

学 位 論 文 題 名

Characterization of modified solid surfaces
by electrochemical method and grazing incidence
X-ray techniques in a laboratory scale

(電気化学法および微小角入射 X 線法による固体修飾表面の構造解析)

学位論文内容の要旨

近年、ナノテクノロジーにおいて表面現象の理解や固体表面の表面修飾の重要性は非常に高まってきており、それとともに、厚さ数 nm の超薄膜や界面の状態を精密に解析する必要性が増えてきた。本研究では固体表面の原子・分子レベルでの修飾および構造解析という観点から異なる2つのテーマを選んだ。はじめに、①表面現象の理解と制御という立場から電気化学的手法により金属表面を異種金属で修飾できる underpotential deposition (UPD) について研究を行った。本テーマでは電位走査法を用い、平衡論的に電流電位曲線の解釈を行った。つぎに、②固体表面の機能性分子による修飾方法の確立を目指し、これまでほとんど例のない実験室レベルでの微小角入射 X 線法を適用し構造解析を行った。以下に①、②に関する研究成果をまとめる。尚、本論文では微小角入射 X 線法による研究を重点的に行ったので、②のテーマに関して詳しく報告する。

①電位走査法による UPD 研究： 電極反応および固液界面の反応機構を理解することは、選択的な化学反応の制御や高効率化につながる。本テーマでは電極触媒に広い可能性を秘め、原子レベルでの電極修飾が可能な UPD に注目した。UPD は、金属イオン M^{n+} が金属電極表面 M 上に電析する熱力学的平衡電位(M^{n+}/M)より正電位側で異種金属電極表面 M' 上に析出する現象(M^{n+}/M')である。これまで Au 電極上に UPD する Cu^{2+} に関するものが多くなされているが、本研究で Au(111)上への UPD の系として Zn^{2+} を取り上げた。背景には、 Zn^{2+} の UPD (Zn UPD) は幅広い pH 領域で起こること、他の金属イオンと比較して UPD シフト値が非常に大きく興味深いからである。一般に金属イオンが UPD する際、アニオンを伴って下地金属上に析出することが知られている。本研究では Au 上への Zn UPD 上に吸着するアニオン(各ハロゲン化物イオン、リン酸イオン)が Zn UPD に与える影響について調べた。Au 表面への吸着力の強さはハロゲン化物イオン($I^- > Br^- > Cl^-$) > リン酸イオンの順になるのに対して、Au(111)上の Zn UPD 上への強さはリン酸イオン > ハロゲン化物イオンの順になることを明らかにした。これは Au 上の Cu UPD の系と異なる結果であり、Zn UPD の特異性およびアニオンが UPD 反応に大きく関与していることを示すものである。この特異性については Zn^{2+} のリン酸種との錯形成が電極表面上で進行していることが原因であると結論した。この他にリン酸イオンの濃度依存性から、反応に関与する電子移行数は1と見積もられた。またこれと並行して、in-situ STM 像の解析を行い Au(111)表面上で Zn UPD は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとることがわかった。

②微小角入射 X 線法による固体表面上の薄膜の研究： 固体面上に薄膜を作製する手法として、自己集積法や Langmuir - Blodgett (LB)法が一般的であるが、これらの方法にはそれ

ぞれ目的分子に構造的制約がある。例えば、金属錯体のような機能性分子を材料に薄膜を設計する場合、配位子に架橋基や疎水基を導入しなくてはならない。そこで本研究ではまず、このような制約を受けない新規の薄膜設計法を検討した。特に不斉識別や不斉触媒の機能が期待される固体表面の構築を目指した。機能性分子には不斉識別能を持つことで知られる金属錯体 Δ -[Ru(phen)₃]²⁺ (phen = 1, 10-phenanthroline) を使用した。錯体がカチオンであることに注目し、静電的な作用で自己集積させることを試みた。まず、カチオンを固定するための場を構築するために、材料として高いカチオン交換能で知られるアニオン性無機層状化合物モンモリロナイトを選択した。モンモリロナイトはアルミナ層が2枚のシリケート層に挟まれた層構造を有し、層全体の厚みは 0.95nm と一定である。また、アルミナ層中の Al³⁺ が一部 Mg²⁺ に交換されており、全体として負に帯電している。ナトリウムモンモリロナイトとオクタデシルアンモニウムハイドロクロライド(ODA⁺H⁺Cl⁻)からなるハイブリッド LB 膜をシリコン基板上に製膜した。得られたハイブリッド LB 膜をメタノールに数時間浸漬しその後超純水ですすぐことにより、ODA⁺H⁺層のみを脱離させアニオン性モンモリロナイト単一層膜を構築した。ODA⁺H⁺層の脱離は FTIR で確認した。錯体水溶液中にモンモリロナイト単一層膜を浸し、 Δ -[Ru(phen)₃]²⁺ を自己集積させた。

