

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス: 12.1 作製・構造制御

2024年9月19日(木) 9:15 ~ 11:30 皿 A34 (朱鷺メッセ3F)

**[19a-A34-1~8] 12.1 作製・構造制御**

丸山 伸伍(東北大)

9:15 ~ 9:30

[19a-A34-1]

[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester薄膜による縦型構造素子の抵抗スイッチ

○(M1)相原 和貴<sup>1</sup>、平馬 拓真<sup>1</sup>、竹井 慎登<sup>1</sup>、菅 洋志<sup>1</sup>、塚越 一仁<sup>2</sup> (1.千葉工学、2.物材機構)

9:30 ~ 9:45

[19a-A34-2]

3回対称軸を持ち分子末端にキラル部位を有するディスク状TTF誘導体からなる螺旋らせん組織体の作製

○廣瀬 史哉<sup>1</sup>、西原 禎文<sup>2,3</sup>、南 豪<sup>4</sup>、芥川 智行<sup>5</sup>、中村 貴義<sup>2,6</sup>、帯刀 陽子<sup>1</sup> (1.農工大院工、2.広島大院先進理工、3.JSTさきがけ、4.東大生産研、5.東北大多元研、6.北大電子研)

9:45 ~ 10:00

[19a-A34-3]

イオン液体充填による金属有機構造体の骨格変調効果~アニオン種依存性~

○(M2)小関 海斗<sup>1</sup>、鄭 雨萌<sup>1</sup>、齋藤 智彦<sup>1</sup>、木下 健太郎<sup>1</sup> (1.東理大先進工)

10:00 ~ 10:15

[19a-A34-4]

IL充填によるCu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>のCu周りの電子状態及び結合状態の解明○天野 健太郎<sup>1</sup>、小関 海斗<sup>1</sup>、鄭 雨萌<sup>1</sup>、齋藤 智彦<sup>1</sup>、木下 健太郎<sup>1</sup> (1.東理大先進工)

10:15 ~ 10:30

[19a-A34-5]

新規有機配位子H<sub>4</sub>TBACPAと種々の金属イオンを用いたMOFの水熱合成○(M1C)鎌田 美穂<sup>1</sup>、横倉 聖也<sup>1,2</sup>、和泉 廣樹<sup>1,2</sup>、島田 敏宏<sup>1,2</sup> (1.北大院総化、2.北大院工)

10:45 ~ 11:00

[19a-A34-6]

有機溶媒中3D-AFMを用いた材料表面がDMF溶媒和に与える影響の評価

○正木 南萌<sup>1</sup>、森本 将行<sup>1</sup>、浅川 雅<sup>1</sup> (1.金沢大)

11:00 ~ 11:15

[19a-A34-7]

PEDOT:PSS薄膜への接着性高分子ポリドーパミンの表面修飾

○阿部 咲響<sup>1</sup>、山本 俊介<sup>2,1</sup>、三ツ石 方也<sup>1</sup> (1.東北大院工、2.京大院工)

11:15 ~ 11:30

[19a-A34-8]

交互吸着法によるPEDOT:PSS薄膜上への金属有機構造体薄膜の成長

○渡辺 壮之亮<sup>1</sup>、山本 俊介<sup>1,2</sup>、三ツ石 方也<sup>1</sup> (1.東北大院工、2.京大院工)

[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester 薄膜による縦型構造素子の抵抗スイッチ  
Resistance switching in [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester thin film  
of vertical structural element

千葉工大<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, (M1)相原和貴<sup>1</sup>, 平馬拓真<sup>1</sup>, (D)竹井慎登<sup>1</sup>, 菅洋志<sup>1</sup>, 塚越一仁<sup>2</sup>  
Chiba-Tech<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, Kazuki Aihara<sup>1</sup>, Takuma Hirama<sup>1</sup>, Masato Takei<sup>1</sup>,  
Hiroshi Suga<sup>1</sup>, and Kazuhito Tsukagoshi<sup>2</sup>

E-mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp, TSUKAGOSHI.Kazuhito@nims.go.jp

### 背景・目的

C<sub>60</sub> フラーレンの分子間の接合は電圧印加により変化することが走査型トンネル顕微鏡像で確認されている。<sup>1</sup> 近年、フルーレンにカルボキシ基を付与した誘導体 C<sub>60</sub> ピロリジントリス酸(以下, CPTA)を用いて、シリコン基板上でフルーレン接合を形成する試みがなされ、フルーレン接合の変化による抵抗スイッチ素子ができた動作が報告された。<sup>2</sup> フルーレン粒子間接合による現象は、原理的に C<sub>60</sub> に限るものではなく、例えば、C<sub>60</sub> フルーレンと比較して高い電子受容能力を持つ C<sub>70</sub> フルーレンなどでも発現するはずであるが、これを確かめた例はない。そこで、本研究は、C<sub>70</sub> の高い電子受容能力に着目し、C<sub>70</sub> 誘導体である [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester(以下, PC71BM)を用いてフルーレンの抵抗素子を作製し、スイッチ動作を評価した。

