

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

自己組織化膜の機能探索：  
反応制御に向けた単分子膜の設計と構築

2010 年 1 月 26 日提出

指導教員：川合 眞紀 教授

086030：高田 有理子



# 目次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>3</b>
1.1 研究背景.....	3
1.2 本研究の目的.....	3
<b>第2章 反応空間制御にむけたチオール自己組織化膜の研究</b> .....	<b>5</b>
2.1 固液界面における H-D 交換反応.....	5
2.2 自己組織化膜のデザイン .....	5
2.3 実験装置.....	6
2.4 実験.....	11
2.4.1 基板.....	12
2.4.2 基板の清浄化.....	12
2.4.3 SAM 成膜.....	13
2.5 吸着状態の測定 .....	17
2.6 表面形状の測定 .....	19
<b>第3章 ジイソシアニド自己組織化膜の研究</b> .....	<b>25</b>
3.1 ジイソシアニド膜と触媒.....	25
3.2 特性研究.....	28
3.2.1 試料作製.....	28
3.2.2 実験装置.....	28
3.2.3 被膜率の測定.....	29
3.2.4 結合状態の測定 .....	31
3.2.5 分子配向と結合状態の実験 (HREELS 測定).....	33
3.2.6 表面形状の測定 .....	36
<b>第4章 まとめと展望</b> .....	<b>39</b>
4.1 反応空間制御に向けたチオール自己組織化膜の研究.....	39
4.2 イソシアニド自己組織化膜の研究 .....	39
4.3 まとめ.....	40
<b>第5章 参考文献</b> .....	<b>41</b>
<b>第6章 謝辞</b> .....	<b>43</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

固体表面に均質な数層の分子膜を固定する手法は古くから研究があり様々な成果が報告されている。例えば両親媒性の分子の単分子層を水面上に形成させ固体基板に移しとるラングミュア・ブロッジエット(Langmuir-Blogett: LB)法は、高度に配向した分子層を種々の基板に形成できるうえ、多層膜も簡単に作製できることから現在も広く用いられている[1-1]。しかし成膜に特別な装置が必要であり、分子層が基板と物理的に吸着しているのみで基板との整合性に限界があるという問題もある。一方、1980年に長鎖アルキル化合物が表面水酸基と共有結合して固定され、またアルキル鎖同士の相互作用によって高度に配向されることが Sagiv らによって報告された[1-2]。自発的に高度な配向性をもった分子膜を形成できることからこの膜は自己組織化(単分子)膜(self-assembled monolayer: SAM)と呼ばれる。1983年にはアルカンチオールが金の表面上で SAM 膜を形成することが Allara らによって見出され[1-3]、導電性基板上的高配向性分子層の実現が可能になり、活発な研究が展開されるようになった[1-4]。このアルカンチオール SAM は、分子の入ったエタノール溶液に基板を一定時間浸漬するだけの簡便な手法で成膜できることに加え、分子密度が高く、均質で、大気中においても安定に存在することが知られている。最近では、基板は金以外の白金、銀、銅などの金属のみならず GaAs、CdS、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの半導体表面でも SAM 膜の形成が確認され、SAM 膜の厳密な構造解析や膜の欠陥密度の低下を目指した研究が盛んに行われている。さらに、基板と結合していない側のアルキル鎖の末端に種々の官能基を導入することで固体表面に様々な機能を付加することができるため、機能付与という面での研究も進んでいる。絶縁膜、親水基・疎水基制御、触媒作用、光誘起電子移動、イオン・分子の認識など多様な機能についての基礎研究がなされ、生体機能を模したバイオセンサやバイオデバイス、半導体基板上的分子デバイス、リソグラフィへの応用、機能性高分子の固定化に向けた応用研究も次々に進められている ([1-5]~[1-11]等)。

## 1.2 本研究の目的

このような背景の下で本研究では、自己組織化単分子膜の新たな機能探索として、SAM を用いた人工的な反応場の創出により、表面上の化学反応の活性や選択性などのより能動的な化学反応の制御を目標に研究を進めた。具体的には SAM の設計・構築とその構築した膜の特性の検証を目的とした。

本研究では、反応制御への二種類のアプローチに沿って研究を進めた。一つのアプローチは、特定の反応が期待される官能基の周りの空間を制御することで反応性をコントロールするという提案(反応空間の制御)である。これに基づいて混合分子による SAM の設計と膜のキャラクターゼーションを行った(実験 A)。着目した化学反応は、固液界面にある水酸基(-OH)の H-D

交換反応である。反応空間を制御して、反応モデルの検証を試みた。詳しい実験方法や結果は第 2 章で説明する。

もう一つのアプローチは、触媒を表面に配置する方法である。この実験では、触媒として働く錯体を容易に高密度に担持しうる単分子膜の実現を目標とした。北大・触媒化学研究センター・原准教授との共同研究の下、化学的に安定な単分子膜を模索し、その特性を精査した（実験 B）。この詳細を第 3 章で述べる。最後に、本研究のまとめと将来の展望を第 4 章に示す。

## 第2章 反応空間制御にむけたチオール自己組織化膜の研究

### 2.1 固液界面における H-D 交換反応

反応制御への一つのアプローチとして、反応空間制御という観点から研究を進めた。特定の反応が期待される官能基の周りの空間を制御することで反応性をコントロールするという提案（反応空間の制御）である。ここで着目した化学反応は、 $D_2O$  を導入した固液界面にある表面水酸基（ $-OH$ ）と  $D_2O$  間の H-D 交換反応である。Si(001)表面を用いた先行研究によると、H-D 交換反応には複数の水分子の水素結合ネットワークが必要不可欠であることが示唆されている。Si(001)表面に  $D_2O$  を導入すると、OD 基と D 基にわかれ Si のダングリングボンドとそれぞれ結合した表面ができる。そこへ  $H_2O$  を気体の状態で表面と作用させてもほとんど変化はない。一方、真空（ $<3 \times 10^{-8} Pa$ ）中にある表面を 90K まで冷却し  $H_2O$  を導入すると、表面上に  $H_2O$  が凝集する。その表面を 300K までアニールすると表面の OD 基は OH 基に置換されることが見出された[2-1]。この反応性の違いは、導入  $H_2O$  分子が気相か液相かという状態の違いである。つまり、官能基である表面の水酸基に  $H_2O$  分子が単独で作用する場合には H-D 交換反応はほとんど起こらず、逆に複数の分子がクラスターの形をして水酸基を取り囲む場合には、低い活性化障壁で H-D 交換反応が進むことを示している。ゆえに、水酸基の周りに複数の水分子の水素結合ネットワークが形成され、そのネットワークを通して H-D 交換反応が起こると考えられるのである。

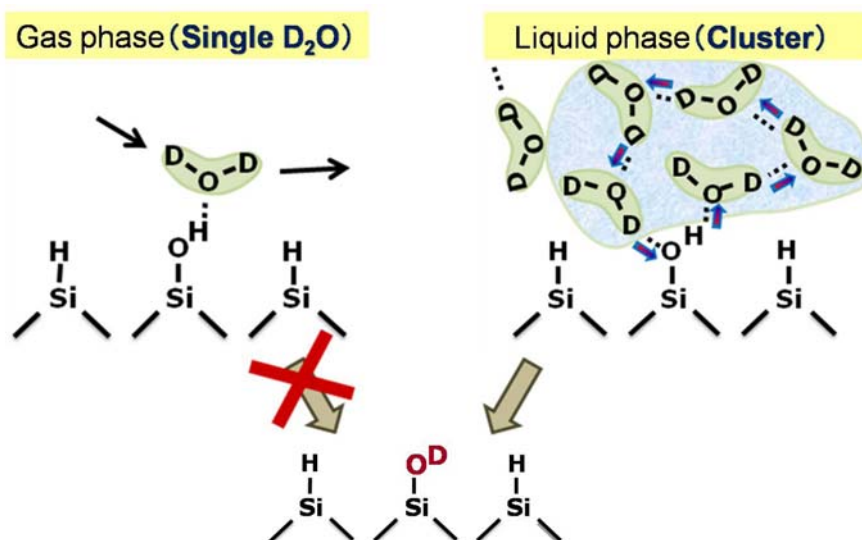


図 2-1 導入分子の状態による H-D 交換反応の反応性の違い

### 2.2 自己組織化膜のデザイン

以上に述べた H-D 交換反応に着目し、その反応を制御し得る自己組織化膜の作製を試みた。図 2-1 のように、反応の起こる表面の OH 基の周りに  $D_2O$  が複数集まり水素結合ネットワークを作ることが反応を進めるうえで必要不可欠だと考えられるので、反応性の鍵を握るのは反応場の

きさだと推測できる。ゆえに反応場の周りの空間を制御することで反応性を制御できるという提案がなされた。反応空間の大きさを制御する方法として、図 2-2 の模式図に示すような、Au 表面上に末端基としてメチル基と水酸基を持つ 2 種類のアルカンチオール混合膜をデザインした。それぞれのアルキル鎖の長さの違いで水酸基周囲の反応空間を制御して、先の反応モデルの検証を試みようというものである。金基板とアルカンチオール分子の組み合わせは、SAM 膜の研究が始まってから一番よく研究されている代表的な系である。図はそれぞれ(a)1-Decanethiol 単分子膜、(b)1-Decanethiol と 11-Mercapto-1-undecanol の混合膜、(c)1-Decanethiol と 6-Mercapto-1-hexanol の混合膜の模式図である。(b)(c)は官能基である水酸基を末端基とした分子を、疎水性のアルカンチオール分子で取り囲むように配置させた混合膜で、水酸基末端の分子長を周りの分子長より長くすることで反応空間を広く ((b))、あるいは周りの分子長より短くすることで反応空間を狭く ((c)) なるようそれぞれ設計した。(b)のように、水酸基を周りの分子より高い分子鎖の末端に配置すると、官能基の周りには  $D_2O$  分子の近寄れる広い空間ができる。一方、(c)のように水酸基を周りの分子よりも低い分子鎖の末端に配置すると、周りの分子に遮られて、官能基の周りに集まることの出来る  $D_2O$  分子の数が限られるのではないかと考えられる。

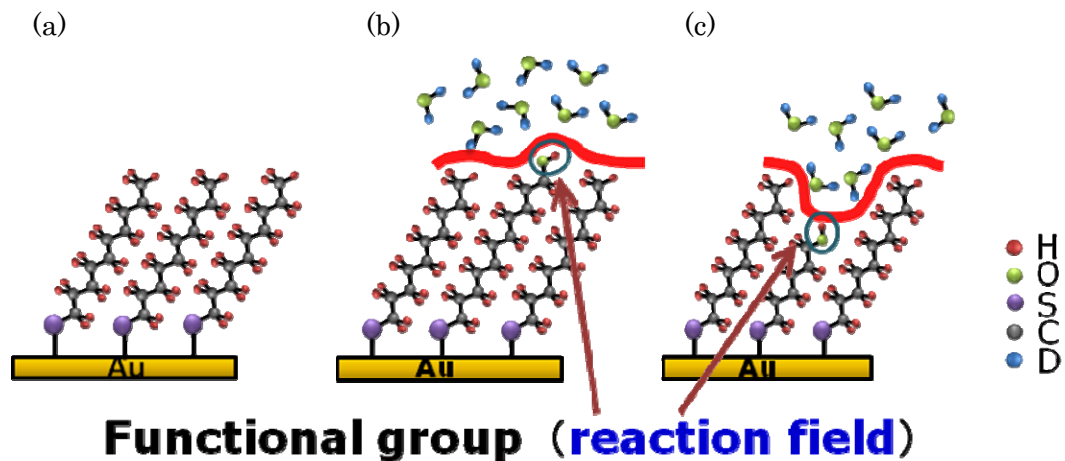


図 2-2 金上に作成した自己組織化膜(SAM)と  $D_2O$  分子の概略図

## 2.3 実験装置

### (i) 高分解能エネルギー損失分光法

本研究で成膜した膜の吸着状態を観察するにあたって、高分解能エネルギー損失分光法 (high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)) を用いた。

