

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 梁 天賜

2. 養成カリキュラム名：ポリアセチレンの脱水素化による分子細線の製造とその構造の考察

3. 養成カリキュラムの達成状況

現在、数ある共役系導電性高分子の中で、一番導電性の高いものはポリアセチレンである。そのドーピング後の導電率は 10^5 S/cmを越えており、銅の導電率 (5.9×10^5 S/cm) に匹敵する。理想的にポリアセチレンを分子ワイヤーとして応用することが望ましいが、ポリアセチレンは空気中で不安定でかつ不溶不融であり、加工が困難であると予想される。一方、オリゴフェニレンビニレン(OPV)はポリアセチレン骨格に交互にベンゼン環を導入することで空気中での安定性を増やしている。そこで養成技術者の属する研究グループでは、単一分子単位での導電性分子ワイヤー実現のため、分子ワイヤーOPVの末端に金表面と共有結合を作るメタンチオール基を導入し、金表面に固定された単分子膜及び金のナノ電極間に架橋させた分子ワイヤーの電気的・化学的性質を評価し、安定で導電性の優れた分子ワイヤー構造を提案する。

H14年度に、片側末端をメタンチオール化したOPVの2, 3, 4量体の合成と金表面に形成されるOPV単分子膜の表面構造及び電気特性の評価を行い、報告した。H15年度では両側末端メタンチオール化したOPVの2, 3, 4量体の合成を行った。しかし、OPVの2, 3量体は合成することができたが、溶媒に溶けにくい4量体の合成はできなかった。そのため、比較的合成しやすい両側末端チオール化したOPVの3量体と溶媒中に溶けやすい側鎖基を持つ両側末端メタンチオール化したOPVの3量体を合成した。得られた3種類の3量体の電気特性を比較し、分子配線素子としてOPVの最適構造を探索するため、H15年度内に上記の分子の合成を終了した。課題である分子ワイヤーの設計と合成に関しては目的を達成し、現在、それらの分子の性能評価を分子素子研究グループで進めている。

4. 成果 (A 4版 3枚程度)

近年、共役電子系を持つoligo(thiophene)、oligo(p-phenylene)、oligo(p-phenylene-ethylene)などは分子エレクトロニクス材料の一つである分子導電性ワイヤーとして注目され、チオール基終端したそれらの分子ワイヤーを用いた自己組織単分子膜(SAM)を使って、様々な電気的・化学的性質の研究が行われている。しかし、これらのオリゴマーはその分子骨格であるチオフェンまたはフェニル環が分子軸にそって共平面化しないため、理想的な共役系分子ワイヤーではないと考えられる。一方、分子骨格にフェニル環がその分子軸にそって共平面化するオリゴフェニレンビニレン(OPV)はビニール結合によってリンクされた共平面的なフェニル環で構成されるため、 π 共役電子系が分子全体に広がる。フェニルビニレン(PV)構造は、Sikesらの報告によると分子内の電子移動が非常に速い。これは分子構造がリジットでひねりにより共役系が途切れることなく分子全体に及んでいるためと考えられる。導電性ワイヤー部品として共役面フェニレンビニレン型分子は溶媒中に溶けにくいいため、そのフェニル環に側鎖を導入した分子は研究の主流である。しかし、側鎖基をもつ分子は分子骨格の歪みや分子膜の形成妨害を誘起されると考えられる。また、アルカンチオールによる絶縁性SAM膜のマトリックスに埋め込む手法による導電性評価においても、側鎖による吸着阻害が予想される。そこで本研究ではOPVに片側もしくは両端にメタンチオール基終端を持つ2, 3, 4量を合成し、金の表面に形成される単分子膜、及びナノスケール電極間に架橋させた分子ワイヤーの電気的・化学的性質を評価する。

第一に、導電性プローブを用いたプローブ顕微鏡による一連の片側末端をメタンチオール化したOPVの導電性測定の結果から単一分子の β 値(式1)の算出を行った。この β 値は減衰関数と呼ばれる定数である。

一般的に低い β 値を持つ分子ワイヤーが高い導電性を持っており、 β 値によって Tour Wire 等の異種分子系間との導電性の客観的な比較が可能である。本研究では片側末端をメタンチオール化した OPV の 2, 3, 4 量体 (図 1) を合成し、まず導電性測定に適した表面構造の作成を行った。最初に金の表面に形成される単分子膜を考査した。2 量体分子は秩序的に金の表面に配列し、その分子軸が金の表面にほぼ平行する。3 量体分子は無秩序的に金の表面に配列し、その分子軸が金の表面に垂直的に傾く。4 量体分子は溶媒に溶けにくいため金の表面に単分子膜を形成しない。このように OPV の金表面上の構造は 2, 3, 4 量体で一定せず、OPV 単分子膜による導電性評価は困難であることがわかった。一方、アルカンチオールによる絶縁性 SAM 膜のマトリックスに他分子埋め込む手法により、2, 3, 4 量体・アルカンチオールの埋め込み膜を作成した。その結果、OPV が分散してアルカンチオール膜に埋め込まれた構造を作成することに成功し、導電性測定に適した表面構造の作成を達成した。

$$\text{式 1 } R=R_0 \exp(\beta d)$$

R: the resistance, R_0 : the effective contact resistance,

β : the decay constant of the trans-conduction, d: the molecular length (thickness of monolayer).

