

# 論文内容の要旨

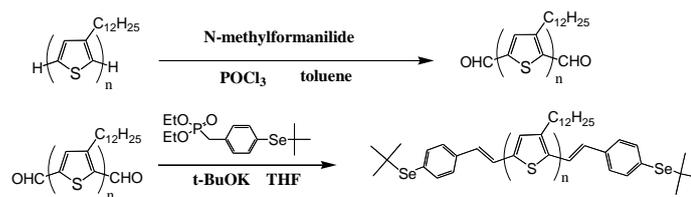
## 論文題目 金属表面への有機分子の選択的吸着と

## その物性の研究

氏名 飯田 恭宏

### 1. 研究背景

近年、有機分子を利用した電子デバイスの研究が盛んに行われている。例えば、ナノメートルオーダーという微小なサイズを有する分子ダイオードや分子トランジスタなどを用いて分子素子を組み上げるにより電子デバイスの作製を目指す分子エレクトロニクスの研



Scheme 1. Synthesis of  $\alpha,\omega$ -Bis(4-butylselenophenylvinyl)-poly(3-dodecylthiophene-2,5-yl).

究や、従来無機半導体で作製されていた電界効果トランジスタ(FET)等の電子デバイスを有機分子で作製する研究等が現在までに多くなされている。分子エレクトロニクスの分野では、マクロな電極と分子素子を接続する分子配線を実現する上で分子本体の特性のみならず、分子と金属との接続状態の重要性が低分子の導電率測定等<sup>1</sup>から指摘されている。また、有機FET等の電子デバイスでも有機分子-金属界面の影響が指摘されている<sup>2</sup>。これまでの研究から、チオールに代表される金属と化学結合を形成する官能基の導入が分子-金属間の良好な特性を得るために必要なことが明らかになっている<sup>3</sup>。本研究では、チオールやセレンオール等カルコゲン含有した有機分子と金属表面との間に化学結合を形成し、その電気物性の測定を行った。

## 2. 導電性高分子の末端修飾と電気特性

良好な有機分子-金属界面を形成させるために、導電性高分子であるポリ(3-ドデシルチオフェン)(P3DDT)の末端をセレノール基で修飾し、その電気特性を測定した。

末端修飾は Scheme 1 のように行った。セレノール基は、NMR により確認できた。しかし、セレノールの修飾位置に関しては、NMR だけでは同定が出来ない。そこで AFM を使用して一分子を伸長する single molecule force spectroscopy (SMFS) と scanning tunneling microscopy (STM) を使用する事でその確認を行った。具体的にはそれぞれの測定から見積もった鎖長を比較する事で末端修飾の確認を行った。SFMS で得られた P3DDT の鎖長は約 40 nm 程度であり、これは STM の結果ともよい一致を示している。したがって、P3DDT の末端修飾に成功したと考えられる。次に導電性への影響を測定するために金の微細電極を作製し、I-V 特性を測定した。金の微細電極は SiO<sub>2</sub> 上に作製し、電極間隔は約 50 nm 程度、電極幅は約 5 μm である。溶媒はトルエンを使用し、末端修飾 P3DDT (P3DDTSet-Bu) の濃度は 0.1 wt% で調製した。トリフルオロ酢酸で脱保護した溶液中に金の電極基板を 2 時間浸漬させ、その後 THF で 2 回リンスし、I-V 特性の測定は真空中で行った。結果を Figure 1 に示した。Figure 1 に示したように未修飾の P3DDT では、+0.2V から -0.2V までは、線形な I-V 特性を示しているが、それ以上になると非線形な I-V 特性を示した。末端を修飾した P3DDTSet-Bu では、測定印加電圧領域でほぼ線形な I-V 特性を示した。これは、末端部分のセレノールが金との間に化学結合を形成することによって良好な界面が形成されたためだと考えられる。また、ナノギャップ端子間の抵抗は、オーミックな特性を示す低印加電圧領域での I-V 特性の傾きから見積もった。常温における未修飾の P3DDT の抵抗が 100 GΩ、末端修飾の P3DDTSet-Bu の抵抗が 7GΩ となった。したがって化学結合を形成させた P3DDTSe-Bu の方が高い導電性を有していることがわかる。以上のことから分子と金属電極との間に化学結合を形成させる事が電気的特性を上昇させるのに有効であることが確認できた。

