

オリゴチオフエンを分子ワイヤーとする金ナノ粒子のネットワーク化 ～その構造と伝導性～

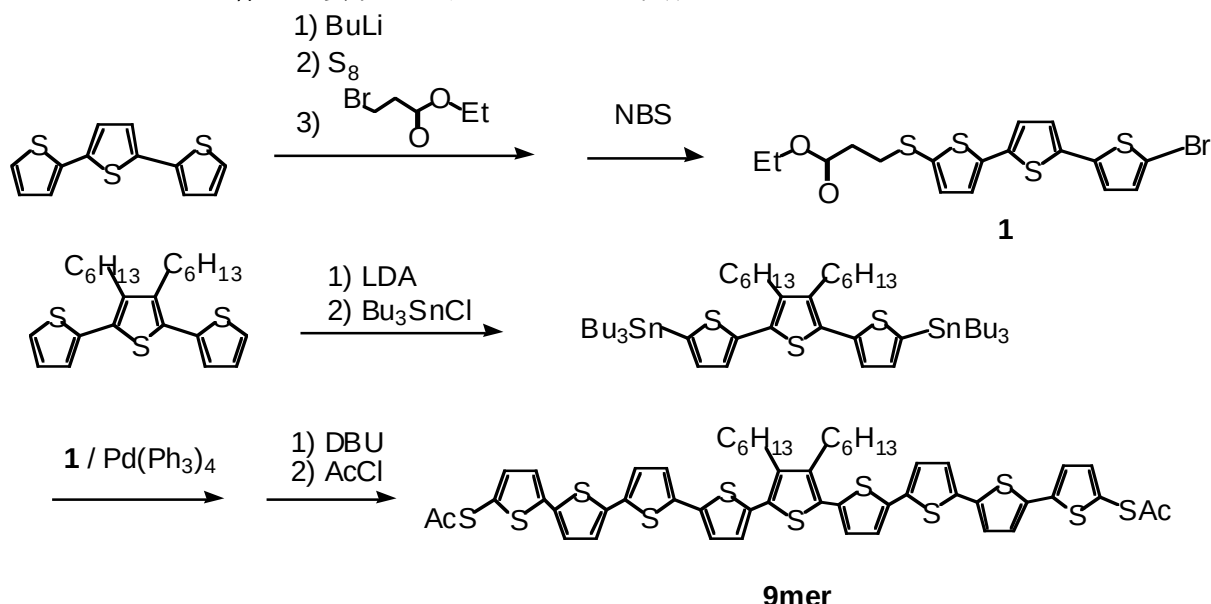
(東大院総合・茨城大理) ○谷口伸一、源将、松下未知雄、菅原正、池直樹、石塚俊行、川田勇三

【緒言】 近年、リソグラフィーによる加工技術の壁を破り、情報素子の微細化を図る有力な手段として、合成的に精緻に構造を制御できる π 共役系有機分子や金属ナノ粒子のようなナノレベルの材料を、自己集合化させる研究が活発に展開されている。特に、金ナノ粒子に関しては、その表面上にチオール SAM を形成させる手法が確立されており、物性材料としての可能性に多くの関心が寄せられてきた。今回、粒径のそろった金ナノ粒子を良好な導電性を示すオリゴチオフエンにより簡便に連結し、ミクロンオーダーの構造体を構築することに成功した。このオリゴチオフエンによって連結された金ナノ粒子(4 nm)のネットワーク型構造体の構造と伝導特性について報告する。

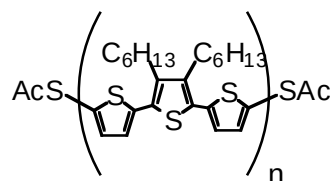
【結果及び考察】

1. 金ナノ粒子の調製 テトラオクチルアンモニウムブロミドで保護された金ナノ粒子(粒径 = 4nm)の調製は、既報の方法に従って行った[1]。この粒子は、UV スペクトルにプラズモン吸収由来のピーク(518 nm)が確認できたことから、金属的な性質を有すると考えられる。

2. 分子ワイヤーの合成並びにネットワークの調製 調製した金ナノ粒子をつなぐリンカーとして、1, 10-デカンジチオール並びに、末端にスルフィド基を有するオリゴチオフエン 3,9,15 量体を設計した。アルカンジチオールは、Fluka より購入し特に精製は行わなかった。オリゴチオフエン 9 量体は、以下のスキームによって合成した。



