

論文内容の要旨

博士論文題目 Programmed Self-Assembly of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals
Using an Amphiphilic Surface Design

(異方形状を有する半導体ナノ結晶の表面設計に基づくプログラム自己組織化)

氏 名 谷口 祐基

(論文内容の要旨)

半導体ナノ結晶はサイズに依存する光学的及び電子的特性を示すナノスケールの結晶粒子で、バルク材料とは異なる物性を示すことが知られている。そのため、生体イメージングやディスプレイから太陽電池、LED まで幅広く、応用が期待される。また、90 年代以降、ボトムアップ式のナノ結晶合成法の発展により、単純な球形だけでなく、ナノロッドなどの異方形状や、テトラポッドやオクタポッドなど複雑な分岐構造を有するナノ結晶が高純度で合成可能となり、自己組織化のビルディングユニットとしてのナノ結晶の利用が飛躍的に進展した。半導体ナノ結晶は自己組織化することで、キャリア輸送特性や光電流の増加などナノ結晶単体では得られない材料物性としての優位性が期待できる。一方、生体化学、有機化学、錯体化学といったソフトマテリアルに関する研究領域において、プログラム自己組織化の概念に相当する研究が数多く行われている。プログラム自己組織化においては、ビルディングユニット間の特異的な相互作用に応じて多様な集積構造が形成される現象を“プログラム”と捉え、一定のデザインにもとづき組織構造を構築する。分子やたんぱく質を含む高分子をビルディングユニットとする場合には、一次構造に大きな設計自由度が許容されており、多様な組織構造をデザインすることが可能となりつつある。一方で、無機ナノ結晶の自己組織化については、ナノ結晶構造や自己組織化の駆動力における多様性が低いことから構築される組織構造のほとんどが小さい比表面積を有する稠密構造であり、多様な組織構造をデザインするための学理は発展途上にある。

本論文では、無機ナノ結晶の異方的な構造に加え、その表面を両親媒性とし、不均一にナノ結晶表面を改変する表面設計を施した。つまり、無機ナノ結晶を二重にプログラムする独自のプロセスを開発することによって、最終的な自己組織化構造の高次元化による複雑性の向上をはかり、無機ナノ結晶のプログラム自己組織化という新たな研究領域の構築に貢献することを目的とした。本論文は7章から構成されている。

第1章では、カルコゲナイド半導体ナノ結晶に関するこれまでの研究状況について、概観を示すとともに、ナノ結晶にプログラム自己組織化の概念を適応する意義とその目的を明らかにしている。第2章ではウルツ鉱型を有する CdSe ナノロッドの表面を両親媒性化し、疎水性効果を駆動力とすることで、水中において効率的に1次元構造を構築する新規プログラム自己組織化プロセスの開発とそのメカニズムの解明についての研究成果をまとめている。第3章では、同様の手法により分岐構造を有する半導体ナノ結晶を両親媒性化することにより、水中において3次元構造の構築や、溶媒の蒸発過程を用いた移流集積により、規則的な2次元構造の形成に成功している。第4章では、組成あるいは構造の異なる異種ナノ結晶への展開により、本研究プロセスの適応範囲の拡張および自己組織化機構の一般性を検証した。第5章では、イオン液体中で、ナノ結晶表面のチオール配位子について多用途性について論じている。第6章では、非対称性コアシェルナノロッドの共有結合的な自己組織化に関する成果についてまとめた。第7章では、本論文の総括が示されている。

以上のように、本論文では異方性ナノ結晶の合成と表面の状態制御を基盤とする新しいプログラム自己組織化プロセスの開発によって、ナノ結晶からなる多様な自己組織化構造の構築に成功しており、新規性と先進性の高い研究成果がまとめられている。

氏 名	谷 口 祐 基
-----	---------

(論文審査結果の要旨)

半導体ナノ結晶は単体でナノサイズ特有の特性を示すだけでなく、自己組織化することによって、キャリア輸送、エネルギー移動など、単一のナノ結晶では得られない集合構造特有の共同的な機能を発現する。本論文では、異方形状を有する半導体ナノ粒子をビルディングユニットとして、形状、表面性質に制御された自律的な自己組織化手法を開拓し、以下のような成果を得ている。(1) ウルツ鉱特有の結晶面異方性と水溶性配位子を用いることで、**CdSe** ナノロッドの表面の両親媒性化に成功し、疎水性効果に駆動されたナノロッドの水中1次元自己組織化に成功した。(2) 上記の表面両親媒性化手法を拡張し、テトラポッドおよびオクタポッドナノ結晶の規則的2次元自己組織化や、組成や形状の異なる異種ナノ結晶を構成要素とするヘテロな自己組織化体の形成に成功した。さらに、(1)および(2)で用いた配位子によるナノ結晶表面の両親媒性化現象が水溶液系特有のものであり、媒体にイオン液体を用いた場合、多様なナノ粒子のコロイド分散安定性が向上することを見出している。

以上のように、本論文で得られた結果は、無機ナノ結晶のプログラム自己組織化に関する新規プロセスに関する重要な知見を含み、従来は比表面積の最小化に対応する構造形成にほぼ限定されてきたナノ結晶の集積化において、ワイヤー形状やその高次元化などの準安定構造の系統的な構築に成功した。これらの成果は無機化学、コロイド科学および表面化学等の関連分野の学理とナノ構造制御技術の発展に貢献することが期待され、その学術上の意義は顕著と認められる。よって、審査委員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。