固体表面に吸着した原子・分子の局在状態を直接的に決定する手段として有用なのが振動スペクトル解析である。最も一般的な振動分光法は、赤外吸収分光 (Infrared absorption spectrometry (IR)) であり、表面積が大きく吸着種の絶対量を多くできる試料 (薄膜、粉体試料表面) についての吸着状態に関する情報を、透過法によって計測することができる。しかし、通常の IR では、直径 5~10mm の単結晶表面上の 0.1~1 単分子吸着層の振動スペクトルは得られ

ず、高感度反射吸収赤外分光(IRAS)が必要となる。この IRAS においても、測定波数領域には制約があり、特に  $650\text{cm}^{-1}$  以下の領域は真空槽に光を導入することが困難であることから、HREELS に比べて感度が劣る。それゆえ HREELS は単結晶上の原子・分子の振動スペクトル解析のためのいわゆる表面振動分光として有用な測定方法である。エネルギー領域が広いこと以外に長所として挙げられるのは、複数の励起過程によってほぼ全ての振動モードの観測が可能なことや、表面感度が高く  $0.1\text{ML}$  以下の吸着種の振動スペクトルが観測可能であることである。

#### ・原理

数 eV の低速電子線を単色化して固体表面に入射し、反射散乱された電子のエネルギー損失を高分解能で分光・検出すると、弾性散乱ピークの付近に吸着粒子の局在振動励起によるエネルギー損失ピークが観測できる。これらの散乱ピークのエネルギー値、個数、強度、幅などを解析すると、吸着種、吸着状態（吸着サイト、局在構造、空間的配置、電子状態など）、吸着種の配向、吸着種間相互作用、反応中間体、表面反応のプロセスおよび反応経路などに関する微視的情報を得ることができる。

電子エネルギー損失スペクトルを解析するためには、電子と表面振動の相互作用の理解が必要不可欠である。表面振動励起における低速電子の非弾性散乱機構には、①双極子散乱、②衝突散乱、③共鳴散乱の3つあり、以下に簡単に説明する。この3つの電子散乱の機構は、金属表面に単一の吸着種が存在している場合、またはたくさんの吸着種が存在しているが、それらは規則配列しフォノンとして記述できる場合（ただし吸着種間の相互作用は無視する）について解析されている。よって厳密な解析が適用されるのは、分子の表面被覆率が小さい場合または吸着種がフォノンを形成している場合である。表面被覆率が大きく、さらに吸着粒子が不規則配列している場合については、更なる理論的検討が期待されている。

#### ①双極子散乱

双極子散乱は振動している吸着粒子の作る動的電気双極子場による散乱である。この双極子場（時間に依存した電場のゆらぎ）は長距離に及ぶため（ $\propto 1/r^2$ ）、電子は主にブラッグ反射方向に前方散乱される。さらに基板が金属（ $|\epsilon| \gg 1$ ）の場合には、振動双極子（振動数  $\Omega$ ）は基板の伝導電子（プラズマ振動数： $\omega_p$ ）により遮断されるが、 $\omega_p \gg \Omega$  であるから伝導電子の応答が非常に早く、遮蔽効果は実効的に鏡像双極子場で置き換えることができる。つまり、金属表面に吸着した分子の電子双極子とそのときの鏡像双極子が、表面垂直では強めあい、表面平行では相殺する。したがって入射電子は表面振動の動的な双極子モーメントの表面垂直方向成分とのみ相互作用する結果、そのような成分をもつ振動モードのみが観測できることになる（表面垂直双極子選択則）。これは IR の場合と同様の選択則である。

#### ②衝突散乱

衝突散乱は振動している原子ポテンシャルによる散乱であり、短距離相互作用および電子の表面吸着層内での多重散乱により散乱ビームの角度分布はほぼ等方的となる。特徴としては、双極



子散乱の選択則に従わない振動モード(例えば表面に平行な双極子モーメントの成分をもつもの)も観測できること、双極子散乱に比べて信号強度がきわめて弱いことが挙げられる。

### ③共鳴散乱

共鳴散乱は短距離力による散乱で、とくに電子の交換-相関相互作用による散乱である。散乱ビームの角度分布は衝突散乱と同様である。衝突散乱、共鳴散乱の場合も、選択則がいくつか成り立つ。

これらの散乱分布を図 2-3 に示す。共鳴散乱電子は共鳴する電子状態に依存する。また衝突散乱電子は  $\Delta\vec{K} \cdot \vec{M} = 0$  が禁制であるが、ディテクターの可動範囲においては等方的な広がりを持って散乱される。これら衝突散乱と共鳴散乱によるモードが弱い強度で観測される一方、双極子散乱電子は特に鏡面散乱方向に強められて散乱し、高い強度をもって観測される。

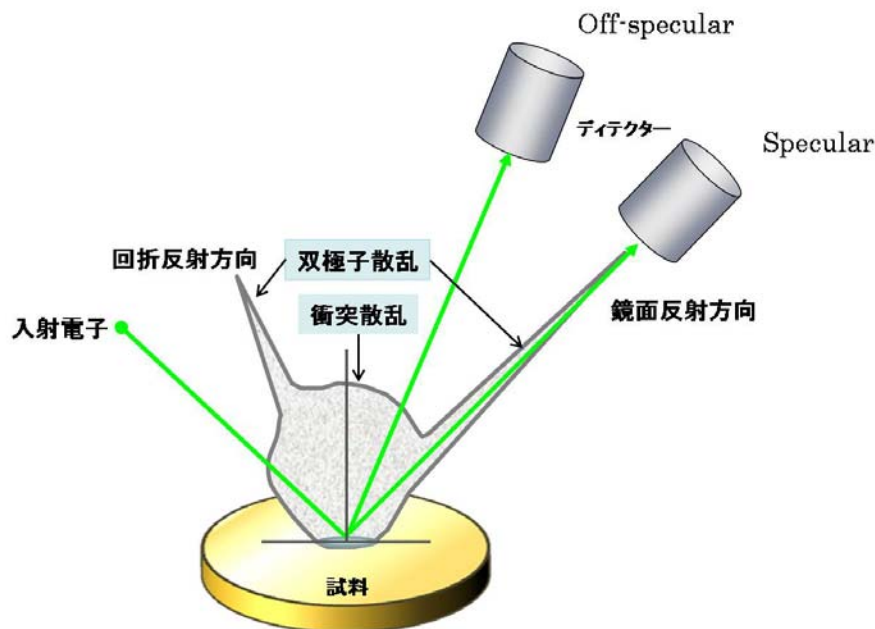


図 2-3 試料に入射させた電子の散乱分布図

HREELS 測定では、試料に対して入射電子の鏡面反射方向にディテクターを配置して測定する Specular Scattering 測定と鏡面方向からずらして測定する Off-specular Scattering 測定の両方を行う。図 2-3 の散乱分布より、ディテクターを鏡面散乱方向におくと双極子散乱、衝突散乱、共鳴散乱が観測される一方、ディテクターをずらして非鏡面散乱方向におくと、衝突散乱、共鳴散乱が観測される。ゆえに、Specular と Off-specular のスペクトルの強度差をとると、双極子散乱過程の電子をぬきだすことができ、表面の構造解析を行うことが可能になるのである。この散乱過程は既述したとおり赤外分光法 (IR) と同じ表面選択則が成り立つため、差のスペクトルで観測されるモードは表面垂直な成分を持つ。

・装置

基本的に原理は電子エネルギー損失分光法 EELS と変わらない。ただ表面振動のエネルギーは  $0\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  にあり、自然幅が約  $10\text{ cm}^{-1}$  であって、熱電子のエネルギー分布幅 (W フィラメントを  $2000\text{ K}$  にしたとき約  $500\text{ meV}$ ) に比べてきわめて小さい。それゆえプローブである入射電子線の単色化、すなわち絶対分解能  $\Delta E$  をきわめて小さくする高分解能化が必要になる。装置の電子スペクトロメーターは電子銃、モノクロメーター、加速レンズ、試料室、減速レンズ、アナライザーおよび検出器からなる電子スペクトロメーターを使う。現在得られているエネルギー分解能は約  $50\text{ cm}^{-1}$ 、試料電流は約  $10^{-10}\text{ A}$ 、角度分解能はおおよそ  $1.5^\circ$  である。角度依存測定はアナライザーの回転などによって行う。

プローブとして電子を用いているため使用環境は超高真空内に限られる。今回の測定で使用したのは、超高真空(UHV)チャンバー( $<3\times 10^{-8}\text{ Pa}$ )内の HREELS 装置(Delta0.5, Specs GmbH)である。図 2-4 の下半分の部分で、左側に分光器がある。バルブで仕切ったその上部分には試料の清浄化などを行うプレパレーションチャンバーをつけており、四重極質量分析計(QMS)、低電子線回折装置(LEED)、ガスドoserが備え付けられている。プレパレーションチャンバーの先には、チャンバー内の真空度を出来るだけ保ちながら試料の出し入れを行うために、サブチャンバーがつけられている。

鏡面反射位置での測定は表面垂直方向から入射角・反射角ともに  $\theta = 60^\circ$  で行い、 $5 - 8\text{ meV}$  の FWHM が観測される弾性散乱の電子エネルギーは  $2.5\text{ eV}$  である。非鏡面反射位置は反射角  $\theta = 42^\circ$  で測定した。

