

学 位 論 文 題 名

Nanofabrication and confined electron transfer
through organic monolayers on solid substrates

(固体基板上の有機単分子膜のナノ構造構築および
制御された電子移動に関する研究)

学位論文内容の要旨

Nano-lithography, the generation of structures with nanometer scale, is very important to modern science and technology. It supports information technology and permeates our life and society through its important role in microelectronics and optoelectronics. Understanding how electrons transfer through organic monolayer is essential in several areas, in rationalizing the electron transfer in biological molecules, exploring the electron transfer mechanism in a live body, fabricating microelectronic devices and sensors, and developing the novel molecular electronic device. This thesis is focused on these two intriguing topics in nanotechnology; SPM-based nano-lithography and electron transfer through organic monolayers. This thesis consists of four chapters:

Chapter 1 deals with the general introduction and background of this study.

Chapter 2 is devoted to nano-lithography of self-assembled monolayers (SAMs). In this chapter, a novel nano-lithography technique using a current sensing atomic force microscope (CSAFM) was proposed. The nano-pattern formation as a function of applied bias, applied force and concentration of the trace water in the liquid environment was systematically studied. An electrochemical mechanism of the CSAFM-based nano-lithography was proposed. The novel nano-lithography technique proposed in this thesis can offer a versatile method not

only to fabricate nano-patterns on SAM, but also for in situ characterization and further make fictionalization. Based on this technique, the nanosized alkylthiol SAMs within the nano-patterns was fabricated. The local electric properties of the well-defined binary nano-SAMs were characterized in situ by using the CSAFM. The electron transfer through the SAMs obeyed a tunnelling mechanism. This conclusion was supported by theoretical simulation. As a typical example of the utility of the nano-SAMs, a principle of multi-digits (multinary) data storage with ultrahigh storage density was proposed.

In Chapter 4, the electron transfer through organic monolayer directly bonded on n-type Si (111) was thoroughly investigated by using the CSAFM. The current increased exponentially with the bias. Moreover, it decreased exponentially with increasing the chain length. From the chain length dependence of the current, a tunnelling coefficient was deduced, which was in good agreement with the value obtained from SAMs/Au system. The current also increased by increasing the force. There are several reasons for this increase. Because the alkyl monolayers are soft materials sensitive to the stress, the higher force results in the magnified contact area and shortened tunnelling distance, leading to higher current. Since the shape of current-bias relation was changed by force, there must be some other reasons for the current increase. Thus, other force induced electron transfer mechanism was involved in this process. In addition, the potential distribution at the semiconductor/monolayer junction was simulated theoretically. The simulated results agreed with the experimental results very well.

Finally, all studies for this thesis and the future prospects are summarized in Chapter 5.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 中 村 貴 義

(電子科学研究所 (大学院地球環境科学
研究科))

学 位 論 文 題 名

Nanofabrication and confined electron transfer through organic monolayers on solid substrates

(固体基板上の有機単分子膜のナノ構造構築および
制御された電子移動に関する研究)

近年、固体表面を有機分子の単分子層で修飾して所望の機能を付与しようとする研究が活発に行われている。特に、電子素子の高密度化を目指した分子素子・バイオ素子の実現を目指したナノメートルスケールの機能性表面構造の形成と物性制御が今後重要性を増すものと考えられている。申請者はこのような観点から電流検出型原子間力顕微鏡 (Current sensing atomic force microscope: CSAFM) を用いて、金表面に形成した自己組織化単分子層のナノファブリケーションとシリコン表面に形成した有機単分子層の局所伝導度測定を行っている。

まず、金(111)単結晶表面に形成したアルキルチオール自己組織化単分子層に微量の水を含むトルエン溶液中で CSAFM 探針を利用して電位を加えると 50 nm 程度の範囲で分子が除去されることを示した。さらに別のチオール分子を含む溶液中で同様の操作を行うと表面分子が除去されると同時に、溶液中のチオール分子の吸着が起こることを見いだした。さらに水分量や電位の効果を詳細に調べ、ナノ構造の形成が電気化学機構で進むことを提案した。この研究は比較的簡単な方法でナノメートルスケールの表面構造制御、特に異種分子のパターン形成が実現できることを実証している。

ついで申請者はシリコン(111)単結晶表面にシリコン-炭素の直接結合により形成した有機単分子層について CSAFM によりバイアスおよび探針にかかる力の関数として、局所電気伝導度を測定し、伝導機構について議論している。種々の炭素鎖長の有機単分子層についての詳細な測定結果に基づき、この構造が基本的には半導体/絶縁体/金属のいわゆる M I S 接合として特性が理解できること、電位降下が主として有機物単分子層中で起こること、さらにこの単分子層が非常に高い誘電特性を示すことを明らかにした。

本研究は固体表面に構造を規制して配列した有機単分子層について、CSAFM をナノ構造形成と局所電気伝導度測定に適用したものであり、今後のナノ科学の発展に重要な基盤となる先導的な成果をあげている。2 編の関連原著論文が、いずれも英文で国際誌に掲載済みである。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。