### 実験方法

Figure. 1 に PC71BM 素子の概略図を示す。厚さ 525 μm の Si 層に厚さ 250 nm の SiO<sub>2</sub> 層を成膜させた基板上に電子線リソグラフィ法で下部電極パターンの作製を行い、抵抗加熱蒸着機を用い AuPd(Au:Pd=8:2)の下部電極を作製した。2 mg の PC71BM を 10 mL のクロロベンゼンに溶解させた PC71BM 溶液からスピコート法で PC71BM 層を形成した。その後、絶縁性の PC71BM 層の一部(導電領域とするチャネル部)に電子ビームを照射して導電チャネルを形成した。上部電極は、メタルマスクを介して AuPd(Au:Pd=8:2)を蒸着した。電気伝導計測は、室温、真空環境下(1.0×10<sup>-2</sup> Pa 以下)で行った。Fig. 2 に示した電圧シーケンスを素子に印加すると、CPTA 素子と同様に、PC71BM 素子においても抵抗スイッチ現象が観測された。2 つの抵抗状態 “High Resistance State (HRS)” と “Low Resistance State (LRS)” が、電圧印加で入れ替わる。HRS から LRS の変化を Set, LRS から HRS を Reset とし、100 Cycle の連続計測を行った。

### 結果

Fig. 3 (a) は Set 時の典型的な *I-V* 特性であり、電圧を印加すると電流が急増して LRS に遷移する(電流の急増電圧を Turn-on 電圧とする)。一方、Fig. 3 (b) は Reset 時の典型的な *I-V* 特性であり、印加電圧によって増加すると急に電流が減少し、HRS に遷移する(最大電流での電圧を Peak Voltage とする)。これらを 100 回繰り返し特性から分布をプロットした (Fig. 3(c), Fig. 3(d))。Set の Turn-on Voltage は約 2.9 V であり、Reset の Peak Voltage は約 3.3 V であった。これらの C<sub>70</sub> 基材とする PC71BM のスイッチ電圧は、これまでに調べた C<sub>60</sub> を基材とする CPTA よりも低電圧での動作傾向である。講演では、PC71BM のスイッチ特性に関して、チャネル膜厚依存性を中心とした系統的評価に関して、報告する。

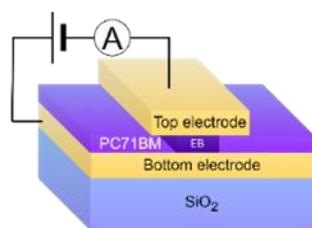


Fig. 1 Schematic diagram of PC71BM Memory.

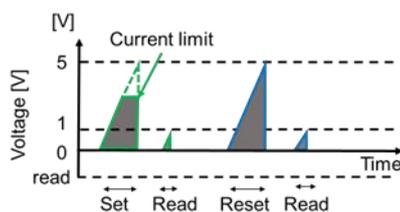


Fig. 2 Voltage application sequence.

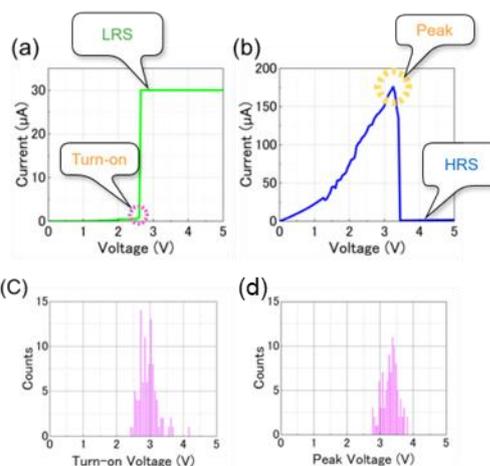


Fig. 3 *I-V* characteristic of PC71BM memory. (a) Transition to Low Resistance. (b) Transition to High Resistance. (c) Histogram of Turn-on Voltage. (d) Histogram of Peak Voltage.

### 参考文献

[1] M. Nakaya, *et al. dv. Mater.* **22**, 1622-1625 (2010). [2] T. Hirama, *et al. ACS Appl. Electron Mater.* **6**, 3404-3408 (2024).

### 3 回対称軸を持ち分子末端にキラル部位を有するディスク状 TTF 誘導体からなるらせん組織体の作製

Preparation of helical structures composed of disk-shaped TTF derivatives with a threefold symmetrical axis and chiral moieties at the molecular end

農工大院工<sup>1</sup>, 広島大院先進理工<sup>2</sup>, JST さきがけ<sup>3</sup>, 東大生産研<sup>4</sup>, 東北大多元研<sup>5</sup>, 北大電子研<sup>6</sup>

○(M1) 廣瀬史哉<sup>1</sup>, 西原 禎文<sup>2,3</sup>, 南 豪<sup>4</sup>, 芥川 智行<sup>5</sup>, 中村 貴義<sup>2,6</sup>, 帯刀 陽子<sup>1</sup>

TUAT<sup>1</sup>, Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, JST PRESTO<sup>3</sup>, Univ. of Tokyo<sup>4</sup>, Tohoku Univ.<sup>5</sup>, Hokkaido Univ.<sup>6</sup>

○Fumiya Hirose<sup>1</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>2,3</sup>, Tsuyoshi Minami<sup>4</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>5</sup>,

Takayoshi Nakamura<sup>2,6</sup>, Yoko Tatewaki<sup>1</sup>

E-mail: [s241988y@st.go.tuat.ac.jp](mailto:s241988y@st.go.tuat.ac.jp)

