

自己組織化有機単分子膜の成長過程の研究

学位論文内容の要旨

近年、有機分子素子の開発を目指した有機超薄膜に関する研究が盛んに行われている。特に、分子の自己組織化を利用して、分子オーダーの秩序構造を形成する自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)法は、新しい有機超薄膜の作製方法として注目されている。SAM は膜分子を適当な有機溶媒に溶解し、その希薄溶液中に固体基板を浸漬させることで成膜される。このように、従来の有機超薄膜の作製手法よりも簡便に作製できることが SAM 法の特徴である。SAM の研究は、分子素子としての応用のみならず、固体表面における分子の 2 次元自己組織化のメカニズムを解明する上で極めて重要である。従来、長鎖分子の SAM 成長過程に関する研究が盛んに研究されてきた。しかし、長鎖分子以外の SAM 成長過程や分子間相互作用の影響については、十分な研究が行われていなかった。さらに、自己組織化過程における重合化や高分子効果に関しては未解明であった。

本論文は、官能基の導入や重合化が可能なチオフェン化合物を用いて、分子の 2 次元自己組織化過程における分子構造と分子間相互作用の影響、そして高分子効果について研究することを目的としている。本論文は全 6 章で構成され、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、SAM に関する研究の背景と問題点が概説されている。

第 2 章では、本研究で用いた試料および実験方法の概略が説明されている。

第 3 章では、チオフェン化合物の基本単位である単量体チオフェンの金(111)面上における SAM 成長過程が述べられている。SAM 成長の初期段階では、チオフェンは金基板に対して平行に配向した状態で吸着する。吸着量が増加すると、チオフェンはより高稠密相となるべく、基板に対して立ち上がった配置へと変化する。吸着平衡に達したとき、チオフェンがほぼ垂直配向した高密度な単分子膜が形成される。この成長過程は長鎖分子のそれと極めて類似している。両分子には、分子の末端にヘッドグループである硫黄原子が位置しているという構造上の類似点がある。チオフェンはヘッドグループを支点として再配向が可能となる。一方、表面に吸着したときに運動の自由度が制限される分子では、配向変化は生じない。金(111)面に平行配向するオリゴチ

オフェン SAM が、その典型的な例である。オリゴチオフェンの硫黄原子は、分子の長軸方向の中央線沿いに位置している。これらは金表面と等しく結合するため、オリゴチオフェンは表面に平行に配向する。同時に、分子全体が表面に固定されるため、オリゴチオフェンの配向変化は不可能となる。

第4章では、チオフェン環の3位にアルキル鎖を導入した 3-アルキルチオフェンを用いて、チオフェン化合物 SAM の成長過程における分子間相互作用の役割が述べられている。チオフェン化合物 SAM の成長過程は、アルキル鎖を導入しても本質的には変わらない。しかし、アルキル鎖の導入は成長速度を速くする効果がある。同じ濃度を用いても、チオフェン SAM の成膜には約 15 時間を要するのに対し、アルキルチオフェンは約 1 時間で SAM の成膜を完了する。アルキルチオフェンの分子間相互作用は、アルキル鎖間のファン・デル・ワールス力の寄与も加わるため、チオフェンのそれよりも強い。この強い分子間相互作用が SAM の成長速度を加速させる。

第5章では、ポリ(3-ドデシルチオフェン)の SAM 成長過程と高分子効果が述べられている。ポリ(3-アルキルチオフェン)は低分子に比べて極めて低濃度の溶液からでも金表面に吸着が可能であり、その飽和吸着量はチオフェンに比べて3桁低い濃度で達成される。さらに、低濃度域におけるポリ(3-アルキルチオフェン)の吸着等温線の形状は、急激に立ち上がりを示す高親和力型となる。これは高分子の強いファン・デル・ワールス力が、ポリ(3-アルキルチオフェン)の金表面への吸着を促進させたと考えられる。しかし、吸着力は強いものの、その自己組織化には、アルキルチオフェンに比べて、極めて長時間(約1週間)を要する。これは、吸着初期に見られる溶媒分子の抱え込み吸着やループ形態の形成など、高分子の自己組織化過程が低分子に比べて極めて複雑であることに由来する。

