

## 研究課題別評価書

## 1. 研究課題名

分子ワイヤ・シンセサイザー

## 2. 氏名

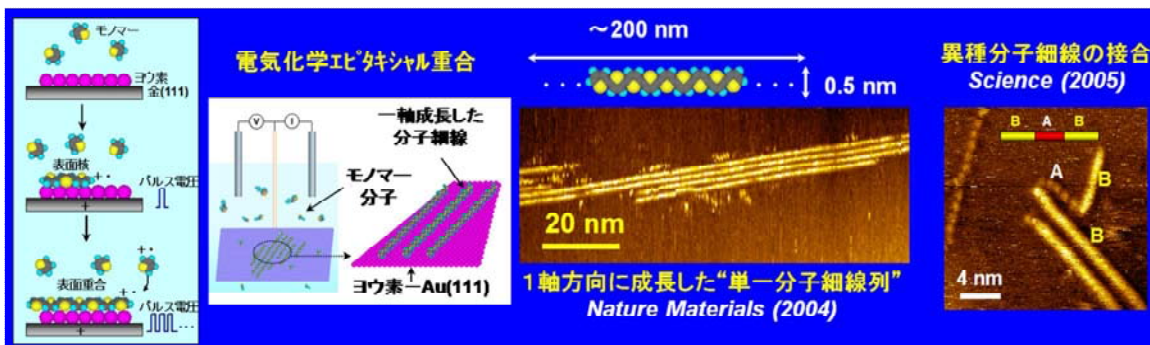
坂口 浩司

## 3. 研究のねらい

有機材料は人間との調和性を持つ電子デバイスとしての応用が期待される材料である。しかしながら現在得られている有機材料の性能指数は低く、実用化にまだ遠い道のりがある。本研究では、電気化学を用いる表面エピタキシャル重合技術、微細転写技術らを融合し、“分子ワイヤを絶縁基板上に単一分子レベルで大面積に作り・並べ、分子末端に電極を接続する”画期的な分子レベルプロセス技術“分子ワイヤ・シンセサイザー(分子細線製造機)”を開発し、機能化を目指す。

## 4. 研究成果

電気化学は液相中に溶解させた物質を外部電場で制御しながら基板に堆積させることが出来る有効なナノ構造構築法である。これまで様々な方法を使って導電性高分子の細線を構築する試みが行われてきたが、そのサイズ幅は数十 nm であり1分子レベルには程遠かった。我々は電気化学を用い液相中で1本の導電性高分子を長さ・密度・方向・形を電気パルス印加により制御しながら大面積に形成させる新しい技術“電気化学エピタキシャル重合”を開発した。この技術はモノマー(分子細線原料)を含んだ電解質溶液中において、ヨウ素原子で表面修飾した原子平坦金属電極にパルス電圧を印加することにより、基板の表面原子配列に沿ってモノマーの逐次的な電解重合を起こさせ単一分子細線を形成させる原理に基づいている。具体的には以下の成果を挙げた。



## ・電極上に一軸成長させた分子ワイヤー

人為的に核を表面上に埋め込み、1軸方向に成長した最長で 200nm の長さを持つワイヤーを生成させることに成功した。チオフェン3量体であるターチオフェン分子(3T)を含む電解質溶液にヨウ素で表面修飾した金(111)基板を浸し3Tの酸化電位に相当する電圧パルス印加し、3Tのオリゴマー(6量体、或いは9量体と推測される)を生成させる。このオリゴマーは溶液中に不溶と推測され、核として基板表面に吸着する。こうして表面核を人為的に埋め込むことができる次にモノマーのみを含む電解質溶液中に核埋込基板を浸し、モノマー酸化電位に相当する電圧パルス印加した。驚くべきことに1軸方向に規則正しく成長した長いワイヤが生成することが分かった。表面核埋込法で生成する分子ワイヤは、1軸方向に成長するため成長ワイヤ間での衝突が少ない。このため極端に長い分子ワイヤ成長が可能になったものと考えられる。

## ・異種分子ワイヤーの1分子連結

2段階(連続浸漬型)の電気化学エピタキシャル重合を開発し、2種類の異なるチオフェンモノマ

一溶液を用いて電子状態・構造の異なる2種類のポリチオフェンを電極基板上で1分子レベルで連結することに初めて成功した。この方法は、次の2段階の電気化学エピタキシャル重合からなる。(1)チオフェンA(3-メチル-4-オクチルチオフェン)を含む電解質溶液にヨウ素修飾・金(111)マイカ基板を浸し、モノマーの酸化電位に相当する電位の電圧パルスを加える。このプロセスにより、基板表面上にチオフェンAからなる分子ワイヤが成長する。(2)この基板を溶液中から取り出し洗浄後、チオフェンB(3-メチル-4-オクチロキシチオフェン)を含む電解質溶液に浸し、酸化電位に相当する電圧パルスを加える。チオフェンBのみを含む電解質溶液中で電気化学エピタキシャル重合により生成した単一ポリチオフェンワイヤ列は、ヨウ素原子配列の1軸に沿って成長した、高さ 3.5 nm の連続的な線として画像化された。これに対し、チオフェンAを含む電解質溶液から成長したポリチオフェンワイヤは同じく1軸成長したが、驚くべきことに 11.4 nm の周期を持つ連結した点構造として現れた。この周期はポリチオフェンのモノマー間隔の 3.8 nm の4倍に相当することから3ユニット毎にチオフェン環がねじれた構造を示しているものと結論された。従来、ポリチオフェンのねじれ構造は、溶液の著しい短波長光吸収結果から示唆されてきたが、これまで構造を直接観察された例は無かった。また、連続浸漬型電気化学エピタキシャル重合を施した基板上で、2種類の異なるポリチオフェンが連結したヘテロ構造が観測された。このヘテロ構造を STM で経時変化を観測すると、表面上でチオフェンBワイヤ部分を起点として、チオフェンAワイヤ鞭のように動く“首振り運動”を示した。こうした1分子ワイヤ部分の表面移動にもかかわらずヘテロ接合部分は破断しないことから、化学結合により2種類の異なる分子ワイヤが連結していることが確認された。また異なる条件設定により、2ブロック、3ブロック、マルチブロック結合した異種分子ワイヤを1分子レベルで電極上に形成させることができた。またその電子状態をトンネル分光法により測定すると、チオフェンBからなる分子ワイヤは表面上で金属状態を、チオフェンAからなる分子ワイヤは 1eV のバンドギャップを持つ半導体の性質を持つことが分かった。