近年、電子デバイスの高性能化に向けて、ナノスケールの有機エレクトロニクスデバイス素子の開発が求められている。電荷移動錯体は低次元性、半導体性、金属伝導など特異な物性を示すことから、それらを用いたデバイスの開拓が期待されている。

本研究では、3 回対称軸を有するディスク状 TTF 誘導体である **S-TTF-Ts** を合成し、F<sub>4</sub>TCNQ 錯体とすることで導電性を付与した組織体について、その電磁物性を評価した。**S-TTF-Ts** は、分子末端に立体障害により捻じれを生じさせるキラル部位を持つため、1 次元螺旋組織体らせん構造を形成することが期待される。**S-TTF-Ts** の THF 溶液と F<sub>4</sub>TCNQ の CH<sub>3</sub>CN 溶液の混合比率を変化させ作成した Job プロットでは、モル比 1:3 で混合した際に電荷移動量が最大となったことから、錯体の組成は(**S-TTF-Ts**)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>3</sub> であると予想される。**S-TTF-Ts** と F<sub>4</sub>TCNQ を 1:3 に混合した 0.5 mM の DMSO 溶液を固体基板上にキャストしたサンプルについて UV-vis を測定したところ、367、489 nm に TTF カチオンラジカルの吸収が 683、883 nm に F<sub>4</sub>TCNQ アニオンラジカルの吸収が見られた (Figure 1)。また、IR スペクトル測定では、2500 - 3000 cm<sup>-1</sup> に電荷移動錯体の形成に伴う CT バンドが確認できた。マイカ基板上にキャストして形成した膜について AFM 観察を行ったところ、幅 30、高さ 10、ピッチ 20 nm のらせん構造体が形成していることが明らかとなった。ギャップ 50 μm の金電極を蒸着したマイカ基板上に作製したらせん組織体からなる膜の伝導率は 2.3 × 10<sup>-3</sup> S/cm であった。また、サンプルに交流磁場を印加したところ、1.30 mV 誘導起電力が発生し、らせん組織体はナノコイルとして働くことが示唆された。光学異性体である **R-TTF-Ts** を用いた結果については当日報告する。

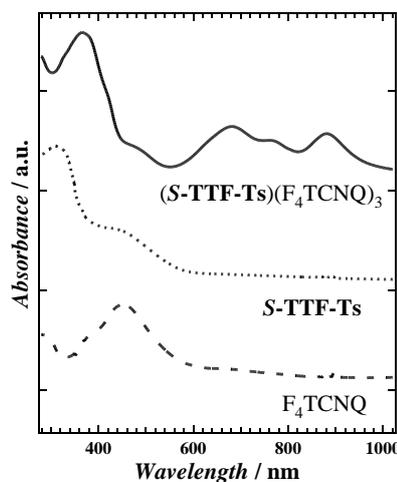


Figure1 UV-vis Spectra of cast films composed of (**S-TTF-Ts**)(F<sub>4</sub>TCNQ)<sub>3</sub>, **S-TTF-Ts** and F<sub>4</sub>TCNQ.

## イオン液体充填による金属有機構造体の骨格変調効果~アニオン種依存性~

Structural Changes of Metal-Organic Frameworks Caused by Ionic Liquid Filling: Anion Dependence

東理大先進工<sup>1</sup> (M2)小関海斗<sup>1</sup>, 鄭雨萌<sup>1</sup>, 齋藤智彦<sup>1</sup>, 木下健太郎<sup>1</sup>Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, Kaito Koseki<sup>1</sup>, Yumeng Zheng<sup>1</sup>, Tomohiko Saitoh<sup>1</sup>, and Kentaro Kinoshita<sup>1</sup>E-mail : [8423522@ed.tus.ac.jp](mailto:8423522@ed.tus.ac.jp)

**[序論]** 金属有機構造体(Metal-organic frameworks: MOF)へのイオン液体(Ionic Liquids: IL)充填により MOF の水分耐性及び機械強度の向上が示され<sup>[1]</sup>, MOF のデバイス応用の進展が期待される. この様な物性の変調は MOF と IL の相互作用に起因すると考えられることから, MOF と IL の複合材料開発を進める上でその詳細を明らかにする必要がある. 前回,  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  への  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ( $n = 2, 4, 8$ ) 導入効果と側鎖長依存性について, XPS 等による電子状態変化を通じて議論し<sup>[2]</sup>, 短いカチオン側鎖長を持つ IL の導入が MOF 骨格により強く影響を及ぼすことが分かった. MOF 中の金属イオンとアニオンの相互作用が示唆されている<sup>[3]</sup>ため, 本研究ではアニオンサイズが MOF 骨格与える影響におけるサイズについて調査した.

**[実験方法]** 代表的な MOF の一種である  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  の大型単結晶を水熱法より合成した. IL のカチオンは  $[\text{C}_4\text{mim}]$  に固定し、アニオンはサイズ依存性を考察するために  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{PF}_6]$  等を起用し,  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  単結晶を IL に浸漬しながら真空加熱処理を施すことで  $\text{IL}@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  を作製した<sup>[2]</sup>. IL 充填による MOF 骨格への影響を評価するため,  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  と  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  の電子束縛状態を XPS にて評価した. なお, XPS 測定を実施する直前に  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  単結晶表面に付着しているバルク IL をキムワイプで除去した.