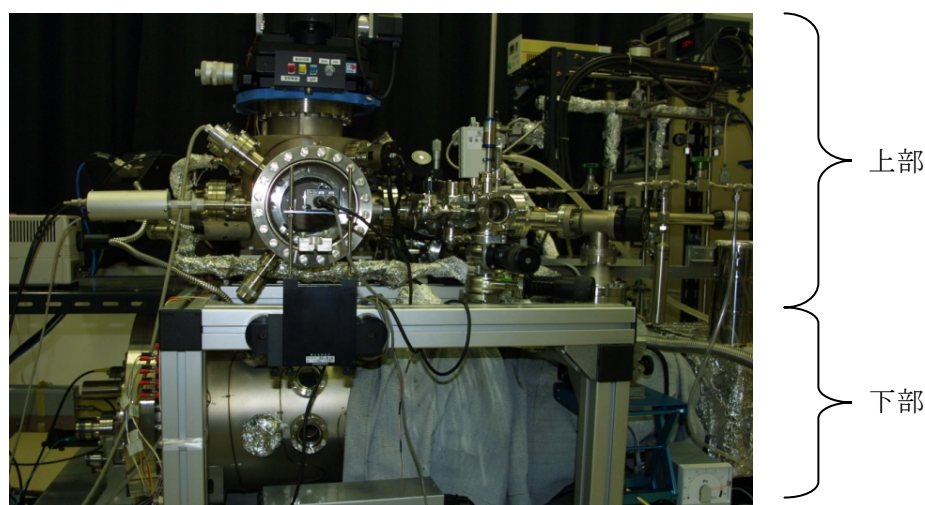


図 2-4 上部：プレパレーションチャンバー、サブチャンバー

下部：高分解能電子エネルギー損失分光装置（電子スペクトロメーター）

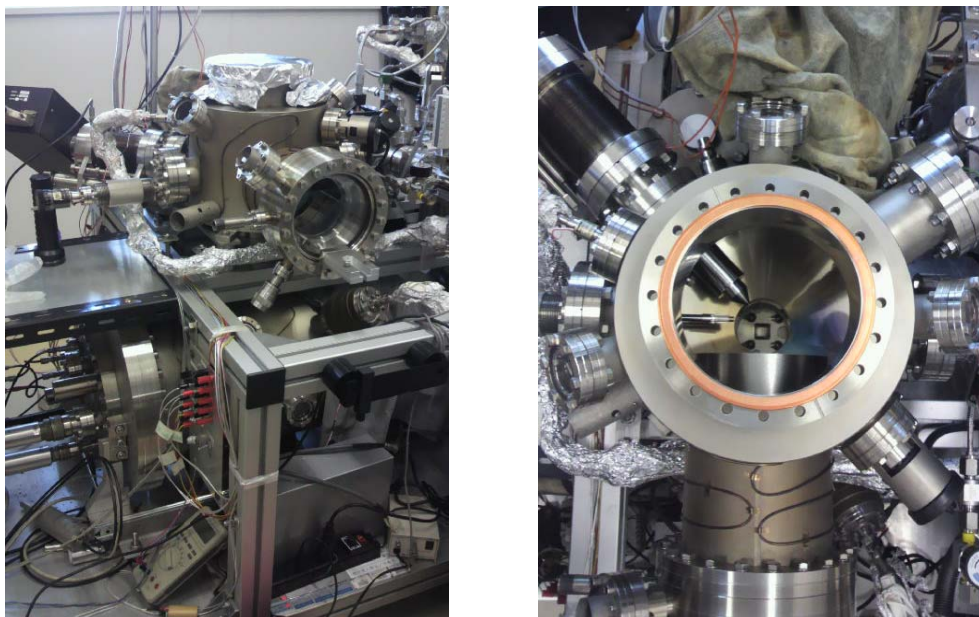


図 2-5 サンプルのトランスファーロッドを外し、サブチャンバーを開けた状態。右は上からの写真。ゲートバルブの奥が HREELS。

## (ii) 走査トンネル顕微鏡

走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscopy(STM))は原子スケールの分解能で実空間の表面形状を観察できる顕微鏡で、IBM Zurich 研究所の Binnig と Rohrer のグループによって 1980 年台の初頭に開発された[2-2]。この功績によって 1986 年に Binnig と Rohrer は電子顕微鏡の Ruska とともにノーベル物理学賞を授賞した。圧電素子でできた三次元微細走査機構に固定したチップを試料に近づけ、試料とチップ両者間の電圧とトンネル電流を制御しつつ、表面のごく近くをなぞって観測するというきわめて簡単な動作原理から生まれた STM 技術は、微小プローブを試料に近づけて表面を観察するさまざまな新しい顕微鏡を生み出している。真空中はもちろん、大気中、溶液中でも測定できることから、固体表面の科学、電気化学をはじめとする固液界面の化学、生体試料の観察にも適用されている。

### ・原理

通常、金属中の電子は井戸型ポテンシャルに閉じ込められているため励起エネルギーを受け取らない限り外へ飛び出すことはなく、また離れておかれた 2 つの金属間で電子が授受されることはない。しかし、2 つの金属を接近させその間隔を電子の浸み出し程度にすると、一方の表面で、あるいはその少し内部で、他方に属していた電子が見出される可能性がわずかではあるが急激に増大する。これはエネルギー障壁として電子の飛び出しを阻害していた 2 つの空隙を十分狭くしたときに、電子が通り抜けてしまう現象である。この現象を量子力学的トンネル効果と呼ぶ。2 つの金属が熱平衡状態にあれば、単位時間あたりに一方から他方へトンネルする電子の数は、他

方から一方へトンネルする電子の量と釣り合い、両者間で行き来する正味の電子の流れ（電流）はゼロとなる。しかし、両者間に電位差を印加すれば電流はゼロではなくなる。この電流をトンネル電流という。トンネル電流は両者の距離によって敏感に増減し、例えば仕事関数が 5eV 程度の 2 つの金属を 1nm ほどに接近させた場合、その間隔をわずか 0.1nm ほど狭めるとトンネル電流は約 1 桁も増加する。

ここで金属線の一端を原子スケールで鋭利にし（これを探針、プローブ、チップと呼んでいる）、その先端を試料である金属表面に近づけ電圧を印加するとトンネル電流が流れる[2-3]。前述したようにトンネル電流は探針－試料間の距離に敏感に反応するので、この電流が一定になるように探針の位置を制御すれば探針先端と試料表面の間隔は一定に保たれる。そこでトンネル電流を一定に保ちながら探針を試料表面に沿って走査すれば、探針は表面に触れることなく表面の凹凸をなぞるように動くことになる。この探針の動き（軌跡）をコンピューターなどによって記録して 2 次元像あるいは 3 次元像を構築することで試料の表面電子状態の凹凸が得られる。

装置の探針は圧電素子の先に取り付ける。圧電素子は電圧の印加によって伸縮するセラミック材料で、これを組み合わせると三次元走査ができる微動走査系を作ることができる。2 つの走査軸を  $x$ ,  $y$  として水平方向を走査するために用い、 $z$  軸方向に探針を固定する。STM の観察では、一定電流モード（constant current mode）と一定高さモード（constant height mode）の 2 種類のモードが用いられる[2-4]。一定電流モードでは、トンネル電流が一定になるようにフィードバックをかけ探針の高さを調整し、その高さの変化をマッピングする。一方、一定高さモードでは、圧電素子にかかる電圧を一定に保ち、電流の変化をマッピングする。いずれの方法でも、トンネル確率の位置依存性を見ることができ、高さを一定にするフィードバック・ループ動作下ではピエゾ素子の位置の揺らぎを完全に抑えることは困難なので、一定電流下で圧電素子にかかる電圧を調整して高低差の測定をしたほうが高い精度が得られ、一般的に用いられる。

STM は通常の測定条件では試料表面の破壊はほとんど起きない。電子軌道が重なるまで近づいているため nA 程度のトンネル電流を得るには 10 mV オーダーの小さなバイアス電圧を印加すればよいからである。それゆえ色々な雰囲気中で動作をさせることができ、微小領域の非破壊で in-situ な情報を得ることができる。今回の実験で使用したのは Omicron 社の STM である。

## 2.4 実験

実験は、試料作製（金基板上への SAM の形成）と SAM の構造解析の二段階に分けられる。試料は真空中で清浄化した Au(111)単結晶を、混合アルカンチオール（総和として 1mM）のエタノール溶液に浸漬し作製した。このとき、水酸基の付いたチオールを単分子膜中に適度に分散させるために、溶液の温度と混合比を変化させるなどしてより良い成膜条件を探した。作成した試料は直ちに超高真空装置に移動し、高分解能電子エネルギー損失分光法（high-resolution electron energy loss spectroscopy; HREELS）で分子の結合状態を、走査トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope; STM）で表面形状をそれぞれ検証した。



## 2.4.1 基板

本実験では、2.2 でも述べたように官能基のまわりの空間の大きさの制御を目的としている。そしてそれを成膜する分子の長さの違いで実現しようとするものである。ゆえに、分子の長さの差を反応空間の大きさに反映させるためには、基板がそもそもフラットでなければ意味はない。SAMの研究でよく用いられるマイカ上の金蒸着膜の基盤は、図 2-7 の金蒸着膜の AFM 像に示すように粒界を生じているため、その条件を満たさない。少なくとも今回の構造解析で用いた HREELS の測定領域(mm)よりも広い平らな表面が必要になるため、今回の実験では基板は単結晶の Au(111)表面を用いた。

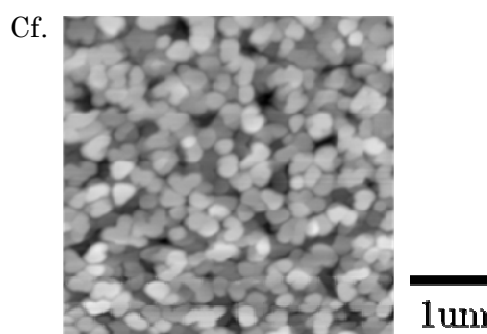
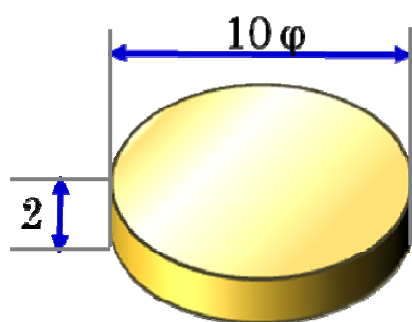


図 2-6 本実験で使用した金基板の形とサイズ

図 2-7 マイカ上の金蒸着膜の AFM 像

## 2.4.2 基板の清浄化

基板の清浄方法は  $\text{Ar}^+$ スパッタリングと電子衝撃加熱によるアニーリングで行った。炭素以外に酸素やカルシウムまで取り去るためには、 $\text{Ar}^+$ スパッタリングとアニールの繰り返しが必要である。スパッタリングでは  $3 \times 10^{-5} \text{Torr}$  の圧力で  $\text{Ar}$  を導入した。500eV のイオン加速電圧を与え、イオンガンを試料に対して  $45^\circ$  の角度に向ける。表面吸収イオン電流は 7uA 程度であった。アニールは、350V の電圧をかけた金基板の裏側に、熱したフィラメントから電子をたたきつけることで加熱した。フィラメント電流を 2.40A 程度まで徐々に上げていき 600K を超えるまで温度を上昇させた。アニールと室温での  $\text{Ar}^+$ スパッタリングを 2 セット行い、最後にアニールしたところ、数か月大気にさらしていた単結晶でも清浄表面を得ることが出来ることを確認した。清浄表面の確認は、試料表面（数 nm 程度の深さ）の元素の種類・存在量に関する知見を得ることのできるオージェ電子分光法（Auger Electron Spectroscopy (AES)）のエネルギー分布測定で行った。

図 2-8,9,10 にマニピュレータと先につけたサンプルホルダー、それにとりつけているサンプルを示す。サンプルは X、Y、Z 方向の平行移動と、垂直方向に水平に回転移動ができるようになっている。また、サンプルをプレパレーションチャンバーから HREELS チャンバーに移動させそのまま測定するので、約 40 センチ Z 方向に移動させるための長いベローズが取り付けられている。またマニピュレータの先に取り付けられたサンプルマウントには、サンプルを挿入した際に

熱電対が金基板に接触し試料温度が正しく計測できるよう工夫してある。サンプルホルダーとマウントには図のように直径9ミリ程度の穴が開けられており、アニール用のフィラメントが見える。このフィラメントが熱せられると電子が放出し、これを金基板の裏面に直接たたきつけて加熱を行う。



