

論文審査の結果の要旨

氏名 市原 秀紀

本論文は、有機エレクトロニクスにおいて関心を集めているナノワイヤ構造体に関する電子物性の測定を扱っている。

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、ナノワイヤのような繊維状構造を持つ有機分子集合体を測定対象として扱った。そのため、第1章では本研究全体の背景として、導電性高分子を中心とした有機エレクトロニクス全般を最初に説明し、主要なナノワイヤ構造体に関する研究例を紹介している。

第2章では、本研究のナノワイヤ構造の電子物性を測定する手法及びナノワイヤ構造の観察手段全般を詳細に記述している。特に重要な微細電極の製造方法に関して、SPMを用いたリソグラフィの方法を具体的に述べている。また、本研究でのナノワイヤの観察には走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡など様々な顕微鏡を用いたが、中でも主要な手段として用いた原子間力顕微鏡について重点的に述べている。

第3章では、Hexa-peri-hexabenzocoronene ナノチューブに関する研究が述べられている。Hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC)はERATO ナノ空間プロジェクトの研究の中で見出された分子であり、HBC ナノチューブの構造観察と分光学的観察をまず述べている。次にナノチューブに導電性を付与するために、ドーピング方法について検討している。通常の導電性高分子で多用される分子によるドーピング手法を適用したところ、テトラフルオロホウ酸ニトロソニウム、テトラフルオロホウ酸ニトロニウム、硝酸アンモニウムセリウムが有効であると結論づけている。ドーピングされたHBC ナノチューブの電気物性を測定した結果、その温度依存性が一般的な結晶性有機半導体やナノワイヤで用いられる単純な関数では説明できないことを明らかにし、熱活性型のホッピング伝導と可変領域型のホッピング伝導という2つの電子伝導モードが共存すると結論づけている。また、 $-1\text{ V}\sim+1\text{ V}$ の範囲で見られる特異な電流電圧特性、具体的にはダイオード的な非対称な特性についての精密な実験を行い、ナノチューブと電極の接触面で形成されるショットキー接合では説明できないこと、ナノチューブの巻き方向などには依存しないことを明らかにした。実験結果を解釈するために様々なモデルを比較検討した結果、HBC分子のグラフェン部分がナノチューブ中で重なる際にできる電子準位の変化に起因するという可能性が述べられている。

第4章では、テンプレート法による簡便な有機分子ナノワイヤ構造作製手法と作成したナノワイヤの電流電圧特性について述べている。ペンタセンやテトラシアフルヴァレン-テトラシアノキノジメタンなどのいくつかの市販の有機半導体分子をナノワイヤ化することに成功し、その導電率測定を行っている。ほとんどの場合には、ナノワイヤの導電率は膜などのバルク状態で計測されている導電率よりは小さくなったが、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) という絶縁体高分子をテンプレート法によりナノワイヤ化し、水酸化カリウム/2-プロパノール溶液で脱フッ化水素処理を施した際には、導電性の向上が見られた。脱フッ化水素処理を施した PVdF(deHF-PVdF) ナノワイヤに対してドーピングなしでは絶縁体であること、ヨウ素気相ドーピング及び硝酸アンモニウムセリウムによるドーピングによって導電性が向上し、既存の報告例にある配向膜での導電性に匹敵したことが述べられている。

以上のように本論文で著者は、まず、新奇な化合物である Hexa-peri-hexabenzocoronene のナノチューブの電子物性測定と解析を行い、繊維状超分子ナノ構造体としての特徴的な電子物性が現れることを明らかにした。この研究では、自己組織化超分子構造が欠陥の少ない有機半導体ナノ構造体を形成し得る可能性が示されている。また簡便な手法で様々な有機半導体ナノワイヤを作製することに成功した。ナノワイヤ化したポリフッ化ビニリデンをアルカリ処理することで導電性を持つ有機分子ナノワイヤが得られることを示した。本研究では、複雑な合成過程を経ずに有機半導体ナノワイヤを安価・簡便に作製し得ることを示している。

本論文の内容において、第3章の結果については、Jonathan P. Hill, 金 武松, 山本 洋平, 福島 孝典, 平家 誠嗣, 藤森 正成, 橋詰 富博, 下村 武史, 相田 卓三, 伊藤 耕三との共同研究, 第4章については、下村 武史, 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。