

最先端・次世代研究開発支援プログラム  
事後評価書

研究課題名	合成化学的手法による次世代型ナノエレクトロニクス素子の作成
研究機関・部局・職名	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・准教授
氏名	寺尾 潤

**【研究目的】**

被覆型共役分子ワイヤは通常の共役ポリマーに比べ、共役鎖を分子スケールで環状分子により被覆し、鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキングを抑制することにより、安定性や溶解性・導電性・光学特性などが向上するため、分子エレクトロニクスにおける配線素子としての応用が期待されている。

本研究では、まず、(1) 有機溶媒に可溶な環状分子が $\pi$ 共役分子に連結した前駆体の分子内自己包接に続く、クロスカップリング反応により剛直な構造を有し、高度に被覆され、様々な有機溶媒に可溶・高電荷移動度の被覆型分子ワイヤを合成する。次に、(2) 被覆共役分子と様々な機能性分子との共重合反応により、 $\pi$ 共役鎖内に機能性部位や遷移金属が導入された被覆型機能性分子ワイヤの合成を行い、光や温度、酸化還元、金属イオンの包接等の外部刺激による物性の変化を調べる。(3) 被覆型分子ワイヤの $\pi$ 共役鎖を規則正しく局在化させ、効率的な共役鎖内電子ホッピングによる高い電荷移動特性を有する分子の合成を目指す。さらに、(4) ナノ電極に重合開始点を導入し、電極間で被覆型共役モノマーの重合反応を行い、電極から被覆型分子ワイヤを伸張させ、架橋させる新しい分子配線法の開発を試みる。

**【総合評価】**

	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

**【所見】**

① 総合所見

本研究代表者が開発した被覆された分子配線手法と導電性分子ワイヤは、綿密に設計された被覆モノマー分子を巧みに重合させる新しい試みであり、先進性のある研究成果である。また、ポリマーとして最大の電荷移動度を達成し、優位性のある研究である。

シクロデキストリンで被覆された共役分子を合成化学的に大量につなぎ合わせ、ナノワイヤを作成し、分子エレクトロニクスの実現を目指すという目的を掲げての研

究である。以下の成果を上げた。結論として所期の目的は達成された。

- (1) 完全メチル化 CD 誘導体を用いて、被覆共役ポリマーを生成した。
- (2) テトラチアフルバレン、アゾベンゼンまたはポルフィリン部位を含むポリマーは、それぞれ酸化還元、紫外可視光照射、金属イオンの導入など外部刺激に対する物性変化を評価した。
- (3) 被覆されたポリマー主鎖に規則正しく折れ曲がり部位を導入し、主鎖骨格を直線型からジグザグ型に変更して、電荷移動度を大幅に向上させることに成功した。
- (4) 被覆共役モノマーを、表面に重合開始点を導入した約 20 nm のギャップを持つ電極間で重合させ、分子配線を確認した。性状の良い共役鎖を被覆したポリマーが合成できている。この方法には先進性・優位性がある。

酸化還元、光スイッチング、構造変化、燐光発光特性を示す種々の被覆型機能性高分子の合成に成功した。ナノスケールのギャップをもつ電極間で、逐次的に連結させることで、ナノ光スイッチングデバイスの作製に成功した。従来法に比べ、高再現性を有し、大量の分子配線と電極間の距離によらない分子配線が可能となった。これらは、特筆すべきものである。残念ながら現在のところ真にブレークスルーとなる成果は得られていない。

被覆モノマー分子を逐次結合させて分子配線を行う方法論は新しく、微小配線技術に影響を与える可能性がある。分子デバイス研究で進展が見られれば、この分野における寄与が大きい。なかなか困難な道とは思われるが、粘り強く研究を進め実用的なデバイスにたどり着けば、関連分野の研究者に道筋を示すことになる。

これまでに得られている成果は基礎研究段階のものであり、これが直接社会的、経済的課題の解決に貢献する可能性は低い。今後、安価な製造工程であるスピニング法やインクジェット法への応用も可能であるので、分子デバイス等で大きな進展があれば、エレクトロニクス分野において貢献できる。

現在の高集積化デバイスのように、ゲルマニウム、インジウムといった希少元素の代わりに、有機化合物の構成成分である炭素や窒素、酸素などの石油原料が中心となり、製造コストを大幅に抑制することが可能であると共に、環境にもやさしいという利点もあり、グリーン・イノベーションの推進に貢献が期待される。

ジアリールエテンを組み込むことで光スイッチングデバイスが、テトラチアフルバレンの導入により酸化還元スイッチングデバイスが、金属錯体による配位重合により分子配線を行えば、燐光発光、触媒能などを有するデバイスや高感度 CO センサーの作製が、それぞれ可能となり、ウェットプロセスにより産業と社会を大きく変える革新的なケミカルナノデバイスの作製が期待される。

