Orders in Polymeric Materials", S. Okada, T. Matsuura, Y. Sato, S. Inada, T. Wada, and Y. Tatewaki, 13th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-13), Kingston, Canada, 2013.9.10-11.

[10]"Preparation and Electrical Poling of Several Organic Polar Species", S. Okada, T. Wada, T. Matsuura, M. Suzuki, T. Ikeda, and Y. Tatewaki, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF 2013), Busan, Korea, 2013.8.28-31.

[11]"Synthesis and Properties of Chromophores with a Pyrroline-Type Acceptor for Electro-Optic Polymers", Y. Sato, S. Inada, T. Araki, Y. Tatewaki, and S. Okada, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF 2013), Busan, Korea, 2013.8.28-31.

[12]"Nanostructures and Electrical Properties of Charge Transfer Complexes Composed of Several Derivatives having Tetrathiafulvalene and Pyrene Moieties with TCNQ", Y. Tatewaki, A. Sato, and S. Okada, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF 2013), Busan, Korea, 2013.8.28-31.

[13]"ポリジアセチレン-電荷移動錯体ハイブリッドの合成の試み", 岡田 修司, 帯刀 陽子, 附置研究所間アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ(G1)分科会山形大学ジョイントシンポジウム, 米沢, 2013.8.5-7.

[14]"(1-ピレニル)ブタジイン誘導体のナノ構造体の作製", 佐藤 昭礼, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都, 2013.5.29-31.

[15]"ピロリン骨格アクセプターを有する非線形光学色素の合成とそのポリマー分散薄膜の作製", 稲田 駿介, 佐藤 迪吉, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都, 2013.5.29-31.

[16]"重合性官能基を導入したピロリン骨格アクセプターを持つ非線形光学色素の合成と重合", 佐藤 迪吉, 稲田 駿介, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 62 回高分子学会年次大会, 京都, 2013.5.29-31.

[17]“TTF を置換したブタジイン誘導体ナノ結晶の固相重合と構造評価”, 今井 将人, 帯刀 陽子, 岡田 修司, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 2013. 3. 27-30.

[図書] (計 1 件)

[1] 帯刀陽子; 「ゲル」第 2 節 有機導電体を用いたゲル形成分子の合成とその物性評価 ; 技術情報協会 ; 10-12; 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

帯刀 陽子 (Yoko Tatewaki)
東京農工大学・大学院工学研究院・講師
研究者番号 : 30435763

(2) 研究分担者

岡田 修司 (Shuji Okada)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 30250848