図 2-8 サンプルを固定・搬送するマニピュレータ

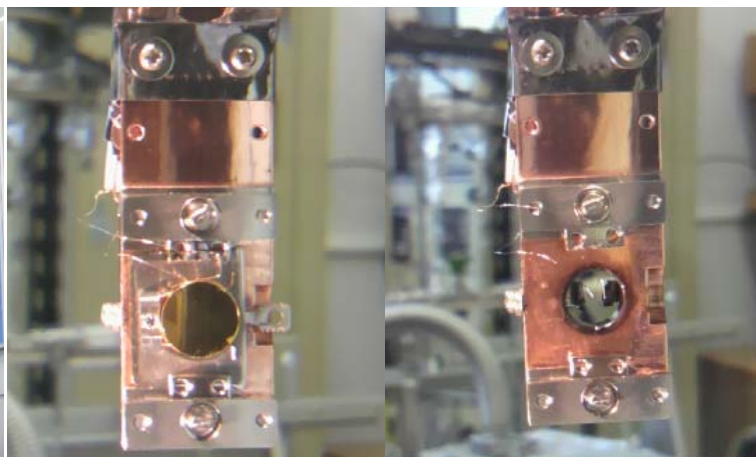


図 2-9 マニピュレータの先端にあるサンプルマウントの拡大写真。サンプルホルダーとサンプルが見える。

図 2-10 サンプルとサンプルホルダーを抜いた状態。フィラメントが穴の向こうにのぞいている。

### 2.4.3 SAM 成膜

清浄化した金表面上への SAM の成膜は、1mM の分子を加えたエタノール溶液に基板を 3 時間浸漬させる方法で行った。初めのうちは、清浄後に基板を汚染させないように維持して成膜するため、サブチャンバーに溶液セルを取り付けた。図 2-11 に示す。またサブチャンバーからこのセルまで試料をトランスファーさせるために図 2-11,12 に示すホルダーを設計した。このようにして、清浄後に基板を真空中のまま移動し成膜できるシステムを作製した。液体セルはソーブションポンプで排気した。

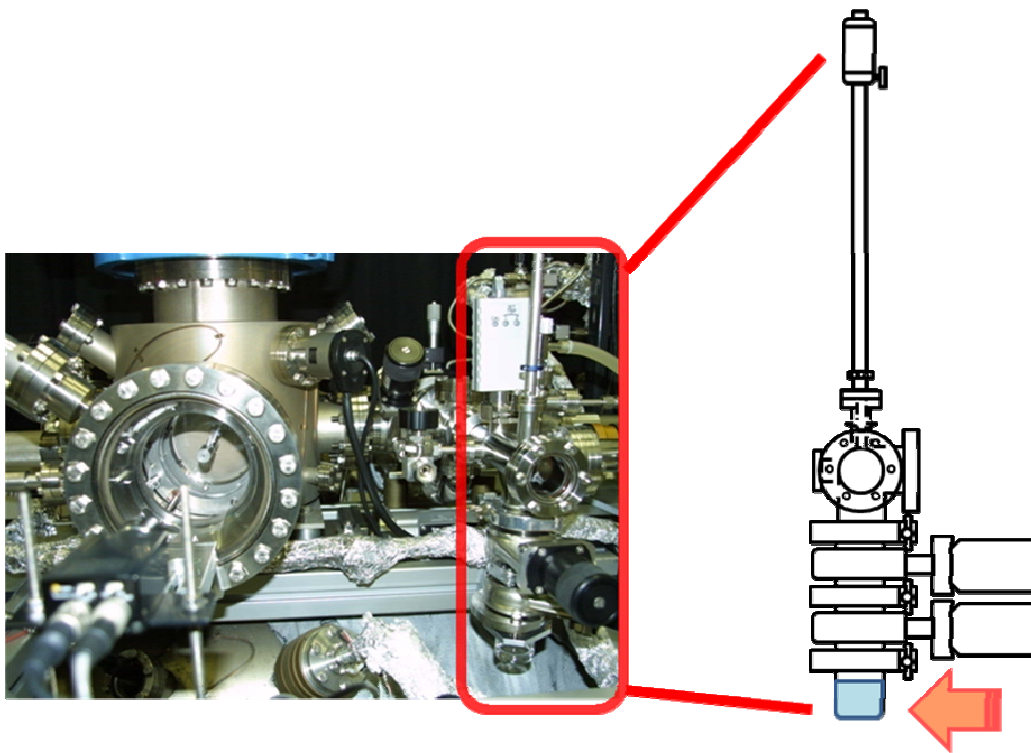


図 2-11 液体セルの写真と概略図

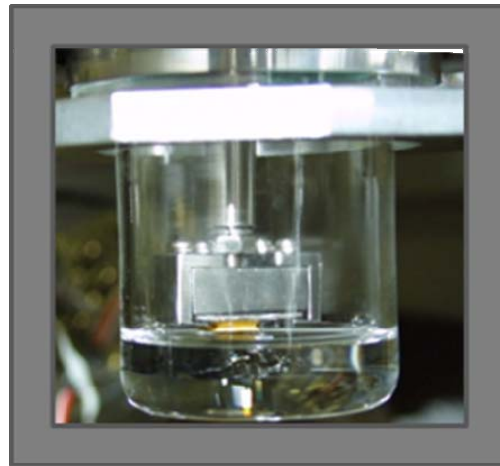
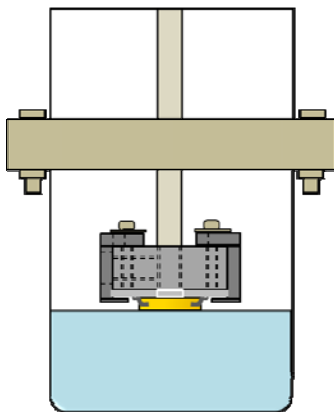


図 2-12 液体セルの底部分の概略図と成膜中の写真（液体はチオールのエタノール溶液）

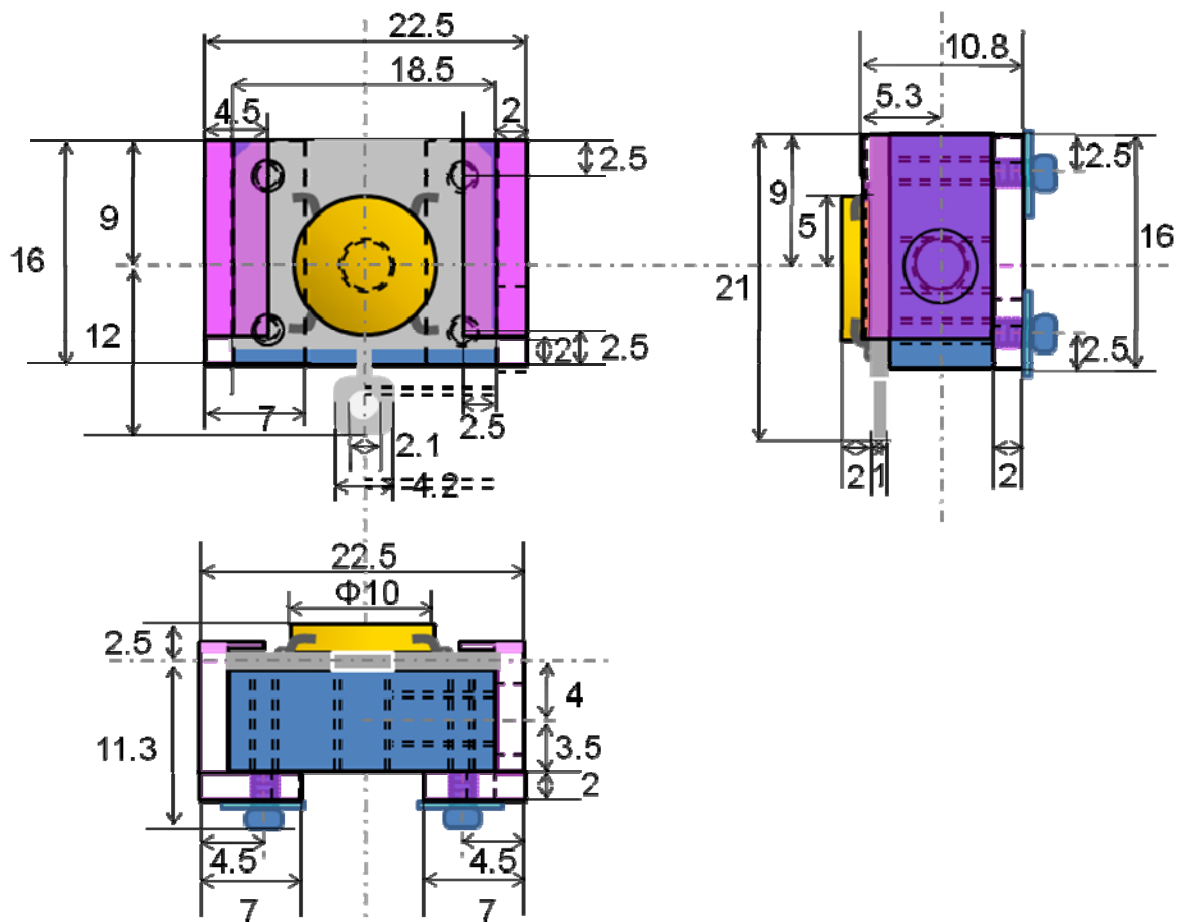


図 2-13 サブ⇄液体チャンバセル間のトランスファー用ホルダー（紫・青部分）の設計図

(a)のデカンチオール膜では成膜を室温で行った。一方、複数の種類の分子を用いる混合膜の場合、同じ種類の分子同士で集まって成膜されてしまうという問題がある。分子同士の相互作用で高い配向性が生み出される SAM 膜では、例えば異なる長さの混合溶液からは同じ長さの分子が固まり成膜する傾向にある。避けられない一面ではある。これを防ぐために、溶液の温度を高く保ったまま成膜すると混合膜でも表面全体に異なる分子が分散して成膜できるという報告がなされている[2-5]。それゆえ、(b)(c)の混合膜では 65°Cの温度に保ち成膜した。エタノールの沸点よりも低い温度である。しかし作製した液体セルでの成膜を数回繰り返すと、液体セルとソーブションポンプが汚染され、液体セルの真空度が下がらない問題が起こった。溶液から分子がセル内に付着したとみられ、セル全体を熱して排気すれば改善するが、多く付着したとみられるゲートバルブを一旦外して拭き、ソーブションポンプは新しく取り換える必要があった。さらに、基板を溶液から取り出す際に表面に液滴が残ってしまい、その部分の膜が見た目にわかる程白くなり、均一な膜にはならなかった。液体セルで成膜したデカンチオール膜の HREELS スペクトルと大気中で成膜した膜のそれを比較すると大差はなかったため、結局、成膜は基板の洗浄後に大気中



で速やかに溶液に漬けることで行うことにした。

図 2-14 は混合膜の成膜時の様子である。蓋のついたガラス瓶に溶液と基板をいれ、ウォーターバスで温めた状態で成膜した。試料は溶液から引き出した直後に、エタノールを流しかけてブロワーで乾燥させる作業を 2 回行い、形成された膜以外の余分な分子や溶媒が表面に残らないようにした。



図 2-14 成膜時の写真

溶液中の分子濃度比率をそれぞれ 1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 4 : 1、1-Decanethiol : 6-Mercapto-1-hexanol = 4 : 1 に調製した混合膜用の 1mM 溶液を用意した。図 2-15 に 1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol の濃度比率の異なる (4 : 1 と 9 : 1 の) スペクトルを並べて示す。