## 3. 導電性高分子の一本鎖レベルでの形態測定

導電性高分子が高い電気特性を示すのは、 $\pi$  結合を形成する  $\pi$  電子が高分子主鎖方向に非局在化しているためである。そのため、その電気特性は、 $\pi$  結合の構造すなわち分子構造に強く依存する。したがって、分子構造の情報はとても重要である。そこで、末端修

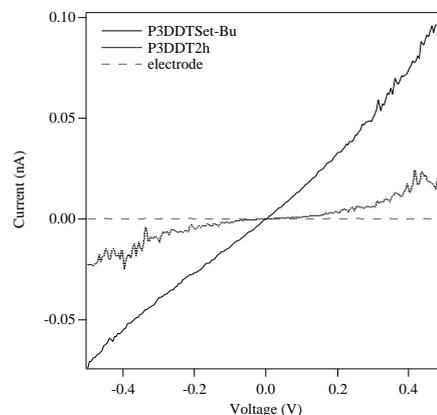


Figure 1. Current-voltage characteristics of P3DDTSe-t-Bu and P3DDT.

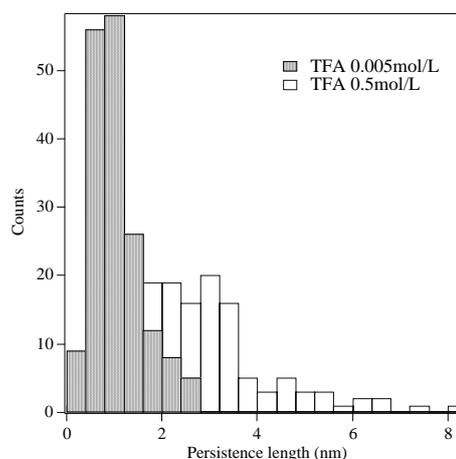


Figure 2. The dependence of persistence length of P3DDTSet-Bu on TFA

飾の同定に使用した SMFS を利用して、単一分子の持続長測定を行った。持続長というのは、分子剛直性を表すパラメーターである。伸長測定は液中セルを使用して溶液中にて行った。試料は P3DDTSet-Bu を使用し、脱保護にはトリフルオロ酢酸を使用した。測定から得られたフォースカーブを WLC モデルの式

$$F(x) = \frac{k_B T}{l_p} \left[ \frac{1}{4(1 - 2x/L)^2} + \frac{x}{L} - \frac{1}{4} \right]$$

でフィッティングをすることで P3DDTSet-Bu の持続長を得た。得られた持続長の分布を Figure 2 に示す。これより持続長の平均は 1.0 nm という値が得られた。これは、チオフェン環がだいたい 3 個程度の長さである。一般に導電性高分子は、ドーピングすることによって高い導電性を得ることが知られており、ドーピングによって分子構造が benzenoid 構造から quinoid 構造に変化する。そこで、ドーピング状態の導電性高分子に関しても持続長を見積もった。ドーパントには脱保護に使用したトリフルオロ酢酸 (TFA) を使用し、濃度は、UV/vis 吸収スペクトルでドーピング状態を確認した 0.5 mol/L とした。得られたドーピングした P3DDTSet-Bu の持続長分布を Figure 2 に示した。Figure 2 に示したようにドーピングすることによって、持続長が増加していることがわかる。また、この持続長の増加傾向は UV/Vis の吸収スペクトルの傾向と一致した。以上のように、本研究では、AFM を用いてドーピング状態における一分子の持続長の変化の測定に初めて成功した。