**[結果/考察]**  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  と  $\text{IL}@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  の XPS のピーク位置を Fig.1 に示す. XPS の結果から IL の導入により Cu の電子束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトしたことがわかる. これは Cu-O 結合が伸長によると考えられる(Fig.2).  $\text{Tf}_2\text{N}$  に比べて  $\text{PF}_6$  の方がピークシフト量が小さく, カチオンのサイズ依存性と逆の結果が得られた. 当初, サイズの小さい  $\text{PF}_6$  の方が  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  骨格の Cu イオンと強く相互作用し, MOF により強い影響を及ぼすと期待されたが, 結果は異なった. よって, サイズ以外にも対称性なども踏まえた議論が必要である.

**[参考文献]** [1] S.-G. Koh, *et al.*, *J.Phys. Chem. C* 126, 6736 (2022). [2] 小関他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-1BC-3 [3] R., R. Dutta, *et al.*, *Sci. Rep.* 9.1, 14741 (2019).

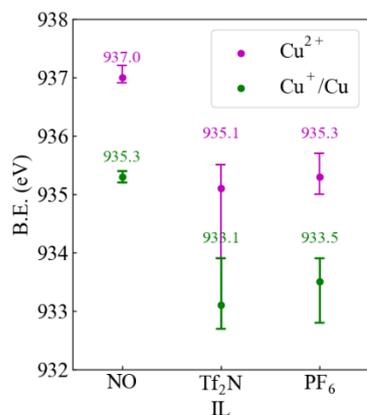


Fig.1 IL 導入による XPS ピークシフト (Cu 2p 3/2).

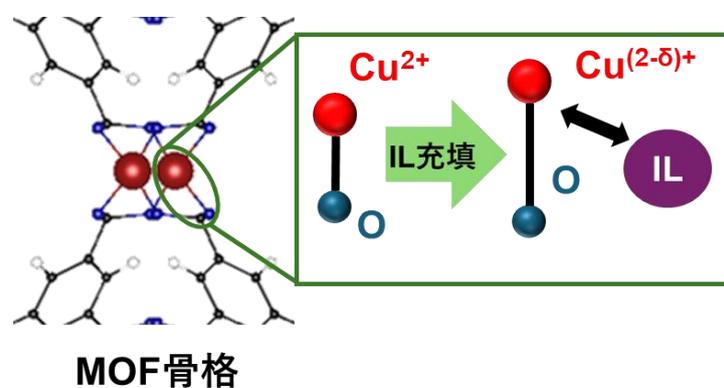


Fig.2  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  骨格の部分構造と IL 充填による影響の考察. (黒:C, 青 O, 赤:Cu, 白:H)

## IL 充填による $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の Cu 周りの電子状態及び結合状態の解明

Investigation of the Electronic State and Bonding State around Copper in  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  through IL Filling

東理大先進工<sup>1</sup>, <sup>○(M1)</sup>天野健太郎<sup>1</sup>, 小関海斗<sup>1</sup>, 鄭雨萌<sup>1</sup>, 齋藤智彦<sup>1</sup>, 木下健太郎<sup>1</sup>

Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup> <sup>○</sup>Kentaro Amano<sup>1</sup>, Kaito Koseki<sup>1</sup>, Yumeng Zheng<sup>1</sup>,

Tomohiko Saitoh<sup>1</sup> Kentaro Kinoshita<sup>1</sup>

Email: 8424502@ed.tus.ac.jp

【序論】金属有機構造体 (Metal-organic framework: MOF) のナノ細孔にイオン液体 (Ionic liquid: IL) を充填した  $\text{IL}@\text{MOF}$  は、IL と MOF の相互作用或いは閉じ込め効果による新物性、新機能の発現が期待される<sup>[1]</sup>。我々はこれまでに、MOF-IL 間の相互作用を解明するため、代表的な MOF である  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  に IL アニオンのイオンサイズが異なる  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  を充填し、イオン伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーはアニオンサイズが小さい程大きくなり、イオンサイズが小さい程  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  内の  $\text{Cu}^{2+}$  との相互作用が強いことが示唆された。本研究では IL を充填した際の  $\text{Cu}^{2+}$  周りの電子状態を XPS で評価し、Cu-O の結合状態を FTIR で評価した。

【実験方法】水熱加熱法により  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  粉末を合成した。合成した  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  粉末に IL の濃度が 30 wt% になるように混合した。充填後、真空乾燥を施すことにより  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  粉末全体に IL が行き渡るようにした。同試料に対して XPS, FTIR 測定を実施した。IL のアニオン  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  のサイズはそれぞれ  $7.9 \text{ \AA} \times 2.9 \text{ \AA}$ ,  $5.1 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$ ,  $4.5 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$  である<sup>[2]</sup>。

