

氏名	おがさわら かずよし 小笠原 一禎
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第1769号
学位授与の日付	平成8年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	Metallic Conduction of BO-Complex Conductive Langmuir-Blodgett Films, where BO is bisethylenedioxytetrathiafulvalene (BO 錯体導電性ラングミュア-プロジェクト膜の金属伝導 [BO: ビスエチレンジオキシテトラチアフルバレン])
論文調査委員	(主査) 教授 石黒武彦 教授 水崎隆雄 教授 山田耕作

論文内容の要旨

近年、導電性電荷移動錯体 (CT) から成るラングミュア・プロジェクト (LB) 膜が高導電性超薄膜として注目されつつある。LB 法は気体液体界面の単分子層を積層する方法で有機分子の多層膜を形成するのに適した方法となっている。しかし、LB 膜には乱れが入りやすいことが知られており、乱れの様子とその電子的性質への影響を明らかにすることが高導電性超薄膜実現上の重要な課題とされている。本論文は電荷移動錯体 BO-C₁₀TCNQ (ビスエチレンジオキシテトラチアフルバレン-デシルテトラシアノキノジメタン) と IA (アラキシン酸) から成る導電性 LB 膜について、組成比率を変えつつ、電気伝導度、X 線回折、電子スピン共鳴 (ESR) 測定、並びに、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により実験的研究を進めた結果を、サイト浸透モデル、および有効媒質理論に基づいて解析し、電気伝導の温度依存性、組成依存性を解明すると共に、より金属性の発達した LB 膜の形成指針を明らかにしたものである。更に、このようにして得た指針を基に、ドーピングが不要な導電性 LB 膜の中では、室温で最も高い導電性 (11.3 S/cm) を有し、かつ室温から 180 K に及ぶ温度域で金属的な温度依存性を示す BO-(MeO)₂TCNQ (BO-ジメトキシテトラチアフルバレン) LB 膜を開発した結果について述べている。

BO-C₁₀TCNQ 膜は電気化学的な 2 次処理を施すことなく金属伝導性を示し、安定性において優れた LB 膜であるが、膜形成の補助材として混入される IA 分子が導電性を向上させることの妨げとなっている。本研究では、X 線回折実験により分子層間距離の異なる相が存在してドメインを形成し、CT から成る相、IA 相、そして水分子の影響を受けた CT 相があることを明らかにしている。ESR の異方性と温度依存性から、CT 分子は分子の長軸が膜面に直交するよう配向して金属伝導を有する相を形成しており、250 K 以下において見出される半導体的な温度依存性は他の乱れの多い相が共存することに起因することを示している。また、AFM 観察により、CT 部は面内では針状に発達する傾向があることを見出している。

本論文では観測された電気伝導の温度依存性を理解するために金属、半導体、絶縁体的性質を有する3サイトから成る2次元浸透モデルをとりあげたが、浸透閾値に関する考察から有効次元は2.4と評価されるべきことを示し、その原因として層間に伝導があること、CT相が針状に発達しやすい特徴を有していることをあげている。更に、本論文では、有効媒質理論に基づく考察を進めることにより、有効近接サイト数の増加がCTの有効次元性の増大につながり、金属的な振舞いを強調する結果をもたらしていることを明らかにしている。こうした結果に従い、金属的な伝導性をもたらす条件として、CT相における乱れを少なくすることの重要性を指摘している。

本論文ではより乱れの少ないCT相を実現することを目指して、構成の基本要素であるBO分子とTCNQ分子における電子分布をヒュッケル計算による結果を基に考察することにより、鎖状分子の付加がなくても、この2分子で両親媒性分子が形成されうること、またBO分子に自己集積効果があることにより、より乱れが少なく従って金属性を向上させるLB膜が形成されうることを発想し、BO-(MeO)₂TCNQを用いることにより最も広い温度域で金属導電性を示し、高い室温導電性を有するLB膜を実現している。

論文審査の結果の要旨

本論文ではBO-C₁₀TCNQ錯体分子とIA分子より成るラングミュア・プロジェクト(LB)膜について、両分子の組成比率を変えることによりもたらされる構造と電子的性質の変化を実験的に明らかにし、その結果をサイト浸透モデル及び有効媒質理論に基づいて考察することにより電気伝導の温度依存性を解明し、金属性を示す温度域をより拡大するための指針を導いている。更に、BO-(MeO)₂TCNQ錯体分子を基に、ドーピングが不要な導電性LB膜の中では、最も高い伝導度と室温から180 Kに及ぶ広い温度域で金属性を示すものを実現している。

LB膜は単分子膜を有限回積層して形成されるものであり、基本とする分子膜には分子修飾により色々な機能を持たせることができるため、機能性分子膜としての将来に期待が寄せられている。こうした膜に導電性を持たせることが出来るようになったのは最近のことであるが、申請者はこれを発展させ、2次元導電体として興味深い系を実現することを目指して研究にとり組んだ。当初、質の高い膜を得ることを目標に慎重な膜作りを行ったが、目指す高導電性の膜は得難く、かえって一見粗い手法で比較的手早く作ることで高い導電性の膜が得られることを見出し、その原因としてTCNQ分子が水に溶ける可能性があることに着目した。このことは膜にはTCNQの欠如、または水分子の混入による乱れが入ることを意味している。申請者は構造解析結果をもとに、LB膜は膜形成の助成分子であるIA分子域と共に錯体分子域も異なった領域を持ち、全体として3種に大別される領域から成る不均質系を形成しているものと考えた。従来、導電性LB膜は半導体モデルにより記述されていたが、これは系を均質系とみなすか、特定の支配的な系に着目することに相当している。しかし、申請者は組成変化に伴う特性の変化を説明するには、このモデルが不適切であることを示し、代えて錯体分子より成る金属的部分、IA分子より成る絶縁体的部分、水分子を含むことにより半導体的性質を示すようになると考えられる錯体部分の3サイトから成る、2次元浸透モデルに基づくシミュレーションにより、組成の異なるLB膜の電気伝導の温度依存性

を統一的に理解できることを明らかにした。この際、浸透閾値に基づき、有効次元として2.4をとることが適切であるとし、その原因を積層乱れに基づく層間方向伝導、並びにドメインの形状が針状となりやすいことに求めている。更に、不均質系の電気伝導においては、有効媒質理論が適用できることに着目し、これを3元系に拡張することにより電気伝導の温度依存性を説明できることを示している。この結果に基づき錯体分子濃度の増加により、有効最近接サイト数が増加し、これが錯体領域の有効次元を高め、金属的な振舞いが強調されることを指摘した。以上の結果をもとに、錯体分子の濃度と其中で金属伝導域の形成に寄与する成分の関係によって決まる電気伝導の相図を導き、広い温度域にわたって金属性伝導を実現する条件を明らかにしている。

申請者は、また、良質の導電膜を得る作業を進める間に膜の形成機構を考察し、BO分子とTCNQ系分子より成る錯体では、両親媒性分子が形成されやすいことを量子化学的考察により見出し、従来LB膜形成に際しては長鎖分子を付加して来ているが、BO分子の自己集積性を利用することにより、長鎖分子の付加なくしてもLB膜が形成可能となることを指摘し、BO-(MeO)₂TCNQ錯体分子より成る導電性LB膜を開発した。その金属膜としての性能はBO-C₁₀TCNQを凌駕するものとなっている。

以上により、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。なお、申請論文に報告されている研究業績を中心に、これに関連した研究分野につき試問した結果、合格と認めた。