次に、上述の手順で作製した有機・無機ハイブリッド LB 膜、モンモリロナイト単一層膜および錯体自己集積膜を微小角入射 X 線法により層構造の評価を行った。本手法は、X 線全反射条件の近傍で測定を行うため、極めて浅い領域（表面からの深さ数 nm~数 100nm 程度）の構造解析に適している。本手法は、薄膜の構造評価に極めて有効な手法として知られている、測定には強度が強く平行性の高い X 線が不可欠で放射光を用いて行われるのが一般的である。本研究で用いた装置は、光源に新しい X 線光学素子として注目される放物状多層膜ミラーを装備した実験室系 X 線回折装置である。解析のための試料は、有機・無機ハイブリッド LB 膜を高純度シリコン基板上に積層して作製した。その結果、ODA⁺H⁺層/モンモリロナイト層/シリコン基板で構成されたはっきりとした層構造が確認され、各層の膜厚は 1.67nm、1.56nm でそれぞれ単分子膜で構成されていることがわかった。モンモリロナイト層の厚みがやや大きく見積もられたが、これは吸着水の付着によるものであるとした。また、各層の二次元構造を面内 X 線回折により確認したところ、ODA⁺H⁺はランダムに配向し、モンモリロナイトは(001)面を膜表面に対して平行に配向していることがわかった。これらの結果は、LB 法によりナノメータースケールで細分化されたヘテロな層構造を持つ超薄膜の作製が出来たことを示している。さらに、AFM などでは困難とされる「埋もれた界面」に関する情報も含んでおり、微小角入射 X 線法の優位性を示すものである。同様に、モンモリロナイト単一層膜について層構造を調べた結果、モンモリロナイトの膜厚はおよそ 1.55nm と得られ、ハイブリッド膜中のモンモリロナイト層の厚みとほぼ一致した。また、膜の均一性が維持されていることがわかった。アニオン性薄膜上に Δ -[Ru(phen)₃]²⁺ を自己集積させ薄膜の構造解析を行った結果、1.5~1.6nm の均一な錯体層を形成することがわかった。解析により得られた膜厚と分子モデルの比較から、錯体層はほぼ単分子層レベルで構成されていると結論した。以上の結果は自己集積のための架橋基や気液界面で単分子膜形成するための疎水基を持たない分子であっても単分子膜を簡単に設計できることが示すものである。今回は金属錯体を材料として用いたが、カチオン性分子であれば有機、無機を問わず同様の手順で製膜が可能である。本研究の他にも静電的な作用で多層膜を構築する手法は過去にも報告されている。この場合、シリル化剤などを用いて基板表面に初期電荷を与える。モンモリロナイトは基本的には規則構造を持った結晶なので、膜表面に粗さが少なく、また、機械的な強度が期待される。すなわち新たな表面修飾の材料としての可能性を見いだすことができた。さらに本研究では光源に放物状多層膜ミラーを装備した X 線回折装置により微小角入射 X 線法を試み、得られた成果は実験室系でもナノメータースケールの超薄膜の構造解析が十分可能であることを証明する一例である。

以上、固体表面上に形成された原子層や薄膜の構造を電気化学的手法と微小角入射 X 線

法によって解析し、それらの構造を明らかにするとともに、新規の固体表面修飾法を創案することができた。これらの結果を現在までに3報の原著論文として発表している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 教 授 山 岸 皓 彦 (東京大学理学系研究科)

副 査 教 授 西 村 紳一郎

副 査 教 授 中 村 貴 義 (北海道大学電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

Characterization of modified solid surfaces by electrochemical method and grazing incidence X-ray techniques in a laboratory scale

(電気化学法および微小角入射 X 線法による固体修飾表面の構造解析)

近年、表面現象の解析や固体表面の修飾の研究が多数行なわれ、厚さ数 nm の超薄膜や界面の状態を精密に解析することが要求されている。学位論文には、固体表面の原子・分子レベルでの修飾とその構造解析を異なる二つの観点から研究した成果が述べてある。一つは、金属表面を異種金属で修飾する underpotential deposition (UPD) の現象を、電位走査法により得られた電流電位曲線に基づいて、平衡論的に解釈した。もう一つは、固体表面を機能性分子で修飾する新しい方法を確立して、その構造を実験室レベルでの微小角入射 X 線法により解析した。

