

## Ethylenedithio 型マクロサイクリック bis-TTF と TCNQ 誘導体からなる

## 電荷移動錯体ナノ構造の構築

(北大院環境科学<sup>1</sup>、北大電子研<sup>2</sup>、CREST<sup>3</sup>)遠藤格<sup>1</sup> 野呂真一郎<sup>1,2</sup> 芥川智行<sup>1,2,3</sup> 中村貴義<sup>1,2,3</sup>

## 【緒言】

有機分子が形成する分子性ナノ材料は、ナノスケールの電子デバイス開発の有用な材料として期待されている。我々は、テトラチアフルバレン(TTF)などの電子活性な電子系に両親媒性を付与することで電気伝導性のあるソフトマテリアルの作製に関する検討を行ってきた。これまでに、エチレンジチオ型両親媒性マクロサイクリック bis-TTF 誘導体(1)のヨウ素錯体溶液にスピコート法を適用することで、マイカ基板上にナノドットが作製可能であることを報告している。電子スペクトルの結果から、ドット内でドナー(1)が完全電荷移動状態にあり、さらに導電性 AFM から、このナノドット構造は、伝導性ナノ材料としての高いポテンシャルを有していることを確認している。このようなナノ構造の電荷移動状態を制御することが可能となれば、さらなる電気伝導性の向上が期待できる。本研究では、置換基導入によりアクセプター性を調整した TCNQ 誘導体(2)を用いて、(1)との電荷移動錯体を形成し、Langmuir-Blodgett 膜及びスピコート膜を作製し、そのナノ構造及び物性について検討を行った。

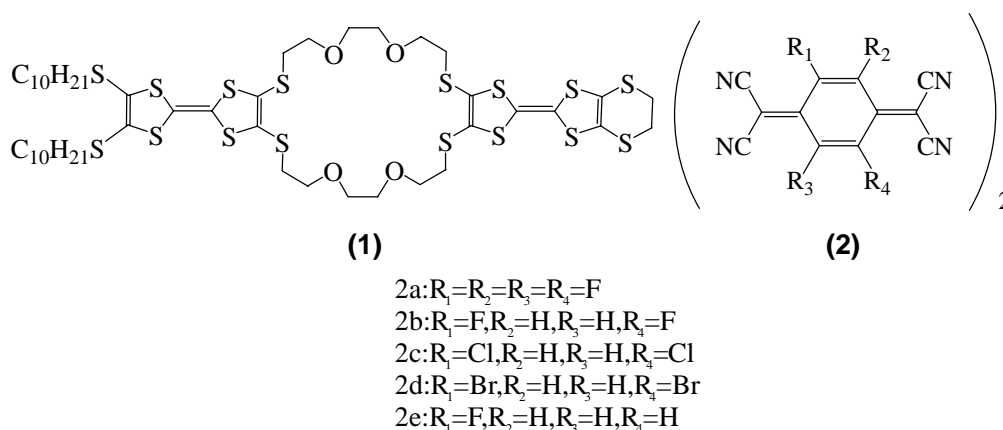


図 1: Ethylenedithio 型マクロサイクリック bis-TTF(1) と TCNQ 誘導体(2)

## 【実験方法】

各々の TNCQ 誘導体 2a ~ 2e とドナー(1)を、それぞれクロロホルムとアセトニトリルの 8:2 混合溶媒に溶解し、LB 膜の作製を行った。下層水に 0.01M KCl 水溶液を用いて表面圧 5 mN・m<sup>-1</sup> で単分子膜及び LB 膜の累積を行った。DFM を用いた表面構造の観測では、マイカ基板上に垂直侵積法で 1 層累積を行い、UV スペクトルの測定には、石英基板上に水平付着法で 40 層累積を行った。また、電気伝導度を測定するために、疎水化した PET フィルムに金電極(ギャップ 0.5 mm)

を蒸着し、LB 膜を水平付着法で 40 層累積し、2 端子法を用いて測定した。

### 【実験結果及び考察】

マイカ基板の上に作製した(1)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>2</sub> 錯体の DFM 画像を図 2 に示す。高さが 1.2 nm のワイヤ状のドメインがみられた。電子スペクトルの結果から 11.2 × 10<sup>3</sup>、14.0 × 10<sup>3</sup>、25.7 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> で F<sub>4</sub>TCNQ のアニオンラジカルに相当するピークがみられた。同時に、分子 1 のカチオンラジカルに対応するピークが 20 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> に現れた。F<sub>4</sub>TCNQ アニオンラジカル由来の吸収は、基板に対する入射角 45° の S 偏光のスペクトルにおいて強く現れたことから F<sub>4</sub>TCNQ 分子の長軸方向は、基板平面に対して比較的水平的であると考えられる。