【結果及び考察】 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  と  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の XPS の結果を Fig.1(a) に、 $\text{Cu}^{2+}$  のピーク位置のアニオン種依存性を Fig.1(b) に示す。XPS の結果から、IL 導入により Cu の電子束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトし、充填する IL のアニオンサイズが小さいほどシフト量は大きくなった。これは、アニオンサイズが小さいほど  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  骨格の Cu への接近が許容され、アニオン- $\text{Cu}^{2+}$  間の電子授受が起こりやすくなるため、Cu の実効的な酸化数が減少したためであると考えられる。次に、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  及び  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の FTIR の結果を Fig.2(a) に、Cu-O 伸縮モード起因ピーク位置のアニオン種依存性を Fig.2(b) に示す。FTIR の結果から IL を充填した  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  では  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , IL のそれぞれの結合モード起因のピークが観測された。特に Cu-O 伸縮モード起因のピーク位置を見ると充填する IL のアニオンサイズが小さい程ピーク位置が低波数側にシフトしていることが分かる。これは、小さいアニオンほど Cu サイトに接近し、Cu-O の結合を弱める(伸ばす)ことを示しており、XPS の結果と整合する。XPS, FTIR いずれの結果からもアニオンイオンサイズが小さいほど  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  内の Cu サイトと IL の相互作用が大きくなっていることが示唆される。

[1] S.-G. Koh et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 6736 (2022).

[2] L. Sun et al., *Advanced Functional Materials*, **32**, 2203611 (2022).

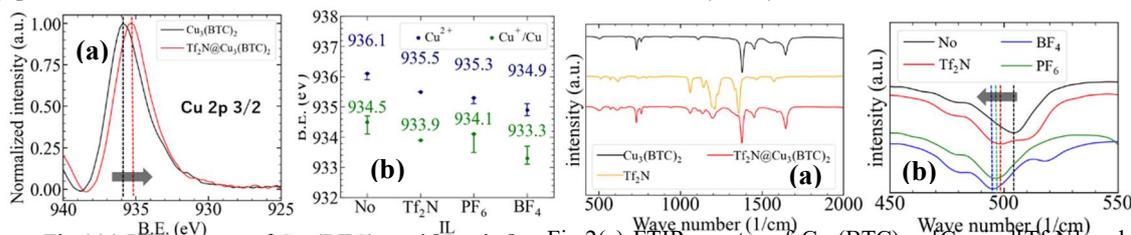


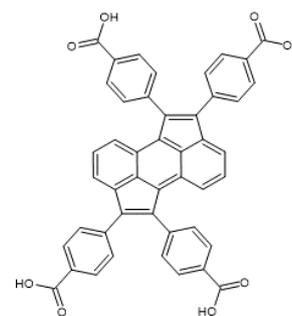
Fig.1(a) XPS spectra of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . (b)  $\text{Cu}^{2+}$  peak positions for each ionic liquid.

Fig.2(a) FTIR spectra of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  and  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . (b) Peak positions of Cu-O vibration mode for each ionic liquid.

新規有機配位子H<sub>4</sub>TBACPAと種々の金属イオンを用いたMOFの水熱合成Hydrothermal synthesis of MOF with original ligand, H<sub>4</sub>TBACPA and various metal ions.北大院総化<sup>1</sup>, 北大院工<sup>2</sup>, ○(M1C) 鎌田美穂<sup>1</sup>, 横倉聖也<sup>1,2</sup>, 和泉廣樹<sup>1,2</sup>, 島田敏宏<sup>1,2</sup>CSE.<sup>1</sup> & Eng.<sup>2</sup>. Hokkaido Univ., Miho Kamata<sup>1</sup>, Seiya Yokokura<sup>1,2</sup>, Hiroki Waizumi<sup>1,2</sup>, Toshihiro Shimada<sup>1,2</sup>E-mail: [kamata.miho.11@elms.hokudai.ac.jp](mailto:kamata.miho.11@elms.hokudai.ac.jp)

## 【緒言】

Metal Organic Frameworks (MOF)とは金属イオンと有機配位子の錯体から成る多孔性材料であり、ガス貯蔵や光触媒への応用が期待される。金属イオンや有機配位子の種類を変えることにより、MOFの物性を調節することができる。本研究ではHOMO-LUMOギャップが狭い有機配位子を用いることで、広い光学吸収域を有するMOFの構築を目指した。1,2,6,7-Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylene (TPCPA)は狭いHOMO-LUMOギャップを持つ半導体材料である。我々はTPCPAにカルボキシ基を4つ付加した新規の有機配位子1,2,6,7-tetrakis(p-benzoic-acid)cyclopenta[hi]anthrylene (H<sub>4</sub>TBACPA)を合成した(図1)。さらに、H<sub>4</sub>TBACPAと種々の金属イオンを用いMOFの合成を試みた。