電位走査法による UPD 研究では、Au(111)上への Zn^{2+} の UPD に関する実験をした。一般に金属イオンが UPD する際、アニオンを伴って下地金属上に析出するので、アニオン (各ハロゲン化物イオン、リン酸イオン) が Zn UPD に与える影響を調べた。Au 表面への吸着力の強さはハロゲン化物イオン ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$) > リン酸イオンの順であるのに対して、Au(111)上の Zn UPD への吸着の強さはリン酸イオン > ハロゲン化物イオンの順になることを明らかにした。これはよく知られている Au 上の Cu UPD とは異なる結果であり、電極表面上で Zn^{2+} とリン酸種との錯形成が原因であると結論した。この他に、リン酸イオンの濃度依存性から、反応に関与する電子移行数は 1 と見積もった。またこれと並行して、in-situ STM 像の解析を行い Au(111)表面上で Zn UPD は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 構造をとることを示した。

微小角入射 X 線法による固体表面上の薄膜の研究では、固体面上に薄膜を作製する手法の確立から始めた。従来の、自己集積法や Langmuir – Blodgett (LB) 法は疎水基等を有する特定の分子にしか適用できない。それ故、このような制約を受けずに固体表面に機能性分子を配列するための新しい薄膜設計法を検討した。機能性分子としては、不斉識別能を有す

る金属錯体 Δ -[Ru(phen)₃]²⁺ (phen = 1, 10-phenanthroline)を使用した。この錯体はカチオン性であるので、静電的な作用でアニオン性の界面に自己集積する可能性がある。そこで、カチオン交換能で知られるアニオン性無機層状化合物モンモリロナイトに着目した。モンモリロナイトはアルミナ層が2枚のシリケート層に挟まれた層構造を有し、層全体の厚みは0.95nmである。まず、ナトリウムモンモリロナイトとオクタデシルアンモニウムハイドロクロライド(ODAH+Cl⁻)からなるハイブリッドLB膜を高純度シリコン基板上に製膜した(薄膜A)。得られたハイブリッドLB膜をメタノールに数時間浸漬しその後超純水ですすぐことにより、ODAH+層のみを脱離させアニオン性モンモリロナイト単一層膜を構築した(薄膜B)。ODAH+層の脱離はFTIRで確認した。錯体水溶液中にモンモリロナイト単一層膜を浸し、 Δ -[Ru(phen)₃]²⁺を自己集積させた(薄膜C)。

層構造の解析に用いた微小角入射X線法では、X線全反射条件の近傍で測定を行うため、表面からの深さが数nmから数100nm程度の表面の構造解析に適している。測定には強度が強く平行性の高い放射光を用いるのが一般的であるが、本研究では放物状多層膜ミラーを装備した実験室系X線回折装置を用いた。薄膜Aでは、ODAH+層/モンモリロナイト層/シリコン基板で構成された明確な層構造が確認され、各層は膜厚がそれぞれ1.67nm、1.56nmの単分子膜であることがわかった。モンモリロナイト層の厚さが大きく見積もられたのは、吸着した水和イオンに起因していた。また、各層の二次元構造に関しては、面内X線回折によりODAH+はランダムに配向し、モンモリロナイトは(001)面を膜表面に対して平行に配向していることがわかった。次に、モンモリロナイト単一層膜(薄膜B)について層構造を同様に測定した結果、モンモリロナイトの膜厚はおよそ1.55nmと得られた。また、膜の均一性が数mm²の広い範囲で維持されていることがわかった。さらに、アニオン性薄膜上に Δ -[Ru(phen)₃]²⁺を自己集積させた薄膜(薄膜C)の構造解析では、1.5~1.6nmの均一な錯体層が観測されて、ほぼ単分子層レベルで構成されていると結論された。これらの結果から、表面修飾の新たな材料として、モンモリロナイトは多くの可能性を有することが予測された。放物状多層膜ミラーを装備したX線回折装置による微小角入射X線法は、実験室系でのナノメータースケールの超薄膜の構造解析に極めて有効であり、AFMなどでは困難とされている「埋もれた界面」に関する情報も得られることが明らかになった。

以上、固体表面上に形成された原子層や薄膜の構造を電気化学的手法と微小角入射X線法によって解析し、それらの構造を明らかにするとともに、新規の固体表面修飾法を創案した。よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。