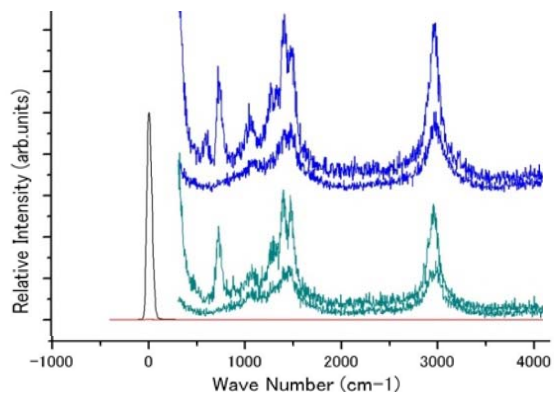


図 2-15 溶質の比率がそれぞれ 4 : 1 (上側) と 9 : 1 (下側) の HREELS スペクトル。各スペクトル強度は、弾性散乱ピークで規格化。

9 : 1 で成膜した膜の HREELS スペクトルは 1-Decanethiol の膜のスペクトルと変化がなかった。9 : 1 では水酸基を末端基とする分子の濃度が低いためと考え、比率を 4 : 1 と大きくした。2.2.3 で示す混合膜の HREELS スペクトルは、全て大気中で (1-Decanethiol) : (水酸基を末端とする分子) = 4 : 1 の比率で 65°C で成膜した膜の結果である。

## 2.5 吸着状態の測定

金基板上に成膜されたデカンチオール SAM の HREELS スペクトルを示す。(a)1-Decanethiol 単分子膜、(b)1-Decanethiol と 11-Mercapto-1-undecanol の混合膜、(c)1-Decanethiol と 6-Mercapto-1-hexanol の混合膜のスペクトルである。

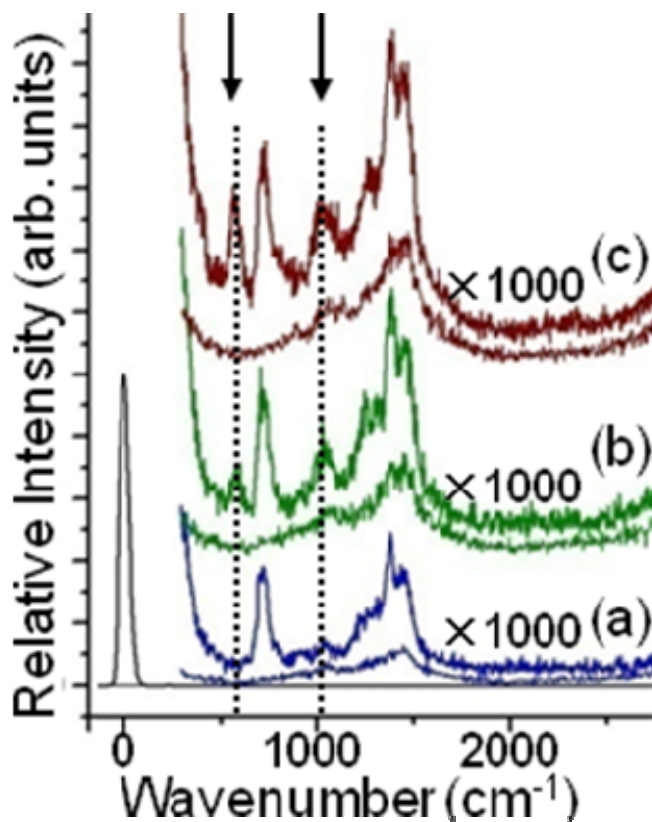


図 2-16 HREELS スペクトル。各試料のスペクトル強度は、弾性散乱ピークで規格化。それぞれ上が Specular、下が Off-specular で測定。

(a)はチオール単分子膜のスペクトル[2-6]をよく再現している。一方、(b)(c)の HREELS スペクトルには(a)と比べて特徴的な二つのピークがみられ、メタノールのラマンや HREELS スペクトルの文献との比較から、それぞれ  $570\text{cm}^{-1}$  が O-H 変角振動モード、 $1010\text{cm}^{-1}$  が C-O 伸縮振動モ

ードと帰属される[2-7][2-8]。このことは、OH基で終端されたチオール分子が(b)(c)の膜には存在し、(a)の膜にはみられないことを示唆する。また、これらの2つのモードはH-D交換反応を追うための指針のピークになりうると考えられた。つまり、H-D交換反応が表面で起これば、反応の前後で表面のOH基がOD基に変化することによって、2つのモードがアイソトープシフトする。(反応が起これば表面のOH基がOD基に替わるので、振動のばね(結合手)にかかる重さが大きくなり、振動数が低く、つまり低エネルギーシフトするはずである。)反応の前と後の表面を観察することで、ピークシフトがみられれば、それは反応の起こったことを示すと考えたのである。この図2-16の(b)(c)のピークをもつスペクトルは何度か再現された。

ところが、その後同じ混合膜を同じ成膜条件で作製・測定しても、HREELS測定ではスペクトルの再現性が取れないという問題が起きた。図2-17は1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 4 : 1の混合膜、図2-18は1-Decanethiol : 6-Mercapto-1-hexanol = 4 : 1の混合膜のスペクトルの例を示す。それぞれの図の一番上のスペクトルは、比較のためのチオール膜のスペクトルである。同じ混合膜でも観測強度比が異なるスペクトルがとれた。繰り返し測定すると、チオール膜に酷似したスペクトルがとれることが多かった。

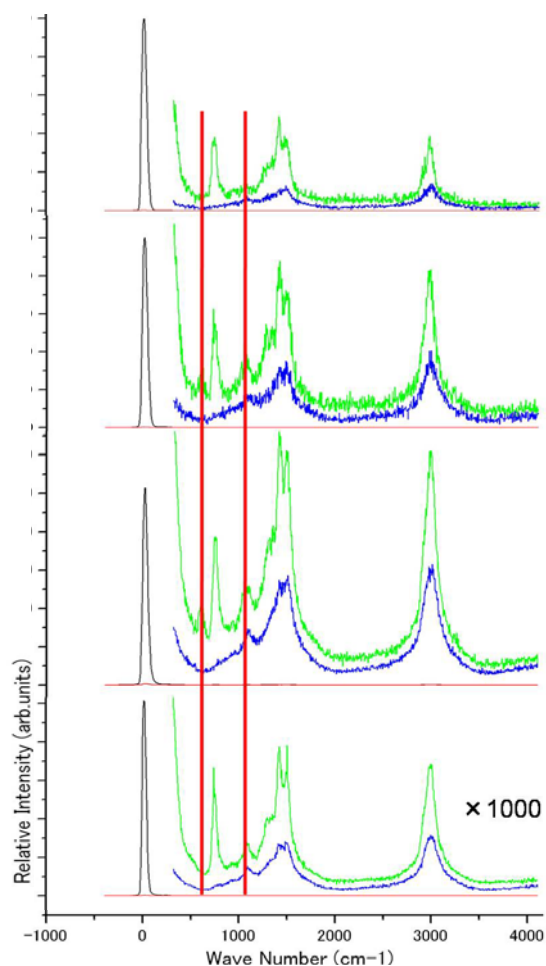


図 2-17 上は 1-Decanethiol、1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 4 : 1 のスペクトルが3つの下のグラフ、そのうち下2つがジチオール(粉末)使用。

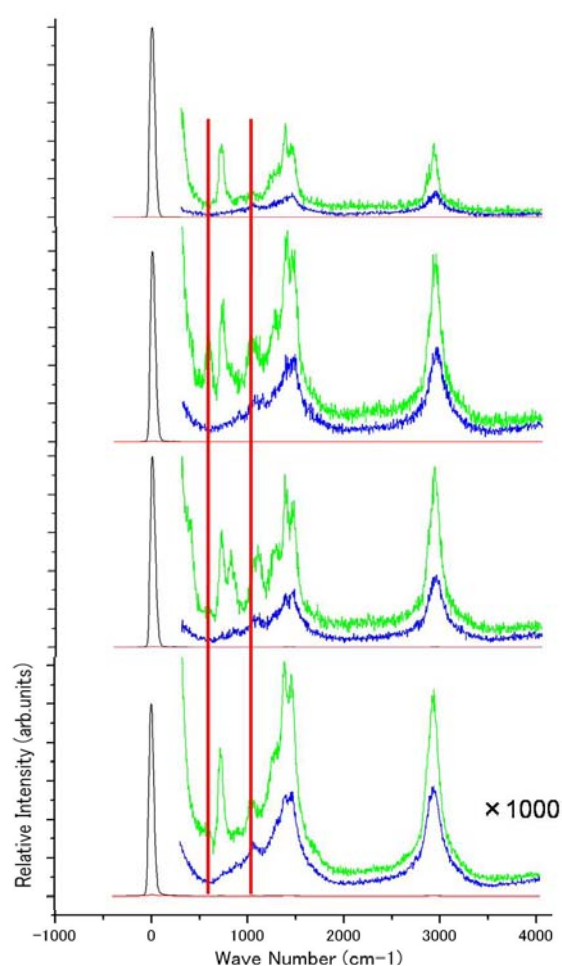


図 2-18 上は 1-Decanethiol、1-Decanethiol : 6-Mercapto-1-hexanol = 4 : 1 の3つのスペクトルが下のグラフ。

原因は試薬のチオール分子が化学的に不安定なためと考え、固体である 11-Mercapto-1-undecanol ジチオールを用いて成膜した結果が図 2-17 の下 2 つであり、それらも再現性はとれていない。また、溶液の時点で二種類の分子が十分に混ざり合っていない可能性を考えて、混合溶液を超音波洗浄機にかけた後に成膜を試みたが、デカンチオールと変わらないスペクトルが得られた。さらに、ビーカーやピペットからの混入物の影響も考え、器具をより十分に丁寧に洗浄・乾燥させて成膜したが、特に変わりはなかった。溶液を成膜時に温めるウォーターバスから水蒸気が混入した可能性を考え、実際に溶液に少量の水を加えてみて成膜したが解決せず、結局スペクトルの再現性に問題があり交換反応の実験には至らなかった。結論として、成膜における水酸基の密度の制御が困難であると言わざるを得ない。それは次に示す STM 像からも推測できる。

## 2.6 表面形状の測定

まずは(a)1-Decanethiol 単分子膜の STM 像を示す。像の明るい部分はトンネル電流がより流れやすい部分で、表面の高さが高い部分とみてよい。像ごとの濃淡はそれぞれ表面の形状がわかりやすいように一枚ずつ変えており、多少異なる。