図 1 H<sub>4</sub>TBACPA の構造

## 【実験方法】

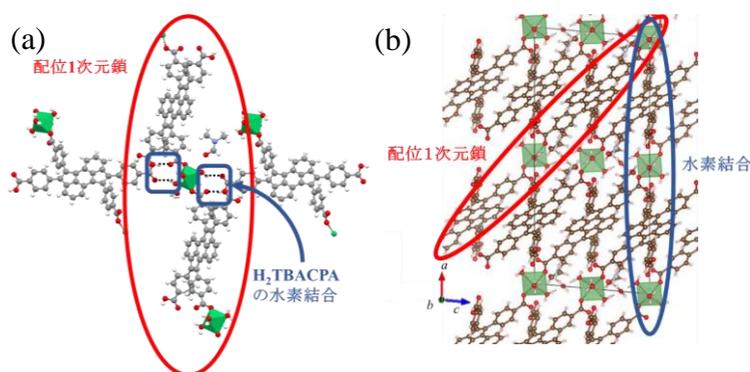
まず既報<sup>1</sup>を参考にH<sub>4</sub>TBACPA分子を合成した。次にH<sub>4</sub>TBACPAと種々の金属イオン硝酸塩を用いて水熱合成法によりMOFを合成した。Ni-H<sub>2</sub>TBACPA, Bi-HTBACPA, Zn<sub>2</sub>-TBACPAの3種類のMOFの単結晶が得られたため単結晶X線構造解析(SCXRD)により構造解析を行った。

## 【結果と考察】

Ni-H<sub>2</sub>TBACPAの組成式は[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>TBACPA)] · 2DMF · H<sub>2</sub>Oであり、結晶溶媒として水とDMFが含まれる。空間群はC2/cであり、Ni(II)にH<sub>2</sub>TBACPA 2分子とH<sub>2</sub>O 4分子が配位し、八面体構造が形成されている(図2(a))。この八面体ユニットがH<sub>2</sub>TBACPA分子を介して連なり、配位一次元鎖を形成している。さらにこの配位一次元鎖同士は、Ni(II)に配位したH<sub>2</sub>TBACPAのカルボキシ基と配位していないカルボキシ基の水素結合によって架橋されている(図2(b))。このように本物質では配位結合と水素結合により3次元ネットワークが形成されることがわかった。

## 【参考文献】

[1] E. Lütke *et al.*, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17* (45), 12756–12762.

図 2 Ni-H<sub>2</sub>TBACPA の(a)配位構造 (b)結晶構造

# 有機溶媒中 3D-AFM を用いた材料表面が DMF 溶媒和に与える影響の評価

## Evaluation of the effect of material surface on DMF solvation

### by 3D-AFM in organic solvents

金沢大 °正木 南萌, 森本 将行, 浅川 雅

Kanazawa Univ., °Minamo Masaki, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa

E-mail: minamo0711@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi\_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

液中原子分解能を有する周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を発展させた 3 次元走査型原子間力顕微鏡 (3D-AFM) は、固液界面に存在する水和構造や揺動構造の空間分布をサブナノメートル分解能で可視化できる。我々は水中計測に加えて、さまざまな有機溶媒中での 3D-AFM 計測を目指した自作装置を開発し、樹脂部品の膨潤によるドリフトや液体揮発による AFM 測定不安定性を大幅に抑制してきた。有機溶媒など多様な液体中で使用可能な液中原子分解能 AFM 技術が進展することは、電極反応や結晶成長などの固液界面反応における局所溶媒和構造の影響を理解することに貢献できる。水和構造の空間分布が材料表面の構造・性質に応じて変化することは報告されているが、有機溶媒による溶媒和構造が材料表面の違いによってどのような影響を受けるのかという検討の報告例は少なく、その理解は十分ではない。

そこで本研究では、汎用有機溶媒として高分子溶剤や材料合成で広く用いられる N,N-ジメチルホルムアミド (N,N-dimethylformamide, DMF) を用いて、まず DMF 溶媒和構造を可視化できるか 3D-AFM 計測を実施した。その後、材料表面の違いによって DMF 溶媒和構造がどのように変化するか検討した。特徴の大きく異なる 2 種類のモデル表面として、高密度の負電荷を有するモスコバイトマイカと無極性表面を有する高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を用いた。この 2 種類のモデル表面で得られた DMF 中 3D-AFM 像を比較したところ、HOPG 上では DMF 溶媒和の層状構造の間隔 (0.45 nm) が、マイカ表面の間隔 (0.37 nm) より僅かに大きいことが分かった。これは極性分子の DMF がマイカ表面との相互作用により配向した結果、2 層目以降の溶媒和との相互作用にも影響を与えていると考えられる。得られた結果は、3D-AFM 計測が有機溶媒と固体表面の相互作用が溶媒和に与える影響を直接観察でき、広範な材料合成・界面反応の理解に貢献できる可能性を示した。

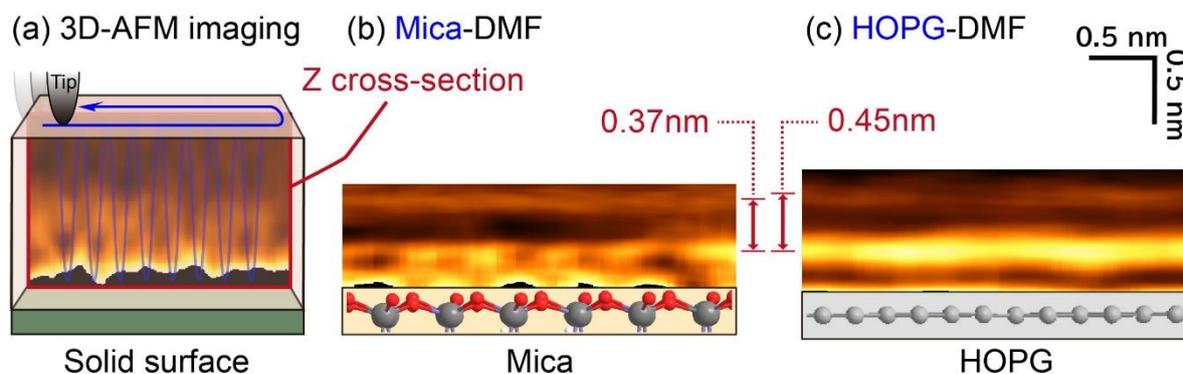


Figure 1. 3D-AFM experiments for comparison of mica-DMF and HOPG-DMF interfaces.

