

学 位 論 文 題 名

Construction and Spectroscopic and (Photo) electrochemical
Characteristics of Multilayer Assemblies of Metal
and Semiconductor Nanoclusters

（金属及び半導体超微粒子の基板上への多層集積と
その分光及び（光）電気化学特性）

学位論文内容の要旨

現代科学の発展を支える半導体素子の集積化・微小化はますます進み、従来の大きなものを小さくしていくというトップダウン形式のアプローチは限界に近づきつつある。このため、原子・分子を単位として小さなものから大きなものを作るというボトムアップ形式のアプローチへの期待が高まってきた。化学結合や静電的相互作用を利用した自己組織化（Self-Assembly ; SA）法は、後者のアプローチの代表的なものであり、生体が採用しているものでもある。簡単な設備しか必要とせず、低エネルギープロセスであり、しかも原子や分子の選択に無限の可能性を持つことから、高い将来性をもつものと考えられる。一方、金属や半導体のナノクラスターは、量子サイズ効果によりバルクとは異なる性質を持つことが知られており、このような性質を持つナノクラスターに機能性官能基を導入し機能の複合化を行うこと、また、三次元複合膜を作成することは材料化学・ナノテクノロジーの分野で非常に重要である。

本研究では、種々の機能をもつアルカンチオール自己組織化単分子層（SAM）で表面を修飾した金及び半導体（CdS）ナノクラスターの基板上への集積法の確立と、積層膜の光学及び光電気化学特性について検討した。具体的には、SAMで修飾した金あるいは CdS のナノクラスターを静電的相互作用または電解重合法を用いて種々の基板上に集積させ、その電気化学特性や光学特性について検討した。

本論文は六章で構成されている。

第一章では、金属及び半導体ナノクラスターの特性や、作成法についてこれまでの研究背景について述べた。さらに、金属及び半導体ナノクラスターの集積方法についてもこれまでに行われてきた研究について総括した。

第二章では、本研究で使用した SAM 修飾金及び CdS ナノクラスターの作成法、及び積層法について詳細に述べた。また、本研究で使用した光化学、（光）電気化学システム、XPS、エリプソメトリーなど測定法の詳細について述べた。

第三章では、フェロセン及びカルボン酸を含む SAM 修飾金ナノクラスターを高分子電解質や金属イオンを用いて静電的相互作用によって金電極及び ITO 電極上に集積し、その構造や電気化学応答について検討した。フェロセンの酸化還元に対応する電気量が積層回数によって増加することが確認でき、フェロセンを含む SAM 修飾金ナノクラスター積層膜の形成が確認できた。また、断面 TEM 測定より積層膜内部の金ナノクラスターは、規則性は低いものの、凝集することなく金ナノクラスターが積層されていることがわかった。積層膜の膜厚やフェロセンを含まない SAM 修飾金ナノクラスターを組み合わせた積層膜を構築し、電気化学応答を測定したところ、積層膜内部では SAM 修飾金ナノクラスターの核である金を介して電子移動が起こっておりフェロセン部位の酸化還元に対応して対アニオンが容易に積層膜に出入りしていることがわかった。

第四章では、アニリン基を持つチオール (4-aminothiophenol, 4-ATP) を修飾した SAM 修飾金ナノクラスター (ATP-GNC) を作成し、金電極上への積層膜の構築を試みた。電気化学応答、XPS 測定、FT-IR 測定などから基板上へのポリアニリン層の形成で金ナノクラスターの集積が確認できた。また、金ナノクラスター特有のプラズモン吸収波長が ATP-GNC 分散溶液中の場合と比べて、集積膜の場合は長波長側にシフトしており、金ナノクラスターが集積膜内部で比較的密に詰まっていることを示唆している。また、プラズモン吸収強度は電位が正になると減少し、重合したアニリンの電位による構造変化に伴う誘電率変化によってプラズモン吸収の変化が起こっていることが確認できた。

第五章では、スルホン酸を含むチオール分子 (2-mercaptoethanesulfonate) で修飾した SAM 修飾 CdS ナノクラスター ($\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター) を作成し、高分子電解質を用いて静電的相互作用によって基板上に集積し、その光学及び光電気化学特性について検討した。吸収スペクトル強度が積層回数と共に増加したことから $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター積層膜の基板上への形成が確認できた。また、積層膜の発光スペクトルは溶液中に分散した CdS ナノクラスターのものとほぼ同様で、表面トラップサイトからの発光がであった。その寿命は、空気中、水中、電解質溶液中の順で発光寿命が短くなり、積層膜内部に溶液が浸透していること、また寿命に及ぼす環境の効果が確認できた。金基板上に作成した $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター積層膜では、電位を正にすると共に増加するアノード光電流が観測された。光電流アクションスペクトルは吸収スペクトルと同じ形状になったことから光電流発生に $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスターが関与していることがわかった。また、光電流は積層回数によって増加し、集積膜内部の CdS ナノクラスターがすべて光電流発生に関与し、集積膜内部での CdS ナノクラスターから電極への電子移動は、 $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスターを介して起こっていることが確認できた。

