

氏 名 小澤 寛晃

学位 (専攻分野) 博士 (理学)

学位記番号 総研大甲第 1030 号

学位授与の日付 平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Preparation and properties of nano-structures  
fabricated from porphyrin polymers with inorganic  
nano-materials

論文審査委員 主 査 教授 小林 速男  
教授 小川 琢治  
教授 岡本 裕巳  
助教授 永田 央  
教授 宇野 英満 (愛媛大学)

これまで有機化合物の電気物性は、非常に多数の分子が集まった集合体において計測され、そこで得られた知見に基づいて伝導機構の議論がおこなわれてきた。しかし、単分子ないし少数分子の伝導機構の研究を見ると、このような集合体における現象とは異なる原理で電子が輸送されていることがわかりつつある。また電気伝導に関する研究でクーロンブロッケード現象、スイッチング、電界効果トランジスタとして働くことが報告されており、このような興味深い特性を最大限に利用したデバイス作製の研究、開発が行われている。しかしながら多くの有機分子の電導度は小さく、小数の有機分子のみで実用的な分子デバイスを構築するのは困難である。そこで機能性有機分子と長距離電子輸送に優れたカーボンナノチューブや金属微粒子などの電導性ナノ材料とを組み合わせようと考えた。機能性有機分子と電導性ナノ材料からなる電子輸送に優れたナノ構造体を作製し、その電気特性と構造の関係を明らかにすることを目的として研究を進めてきた。

(1) デンドロン保護されたポルフィリンワイヤーの合成：酸化シリコン基板上で単一分子の電気特性を原子間力顕微鏡(AFM)などで計測できると、様々なデバイスへの展開が期待できる。また、ガラス基板上で単一分子の観察ができると、近接場光顕微鏡(SNOM)のような手法で単分子光物性の研究が可能になる。しかしながらガラス、シリコン基板表面には1 nm程度の凹凸があるため、AFM観察が困難である。この問題点を解決するために、直径が大きなデンドロン保護されたポルフィリンポリマーを合成した。デンドロンはかさ高く、ポリマー同士の集合を防ぎ、溶解性の向上させる。さらに分子の $\pi$ 電子系を孤立させる働きがある。基板への分子累積はLangmuir-Blodgett(LB)法を用いて行った。この手法を用いる利点は孤立した分子を基板一面均一に累積できることである。LB法を用いて、このポリマーを様々な基板上に分散させ、AFM観察を行った。基板によって、異なったポリマーの高さ、構造体が観察された。グラファイト基板上では、高さが $1.0 \pm 0.3$  nmで、一本のワイヤー延びた構造を示した。酸化シリコン基板では高さが $4.3 \pm 0.8$  nmで、縮んで丸くなった構造を示した。表面修飾を施したガラス基板で高さは $3.1 \pm 0.4$  nmで、多少縮んだ構造を示した。このポリマーの高さ、構造の違いは基板の親水性に依存したものと思われ、親水性の基板では高さは高く、縮んだ構造をとり、疎水性の基板では高さは低く、延びた構造をとることが分かった。

(2) ポルフィリンワイヤーを鋳型とした1次元金ナノ粒子構造体の作成とその電気特性：電子輸送に優れたナノ構造体としてピリジンエタンチオールによって保護された金微粒子を合成した。ピリジン部位はポルフィリンに導入された亜鉛原子と配位結合を形成することが知られている。これを利用し、ポルフィリンと金微粒子を結合させることが可能となる。まず、ガラスもしくはシリコン基板上にポルフィリンポリマーを分散させ、次にピリジンエタンチオール保護された金微粒子溶液に基板を浸し、ポリマーに微粒子を結合させ、集合体を作製した。この手順で作製した集合体をAFMで観察した。ポルフィリンポリマーに金微粒子を結合させる前後で、シリコン基板上のポリマーの高さは $3.1 \pm 0.5$  nmから $5.4 \pm 0.7$  nmに、表面修飾されたガラス基板では $2.8 \pm 0.5$  nmから $5.3 \pm 0.5$  nmに変化した。この結果からポリマー上に金微粒子が結合したことが示唆された。また走査型電子顕微鏡(SEM)での観察から、ポルフィリンポリマーに結合した金微粒子間の距離 $4.7 \pm 0.6$  nm が得られた。ポルフィリン4つに相当する距離は約5 nmであることから金微粒子はポルフィリンユニット4つおきに結合していることがわかった。

このポルフィリンポリマー金微粒子集合体を数10 nm程度のギャップ電極間に置き、光照射による電流量の変化を調べた。ポルフィリンポリマーのみでは電流値の変化は見られなかったが、金微粒子を結合させることで光応答性を示すことがわかった。