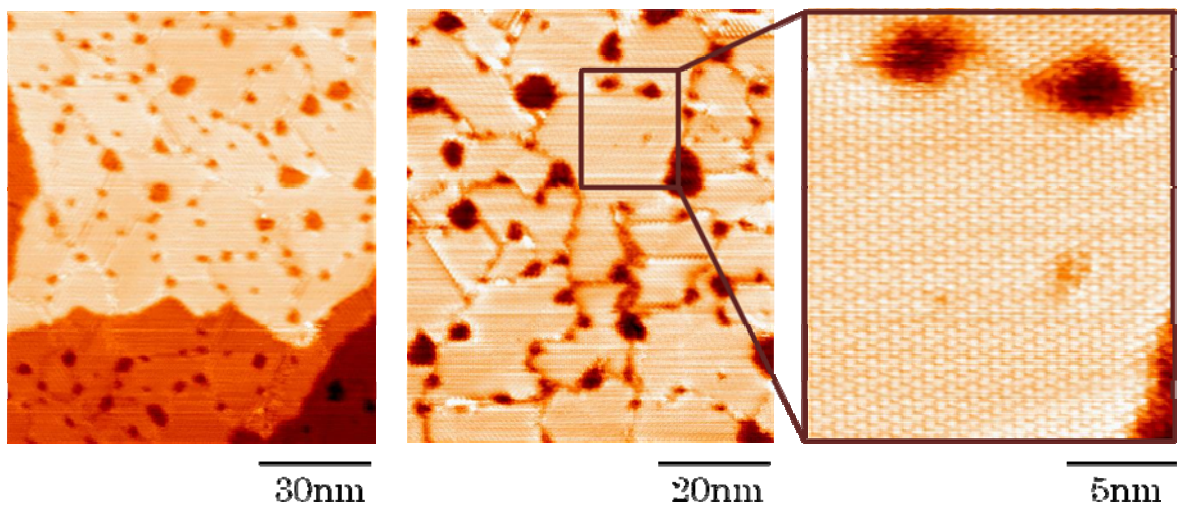


図 2-19 STM 像(120×100nm<sup>2</sup>)。サンプル電圧とトンネル電流は 1.8V, 0.2nA

図 2-20 STM 像 (80×68nm<sup>2</sup>)。1.8V, 0.2nA

図 2-21 STM 像 (20×17nm<sup>2</sup>)。1.8V, 0.2nA

図 2-19 では金表面のテラスとピット、さらにピットの深さが金表面の単分子ステップの高さと等しいことが像の濃淡から確認できる。図 2-20 から、金表面のピットをつなぐような形で線欠陥(missing row)があり、ドメインが出来ているのがみえる。ピットと線欠陥は、二つのドメイン間のチオール部分の配列不整合やアルキル鎖の傾き方(飽和吸着したチオール分子は表面垂直から 30° 傾いて金表面に形成する)の違いによって生じる。表面にみられるくぼみの内部には分子が存在することと、その深さが金表面の単分子の高さに等しいことから、これらは金表面のく



ぼみであり、空乏欠陥 (vacancy island: VI) とよばれる。VIが生じる原因としては、分子吸着に伴い金表面のストレスが緩和される際に金原子が余分に表面からはじきだされる等の機構が提案されているが、議論は続いている[2-9]。図 2-21 では、チオール分子がきれいに整列している様子がみられる。下地の Au(111)の格子長の $\sqrt{3}$ 倍の $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  構造である。またこの分子の配列には $(4\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$ 構造も存在することが知られている[2-10]。

混合膜の STM 像を以下に示していく。まず室温で成膜した混合膜を図 2-22 に示す。室温での成膜では、長さの異なる分子同士が別々のドメインを形成して膜ができていることがわかる。

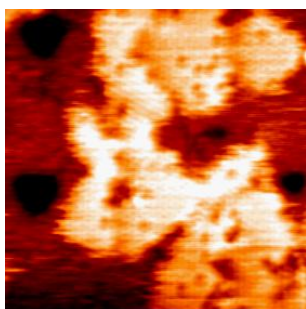
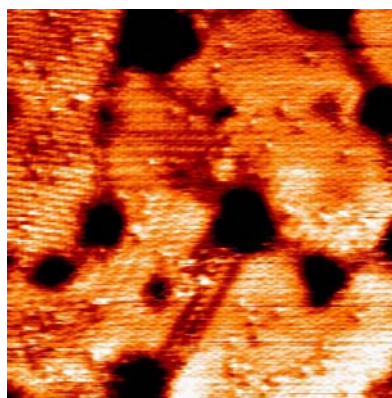
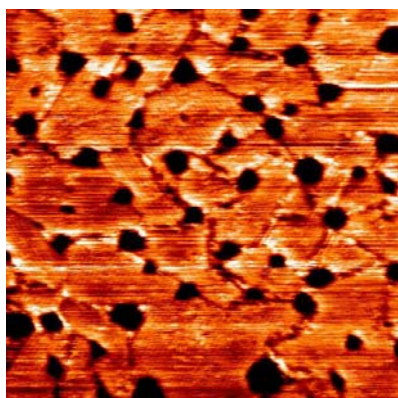


図 2-22 STM 像( $28\times 28\text{nm}^2$ )。1.8V, 0.2nA at RT  
1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol(9:1) on deposited Au(111) on mica

次に 65°Cに溶液を加熱して成膜した 1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol (4:1) on Au(111) の STM 像を示す。



ピットの深さ ; 250pm、  
分子鎖 ; 100pm 程度、  
分子間距離 ; 0.5~0.6nm

図 2-23  $100\times 100\text{nm}^2$  2.18V , 0.19nA 図 2-24  $40\times 40\text{nm}^2$  2.0V , 0.224nA

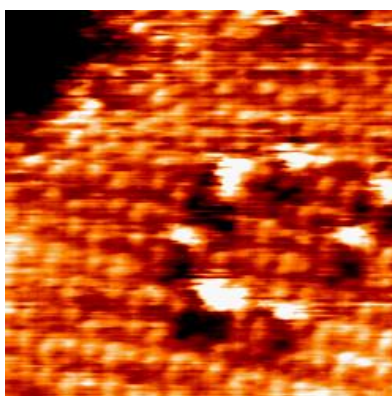
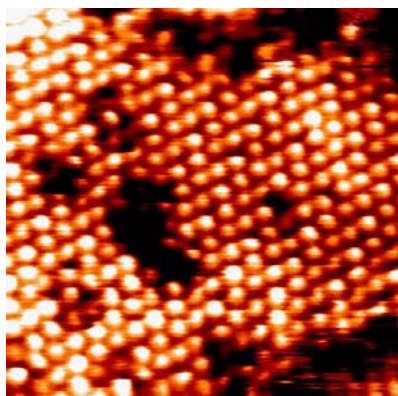
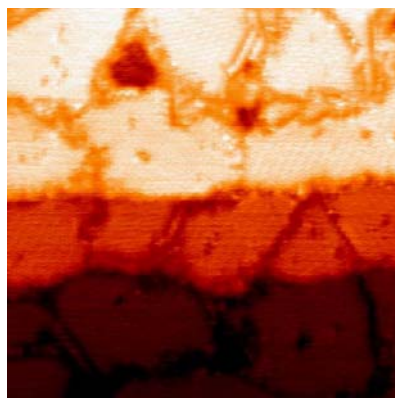
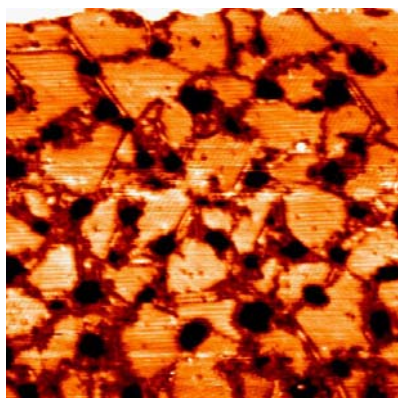


図 2-25  $10\times 10\text{nm}^2$  2.0V , 0.23nA 図 2-26  $10\times 10\text{nm}^2$  2.0V , 0.24nA

図 2-23 から、 $100 \times 100 \text{ nm}^2$  の大きさの像で比較すると、デカンチオール の図 2-19 とほぼ同じように膜が出来ているのがわかる。ただ、図 2-19 と比べると、像をとるために調節したサンプル電圧とトンネル電流の大きさから、デカンチオール の膜よりも表面に凹凸があり、針が表面をひっかけないように像をとるためには針を少し離す必要があることがわかる。より拡大した図 2-24 をみても、周りよりも明るいスポットが分散して存在しているのがみられる。図 2-20 と比較すると明らかである。さらに拡大した図 2-25 では、一部の分子の高さが低くなっているように見える。これは、STM の計測では、電圧や電流を変えて測定するとスポットが明るくみえたり暗く見えたりすることがある上、チップの状態が変化することでも STM 像のコントラストの反転が起こるためである。図 2-26 はまた別のドメインでの像である。分子の並び方が  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造にはなっていないドメインであることが確認できる。

続いて  $65^\circ\text{C}$  に溶液を加熱して成膜した 1-Decanethiol : 6-Mercapto-1-hexanol (4: 1) on Au(111) の STM 像を示す。



ピットの深さ ; 250pm、  
分子鎖 ; 150pm 程度、  
分子間距離 ; 0.5~0.6nm

図 2-27  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  2.57V , 0.19nA    図 2-28  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  2.26V , 0.20nA

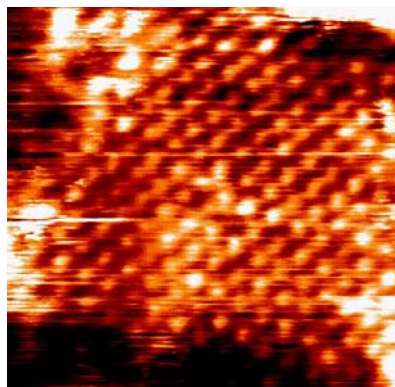
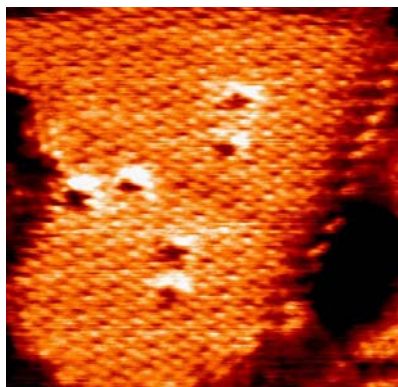


図 2-29  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  2.22V ,    図 2-30  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  2.0V , 0.23nA

図 2-27 より、この混合膜でもほぼきれいに分子膜が作られたことが確認できる。これらの図からは、分散した暗いスポットが観察された。1-Decanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 4 : 1



の混合膜との違いは、分散してみられるスポットの数が多少少ないことと、線欠陥の深さが浅く見えるということである。短い分子が線欠陥の部分に集まっている可能性も考えられる。

