

審査の結果の要旨

論文提出者：佐光 貞樹

本論文は、近年注目を集めている分子デバイスを構築するための要素技術のひとつとなる「分子配線」材料の作製手法およびその電気物性に関して総合的に検討した結果をまとめたものである。分子デバイスによる情報処理素子の構築の実現には残された課題も数多くあるが、特に分子デバイス同士をつなぐ配線材料の欠如が大きな障害となっている。

本論文で著者は分子配線材料としての導電性高分子ナノファイバーに注目し、その作製手法の検討及び電気物性測定手法の確立を目指した。電気物性と形態の密接な関係に着目して形態制御に重点を置いて、これまでほとんど報告例のなかったような分子スケールの直径を有する導電性高分子ナノファイバーの作製に取り組んだ結果、異なった 2 種類の作製手法により導電性高分子ナノファイバーの作製に成功した。また導電性高分子ナノファイバーの作製手法の開発だけでなく、得られた導電性高分子ナノファイバーのキャリア伝導特性を明らかにするために導電性高分子ナノファイバーの電気物性測定にも力を注いだ。特にナノファイバーの長さより短い電極間隔を有する平坦性が高い微細端子付き基板を作製して、原子間力顕微鏡(AFM)によるナノファイバーの形態観察、ナノファイバー1本ずつの切断法と同時に室温から低温までの広い温度領域でナノファイバーの電気物性測定を行った結果はこのようなナノスケールの有機伝導体における新しい電気物性測定手法の提案といえる。

本論文は 4 つの章より構成され、各章の概要は以下の通りである。第 1 章では分子デバイスの重要性と実現のための課題について、これまでに報告されてきた研究内容をまとめ、分子配線材料としての課題と導電性高分子ナノファイバーの現状と可能性を明らかにした。

第 2 章では 1 つめの導電性高分子ファイバーの作製手法として PEDOT/PSS を導電性高分子として用いた分子コーミング法を検討した。分子コーミング法は DNA を単分子レベルで伸張する手法としてよく知られていたが、この手法を導電性高分子に初めて適用することにより固体基板上で気液界面が進行していく際に働く流動場を駆動力として利用して流動場方向に PEDOT/PSS をナノファイバー化するとともに基板上に伸張固定することができることを示した。この方法で作製した PEDOT/PSS ナノファイバーは直径が数 nm とこれまで報告されている導電性高分子ナノファイバーの中では特に小さな直径を有しているだけでなく、ナノファイバーを気液界面の後退方向に配向させることができるため分子を微細電極端子基板上にランダムにばらまいて載せる場合に比較して効率的に微小電極端子間を配線することもできたことから、分子コーミング法は分子配線として用いる導電性高分子ナノファイバーを作製するのに適した手法であることを示した。基板上に作製した

PEDOT/PSS ナノファイバーの電気伝導度の温度依存性を測定し、PEDOT/PSS ナノファイバー内のキャリア伝導は擬 1 次元可変領域ホッピングモデルで記述できることを明らかにした。微細電極端子間を橋渡しした複数の PEDOT/PSS ナノファイバーを AFM により 1 本ずつ切断しながら電気伝導度を測定することにより、PEDOT/PSS ナノファイバー 1 本ずつの導電率を測定できることを示した。これまでナノスケールの電気物性測定には困難があったが、本論文では AFM によるマニピュレーション技術と微細電極基板による電気物性測定を組み合わせることにより、ナノファイバー 1 本ずつの電気物性を再現性よく測定するための電気物性測定手法となり得ることを初めて実証した。

第 3 章ではもうひとつの導電性高分子ナノファイバーの作製手法として析出法によるポリ(3-アルキルチオフェン)(P3AT)ナノファイバーの作製を検討した。導電性高分子ナノファイバーにおけるキャリア伝導を向上させるためにはナノファイバー内における高分子の結晶性が非常に重要な因子となるが、析出法を用いることで結晶性を有する 10 nm 程度の非常に細いナノファイバーが作製可能になった。高分子の規則性、濃度、冷却速度などさまざまな作製条件の検討を行い P3AT ナノファイバーの作製には溶媒としてアニソールを用いることが有効であることを見出した。作製したナノファイバーを AFM による形態観察、紫外可視吸光度測定、FT-IR 測定、XRD 測定などさまざまな測定手法を用いて評価することにより、作製した P3AT ナノファイバーには P3AT 薄膜と同様の結晶性があり、直径は数 nm、長さは数 μm 以上と理想的な 1 次元分子集合体構造を有していることを明らかにした。さらにこれらの測定から得られた知見を総合し、ナノファイバーの形成過程は強い π 電子間相互作用による異方的な結晶化速度が π 電子軌道方向に高分子主鎖が積層した P3AT ナノファイバーの形成を誘引することを見出した。さらにキャリアを注入するためのドーピング手法と異なる空間スケールにおけるキャリア伝導機構の変化に注目し、ドーピング手法としては化学ドーピングと電界効果ドーピングという異なる 2 つのドーピング手法を行うとともに、ナノファイバーの長さというひとつの特徴的な空間スケールに対してナノファイバー内のキャリア伝導特性とナノファイバー間のキャリア伝導特性の違いの評価を、電極間隔がナノファイバーの長さよりも十分長い電極とナノファイバーの長さよりも短い電極を用いた電気物性測定により行なった。さらに低温までのキャリア伝導特性の温度依存性を測定することによりキャリアの伝導機構に関する知見を得た。

以上のように本論文で著者は、分子配線材料としての導電性高分子ナノファイバーの作製手法において新しい手法を開発するだけでなく、ナノファイバーの電気物性測定においても汎用性の広い電気物性測定手法を提案した。このような導電性高分子ナノファイバーは分子配線材料としてだけでなく近年応用が期待されている有機分子を用いたエレクトロニクスの要素技術として、その進展に寄与するものと考えられる。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。