

学 位 論 文 題 名

# Construction of Organic Molecular Layers with Special Functions on Au (111) and Si (111) Single Crystal Surfaces

(金およびシリコン単結晶 (111) 表面上への機能性有機単分子層の構築)

## 学位論文内容の要旨

固体表面上に種々の機能性分子層を構築し、表面特性を制御する事は基礎研究にとどまらず濡れ性の制御、腐食防食および分子エレクトロニクスデバイスの実現を目指した多くの分野において大きな注目を集めており、ナノテクノロジーおよびナノサイエンスの発展を支える技術である。

自己組織化法は特別な装置を必要とせず、貴金属基板上に化学結合によって固定された高密度・高配向性の分子層を簡便に作製することができるため、80 年代後半から活発に研究されている。最も広く研究されているシステムは特に金基板上のアルカンチオール自己組織化単分子層 (Self-Assembled Monolayer; SAM) であり、これまでに多くのグループによって分子層の構造および吸着・脱離過程が詳細に検討され、数多くの機能性分子による SAM が構築され、新規な機能発現が報告されてきた。

一方で、先端の半導体工業技術への展開という観点から、半導体表面のナノ構造制御された機能性有機分子層による修飾はより大きな重要性が認められている。近年では、工業技術において最も広く用いられるシリコン基板上に分子層を構築する方法が数多く報告されている。特に水素終端化シリコン表面上に熱、光化学、電気化学および触媒反応によって、シリコン-炭素結合を介して構築された有機単分子層は上記金基板上の SAM 同様、高密度・高配向性を有するほか空気中で長時間安定であることが見出されてきた。しかしながら、分子エレクトロニクスの実現を目指すうえでは分子層の構造および形成機構の詳細な理解が必要不可欠であるが、現在まで分子層形成機構の完全な理解は達成されていない。

本研究では金基板上の SAM に関して、ポルフィリン、フェロセンおよびルテニウム三核錯体などの種々の機能性部位を有する SAM を構築し、高効率な多段階光誘起電子移動システム構築および光誘起配位子置換反応に関する研究を行い、また、水素終端化シリコン表面上への熱反応による分子層形成機構の解明と、ビオロゲン、ジアリルエテンおよびチオール基を有する新規な機能性分子層の構築に関する研究を行った。

本論文は 7 章から構成されている。

第一章では、金およびシリコン表面上に構築された有機分子層の形成法、構造お

よび電気化学特性に関する研究例を詳細に紹介した。また、半導体光電気化学の基本事項を示し、光電気化学水素発生反応の高効率化に関するこれまでの研究に関する概略を示した。最後に本研究の目的を記した。

第二章では、実験項として各機能性分子の合成法、基板の調製法および本研究に用いた種々の表面測定法について詳細に記した。

第三章では、ポルフィリン-フェロセン-チオール連結分子の SAM 修飾 Au(111) 電極を作製し、ポルフィリン環への金属導入が光誘起多段階電子移動の効率に及ぼす影響を光電気化学測定によって詳細に検討した。ポルフィリン環に Mg、Cu および Zn を導入することにより、光誘起多電子移動の高効率化に成功したほか、本系における各素過程のうちポルフィリンからビオロゲンへの電子移動が全体の効率を決める最重要ファクターであることを見出した。

第四章では、CO 配位ルテニウム三核錯体部位を有する SAM 修飾 Au(111) 基板を作製し、光電気化学測定を行った。紫外光照射による光電気化学的 CO 脱離反応に成功した。また、CO 脱離過程におけるアノード光電流の発生を見出した。

第五章では、水素終端化シリコン表面上に熱反応によって 1-アルケンより構築した分子層形成機構について、全反射赤外分光法および速度論的解析手法を用いて詳細に検討した。1-アルケンとの熱および光化学反応による水素終端化シリコン表面への有機分子層形成機構として、ラジカル連鎖反応による分子層形成メカニズムが提案されており、これまで広く受け入れられてきたが、シリコンラジカルとアルケンとの分子層形成反応および不純物との副反応の競争反応となる新規な反応機構を提案した。

第六章では三部構成とし、水素終端化シリコン表面上への種々の機能性分子層の形成と機能について検討した。まず、ビオロゲン単分子層および多分子層を形成させ、エリプソメトリー、全反射赤外分光法、X 線光電子分光法および走査型電子顕微鏡によって構造を詳細に検討し、各部位が化学結合で連結され、分子レベルで構造制御された単分子および多分子層が形成されたことを明らかにした。また、電気化学測定によって、分子層中においてビオロゲンが電子移動メディエーターとして働くことを示したほか、ビオロゲン多分子層に白金微粒子を担持させることにより、高効率な（光）電気化学水素発生反応を達成した。

次いで、ビオロゲンおよびジアリルエテン部位を有する有機単分子層を構築し、シリコン電極からビオロゲンへの電子移動反応をジアリルエテンの光異性化反応に伴う分子伝導性変化によって制御する、電子移動効率を光スイッチングする分子層の構築に成功した。