これら混合膜にみられたスポットの密度を STM 像から概算する（数える）と、二種類の混合膜でそれぞれ以下のようになった。

C11OH/C10=1/4 at 65°C

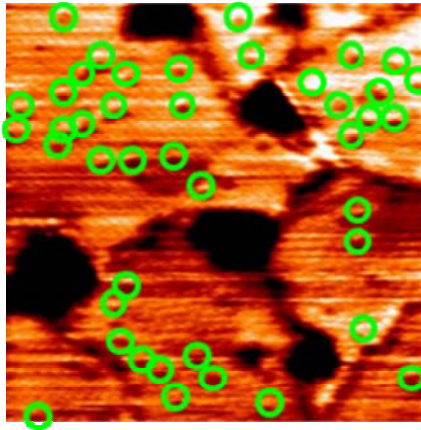


図 2-31  
42 個/ 38×38 nm<sup>2</sup>  
2.2V , 0.2nA

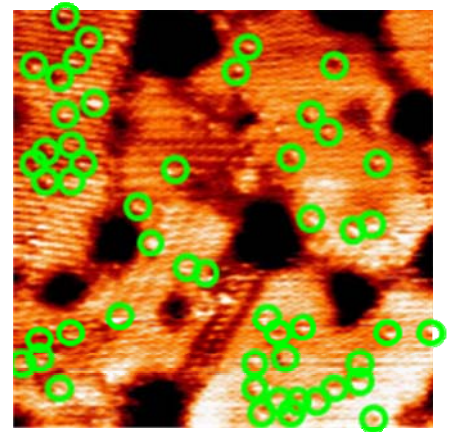


図 2-32  
51 個/ 40×40 nm<sup>2</sup>  
2.0V , 0.224nA

C6OH/C10=1/4 at 65°C

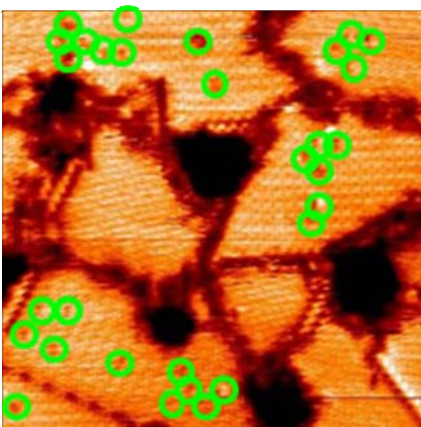


図 2-33  
30 個/40×40nm<sup>2</sup>  
2.26V , 0.20nA

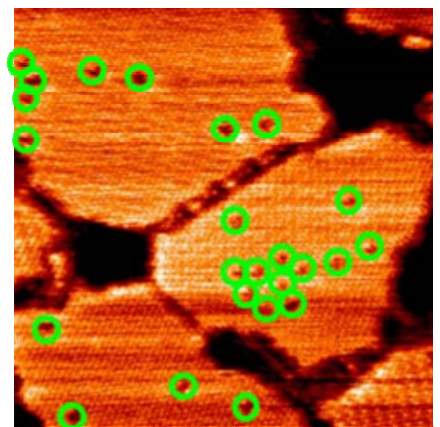


図 2-34  
29 個/ 40×40 nm<sup>2</sup>  
2.3V, 0.2nA

図 2-25 の C10 分子鎖を数えるとほぼ 10×10nm の面積に 300 程度あった。それと比べると、スポットの数は図 2-31 から図 2-34 のように 30~40 個程度である。ここから比を単純に計算しても OH 基 : C10  $\approx$  1 : 100~150 程度であり、溶液中における分子濃度比率に比べ極端に OH 基の密度が低い結果となっている。

よって以上の STM 像をまとめると、以下のような考察ができる。図 2-35 に Au(111)上に成膜した(a)1-Decanethiol 単分子膜、(b)1-Decanethiol と 11-Mercapto-1-undecanol の混合膜、(c)1-Decanethiol と 6-Mercapto-1-hexanol の混合膜の模式図と STM 像を示す。

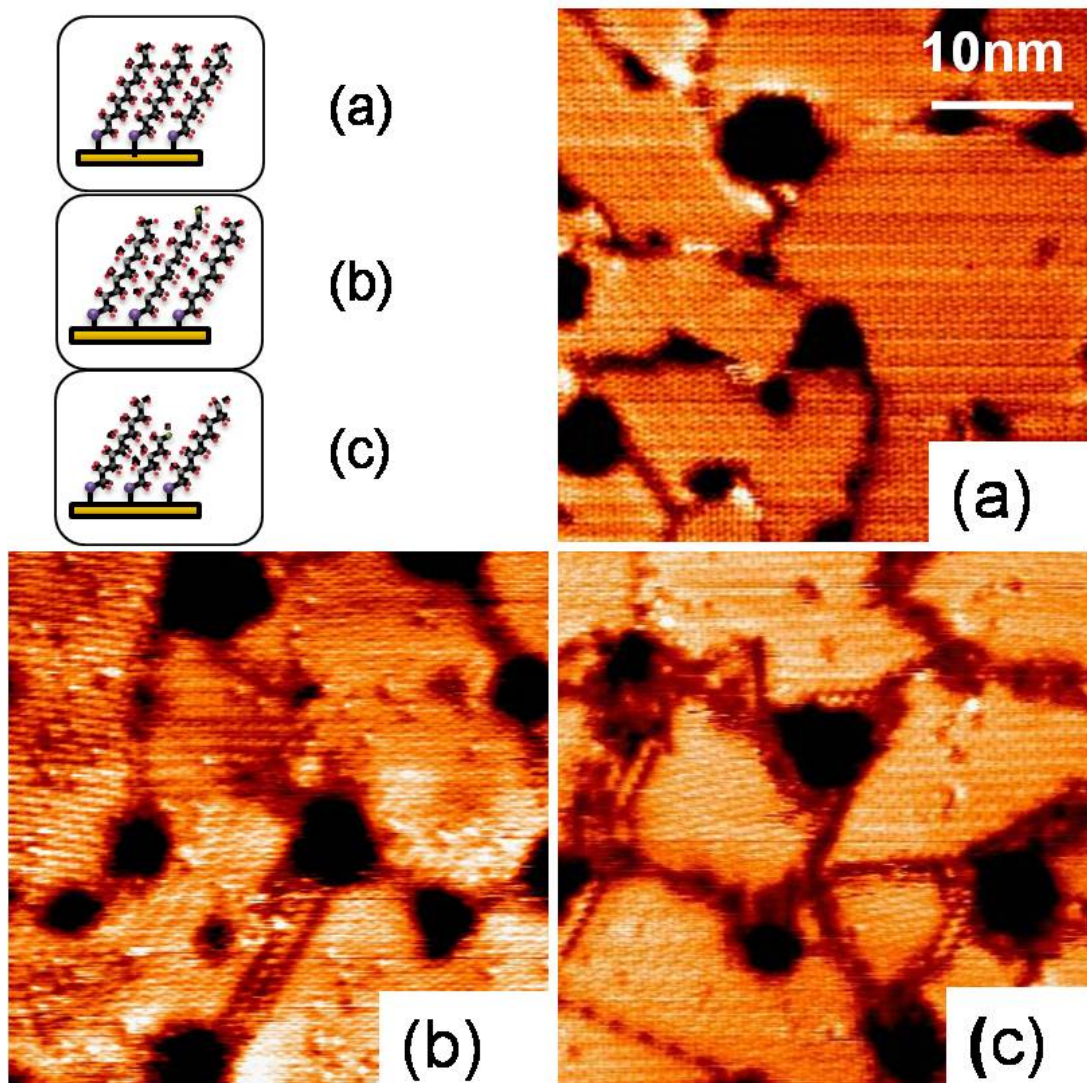


図 2-35 試料の模式図と STM 像(40×40nm<sup>2</sup>)。サンプル電圧とトンネル電流はそれぞれ(a)1.8V, 0.2nA (b)2.0V, 0.224nA (c)2.26V, 0.2nA。

試料(a)の STM 像では周期性よく並んだ分子のドメインがみられる一方、混合 SAM 膜である試料(b)と(c)の STM 像では、成膜温度を調整することにより、所々に高さの異なるスポットが観測されるようになった。この結果から、デカンチオール SAM 中に水素終端のチオールが分散して吸着していることが確認された。ただ、成膜時の溶液の分子濃度比率に比べると、スポット対デカンチオール分子の数は 1/100 程度であり、非常に少ないことが明らかになった。また、水酸基で終端した分子が、各ドメインの端に沿って密集している可能性もあることも示唆された。このように、水酸基で終端した分子を高密度に分散させるには、更に成膜条件を調整する必要がある上、混合溶液を用いない別の成膜手法を検証する必要があると思われる。





### 第3章 ジイソシアニド自己組織化膜の研究

この章では反応制御のためのもう一つのアプローチに沿った実験について述べていく。平らな基板上の SAM の上に触媒として働く金属錯体をそのままつけ、それによって触媒を高密度に表面に配置させ、反応場をつくるというアプローチである。

触媒を SAM の上に担持させると、溶液中で反応させる均一系触媒に対して、触媒の回収や再利用が容易であることとともに、活性中心金属種周りを分子レベルで精密に制御できるという利点がある。本研究では水素化反応に触媒活性をもつ Rh 錯体等を用いた。

#### 3.1 ジイソシアニド膜と触媒

実験ではジイソシアニド分子を用いた。イソシアノ基を2つ有する分子である。イソシアノ基は1価の官能基であり、一酸化炭素と似た電子構造を持つために、図 3-1 のような共鳴式によりその反応性が理解されている。これにより、一酸化炭素と同様に遷移金属への強い配位性を持つため、ジイソシアニド分子は遷移金属表面への固定化が可能であり、さらにもう一方のイソシアノ基に遷移金属錯体への固定化も可能となる。よって、結果的に図 3-2 のように、表面と遷移金属錯体の間に分子を形成することが可能と考えられている。

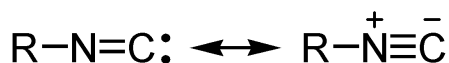


図 3-1 イソシアノ基の共鳴式



図 3-2 金表面に固定したジイソシアニド分子の模式図

このジイソシアニド単分子膜を用いて、図 3-3 のような表面を形成したい。SAM の上に錯体を結合させることで、反応性に影響を与える触媒を表面に配置し、反応場を作ることが狙いである。

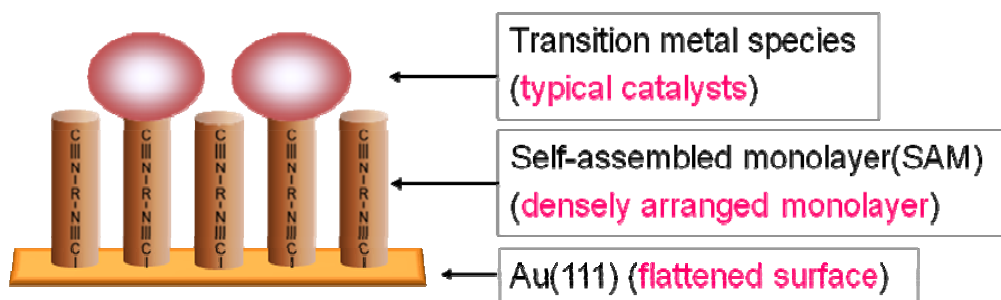


図 3-3 金表面に固定したジイソシアニド単分子膜の上への遷移金属錯体の固定化

平坦な基板である Au(111)表面と、典型的な触媒である遷移金属錯体の間のバッファー層としてこのジイソシアニド単分子膜に注目した理由は、遷移金属に対する強い配位性だけではない。以下に示す有機溶媒中での加熱実験下では、金表面に作成される代表的な自己組織化膜であるチオール膜よりも、ジイソシアニド膜が安定であることが示唆されているのである[3-1]。

図3-4にアルカンチオールの概略図と金上のアルカンチオール分子膜のXPSスペクトルを示す。アルカンチオール SAM を構成する硫黄を観測している。硫黄の 2p 軌道の XPS スペクトルは青線で示されており、観測された結合エネルギーの値から、硫黄が金基板と化学結合を作りチオレートとして吸着していることが確認できる。一方、ヘキサン溶液中で 60°C で 24 時間加熱した試料の XPS スペクトルは赤線で示されており、低エネルギー側に新たなピークが現れていることがわかる。これはアルカンチオールの分解物であるとみられる原子状硫黄のピークである。このように、分子のまま金と結合している硫黄と、原子状で金上に存在する硫黄の 2 種類の XPS スペクトルが観測されたことから、ヘキサン溶液中で 60°C で加熱するとチオール膜の化学結合は影響を受け、分解してしまうことがみてとれる。

