



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis, Characterization and Materials Design of Molecule-Incorporated Carbon-Based Materials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	謝, 維
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第12034号
Issue Date	2015-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59995
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Wei_Xie_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 謝 維

審査担当者	主査	特任教授	吉川 信一
	副査	教授	村越 敬
	副査	教授	忠永 清治
	副査	教授	島田 敏宏

学 位 論 文 題 名

Synthesis, Characterization and Materials Design of Molecule-Incorporated
Carbon-Based Materials

（分子状構造を含んだ炭素系材料の合成、評価および物質設計に関する研究）

炭素固体はその構造の違いによって絶縁物から半導体、金属に至るさまざまな物性を示す。近年、グラフェンやカーボンナノチューブに見られるように炭素固体のナノ構造制御に関する研究が盛んに行われている。しかし、構造制御が可能な範囲は極めて限られており、新しい合成手法の開拓が求められている状況にある。

本博士論文は、「炭素からなる分子状の構造」を含む炭素関連の固体について実験的および理論的研究を行ったもので、大きく分けて二つの部分から構成されている。第一の部分は、プラズマ CVD を用いてダイヤモンドライクカーボン（DLC）中に分子状の構造を作ろうとする実験的な試みであり、第二の部分は、六方晶窒化ホウ素（h-BN）中に炭素からなる分子状の構造を作った場合に予測される電子状態と物性について、計算化学的に系統的な研究を行っている。

第一章では、全体の導入部として、これまでに知られている事実と最近の研究をまとめるとともに、本研究の目的と本博士論文の構成について述べている。

第二章では、プラズマ CVD による DLC の薄膜成長中に、発達した π 電子系を持つ分子を共蒸着することにより、構造の規定された π 電子系を DLC 中に導入する実験について述べている。

第三章では、第二章と同様の実験を C_{60} について行った結果得られた物質（ C_{60} +DLC）について詳細に解析している。この物質は、蒸着当初は透明な薄膜であるが、大気にさらすと数分の間に強い干渉色を示す物質に変化する。この物質について、角度分解分光エリプソメトリにより光学定数の評価を行った結果、可視光から紫外部に向かってなだらかに立ち上

がる消衰係数と、最大 3.6 という大きな屈折率を持つことがわかった。電子顕微鏡観察により、0~50nm 程度の泡状の構造が多数存在し、大気暴露前に比べて膜厚が 2 ~ 3 倍に膨張していることがわかった。特異な強い干渉色は 10 ~ 50 nm 程度のナノ構造による光の内部散乱によるものと考えられる。

大気暴露によってこのような構造が生じる原因について追究した。まず、プラズマ CVD の後にさまざまな気体に暴露することにより、大気中の水分が原因であることを見出した。次に、D₂O 暴露後に FT-IR 測定を行ったところ、炭素につながった OH 結合に起因する吸収が明確に見られた。これは、D₂O 暴露によって生じた OD 結合が、測定中に大気中の水蒸気と同位体交換反応を起こして OH 結合に変化したものと考えられる。水と C₆₀+DLC の反応が実験的に確認されたので、量子化学計算によって反応を理解することを試みた。プラズマ CVD によって DLC 中に C₆₀ が取り込まれた場合、C₆₀ に炭素が不規則に付加したラジカルを含む構造をとることが考えられる。この構造と水分子の反応を調べるため、モデル分子の構造を最適化した後に水分子を近くに置き、さらに構造最適化を行った。その結果、モデル分子と水分子が反応して炭素-OH 結合を作ることがわかった。この時に炭素ネットワークに強い歪みが生じるために膜が膨張しナノ構造が生成するものと理解された。

第四章は、h-BN とグラファイトの混晶の電子構造について第一原理計算を行った研究について述べている。この系で炭素の配列を「分子」とみなして系統的に研究した例はなかった。同数の B と N を炭素で置換した場合、炭素数を増やしていくとバンドギャップは小さくなるが、ほとんどの物質が直接ギャップ半導体となることから、光半導体、特に太陽電池への応用が期待される。

奇数個の炭素を含む系について計算を行った結果、B と N の数によって仕事関数が大きく異なる “n 型金属” “p 型金属” が生じることがわかった。そこで、n 型と p 型の 2 層を積層した物質について計算を行うと、わずかな構造の違いによって物性が大きく異なることがわかった。層間で炭素間の sp³ 結合が生じる場合、1eV 以下の小さなバンドギャップを持つ層間・電荷移動錯体が生じる場合、金属的な電子状態になる場合等がある。

第五章は、以上の研究結果を総合的にまとめるとともに、今後の展望を述べている。

これを要するに、著者は、分子状の内部構造を持つ新しい炭素系材料を開発することを目的として、実験においては DLC に分子を共蒸着する実験を行い、特に C₆₀ との共蒸着膜において、製膜後の大気中の水分子との反応により 10 ~ 50nm の泡状のナノ構造を持つ 特異な光学特性を示す薄膜を得た。理論計算においては、h-BN に炭素をドーピングした系の計算を系統的に行い、電荷移動錯体の生成などこれまでに知られていない多彩な物性を示すことを明らかにした。これらの新知見は、炭素系材料の新物質開発において貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。