## PEDOT:PSS 薄膜への接着性高分子ポリドーパミンの表面修飾

### Surface modification of polydopamine on PEDOT:PSS thin films

東北大院工<sup>1</sup>, 京大院工<sup>2</sup> ◯(M2)阿部 咲響<sup>1</sup>, 山本 俊介<sup>1,2</sup>, 三ツ石 方也<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, ◯Sakyo Abe<sup>1</sup>, Shunsuke Yamamoto<sup>1,2</sup>, Masaya Mitsuishi<sup>1</sup>

E-mail: sakyo.abe.p5@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】カテコール体は、水中でも様々な表面に可逆的な吸着・接着性能を示すことから、カテコール基を含有する機能性材料が注目されている。その一つに、Dopamine (Fig.1a)の酸化による重合で得られる接着性ポリマーpolydopamine(PDA)があるが、正確な構造や重合メカニズムは解明されていない。本研究では、PDA 重合方法の検討を行うとともに、導電性高分子 PEDOT:PSS (Fig.1b)薄膜に PDA を表面修飾し、機能性付加を検討した。

【実験】Tris 緩衝液中(pH = 8.2)および NaIO<sub>4</sub> を用いた酢酸緩衝液中(pH = 7.1)での 2 つの浸漬方法で、dopamine hydrochloride の酸化重合反応を行い比較した。スピコート法により作製した PEDOT:PSS 薄膜上に PDA を修飾し、表面観察特性評価を行った。作製した薄膜をシリカナノ粒子(SiO<sub>2</sub> NPs)水分散液に一定時間浸漬し、吸着測定を行った。

【結果と考察】各浸漬時間で PDA 薄膜を作製し UV-vis 測定を行った結果、400 nm 付近に PDA に由来する吸収がみられ、400 nm での吸光度の時間変化を追跡したところ、NaIO<sub>4</sub>を用いた重合では浸漬時間 30 分で 0.17 のピーク強度に達したが、Tris 緩衝液中での重合では同程度のピークを示すまで 24 時間を要し、成膜速度が大きく異なることが示された(Fig.2)。ピークが同程度になる浸漬時間で作製した薄膜において AFM 測定をした結果、Tris 緩衝液中での重合では薄膜表面が粗いのに対し、NaIO<sub>4</sub>を用いた重合では薄膜表面が比較的均一であり、半分程度の膜厚であった。このことから、より高密度な薄膜ができていていると考えられる。PEDOT:PSS との複合薄膜を作製し SiO<sub>2</sub> 粒子の吸着の様子を SEM で観察した結果、NaIO<sub>4</sub>を用いた重合法での複合薄膜にのみ強い吸着が見られた(Fig.3)。このことから、PDA 薄膜によって吸着能が付与されたことが示された。

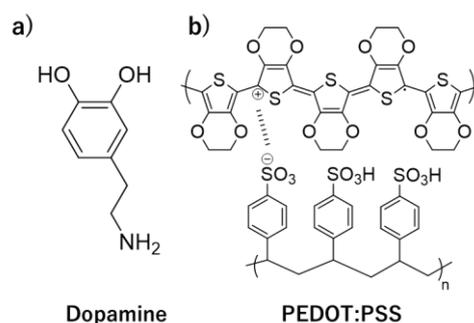


Fig. 1 Chemical structures of (a) Dopamine, and (b) PEDOT:PSS.

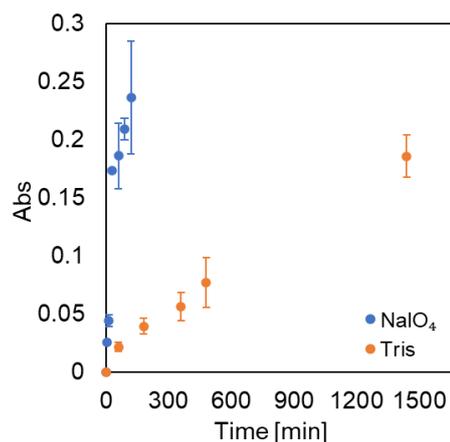


Fig. 2 Results of UV-vis measurements for each soaking time.

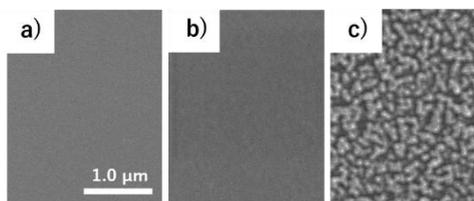


Fig. 3 Results of SEM observation of SiO<sub>2</sub> adsorption on thin films (a) PEDOT:PSS only (b) Surface modification by polymerization with Tris buffer (c) Surface modification by polymerization with NaIO<sub>4</sub>.