#### 4. ポリチオフェンの開環反応と電気物性への影響

現在、有機 FET においては、金電極表面を有機分子で修飾することによって、特性が大きく変化することが報告されている<sup>2</sup>。これまで、金の修飾にはチオール基が一般的に使用されてきたが、近年チオフェンが金と化学的な結合を形成することが報告された<sup>4</sup>。この現象を利用すれば、新たな表面修飾が可能になるが、現在までチオフェンモノマーの誘導体でしかこの反応は報告されていない。そこで有機 FET 等に使用されている poly(3-alkylthiophene) における化学吸着反応を X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) で確認し、その電気物性への影響を測定した。分子は P3DDT を使用し、溶媒はトルエンを使用した。高分子濃度は 1 mg/ml とし、基板は多結晶の Au 基板を使用した。溶液に Au 基板を一晩浸漬させた後、THF で 2 回洗浄し測定を行った。P3DDT の XPS 測定で得られたスペクトルを Figure 3 に示した。Figure 3 よりチオフェン環の S に由来する S(2p<sub>1/2</sub>) の 164.8 eV, S(2p<sub>3/2</sub>) と 163.6 eV の二つのピークの他に、Au と結合を形成した S 由来の S(2p<sub>1/2</sub>) の 163.0 eV, S(2p<sub>3/2</sub>) と 161.8 eV が観測された。このことから、ポリチオフェンでも同様に金と特異的に化学結合を形成すること

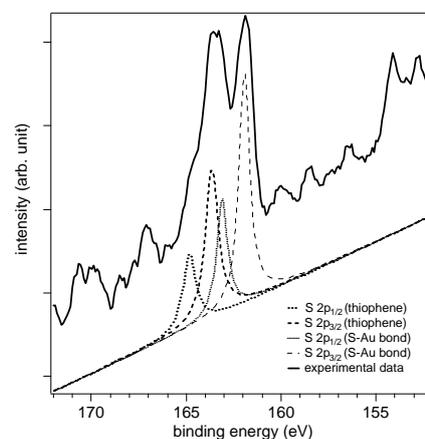


Figure 3. XPS (S2p) spectrum of poly(3-dodecylthiophene) on Au.

が確認できた。次にチオフェン環の開環反応を利用して電極を P3DDT で修飾しその導電性への寄与を測定した。試料の調製法は以下の通りである。電極の修飾は XPS サンプルと同様の条件で行った。電極基板は 50 nm の Au 電極基板を使用し、P3DDT をスピコートで製膜して真空中で I-V 特性を測定した。対照実験のために、未修飾電極についても同様に測定を行った。得られた I-V 特性を Figure 4 に示す。図のように、修飾電極を使用した場合には、未修飾電極と比較して大幅に導電性が低下していることがわかる。この I-V 特性から導電率を見積もると未修飾の場合には  $8.0 \times 10^{-5}$  S/cm, 修飾した場合には  $9.3 \times 10^{-6}$  S/cm と 9 分の 1 程度にまで低下していることが判明した。この傾向は 4 端子法でも同様に観測された。そのため、この導電率の低下は接触抵抗によるものではないことがわかる。以上の結果から、金属表面の修飾が電気物性に大きな影響を与えることが明らかになった。

## 5. 総括

本研究では、金属表面に有機分子を化学吸着させることで有機分子-金属界面の調製を行い、その電気物性を測定した。導電性高分子である P3DDT の末端をセレンール基で修飾することによって高い導電性を獲得することに成功し、また安定した電流-電圧特性を示すことが確認された。これは、今後の分子エレクトロニクスへの応用が期待される。また、一分子レベルでの持続長測定に成功し、ドーピングによる持続長の測定に成功した。本手法により、導電性高分子のより詳細な物性評価を行うことができる。さらに、ポリチオフェンの化学吸着反応を新規に発見し、さらにその電気物性への影響を評価した。このチオフェン系分子を利用した表面修飾方法は有機デバイスの特性制御技術としての応用が期待できる。

## References

- [1] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **294**, 571 (2001).
- [2] D. J. Gundlach, L. Jia and T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **22**, 571 (2001).
- [3] K. W. Hipps, *Science* **294**, 536 (2001).
- [4] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7139 (2002).

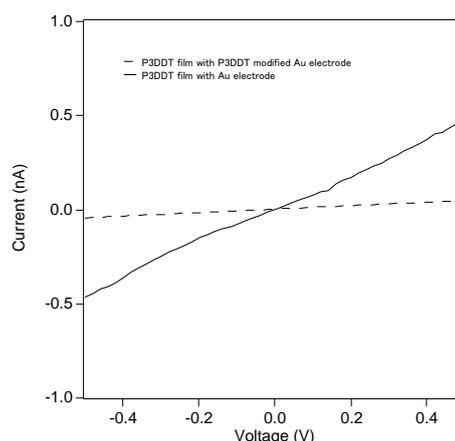


Figure 4. Current-voltage characteristics of P3HT film with modified and unmodified Au electrodes using 2 probe method.