

分子集合体ナノワイヤおよび その金微粒子複合体の作製と物性評価

学位論文内容の要旨

環境問題に関連して要請されている科学技術的目標の一つとして、ゼロエミッション社会の構築があげられ、低消費、低公害のプロセスに対応する機能性材料などの観点から、有機エレクトロニクス材料に関する期待が高まっている。また、有機分子の自己組織可能を積極的に利用することで、複合電子機能を有するナノスケールの環境センシングデバイスなどが実現可能と考えられている。このような背景から有機分子が形成する分子集合体のナノスケール化と電子材料化に対する関心が高まり、有機半導体ナノドットやナノワイヤ構造に関する研究が報告されている。

申請者は、伝導性の発現と低次元ナノ構造の自発的な形成が可能な両親媒性マクロサイクリックテトラチアフルバレン(**I**)に着目し、分子集合体ナノワイヤ構造の設計と新規なナノネットワーク構造の作製に関する研究を行った。分子 **1** は良好な電子受容体であると同時に、イオン認識能と両親媒性を併せ持つ機能性分子である。更に、良好な電子受容体である F_4TCNQ 分子と電荷移動錯体を形成することで高い電気伝導性を実現し、ウェット法による薄膜化手法である Langmuir-Blodgett (LB) 法を適用することで、有機半導体ナノワイヤ構造を固体基板上に自発的に形成することが知られている。申請者は、このような有機半導体ナノワイヤを本学位論文における研究対象とし、**I**)ナノワイヤ構造形成条件の最適化及びその電気・光物性の評価、**II**)ナノワイヤ電子状態制御、**III**)新規ナノワイヤ-金微粒子複合ネットワーク構造の作製とその電気物性の解明、に関する基礎的な研究を行った。以下で、研究項目 **I**~**III** に関して、本論文で得られた結果についてまとめる。

I. 有機半導体ナノワイヤの形成と電気・光物性の評価

分子 **1** から得られる有機半導体ナノワイヤは、(**1**)(F_4TCNQ)₂ 電荷移動錯体が形成する水面上単分子を、LB 法を用いてマイカ基板上に累積することで得られる。マイカ基板の使用はナノワイヤの配向性を出現させるために必要である。このようなナノワイヤの形成と配向性の出現は、水面上での膜構造とマイカ基板への移行プロセスに関係していると考えられる。そこで、LB 膜の作製に対するパラメータである下相水温度、累積圧、下相水イオン濃度、累積速度、累積法に関する系統的な評価を試みた。その結果、有機半導体ナノワイヤをマイカ基板上に、再現性良く高い配向性を保持して作製するための条件を決定した。ナノワイヤの占有率と配向性は、主として下相水温度と下相水イオン濃度に関係し、累積

圧の変化はナノワイヤの幅と長さに影響を与えることを明らかにした。また、累積手法を垂直浸漬法から水平付着法に変化させることで、ナノワイヤを放射状に成長させる手法を開発した。最適な累積条件で作製したナノワイヤについて、その光学的特性の評価から膜内における電荷移動錯体の電子状態および分子配向を明らかにした。分子集合体ナノワイヤは完全電荷移動型状態にあり、LB 膜の電気伝導度の温度変化から確認した、室温伝導度が 10^{-3} S/cm および半導体的な伝導挙動と一致した。

II. 分子集合体ナノワイヤの電子状態制御と光・電気物性の評価

分子集合体ナノワイヤは完全電荷移動型であることが明らかとなったので、錯体の電子状態を制御し、伝導性の向上を試みた。具体的には、電子供与体の錯体比を 1:2 から 1:1 に変化させることで、完全電荷移動状態から部分電荷移動状態への変化を期待した。その結果、1 と F₄TCNQ 1:1 混合膜が形成するマイカ基板上でのナノ構造は、1:2 錯体に特徴的な配向性ナノワイヤと中性の分子 1 に特徴的な束状ドメインが共存した表面構造をとることが明らかになった。1:1 混合膜の電子スペクトルから、完全電荷移動状態にある (1)(F₄TCNQ)₂ と中性分子 1 が LB 膜内で相分離していると結論できた。相分離状態を反映して、電気伝導度は (1)(F₄TCNQ)₂ 錯体からなるナノワイヤより低かった。これは中性ドメインの存在により、ナノワイヤの伝導が妨げられているためと結論した。

III. ナノワイヤ-金微粒子複合ネットワーク構造の作製とその電気物性の解明

ナノワイヤと金微粒子を複合化し、基板面内で広範囲にわたる伝導ネットワーク構造を構築するとともに、その電気物性を評価した。(1)(F₄TCNQ)₂ 錯体 LB 膜作製時、下相水に金微粒子を導入することで、ナノワイヤ-金微粒子複合構造を構築した。さらに、金微粒子濃度を制御することで、基板表面での金微粒子の占有状態を制御した。複合構造中における金微粒子の凝集状態を AFM 測定で評価するとともに、その凝集状態を反映した電子スペクトルの発現を確認した。さらに、複合構造の電気伝導度の温度依存性を詳細に検討した。金微粒子がナノワイヤ上で疎に分布している場合は、膜の電気伝導は (1)(F₄TCNQ)₂ 錯体を通しての電気伝導が支配していた。一方、金微粒子が、2 次元的な凝集状態を基板表面で形成している場合は、室温伝導度はナノワイヤのみの場合よりも 1~2 桁程度大きく、160K 以下の低温領域において、高温部に比べて、非常に小さな活性化エネルギーを示すことを見出した。この電気伝導度の温度依存性は、高温では半導体ナノワイヤを通しての伝導、低温では金微粒子間のホッピングあるいは熱励起型トンネリングによる伝導に由来すると結論した。