# 交互吸着法による PEDOT:PSS 薄膜上への金属有機構造体薄膜の成長

## MOF Film Growth on PEDOT:PSS Films by LbL Method

東北大工<sup>1</sup>, 京都大工<sup>2</sup> ◯(M2) 渡辺壮之亮<sup>1</sup>, 山本俊介<sup>1,2</sup>, ミツ石方也<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, ◯Sonosuke Watanabe<sup>1</sup>, Shunsuke Yamamoto<sup>1,2</sup>, Masaya Mitsuishi<sup>1</sup>

E-mail: sonosuke.watanabe.q4@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】有機電気化学トランジスタ(OECT)は導電性高分子からなる活性層へのイオンの出入りにより動作する(図 1a)。こうしたイオン注入挙動は OECT 活性層表面の修飾によって制御可能であり、表面修飾による素子特性制御が期待される。そこで本研究では OECT の特性の制御に向け、LbL 法により PEDOT:PSS 薄膜上に金属有機構造体(MOF)である HKUST-1 薄膜(図 1b)の積層<sup>[1]</sup>を試みた。

【実験】PEDOT:PSS 薄膜と比較用のポリビニルアルコール(PVA)薄膜はスピンコートにより基板上に作製した。HKUST-1 薄膜は、以下の順序を 1 サイクルとして基板を繰り返し浸漬することで作製した:酢酸銅(II)(Cu(OAc)<sub>2</sub>)エタノール溶液、エタノール、1,3,5-benzene-tricarboxylate(BTC)エタノール溶液、エタノール。作製した HKUST-1 薄膜表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、構造を偏光多角度入射分光法(pMAIRS)と X 線回折法(XRD)により評価した。

【結果と考察】LbL 法により作製した薄膜の SEM 像を図 2 に示す。PEDOT:PSS 薄膜表面(0 サイクル)から、サイクル数の増加に伴い結晶が形成され表面を覆っていることを確認した。次に、pMAIRS により 0、10、30、20、40 サイクルの IR スペクトルを取得したところ、スペクトルの吸光度がサイクル数に応じて増加した。ピーク位置から BTC のカルボキシ基と Cu の配位が確認でき、薄膜が HKUST-1 であると同定した。また、0~30 サイクルまでは各ピーク強度がサイクル数に対して線形に増加する一方で、40 サイクルでは強度が急激に増加した。この結果から、30~40 サイクル付近で HKUST-1 結晶の成長様式が変化したと考えられる。これらの結果から、サイクル数が増えるにつれ PEDOT:PSS 表面の影響が弱まり、より成長速度の速い(200)面での HKUST-1 の成長が優位になったと考えられる。さらに pMAIRS により、PEDOT:PSS 上と PVA 上の HKUST-1 薄膜の面内 (IP) と面外 (OP) スペクトルを測定した(図 3)。1375 cm<sup>-1</sup> 付近では、OP スペクトルに IP 側と同位置のショルダーピークが見られた。PEDOT:PSS のショルダーピークが PVA のそれより大きいことから、HKUST-1 は PEDOT:PSS 薄膜上でより無秩序であると推測できる。以上より、LbL 法による PEDOT:PSS 薄膜上への HKUST-1 薄膜の積層に成功し、PEDOT:PSS による HKUST-1 薄膜の構造への影響が明らかになった。

【参考文献】 [1] H. Ohara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(45), 50784.

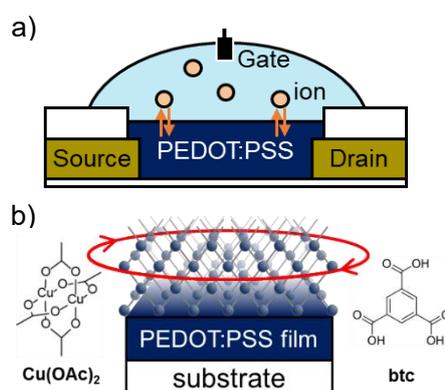


Figure 1 (a) Schematic of OECT, (b) LbL methods on the PEDOT:PSS film.

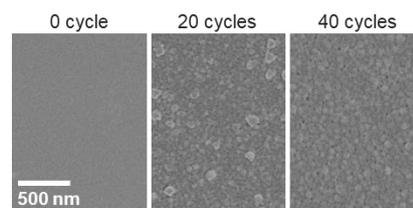


Figure 2 SEM images of the HKUST-1 films on PEDOT:PSS films with different cycles.

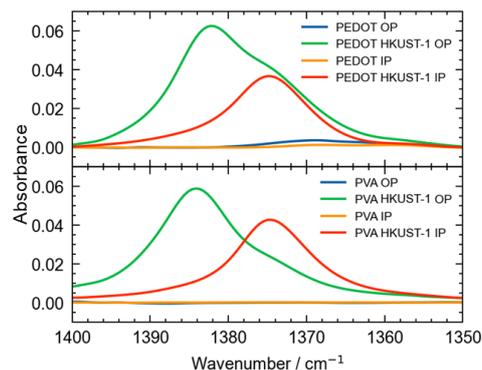


Figure 3 pMAIRS IP and OP spectra of HKUST-1 films deposited on (a) PEDOT:PSS and (b) PVA films.