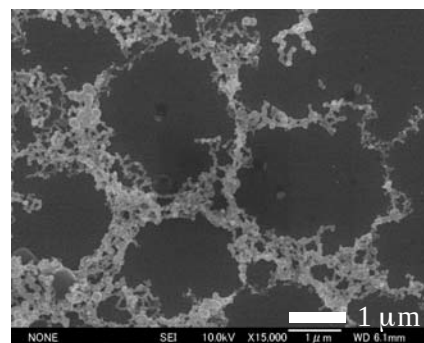
すでに報告されている例では、オリゴチオフエン骨格の合成後に、スルフィド基を導入している。3 量体に関しては、この方法を採用し合成したが、比較的分子量の大きい 9,15 量体に関しては、分子の両末端に収率良くスルフィド基を導入することが困難であった。そこで、予めスルフィド基を有する 3 量体 **1**



3mer: $n = 1$
15mer: $n = 5$

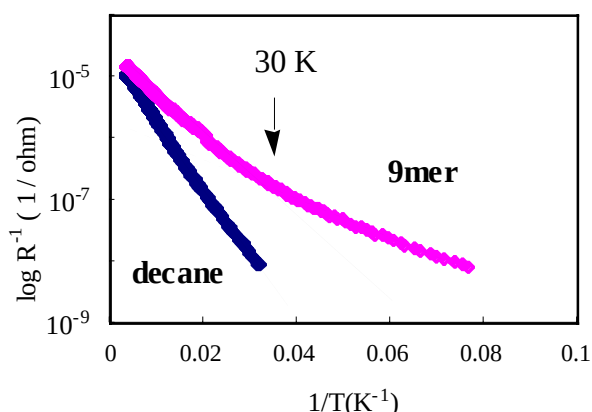
を合成し、それをコアとなる3量体の両側に連結することで、収率を高めることに成功した。その後、DBU による脱保護を行い、塩化アセチルを加えることで、アセチルチオ基を有するオリゴチオフェンを得た。アセチル基は、アンモニア水で容易にはずれてチオラートを与え、容易に金微粒子表面に化学吸着することがわかった。

3. 構造体の確認 金ナノ粒子に硫黄原子を介してチオフェン9量体で化学吸着させたネットワーク型構造体を、電界放射型走査形電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した (右図、倍率 15,000 倍)。その結果、金ナノ粒子が、2次元的な単層のネットワーク構造を形成していることが確認された。その際、2 μm 程度の空孔が確認された。伝導特性を測る上で、今回のような単層のネットワーク構造は、より特徴を見出しやすいと考えている。



4. 伝導度測定 上記により得られたアルカンジチオール連結型ネットワークの抵抗値および、その室温から低温までの温度依存性を、自作のクライオスタットにより測定した。アルカンジチオールで

連結したネットワークの室温での抵抗値は、180 K Ω であり、290 K から 40 K まで、降温過程 (2 K /min.) で抵抗の温度依存性を測定したところ、半導体的性質を示した。アレニウスプロットにより求めた活性化エネルギー E_a ($\sigma = A_0 \exp(-E_a / k_B T)$) は、21 meV であった。なお、40 K での抵抗値は 100 M Ω となり、測定器の都合上、これ以上大きい抵抗値を測ることは、困難であった。これは、非共役分



子である 1,10-decanedithiol によりつながれた場合、ワイヤー部の抵抗が大きく、活性化エネルギーも高くなるためと考えられる。なお、Brust らは、1,10-decanedithiol で連結した構造体をペレット化し、その伝導度と温度依存(室温から 120 K まで)を測定している[2]。今回の結果は、その報告ともよく一致した。

そこで、このような問題を解決すべく、良導電性を期待できるオリゴチオフェンオリゴマーで連結したネットワークを作成し、290 K から 12 K まで、降温過程 (2 K /min.) で抵抗の温度依存性の測定を行った。中でも9量体で連結した際の活性化エネルギーは、30 K < T < 290 K の範囲では、 $E_a = 12 \text{ meV}$ と、1,10-decanedithiol ワイヤーの場合の約半分となった。また、 $T < 30 \text{ K}$ での活性化エネルギーは 6 meV と求まり、低温において、活性化エネルギーが低下することがわかった。原因としては、トンネル電流の寄与が増加したことが考えられ興味深い。

【結論】 粒径のそろった金ナノ粒子を、オリゴチオフェンにより簡便に連結し、特徴あるミクロンオーダーの構造体の構築に成功した。その伝導特性について検討し、低温において活性化エネルギーが低下することを見出した。

【参考文献】 [1] M. Brust et. al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.

[2] M. Brust et. al., *Adv. Mater.*, **7**, 795(1995)