第六章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 村 越 敬

学 位 論 文 題 名

Construction and Spectroscopic and (Photo) electrochemical Characteristics of Multilayer Assemblies of Metal and Semiconductor Nanoclusters

(金属及び半導体超微粒子の基板上への多層集積と
その分光及び(光)電気化学特性)

現代科学の発展を支える半導体素子の集積化・微小化はますます進み、従来の大きなものを小さくしていくというトップダウン形式のアプローチは限界に近づきつつある。このため、原子・分子を単位として小さなものから大きなものを作るというボトムアップ形式のアプローチへの期待が高まってきた。化学結合や静電的相互作用を利用した自己組織化 (Self-Assembly ; SA) 法は、後者のアプローチの代表的なものである。簡単な設備しか必要とせず、低エネルギープロセスであり、高い将来性をもつものと考えられる。一方、金属や半導体のナノクラスターは、量子サイズ効果によりバルクとは異なる性質を持つことが知られており、ナノクラスターに機能性官能基を導入し機能の複合化を行うこと、また、三次元複合膜を作成することは材料化学・ナノテクノロジーの分野で非常に重要である。

本研究では、種々の機能をもつアルカンチオール自己組織化単分子層 (SAM) で表面を修飾した金及び半導体 (CdS) ナノクラスターの、静電的相互作用または電解重合法を用いる基板上への集積法の確立と、積層膜の分光光学及び光電気化学特性について検討している。

本論文は六章で構成されている。

第1章では、金属及び半導体ナノクラスターの特性や、作成法、さらに金属及び半導体ナノクラスターの集積方法についてこれまでの研究について総括している。

第2章では、本研究で使用した SAM 修飾金及び CdS ナノクラスターの作成法、及び積層法について詳細に述べている。また、本研究で使用した光化学、(光) 電気化学システム、XPS、エリプソメトリーなど測定法の詳細について述べている。

第3章では、フェロセン及びカルボン酸を含む SAM 修飾金ナノクラスターを高分子電解質や金属イオンを用いて静電的相互作用によって金電極及び ITO 電極上に集積し、その構造や電気化学応答について検討している。フェロセンの酸化還元に対応する電気量が積層回数によって増

加することを確認でき、フェロセンを含む SAM 修飾金ナノクラスター積層膜の形成を確認している。また、断面 TEM 測定より積層膜内部の金ナノクラスターは、規則性は低いものの、凝集することなく金ナノクラスターが積層されていることを確認している。積層膜の膜厚やフェロセンを含まない SAM 修飾金ナノクラスターを組み合わせた積層膜を構築し、電気化学応答を測定したところ、積層膜内部では SAM 修飾金ナノクラスターの核である金を介して電子移動が起こっておりフェロセン部位の酸化還元に対応して対アニオンが容易に積層膜に出入りしていることを明らかにしている。

第4章では、アニリン基を持つチオール (4-aminothiophenol, 4-ATP) を修飾した SAM 修飾金ナノクラスター (ATP-GNC) を作成し、金電極上への積層膜の構築を試みている。電気化学応答、XPS 測定、FT-IR 測定などから基板上へのポリアニリン層の形成で金ナノクラスターの集積を確認している。また、金ナノクラスター特有のプラズモン吸収波長が ATP-GNC 分散溶液中の場合と比べて、集積膜の場合は長波長側にシフトしており、金ナノクラスターが集積膜内部で比較的密に詰まっていることを示唆している。また、プラズモン吸収強度は電位が正になると減少し、重合したアニリンの電位による構造変化に伴う誘電率変化によってプラズモン吸収の変化が起こっていることを確認している。

第5章では、スルホン酸を含むチオール分子 (2-mercaptoethanesulfonate) で修飾した SAM 修飾 CdS ナノクラスター ($\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター) を作成し、高分子電解質を用いて静電的相互作用によって基板上に集積し、その分光学及び光電気化学特性について検討している。吸収スペクトル強度が積層回数と共に増加したことから $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター積層膜の形成を確認している。また、積層膜の発光スペクトルは溶液中に分散した CdS ナノクラスターのものとほぼ同様で、表面トラップサイトからの発光を確認している。その寿命は、空気中、水中、電解質溶液中の順で発光寿命が短くなり、積層膜内部に溶液が浸透していること、また寿命に及ぼす環境の効果をj確認している。金基板上に作成した $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスター積層膜では、電位を正にすると共に増加するアノード光電流が観測された。光電流アクションスペクトルは吸収スペクトルと同じ形状になったことから光電流発生に $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスターが関与していることを明らかにしている。また、光電流は積層回数によって増加し、集積膜内部の CdS ナノクラスターがすべて光電流発生に関与し、集積膜内部での CdS ナノクラスターから電極への電子移動は、 $\text{SO}_3\text{-CdS}$ ナノクラスターを介して起こっていることを確認している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

本研究は、現在注目を集め、今後も高い重要性を持つと考えられる、ナノテクノロジー・ナノサイエンスの基盤的ビルディングブロックである金あるいは半導体ナノクラスターを種々の基板上に集積法を確立し、集積層の分光学及び光電気化学特性について新たな知見が得られた。本論文はこの分野での基礎的な理解に貢献するものと考えられる。関連原著論文は5編あり、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

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