高分子単一鎖のワイヤリングとナノスケール光電子物性

中島 寛・古川一暁

単一または少数の有機分子を電子部品に用いる分子スケール素子では、入出力系に用いる金属電極と分子との接続性や¹⁾、固体基板上での分子構造の制御など、表面・界面での分子制御技術の課題が残されている。

筆者らは、分子ナノワイヤの候補材料であるポリ(フェニレンエチニレン) (PPE) を用い、末端をさまざまな置換基で化学修飾することで、特定の固体基板表面あるいはナノ粒子表面へ選択的に単分子を接続することに成功した²⁾。末端修飾 PPE 1~3 (図 1) は、Pd 触媒下でのポリマー重縮合反応の後、所望の末端修飾剤を導入し、ポリマー末端をキャッピングすることにより合成した。ポリマーの AFM 像 (Si(111) 面上, 大気中) から、鎖長数十〜数百 nm の折れ曲がりの少ない、剛直な主鎖コンホメーション構造が観測された。

これらの末端修飾 PPE の基板表面に対する接続性を、金、白金、ITO (スズドープ酸化インジウム) をスパッタ蒸着した石英基板 (膜厚 40 nm) を用い、紫外可視透過吸収スペクトル測定により検討した。PPE が溶解した溶液に各基板を浸漬し、PPE を吸着させた後、溶媒で繰り返し基板を洗浄してスペクトル測定を行った。その結果、PPE 1 では金基板上でのみ主鎖の π 共役性に由来する吸収ピーク (極大波長 440 nm) が観測され、金基板上に選択的に PPE が化学吸着していることが確認された。同様に、PPE 2 では、金および白金基板上でのみ主鎖由来の吸収ピークが観測され、PPE 3 では末端カルボン酸基が配位結合する白金上や、ITO、SiO₂ などの酸化物基板上で吸収ピークを示した。それぞれの末端部分の化学親和性に応じた PPE の選択的な吸着挙動が確認された。カルボン酸基は、硫化カドミウムや硫化鉛などの半導体表面へも化学吸着が可能であり、半導体材料との複合化へも展開できる。

上述のように末端加工することで、単一の高分子をさまざまな固体表面へ選択的に固定することが可能となった。しかし、将来のナノスケール分子素子の設計を鑑みた場合、マクロな基板上では「ナノの世界」とは、かなりのスケールギャップが存在する。そこで筆者らは、ナノスコピックな固体表面、すなわち金ナノ微粒子表面への PPE の接続を試みた。PPE 1 と金ナノ微粒子との複合化を行ったところ、図 2(a) に示すように、高さ 0.55 nm の PPE 単分子鎖

図 1 末端修飾ポリ(フェニレンエチニレン) (PPE) 1-3

図 2 末端修飾 PPE 1-金ナノ粒子複合体の AFM 像
(a) パーベール型分子, (b) 分子ワイヤインターコネクション

の両末端が、高さ 2 nm 程度の金ナノ微粒子で完全にキャッピングされた「パーベール型」分子が観測された。さらに、図 2(b) のように、金ナノ微粒子をハブとしてポリマー鎖が連続的に接続したインターコネクション構造も確認され、ポリマー単分子鎖レベルでの分子配線に成功した。

また最近、ナノギャップを有する電極間に末端修飾 PPE を自己組織化によりワイヤリングした「ナノ接合構造」を作製し、ナノスケールでの分子物性測定を行った。その結果、バルクや薄膜とは異なる少数分子特有の電流-電圧特性が観測された。すなわち、電子輸送特性がホッピング過程からトンネル過程へ変化する様子や、さらにはナノ接合における PPE の光誘起電流、光スイッチング特性など、ナノスケールでの分子の興味深い光電子物性を見いだしている³⁾。今後は、任意の位置に、精密にポリマー鎖を配線・接続する分子ワイヤリング法の開発とともに、究極の目標である単一分子での光電子物性評価の進展が期待される。

文 献

- 1) K. Furukawa, *et al.*: *Macromolecules*, **36**, 9 (2003)
- 2) H. Nakashima, *et al.*: *Langmuir*, **21**, 511 (2005)
- 3) W. Hu, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2804 (2005)
- 4) W. Hu, *et al.*: *Pure and Appl. Chem.*, **78**, 1803 (2006)