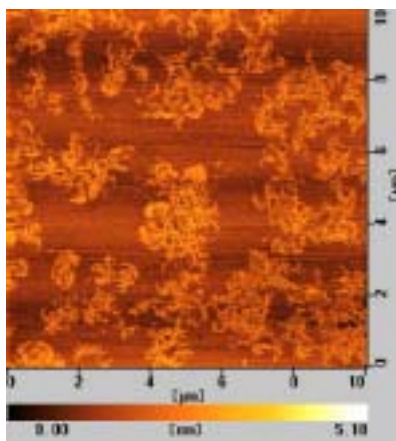


図 2 : (1)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>2</sub> の DFM 像

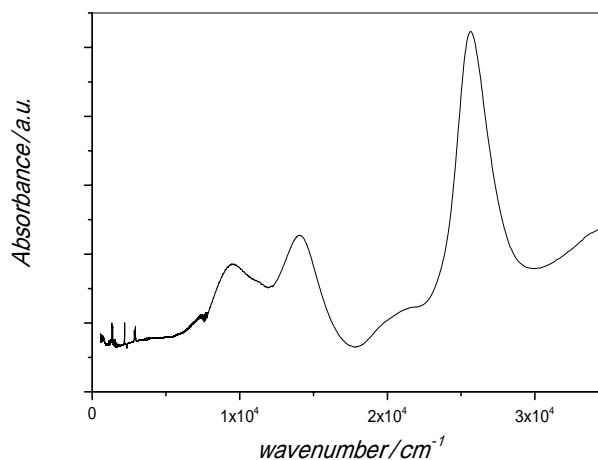


図 3 : (1)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>2</sub> の電子スペクトル

(1)(Br<sub>2</sub>TCNQ)<sub>2</sub> 錯体をマイカ基板の上に累積したところ、高さ 1.1 nm の均一なドメインがみられた (図 4)。電子スペクトルから、11.1 × 10<sup>3</sup> と 12.5 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> に Br<sub>2</sub>TCNQ のアニオンラジカルのピークが現れた。(1)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>2</sub> 錯体と同様な偏光依存性が出現したことから Br<sub>2</sub>TCNQ 分子の長軸方向は、基板平面に対して比較的水平的であると考えられる。また、(1)(Br<sub>2</sub>TCNQ)<sub>2</sub> 錯体は、電子スペクトルの結果から伝導性があることが示唆され、その 300K における電気伝導度は、約 10<sup>-3</sup> S/cm であった。当日は、F<sub>2</sub>TCNQ、F<sub>1</sub>TCNQ、Cl<sub>2</sub>TCNQ の LB 膜、スピコート膜についても併せて報告を行う予定である。

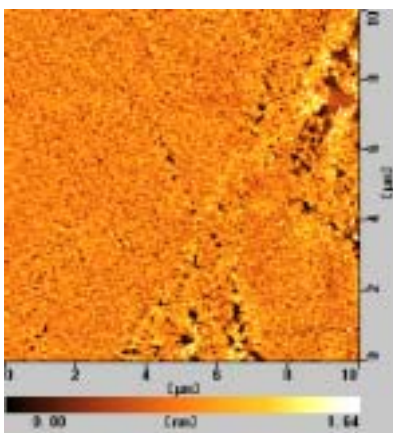


図 4 : (1)(Br<sub>2</sub>TCNQ)<sub>2</sub> の DFM 画像

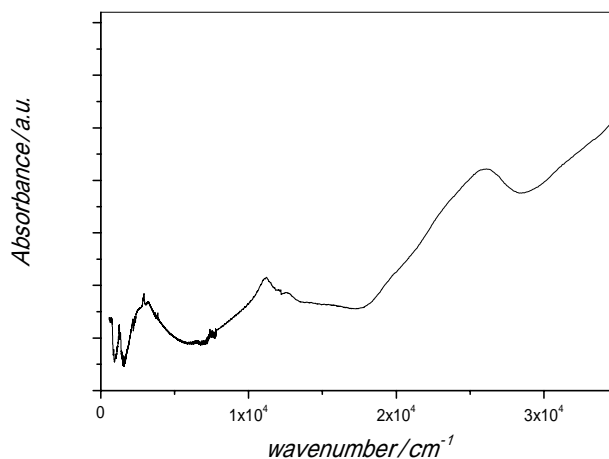


図 5 : (1)(Br<sub>2</sub>TCNQ)<sub>2</sub> の電子スペクトル