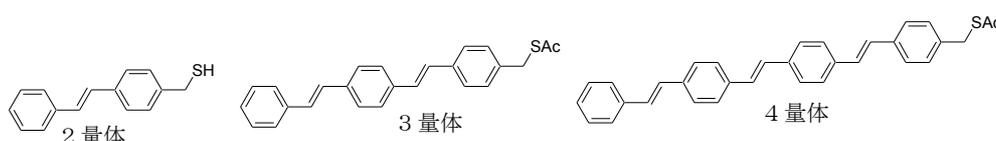
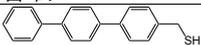


図 1 片側末端をメタンチオール化した OPV の構造式

参照用のテルフェニルメタンチオール分子と片側末端をメタンチオール化した OPV の 2, 3 量体の抵抗値と β 値を表 1 にまとめる⁽¹⁾。これらの電気特性は、前述の埋め込み膜を使った導電性プローブ顕微鏡による測定結果より算出した。この結果により、導電性ワイヤー部品として、OPV はテルフェニルメタンチオールよりも導電性が良く、優れていることがわかった。以上の結果を発表した^(1,2)。

表 1 テルフェニルメタンチオールと OPV の 2, 3 量体の電気特性⁽¹⁾

化合物	抵抗値 R[Ω]	β 値 [\AA^{-1}]
 テルフェニルメタンチオール	5.4×10^{10}	1.00
片側末端をメタンチオール化した OPV の 2 量体	2.6×10^8	0.713
片側末端をメタンチオール化した OPV の 3 量体	2.5×10^9	0.647

第 2 に、分子ワイヤーが金電極間に固定して架橋できるように、両側末端メタンチオール化した OPV の 2, 3 量体の合成 (図 2 の化合物 1, 2) を実現した。4 量体の中間化合物の合成 (図 2 の化合物 5) も達成したが、得られた中間化合物は溶媒中に溶けにくいため、次の合成ステップが進めず、最終目的物 (図 2 の化合物 6) が得られなかった。そのために、比較的合成しやすい両側末端チオール化した 3 量体 (図 2 の化合物 3) と分子骨格にアルコキシ側鎖基を持つ両側末端メタンチオール化した 3 量体 (図 2 の化合物 4) を合成した。得られた 3 種類の 3 量体 (図 2 の化合物 2, 3, 4) の電気特性を比較し、分子配線素子として OPV の最適構造を探索する。現在、その評価を同研究グループで進めている。以下に、評価の詳細を示す。

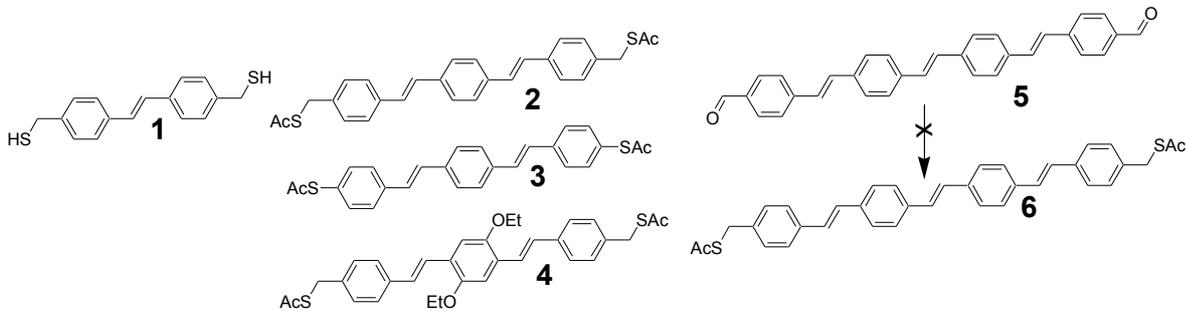


図2 両側末端メタンチオール化したOPVの2,3,4量体の合成

得られた両側末端メタンチオール化した2量体(図2の化合物1)を絶縁体分子である1-デカンチオール($C_{10}H_{21}SH$)のマトリックス単分子膜に置換・挿入し、導電性探針を用いたプローブ顕微鏡で電気特性を評価した。この結果⁽³⁾、2量体の単一分子の抵抗値は $(1.25 \pm 0.2) \times 10^{10}$ であり、周りを取り囲むアルカンチオールに比べ、高い導電性を持つことを確認した。次に、両側末端メタンチオール化した3量体(図2の化合物2)をナノスケールの金電極キャップ間に架橋させてその分子ワイヤーのI-Vカーブの温度依存性を測定した。この結果^(4, 5)、3量体では電流値の対数は温度の逆数に比例し、半導体的な温度特性を示し、分子の特性を反映する。現在は、両側末端チオール化した3量体(図2の化合物3)と側鎖基を持つ両側末端メタンチオール化した3量体(図2の化合物4)の電気特性も同様の手法で測定中である。