研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な活用、指摘事項への対応状況は、適切であった。

インパクトファクターの高い学術誌へ論文を発表した。特許の取得並びに出願も、少ないながらも適切である。図書の出版など、その他の公表や発信にも積極的であった。

新聞発表や一般向け講演も積極的に行った。

## ② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(  全て達成された ・  一部達成された ・  達成されなかった )

結論として所期の目的は達成された。以下にその成果の詳細を記す。

- (1) 完全メチル化 CD 誘導体を用いて、被覆共役ポリマーを生成した。  
得られた被覆型分子ワイヤは、対応する被覆されていない共役ポリマーに比べ、共役鎖間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用が軽減されるため、有機溶媒に対する溶解性が高く、極めて高い蛍光量子収率を示した。また、フェニレンエチニレン構造を主鎖骨格として有する被覆型分子ワイヤはコレステリック相を呈した。原子間力顕微鏡測定 (AFM) で単一の状態 (長さ約 200 nm、高さ約 1.8 nm) で観測された。アモルファスシリコンに匹敵する高い分子内電荷移動度値 ( $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) を示した。
- (2) テトラチアフルバレン、アゾベンゼンまたはポルフィリン部位を含むポリマーは、それぞれ酸化還元、紫外可視光照射、金属イオンの導入など外部刺激に対する物性変化を評価した。燐光発光挙動より、被覆型分子ワイヤ固体中における量子収率・発光波長は希薄溶液中の値と同程度であり、固体状態であっても独立した単分子として挙動した。分子ワイヤの伝導度の時間減衰から、キャリアであるカチオンラジカルは 1 ミリ秒にも及ぶ長い寿命を示した。このワイヤは一酸化炭素と反応して解重合、そして光照射で再生することから分子配線効率の向上や一酸化炭素ガスセンサーとしての応用が期待される。
- (3) 被覆されたポリマー主鎖に規則正しく折れ曲がり部位を導入し、主鎖骨格を直線型からジグザグ型に変更して、電荷移動度を大幅に向上させた。折れ曲がり部位の距離を広げることにより、電荷移動度がさらに向上し、時間分解マイクロ波伝導度測定により、ホッピング伝導の上限値に迫る  $8.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示した。
- (4) 被覆共役モノマーを、表面に重合開始点を導入した約 20 nm のギャップを持つ電極間で重合させ、分子配線を確認した。ナノ空間内で合成反応を行い、電極表面から被覆された共役分子ユニットを組み上げるビルドアップ方式であるため、電極間の距離によらない分子結線が可能である。共役鎖が被覆されているため、鎖間の凝集がなく、鎖内での電荷移動のみが起こり、高い導電性が得られる。また、各共役鎖は高い独立性を有するため、導電性や蛍光量子収率が向上し、実用的な導電性材料や蛍光材料としての応用が可能であろう。

## ③ 研究の成果

・ これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が (  ある ・  ない )

・ ブレークスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が (  創出された ・  創出されなかった )

・ 当初の目的の他に得られた成果が (  ある ・  ない )

・ 本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性がある。

性状の良い共役鎖を被覆したポリマーを合成できている。この方法には先進性・

優位性がある。

- ・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものがある。

酸化還元、光スイッチング、構造変化、燐光発光特性を示す種々の被覆型機能性高分子の合成に成功している。ナノスケールのギャップをもつ電極間で、逐次的に連結させることで、ナノ光スイッチングデバイスの作製に成功した。従来法に比べ、高再現性を有し、大量の分子配線と電極間の距離によらない分子配線が可能となった。

これまでに得られた結果はそれなりに評価できるものであり、先進性・優位性はある。

しかし、残念ながら現在のところ、真にブレークスルーとなる成果は得られていない。

- ・当初の目的の他に得られた成果はない。

#### ④ 研究成果の効果

- ・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が  
(見込まれる ・ 見込まれない)

- ・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

被覆モノマー分子を逐次結合させて分子配線を行う方法論は新しく、微小配線技術に影響を与える可能性がある。分子デバイス研究で進展が見られれば、この分野における寄与が大きい。なかなか困難な道とは思われるが、粘り強く研究を進め実用的なデバイスにたどり着けば、関連分野の研究者に道筋を示すことになる。

これまでに得られている成果は基礎研究段階のものであり、これが直接社会的、経済的課題の解決に貢献する可能性は低い。今後、安価な製造工程であるスピコート法やインクジェット法への応用も可能であるので、分子デバイス等で大きな進展があれば、エレクトロニクス分野において貢献できる。

- ・本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

現在の高集積化デバイスのように、ゲルマニウム、インジウムといった希少元素の代わりに、有機化合物の構成成分である炭素や窒素、酸素などの石油原料が中心となり、製造コストを大幅に抑制することが可能であると共に、環境にもやさしいという利点もあり、グリーン・イノベーションの推進に貢献が期待される。

#### ⑤ 研究実施マネジメントの状況

- ・適切なマネジメントが (行われた ・ 行われなかった)

・研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は、適切であった。

- ・論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた

インパクトファクターの高い学術誌へ論文を発表した。特許の取得並びに出願も適切である。図書の出版など、その他の公表や発信にも積極的であった。

・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

所属大学の広報室を通じて本研究成果に関する記者会見を行い、新聞三社から次の記事が掲載された：「電荷の移動速度向上 高分子材料 分子デバイスに期待」日経産業新聞（4月10日6面）、「高性能の高分子半導体」京都新聞（4月10日25面）、および「ジグザグ型の伝導性高分子材 エネ効率10倍に」日刊工業新聞（4月10日23面）。

一般向け講演会としては、次のものが上げられる。

1) 「ナノ分子マイスターへの道」と題したナノスケール分子デバイスに関する技術対話（実施日：平成24年3月29日。技術説明の状況は Youtube により動画配信済み）

2) 京都大学アカデミックデイ：

2012年9月2日 京都大学百周年時計台記念館、

2013年12月21日 京都大学百周年時計台記念館、

それぞれのサイエンスカフェにて、「究極に小さな電子機器を有機物から作る」および「有機分子から電子機器を作る！」に関する発表を行った。