## 5. 自己評価

本研究は、従来困難であった、金属表面での1分子細線形成法の学理と応用を目指すチャレンジングなテーマであり、世界に先駆けて開発することができた。また著名雑誌掲載や学会誌解説、国際(国内)会議招待講演、著書、メディア報道など世界で認知された。これを基に類似研究も世界で行われている。以上から目的は8割方できたと考える。

## 6. 研究総括の見解

自らが見出した電気化学を用いる表面エピタキシャル重合技術に微細転写技術を融合し、分子ワイヤを絶縁基板上に単一分子レベルで作成する画期的な分子レベルプロセス技術の開発を成し遂げた。本手法により異種分子ワイヤの1分子連結にも成功した。応募時に既に得られていた成果を大きく発展させた研究であったが、今後大きく発展する可能性のある成果を得ており、これからの展開を期待したい。

## 7. 研究成果リスト

### A さきがけの個人研究者が主導で得られた成果

#### (1) 論文(原著論文)発表

##### 【国際】

・H. Sakaguchi, H. Matsumura, H. Gong, A. Abouelwafa, “Direct Visualization of the Formation of Single-Molecule Conjugated Copolymers”, *Science*, 310, pp.1002-1006 (2005).

##### 【国内】

- ・坂口浩司, “導電性高分子ナノワイヤ・アレイ”, *応用物理*, 75(12), pp.1461-1464 (2006).
- ・坂口浩司, “単一導電性高分子細線の電気化学重合”, *表面科学*, 27(10), pp.572-575 (2006).
- ・坂口浩司, “単一分子ワイヤ”, *高分子*, 56(665), pp.420-423 (2007).

## (2) 著書

- ・ 坂口浩司, ナノレベルの極微配線技術 「進化する有機半導体」エヌティーエス出版, pp.456-462 (2006).
- ・ 坂口浩司, 導電性高分子ワイヤによるデバイス作製 「有機エレクトロニクス実現への新展開」, 情報機構, pp.256-263 (2007).
- ・ 坂口浩司, 電気化学エピタキシャル重合による高分子合成法 「最新導電性高分子全集」, 技術情報協会, pp.76-85 (2007).

## (3) 学会(口頭)発表

## 【国際】

- ・ 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).
- ・ 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).

## 【国内】

- ・ 坂口浩司, 異種分子ワイヤヘテロ接合の電気化学的形成, 日本化学会 第 86 春季年会 (2006).
- ・ 名倉利樹, YANG HONGSHAN, 坂口浩司, 単一分子ワイヤの電気化学的結晶化, 日本化学会 第 87 春季年会 (2007).

## (4) 招待講演

## 【国際】

- ・ H. Sakaguchi, "Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single-Molecular Wires", 3rd International Conference of Molecular Electronics, Grenoble, France (2006).
- ・ H. Sakaguchi, "Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single-Molecular Wires", Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Osaka (2006).
- ・ H. Sakaguchi, "Electrochemical Epitaxial Polymerization of Single Conjugated-Polymer Wires on Surface", 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe, Japan (2008).
- ・ 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).
- ・ H. Sakaguchi, "Electrochemical Epitaxial Polymerization of Conjugated-Polymer Wires", 3rd International symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, Xi'an, China, p.66 (2008).

## 【国内】

- ・ 坂口浩司, "電気を流すプラスチックの1分子細線を作る"特定領域研究「光機能界面の学理と技術」全体会議 (2006).
- ・ 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", 京大 21 世紀 COE シンポジウム「有機薄膜太陽電池の最前線」(2006).
- ・ 坂口浩司, "電気を流すプラスチックの1分子細線を作る", 坂口浩司, 慶応大 - 東工大合同 21 世紀 COE フォーラム「マテリアルサイエンス」(2006).
- ・ 坂口浩司, "単一導電性高分子細線の表面重合", 第 68 回応用物理学会学術講演会シンポジウム講演, (2007)
- ・ 坂口浩司, "電気を流すプラスチックの超極細線を作る", 日本学術振興会 第 167 委員会「有機デバイス・バイオセンシングの現状とプローブ顕微鏡の接点」, (2007).

(B) その他の主な成果 なし