

## 論文審査の結果の要旨

氏名 飯田 恭宏

本論文は、有機エレクトロニクスにおいて重要な役割を有する有機分子-金属界面の電気物性を改良するために、チオフェン化合物の金表面への選択的化学吸着手法の開発及びその物性の研究を行った成果が報告されている。

本論文は4章構成であり、各章の概要は以下の通りである。

本研究では、主として導電性高分子であるポリ-3-アルキルチオフェン(P3AT)を使用した。そのため、第1章では本研究全体の背景として、最初に導電性高分子の基礎について述べており、続いて有機分子エレクトロニクスにおける有機分子-金属界面の影響とそれについての先行研究及び今後界面研究が向かうべき方向性について、単分子エレクトロニクスと有機薄膜デバイスの観点から紹介している。

第2章では、分子配線材料と金属電極との接合の改良を目的としたP3ATのSe基末端修飾について検討を行っている。この章の最初には、末端修飾の確認に使用した分子伸長法についての基礎が述べられており、次にSe基末端修飾P3ATの合成法の記述がある。続いてNMR, STM, AFMを使用したSe基末端修飾P3ATの同定手法及び電気測定用の微細電極の作成法に関して説明がある。微細電極を使用した電気特性測定の結果、未修飾のP3ATと比較してSe基末端修飾P3ATが高い電気特性を示しており、筆者は、この電気特性の違いをP3AT末端のSe部位と金属電極との化学結合の形成に由来すると結論づけている。また、末端修飾導電性高分子の分子伸長によって一分子レベルで分子の剛直性を示す持続長を見積もる事が可能となり、また、これと紫外可視スペクトルとを併用する事でドーピングによるP3ATの形態変化を詳細に検討している。その測定の結果、P3AT紫外可視スペクトルと持続長の分布の変化がよい一致を示していることから、P3ATの電子状態とその分子形態の変化に密接な関係があることが明らかになった。

第3章では、有機薄膜デバイスへの応用が期待される自己組織化膜(SAM)、特にチオフェン化合物SAMについての有用性とその電気物性への影響が述べられている。まず、チオフェン化合物SAMの膜の形態等の特性が説明されており、次にSAM中のチオフェン化合物の金表面上での化学結合状態がX線光電子分光法(XPS)によって検討されている。その結果、チオフェン化合物がSAMを形成した場合に、チオフェンと金表面との間に化学結合が形成されることから、そのSAMの高い吸着安定性が示されている。また、そのS-Au結合が形成される割合がそのチオフェン化合物の分子構造に依存することが述べられている。続いて有機薄膜

デバイスにおいて電極上に SAM を形成させた場合に、電荷注入効率と電極界面周辺の薄膜の形態が影響を受けていることから、P3ATSAM による電気物性への影響が検討されている。電荷注入効率への影響を観察するために微細電極上に P3AT の SAM を形成させ、その上に P3AT 薄膜を作製し、その薄膜の電気特性を測定しており、その結果 SAM を形成した場合の P3AT 薄膜の導電率は、SAM を形成させない場合と比較して低下することが明らかになった。また、その導電率の低下は側鎖のアルキル鎖の長さに依存していることが述べられている。筆者は、この電気特性のアルキル鎖依存性を SAM の形状の観点から説明しており、P3ATSAM によって電荷注入効率が低下すると結論づけている。さらに、電極表面上の SAM による有機薄膜の形態への影響等の総合的な有機デバイスへの影響を観察するために、有機電界効果トランジスタ(有機 FET)を試作し、その修飾電極の影響を検討している。その結果、有機 FET の場合においては、P3AT 修飾電極を使用した P3AT 薄膜 FET の移動度は、側鎖のアルキル鎖の短さに依存して減少することが示され、また薄膜の結晶性を向上させるための加熱アニーリング処理を行う事で同様の処理を行った未修飾の場合と比較して移動度が上昇することが述べられている。筆者は、導電率におけるアルキル鎖長依存性と FET における移動度のアルキル鎖長依存性の違いから、移動度の変化は、電極界面付近の薄膜の形態に由来すること、すなわち P3AT 薄膜 FET では、電荷注入効率よりも界面付近の薄膜の形態による寄与が大きいと結論づけている。

第4章では、本論文の結論が述べられており、本研究を通して明らかとなった、P3AT による金属表面への選択的化学吸着による電気物性への影響、さらに応用に関する知見の総括が述べられている。

以上のように本論文で著者は、P3AT を代表とするチオフェン化合物による金表面への新規な選択的吸着手法について発見し、その電気物性測定から、チオフェン化合物を有機エレクトロニクスに応用する上で有意義な結果を得ている。さらに本研究において、導電性高分子の一分子伸長と紫外可視分光法と組み合わせるといった新たな分析手法を開発した。これら一連の研究成果は、有機分子エレクトロニクスの研究に大幅な進展をもたらすことが予想される。

本論文の内容において、第2章の結果については、中村 徹、梁 天賜、平家 誠嗣、橋詰 富博、酒井 康博、伊藤耕三との共同研究、第3章については、中村 徹、平家 誠嗣、橋詰 富博、酒井 康博、伊藤耕三との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。よって、本論文は博士(科学)の学位論文として合格と認められる。