最終章では、本論文の結論と、これから課題が述べられている。本研究の結果、以下の事柄が明らかとなった。(1) 分子の自己組織化過程では、分子はより高稠密相となるべく、基板に対して立ち上がった配置へと変化する。(2) 再配向変化は、長鎖がなくても末端に基板と親和性の高い部位を持った分子であれば起こりうる。(3) 分子間相互作用は分子の自己組織化の律速を決める重要な因子となる。(4) 高分子の自己組織化過程は極めて複雑であり、必ずしも低分子と同じではない。具体的には、溶媒分子の抱え込み吸着やループ形態の形成などの高分子効果が見られる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 山 恒 義

副 査 教 授 堤 耀 広

副 査 教 授 山 谷 和 彦

副 査 教 授 武 笠 幸 一

学 位 論 文 題 名

自己組織化有機単分子膜の成長過程の研究

近年、有機分子素子の開発を目指した有機超薄膜に関する研究が盛んに行われている。特に、分子の自己組織化を利用して、分子オーダーの秩序構造を形成する自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)法は、新しい有機超薄膜の作製方法として注目されている。SAM は膜分子を適当な有機溶媒に溶解し、その希薄溶液中に固体基板を浸漬させることで成膜される。そのため、従来の有機超薄膜の作製手法よりも簡便に作製できることが SAM 法の特徴である。SAM の研究は、分子素子としての応用のみならず、固体表面における分子の 2 次元自己組織化のメカニズムを解明する上で極めて重要である。従来、長鎖分子の SAM 成長過程に関する研究が盛んに研究されてきた。しかし、長鎖分子以外の SAM 成長過程や分子間相互作用の影響については、十分な研究が行われていなかった。さらに、自己組織化過程における重合化や高分子効果に関しては未解明であった。

本論文は、官能基の導入や重合化が可能なチオフェン化合物を用いて、分子の 2 次元自己組織化過程における分子構造と分子間相互作用の影響、そして高分子効果について研究することを目的としている。

本研究の結果、以下の事柄が明らかとなった。(1) 分子の自己組織化過程では、分子はより高稠密相となるべく、基板に対して立ち上がった配置へと変化する。(2) 再配向変化は、長鎖がなくても末端に基板と親和性の高い部位を持った分子であれば起こりうる。(3) 分子間相互作用は分子の自己組織化の律速を決める重要な因子となる。(4) 高分子の自己組織化過程は極めて複雑であり、必ずしも低分子と同じではない。具体的には、溶媒分子の抱え込み吸着やループ形態の形成などの高分子効果が見られる。

本論文は、以下のように構成されている。第 1 章では、SAM に関する研究の背景と問題点が概説されている。第 2 章では、本研究で用いた試料および実験方法の概略が説明されている。第 3 章では、チオフェン化合物の基本単位である単量体チオフェンの金(111)面上における SAM 成長過程が述べられている。また、オリゴチオフェンの SAM 成長過程との

比較が行われている。第 4 章では、チオフェン環の 3 位にアルキル鎖を導入した 3-アルキルチオフェンを用いて、チオフェン化合物 SAM の成長過程における分子間相互作用の役割が述べられている。チオフェン化合物 SAM の成長過程は、アルキル鎖を導入しても本質的には変わらないが、アルキル鎖の導入は成長速度を速くすることを明らかにしている。第 5 章では、ポリ(3-ドデシルチオフェン)の SAM 成長過程と高分子効果が述べられている。吸着初期に見られる溶媒分子の抱え込み吸着やループ形態の形成など、高分子の自己組織化過程が低分子に比べて極めて複雑であることを明らかにしている。最終章では、本論文の結論と、これから課題が述べられている。

これを要するに著者は、有機分子の自己組織化過程、特にチオフェン化合物の SAM 成長過程に対する新知見を得たものであり、応用物理学に対し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(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。