さらに、水素終端化シリコン表面上に末端にチオール基を有する分子層を構築し、チオール基との高い親和力を利用して白金微粒子をすることによって、構造制御された金属-絶縁体-半導体構造を構築することに成功した。

第七章では、本論文全体の総括を行った。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 嶋 津 克 明 (大学院環境科学院・

地球環境科学研究院)

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 教 授 澤 村 正 也

## 学 位 論 文 題 名

### Construction of Organic Molecular Layers with Special Functions on Au (111) and Si (111) Single Crystal Surfaces

(金およびシリコン単結晶 (111) 表面上への機能性有機単分子層の構築)

電子素子の集積度は従来の光リソグラフィ技術による限界に到達しつつあり、要求される機能も複雑かつ多様化していることから、種々の機能を比較的簡単に制御可能な分子をビルディングブロックとする分子エレクトロニクスに対する期待が高まっている。よって、近年では固体表面上に種々の機能を有する分子を高度な配向性を持たせて固定し、表面特性を制御する試みは基礎研究にとどまらず、濡れ性の制御、腐食防食および分子エレクトロニクスの実現を目指した広範な応用科学においても重要性が認識されている。分子エレクトロニクスを実現するためには解決すべき課題が非常に多い。なかでも 1. ビルディングブロックとなる分子素子の設計・合成、2. 基板表面への分子素子のナノ構造制御集積、3. 分子素子の電気的特性について十分な基礎的理解が必要である。加えて、高性能な機能性界面を構築するためには分子層形成過程の詳細な理解が必要不可欠である。しかし、これまでこれらの研究は個別的に行なわれており、系統的な研究が待たれている状況にある。

本論文は、このような現況にある固体表面の分子層修飾に関連して、金基板上的チオール系分子による自己組織化単分子層 (SAM) およびシリコン表面上におけるシリコン-炭素結合を介した有機単分子層を対象として、上記 1-3 を総合的に行うことによって、固体表面における化学反応および電子移動の制御、さらには分子層形成メカニズムの解明を実現した。

本論文は七章より構成されている

第 1 章では、金および半導体表面の有機単分子層の形成方法、構造および電気化学特性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、本研究で使用した種々の機能性分子の合成法および表面分子層の構築法について詳細

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、ATR FT-IR など測定法の詳細について述べている。

第3章では、光感応基としてポルフィリンおよび電子伝達基としてフェロセンをアルキル差で連結させた分子のSAMを金基板上に作製し、ポルフィリンへの金属導入による可視光誘起電子移動の高効率化について検討している。種々の分光測定により各素過程の自由エネルギー差を決定し、XPS および光電気化学測定によってそれぞれ金属の導入率および光電流効率について詳細に検討した結果、光電流効率が金属導入によって制御できることを見出し、光電流効率を最も大きく支配する素過程を決定している。以上は電子移動の光による制御および光-電気エネルギー変換によるクリーンなエネルギーの合成の両面で重要な成果である。

第4章では、COが配位したルテニウム三核のSAM修飾金電極を作製し、電気化学測定を行った結果、紫外光照射によりCOの溶媒との非常に効率の良い置換反応が起こることおよびCO置換反応がルテニウムからCOへのMLCTに起因することを見出している。錯体の配位子置換反応の光照射による制御を実現はフォトパターニング技術を組み合わせることにより、分子の選択的積層化が可能となり、3次元的に構造制御された分子層の構築への展開が期待され、将来的には分子エレクトロニクスの実現を目指すうえで不可欠な技術といえる。

第5章では、水素終端化シリコン(111)表面上に様々な濃度の1-オクタデセンより有機単分子層を構築し、形成過程をATR FT-IR測定によって詳細に追跡し、速度論的解析によって、これまでに提案され広く受け入れられていたメカニズムを否定し、新たな分子層形成メカニズムを示し、各素過程の反応速度定数を決定している。高性能な機能性界面を構築するためには分子層形成メカニズムの詳細な理解が必要不可欠であり、この結果は基礎・応用の両面から非常に重要な成果であるといえる。

第6章では水素終端化シリコン表面の機能性分子層修飾による機能発現に関する研究を行っている。具体的には、水素終端化シリコン表面上に段階的な表面反応によって複数の機能部位を導入する技術を確立し、以下の3つのシステムについて検討している。まず、電子移動メディエータおよび触媒を導入することにより、次世代エネルギーとして注目を集める水素の高効率な光電気化学的合成を実施し、ついで、光異性化分子および電気化学活性種の導入により、将来の分子エレクトロニクスにおいてスイッチとして働きうる光スイッチング電子移動制御素子を作製し、さらには白金薄膜-分子層-シリコン基板による金属-絶縁体-半導体(MIS)構造の構築に成功している。

第7章では本研究全体の総括を行っている。

以上本研究は表面科学分野の中で、最も重要な『機能性分子のナノ構造制御集積による機能性界面の構築』という領域において、基礎・応用の両面で貢献するところ大なるものがある。関連原著論文は2編あり、いずれも英文で国際誌に掲載されている。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと判定した。