参考文献：

- (1) 同伴5. 成果の対外的発表等の論文発表 (d)。
- (2) 同伴5. 成果の対外的発表等の論文発表 (c)、(e)。
- (3) 同伴5. 成果の対外的発表等の論文発表 (f)、口頭発表 (e)。
- (4) 同伴5. 成果の対外的発表等の口頭発表 (f)。
- (5) 内藤泰久、水谷亘 “ナノ電極で分子を測る”、nano tech 2004 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビッグサイト、2004年3月

5. 成果の対外的発表等

- (1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。コピーを添付。)

(a) T. T. Liang, Y. Yamada, N. Yoshizawa, S. Shiraish, A. Oya. “Preparation of Porous Carbon by Defluorination of Poly(tetrafluoroethylene) and the Effect of γ -Irradiation on the Polymer”. Chem. Mater. 2001, 13(9), 2933-2939.

(b) Y. Yamada, O. Tanaike, T. T. Liang, H. Hatori, S. Shiraish, A. Oya. “Electric Double Layer Capacitance Performance of Porous Carbons Prepared by Defluorination of Polytetrafluoroethylene with Potassium”. Electrochem. Solid-State Lett. 2002, 5(12), A283-A285.

(c) T.T. Liang, H. Azebara, T. Ishida, W. Mizutani, H. Tokumoto. “Formation of Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces by Luminescent Oligo(para-Phenylene-Vinylene)-Methanethiol”. International Journal of Nanoscience 2003, 2(4-5), 239-244.

(d) T. Ishida, W. Mizutani, T.T. Liang, H. Azebara, K. Miyake, S. Sasaki, H. Tokumoto. “Conductive Probe AFM Measurement of Conjugated Molecular Wires”, Ann. N. Y. Acad. Sci. 2003, 1006, 164-186.

(e) T. T. Liang, H. Azebara, T. Ishida, W. Mizutani, H. Tokumoto. “Synthesis of Oligo(para-Phenylenevinylene) Methyl Thiols for Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces”. Synthetic Metals 2004, 140, 139-149.

(f) H. Azebara, T. T. Liang, T. Ishida, Y. Naitoh, W. Mizutani. "Conductivity Measurements of Stilbene-Based Molecules Incorporated into Self-Assembled Monolayers by Conducting Probe Atomic Force Microscopy", Jan. J. Appl. Phy. (Submission).

(2) 口頭発表（発表済を対象。予稿集のコピーを添付。）

(a)、梁天賜、畔原宏明、石田敬雄、水谷亘、徳本洋志 “自己組織化単分子膜を形成するチオール基終端オリゴフェニレンビニレンの合成と評価”、（H14年）春季第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学湘南校舎（2002年3月）

(b) Tien-Tzu Liang, Hiroaki Azebara, Takao Ishida, Wataru Mizutani, and Hiroshi Tokumoto. "Formation of Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces by Luminescent Oligo(para-phenylenevinylene)-Methanethiol". Asian SPM4 & Taipei Symposium on Nanotechnology, Taipei, Taiwan (August, 2002)。

(c) 梁天賜、畔原 宏明、石田 敬雄、水谷 亘、徳本 洋志 “オリゴフェニレンビニレン誘導体を含む単分子膜の構造と導電性”、（H14年）秋季第63回応用物理学学会学術講演会、新潟大学、（2002年9月）。

(d) 畔原宏明、内藤泰久、中村徹、梁天賜、水谷亘 “S-Au 結合により結線した単一分子の導電性測定”、（H15年）秋季第64回応用物理学学会学術講演会、福岡大学（2003年9月）。

(e) H. Azebara, T. T. Liang, T. Ishida, Y. Naitoh, W. Mizutani. "A Practical Method for Evaluating Single-Molecule Conductivity using Conducting Probe Atomic Force Microscopy". The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Shizuoka, Japan (Dec. 2003)。

(f) 内藤泰久、梁天賜、畔原宏明、水谷亘 “ナノ電極に架橋した π 共役分子ワイヤーの電気伝導度測定”、（H16年）春季第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学（2004年3月、予定）。

(3) 特許等：2件