

## 論文審査の結果の要旨

氏名 田 中 大 士

有機単分子膜による固体表面の修飾は、表面の様々な物性を変化させ、表面デバイスへと応用されている。中でも、シリコン基板の有機単分子膜修飾は、現在のシリコンテクノロジーを進展させつつあるハイブリッド素材の開発に有力な手法である。本研究では、Si-C 共有結合によって形成される Si(111)上の単分子膜に着目し、前駆体となるオレフィンの分子構造によって、生成する単分子膜の構造・物性を制御することを目標とした。また、Si-C 単分子膜が基板との界面において優れた電気特性を示すことを踏まえ、単分子膜の絶縁性を導電性 AFM を用いた陽極酸化によって評価した。さらに、単分子膜表面での機能性部位の配列を目指し、金属錯体部位や官能基を導入したオレフィンの合成・単分子膜形成も検討された。

本論文は全 5 章から成り、第 1 章では、本研究の背景である、単分子膜修飾による表面物性の変化とその応用、基板として Si(111)を選んだ理由、単分子膜修飾基板のリソグラフィー法について述べたあと、前段落に示された本研究の目的が詳述されている。

第 2 章では、単分子膜を形成するオレフィンの分子設計について述べられている。Si(111)表面上の反応点である H-Si 基の配列とオレフィン分子の横方向のサイズの整合性が、生成する単分子膜の構造およびそれに基づく物性を制御する鍵となると予想し、アルキル鎖の本数・長さ・種類を変えた、種々の分子構造を持った末端オレフィンを合成したことが述べられている。

第 3 章では、第 2 章でデザイン・合成したオレフィンの単分子膜について報告されている。初めに、単分子膜形成に必要な、Si(111)表面の水素終端化とエッチングについて記述されている。水素終端 Si(111)は水の接触角、ATR、透過 IR 吸収スペクトルからモノハイドレード SiH で終端されていることが確認された。そして、AFM 形状像から表面が原子レベルで平坦であることが明らかとなった。さらに共同研究者の長谷川健が開発した Multiple-angle incidence resolution spectrometry (MAIRS)によって、H-Si 結合が(111)表面から垂直に出ていることが明らかとなった。各単分子膜は AFM 形状像からサブマイクロメートルのサイズで均一であることが分かった。しかし、単分子膜中のアルキル鎖の配向は、前駆体オレフィンごとに差が出ることが明らかとなった。長いアルキル鎖を 2 本持つオレフィン **2C18** の単分子膜は、アルキル鎖が *all-trans* 構造を取ってまっすぐに伸び、最密にパッキングした LB 膜と同程度の密度となり、表面の水の接触角も大きかった。MAIRS スペクトルから、**2C18** の単分子膜中のアルキル鎖の傾きは基板法線から  $44\pm 1^\circ$ 、単分子膜の膜厚は 2 nm であると見積もられた。

一方、アルキル鎖が1本または3本であったり、2本であっても短いオレフィンは、アルキル鎖が *gauche* 構造を含んだ乱れた単分子膜となり、密度と表面の水の接触角も低くなることが明らかとなった。以上の結果から、アルキル鎖の本数や長さといったオレフィンの分子構造が、生成する単分子膜の構造に影響を及ぼすことが示された。次に、各単分子膜の絶縁性を、導電性 AFM を用いた陽極酸化によって見積もった結果、オレフィン **2C18** の密な単分子膜で覆われた基板は+9V まで陽極酸化が起こらなくなり、この単分子膜が強い絶縁膜として働くことが示された。この **2C18** の単分子膜の陽極酸化開始電圧は、本研究で作成した水素終端基板やオレフィン **C18** の乱れた単分子膜で覆われた基板を含め、シリコン基板上に作られた有機単分子膜について報告されている値の中で最も高いものであり、シリコン—有機ハイブリッドデバイスの絶縁層としての応用が強く期待されることが報告されている。

第4章では、第3章で密な単分子膜を形成することが明らかとなった **2C18** 骨格の先端にフェニル基を導入した単分子膜について報告されている。表面の水の接触角は最表面がフェニル基で終端されていることを示したが、MAIRS からは、アルキル鎖が *gauche* 構造を含んだ曲がったものであり、密度も **2C18** よりも低いことが判明した。この原因として、分子間のフェニル—フェニル相互作用がアルキル鎖間のファンデルワールス力を乱してしまったことが挙げられており、これを防ぐための分子設計の改善案が提案されている。また、単分子膜表面に金属イオンを配列化するための、各末端にオレフィン部位と金属錯体部位を持った分子の合成についても記述されている。

第5章では、本論文の総括と今後の研究展望が記述されている。**2C18** 骨格の先に導入したベンジルオキシ基をヒドロキシ基の保護基と見ての導電性 AFM による電気化学的脱保護や、金属電極を単分子膜表面に蒸着しての導電性測定、**2C18** 単分子膜を絶縁膜として用いた有機薄膜電界効果トランジスターの構築などが、将来の研究課題として挙げられている。

以上のように、本博士論文では、独自にデザイン・合成した新規オレフィンの Si(111) 表面上の単分子膜形成について報告されている。オレフィンの分子構造、特に枝分かれの様式が生成する単分子膜の構造と物性に影響を与えることが明らかにされた。中でも、長いアルキル鎖を2本持つオレフィン **2C18** は最密構造の単分子膜を形成し、これまで報告されているシリコン基板上の有機単分子膜の中で最も高い陽極酸化耐性を示す事が発見された。さらに、この **2C18** 骨格にフェニル基を導入すると、下地のアルキル鎖のパッキングが乱されることも明らかになった。これらの研究成果は理学の発展に大いに貢献するものであり、博士（理学）取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。尚、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格を有すると認める。