以上、申請者は本学位論文において、分子集合体ナノワイヤを研究対象としてそのナノ構造の形成と電子状態の解明から、新規なナノワイヤ-金微粒子複合ネットワーク構造の作製に至る一連の研究を行った。以上の研究は、分子集合体に基づく分子デバイスの実現に向けた基礎的な研究成果を与えるものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 大 谷 文 章
副 査 助 教 授 芥 川 智 行

学 位 論 文 題 名

分子集合体ナノワイヤおよび その金微粒子複合体の作製と物性評価

近年ナノスケールのエレクトロニクス素子に関する研究が盛んに行われている。ナノワイヤやナノチューブは素子構築のキーマテリアルと考えられ、様々なデバイスが作製されている。デバイス構築に、有機分子の自己組織化能を積極的に利用することで、複合電子機能を有するナノスケールの環境センシングデバイスなどが実現可能と考えられている。

申請者は、伝導性の発現と低次元ナノ構造の自発的な形成が可能な両親媒性マクロサイクリックテトラチアフルバレン(1)に着目し、分子集合体ナノワイヤ構造の設計と新規なナノネットワーク構造の作製に関する研究を行った。分子 1 は F_4TCNQ 分子と電荷移動錯体を形成することで電気伝導性を発現し、Langmuir-Blodgett (LB)法を適用することで、有機半導体ナノワイヤ構造を固体基板上に自発的に形成することが知られている。申請者は、このような有機半導体ナノワイヤを本学位論文における研究対象とし、ナノワイヤ構造形成条件の最適化及びその電気・光物性の評価、ナノワイヤ電子状態制御、新規ナノワイヤ-金微粒子複合ネットワーク構造の作製とその電気物性の解明に関する研究を行った。

分子 1 から得られる有機半導体ナノワイヤは、 $(1)(F_4TCNQ)_2$ 電荷移動錯体が形成する水面上単分子膜を、LB 法を用いてマイカ基板上に累積することで得られることが明らかとなっている。そこで、申請者は LB 膜の作製に対するパラメータである下相水温度、累積圧、下相水イオン濃度、累積速度、累積法に関する系統的な評価を試みた。その結果、有機半導体ナノワイヤをマイカ基板上に、再現性良く高い配向性を保持して作製するための条件を決定した。ナノワイヤの占有率と配向性は、主として下相水温度と下相水イオン濃度に関係し、累積圧の変化はナノワイヤの幅と長さに影響を与えることを明らかにした。また、累積手法を垂直浸漬法から水平付着法に変化させることで、ナノワイヤを放射状に成長させる手法を開発した。最適な累積条件で作製したナノワイヤについて、その光学的特性の評価から膜内における電荷移動錯体の電子状態および分子配向を明らかにした。分子集合体ナノワイヤは、完全電荷移動状態にあり、LB 膜の電気伝導度の温度変化から確認した、室温伝導度が 10^{-5} S/cm および半導体的な伝導挙動と一致しているという結果を得た。

申請者はまた、電子供与体の錯体比を 1:2 から 1:1 に変化させることで、完全電荷移動状態から部分電荷移動状態へ変化させ、ナノワイヤの伝導性向上を試みた。その結果、1:1 混合膜の電子スペクトルから、完全電荷移動状態にある $(1)(F_4TCNQ)_2$ と中性分子 1 が LB 膜内で相分離していることを明らかにした。相分離状態を反映して、電気伝導度は

(1)(F₄TCNQ)₂ 錯体からなるナノワイヤより低くなった。これは中性ドメインの存在により、ナノワイヤの伝導が妨げられているためと結論した。

申請者は、ナノワイヤと金微粒子を複合化し、基板面内で広範囲にわたる伝導ネットワーク構造を構築するとともに、その電気物性を評価した。(1)(F₄TCNQ)₂ 錯体 LB 膜作製時、下相水に金微粒子を導入することで、ナノワイヤ-金微粒子複合構造を構築した。さらに、金微粒子濃度を制御することで、基板表面での金微粒子の占有状態を制御した。複合構造中における金微粒子の凝集状態を AFM 測定で評価するとともに、その凝集状態を反映した電子スペクトルの発現を確認した。さらに、複合構造の電気伝導度の温度依存性を詳細に検討した。金微粒子がナノワイヤ上で疎に分布している場合は、膜の電気伝導は(1)(F₄TCNQ)₂ 錯体を通しての電気伝導が支配していた。一方、金微粒子が、2 次元的な凝集状態を基板表面で形成している場合は、室温伝導度はナノワイヤのみの場合よりも 1-2 桁程度大きく、高温部分、中温部分、低温部分において、異なった活性化エネルギーを示す挙動が観察された。この電気伝導度の温度依存性は、高温領域では半導体ナノワイヤを通しての伝導、中温領域ではナノワイヤを介した金微粒子間のトンネリング、低温では金微粒子間のコトンネリングに由来すると結論した。

以上、申請者は本学位論文において、分子集合体ナノワイヤを研究対象としてそのナノ構造の形成と電子状態の解明から、新規なナノワイヤ-金微粒子複合ネットワーク構造の作製に至る一連の研究を行った。また、分子集合体ナノワイヤと金微粒子からなる複合構造は、分子デバイスへの応用にむけて有力な材料であることを示した。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院過程における研鑽や単位取得なども併せ、申請者が博士（地球環境学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。