(3) 電導性ナノ材料との接合部を持つポルフィリンオリゴマーの合成：カーボンナノチューブと強く相互作用するピレニル基や金ナノロッド、微粒子と結合を形成するチオール基を末端に置換基を導入したポルフィリンオリゴマーを合成した。末端官能基を導入によるポルフィリンオリゴマーへの電子的な影響を吸収、蛍光スペクトルの測定から明確にした。この結果から、末端官能基の電子的影響は1量体、2量体では顕著にみられているが、3量体ではかなり弱くなり、4量体以上のオリゴマーではほとんど影響しないことが分かった。

小澤君は、ポルフィリンポリマーを主体とした長鎖有機分子の単一分子での電気・光特性に興味を持ち、計測に適した分子の設計と合成、金ナノ粒子との複合化、更に素子化の研究を行った。

単一分子の固体表面上での計測を行うに当たっての問題点は、いくつかある。(1) 分子同士の相互作用が強いと分子鎖が絡み合い、分子鎖一本を表面上に孤立化させることが困難である。(2) 多くの長鎖分子は固体表面上では球状に固まってしまう、走査プローブ顕微鏡 (SPM) などによる直接計測が困難になる。(3) 光学特性の計測に適したガラス基板や素子化のために用いるシリコンウエハーは、それぞれ表面の凹凸が大きく通常の分子をその上においてもSPMなどによる観測が困難である。小澤君は、これらの問題点を解決するために、ポルフィリンにデンドロンという立体的に大きな側鎖をつけた分子を作成し、これのポリマー化を行った。(第2章) 分子動力学計算では、このポリマーの太さはおおよそ4.5nmと見積もられる。立体的に大きな側鎖をつけることで、立体障害により分子鎖どうしが絡み合うことを阻害して問題点(1)を解決する、立体障害により分子鎖自体が丸まることを防いで問題点(2)を解決する、基板の荒さ以上の太さを持たせることで問題点(3)を解決することを目指した。実際にこの分子を合成して、原子間力顕微鏡 (AFM) で観測したところ、ほぼ当初の目的を達成できていることが分かり、固体表面上での単一長鎖分子の計測が可能となった。

第3章では、これらのポルフィリンポリマーを用いて、金ナノ粒子との複合体の形成を行った。金ナノ粒子を1次元的に並べると、電氣的、光学的に興味深い物性が観測できる可能性がある。これまでに、カーボンナノチューブなどを鋳型として、物理吸着を利用して金ナノ粒子を1次元的に配列した例はあるが、化学結合で $\pi$ 電子系につなげた例はなかった。上記のポルフィリンポリマーは長鎖の $\pi$ 電子系であり、これに化学結合で金ナノ粒子をつけるとどのような物性が出るのかについて興味を持ち、複合体作製を試みた。まず、金ナノ粒子の表面にピリジンを保護基として導入し、これで基板表面に孤立分散させたポルフィリンポリマーを処理した。AFMや走査電子顕微鏡による観察から、ポルフィリンユニット3個おきにひとつの金ナノ粒子が結合した複合体が形成できたことがわかった。吸収スペクトルの計測からは、ポルフィリンポリマーと金ナノ粒子の電子的な相互作用は小さいことが分かった。

第4章では、ポルフィリンポリマーをナノギャップ電極の間にトラップして、金ナノ粒子を導入した素子を作製し、その電気特性を計測した。ポリマー導入前のナノギャップ電極では全く電流が流れないが、ポリマーを導入すると電流が流れ始め、更に金ナノ粒子を付けることで導電性が著しく向上した。興味深いことに、金ナノ粒子を導入する前の段階では、光に対する応答は全くなかったが、導入後には光照射により伝導度が向上する事が見出された。

第5章では、末端にチオールやピレンなどの官能基を持つポルフィリンオリゴマーを合成・単離し、それらの光物性がどのように変化していくかを系統的に調べた。更に、チオールを両末端に持つポリマーと金ナノ粒子を反応させることで、両末端に金ナノ粒子を持つポルフィリンポリマーを作製した。

本論文の内容は、独創的であり、有機ナノ科学の発展に大きく寄与すると判断される。本研究内容は、既にいくつかの国際学術誌に発表済みである。(Tetrahedron 既報、Int. J. Nanosci. 既報、Thin Solid Films 既報、Surface Science (in press)、Langmuir (minor revision)、J. Mat. Sci. (minor revision)、Phys. Rev. B (投稿中))

以上より、本申請論文は博士(理学)の学位論文として十分であると判断した。