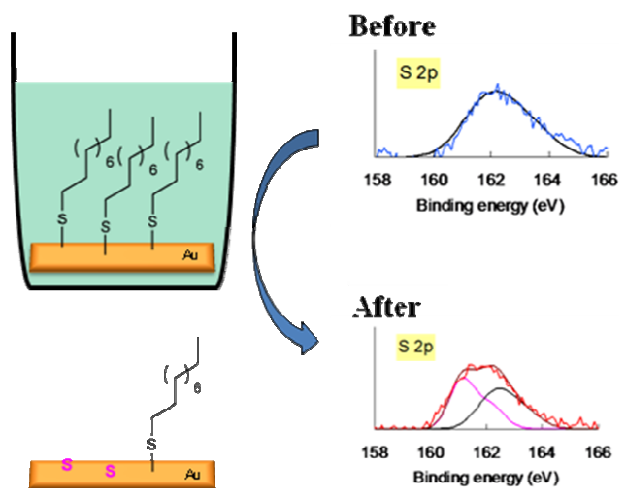


図 3-4

これに対して、ジイソシアニド SAM についても同様に、ヘキサン溶液中で 60°C で 24 時間加熱したが、窒素の 1s 準位は溶液中での加熱の前後でも、ピーク位置・形状・強度に変化がみられず、ジイソシアニド膜が金上に安定したまま存在していることがわかった。また、トルエン溶液中で試料を 100°C で加熱し同様の実験をおこなっても、ジイソシアニド膜は安定であるということが確認された。したがって、金上のジイソシアニド SAM は、有機溶媒中でより広域な加熱条件下で利用できるものと期待される。

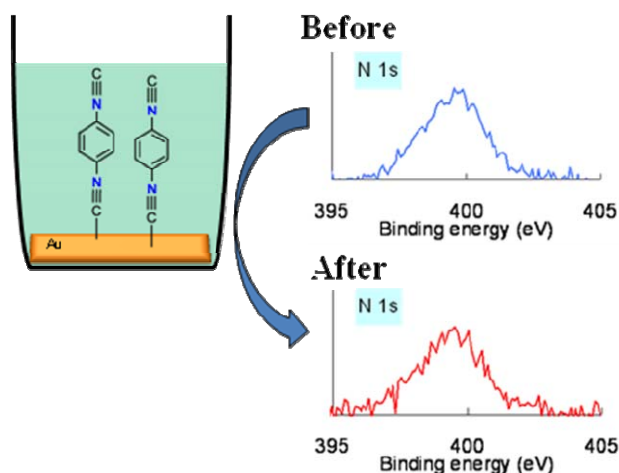


図 3-5

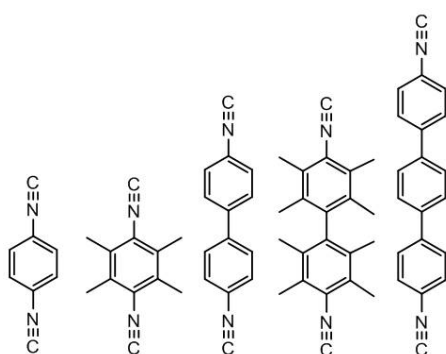


図 3-6 パラジイソシアニド化合物

このジイソシアニド膜について、これまでもいくつか研究がなされている。例えば図 3-6 に示すように分子の両端にイソシアノ基を有するパラジイソシアニド化合物では、対称性が高く、片方のイソシアノ基が基板に結合され、もう一方のイソシアノ基が結合せずフリーであることが IR スペクトルから示されている。その結果から、イソシアノ基が金表面上に結合する際、ベンゼン環が表面に対して、ほとんど直立した構造となる単分子層を形成するということが推測されている (図 3-7) [3-2][3-3]。また、フェニレンジイソシアニド分子膜の上に図 3-8 に示すルテニウムフタロシアニンという金属錯体を固定化できるという報告もある[3-4]。

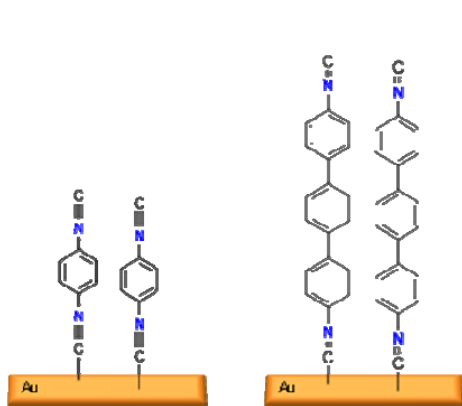


図 3-7 金上のジイソシアニド分子の例

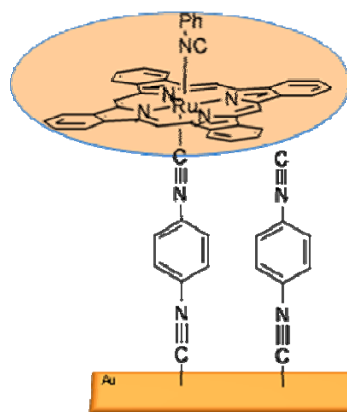


図 3-8 フェニレンジイソシアニド分子とルテニウム錯体の例

しかしながらジイソシアニド単分子層の上に金属錯体を固定化した研究例は上記の一例のみで、担持した金属種の定量などの構造情報や応用についての言及はなされておらず、十分な研究がなされていないのが現状である。そのため、北海道大学の原准教授らはジイソシアニド膜の作成と、その膜の被膜率を X 線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)等を用いて、結合状態を赤外吸収分光法(Infrared absorption spectrometry ; IR)を用いて研究を進めてきた。本研究では、彼らとの共同研究として、さらに詳しいジイソシアニド膜の特性を、HREELS による振動分光法と STM による表面形状測定との2つの面から解き明かすことを目的とした。

## 3.2 特性研究

### 3.2.1 試料作製

今回の実験で使用した試料は、HREELS や STM での測定の基板として用いた Au(111)単結晶の清浄化を除いて、原准教授らによって合成・成膜されたものである。3.2.3 と 3.2.4 の結果も同様である。

3.2.3 と 3.2.4 では基板としてマイカまたはガラス上に蒸着した金表面を用いている。単分子膜は1,4-フェニレンジイソシアニド(以後 PDI と記す)とターフェニル骨格を有する 4-4'-ターフェニレンジイソシアニド(以後 TPDI と記す)を用いた。PDI 単分子層形成は、マイカまたはガラス基板上に蒸着した金表面を 1mM の PDI を加えたエタノール溶液に、室温、窒素雰囲気下で浸漬させることにより行われた。TPDI 単分子層形成はジクロロメタンを溶媒に用いて、PDI の場合と同様の手法で調製された。

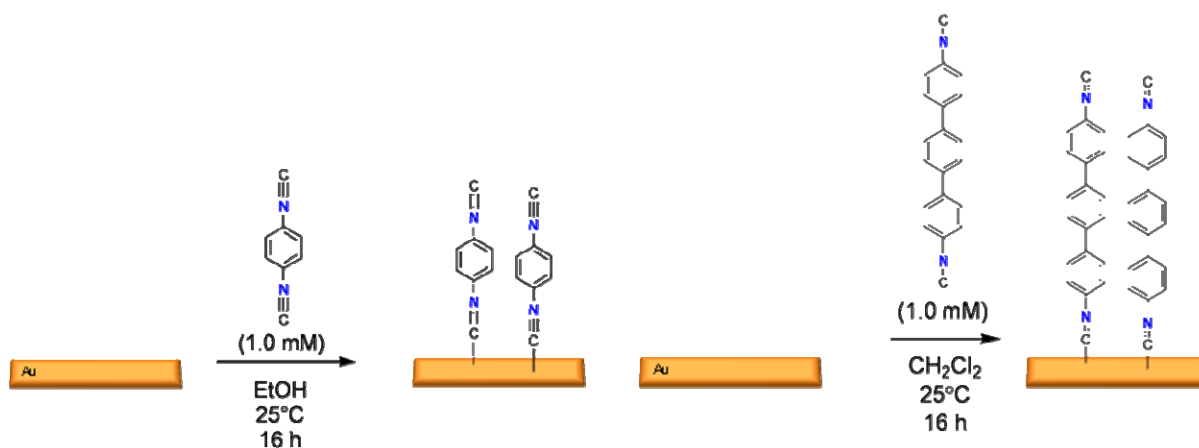


図 3-9 PDI 分子の成膜

図 3-10 TPDI 分子の成膜

### 3.2.2 実験装置

3.2.3 と 3.2.4 では共同研究している原准教授らの研究結果を紹介するが、その測定で使用された実験装置を簡単に紹介する ((i),(ii))。 (iii),(iv)については前章と使用条件が同じであり、す

で述べたので省略する。

#### (i) X線光電子分光

##### X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

光電子分光の一種で、サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することでサンプルの構成元素とその電子状態を分析する方法である。物質に X 線を照射すると原子軌道の電子が励起され、光電子として外にたたき出される。この光電子は  $E = h\nu - E_B$  ( $E_B$  は電子の結合エネルギー) に従ったエネルギー値をもつため、X 線のエネルギーを一定 (単一波長) にすれば  $E_B$  を求めることができる。一般に観測される電子の結合エネルギーは各元素と化学結合状態を反映した固有の軌道エネルギーとなるから、この測定から元素の種類と量、吸着主の結合状態がわかる。また、本測定手法における光電子の脱出深度が極めて短いことから、物質のごく表面 (数 nm) の情報を引出すことが可能である。

#### (ii) 赤外吸収分光

##### Infrared absorption spectrometry (IR)

赤外吸収分光法は、測定対象の物質に赤外線を照射し、透過 (あるいは反射) 光を分光することでスペクトルを得て、対象物の分子構造や結合状態を知る最も一般的な振動分光法である。物質を透過 (あるいは反射) させた赤外線の光強度は、照射した赤外線よりも、分子の運動の状態遷移に使われたエネルギー分だけ弱くなる。この差を検出し、分子に吸収されたエネルギー、つまり対象分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーを計測することが出来る。赤外線の吸収は、分子振動・回転に伴って双極子モーメントが変化する場合に生じるため、分子固有の値である上、そのピークシフトから分子の化学状態を同定することが可能である。また、励起過程には厳密な選択則があり、分子の対照性や構造に関する知見を得ることが出来る。

#### (iii) 高分解能電子エネルギー損失分光法

##### High-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)

ジイソシアニド分子の配向と結合状態、さらに分子膜に金属錯体をのせた試料の配向と結合状態を観察するため、HREELS 測定を行った。(原理に関する詳細は、2.3(i)参照のこと)

#### (iv) 走査トンネル顕微鏡

##### Scanning tunneling microscope (STM)

STM でジイソシアニド SAM の表面形状を観測し、検討した。(原理に関する詳細は、2.3(ii)参照のこと)

### 3.2.3 被膜率の測定

ジイソシアニド SAM における金属錯体の被膜率を明らかにするために、XPS を用いた定量分析が行われた (原准教授らによる実験)。まず、PDI 単分子膜を作成し、これをベンゼンルテニウム (II) ジクロライドダイマーの DMF 溶液に浸漬させて、図 3-11 に示すようなルテニウム錯

体の固定化を行った。XPS 測定で得られた Ru 3p 1/2、N 1s、Cl 2p それぞれのスペクトル (図 3-12) から元素組成比(ピーク面積 / 光イオン化断面積)を求めると N:Ru:Cl= 2.0:1.0:0.7 であった。

### RuCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> on PDI

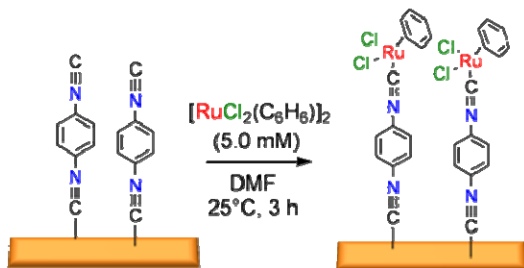


図 3-11

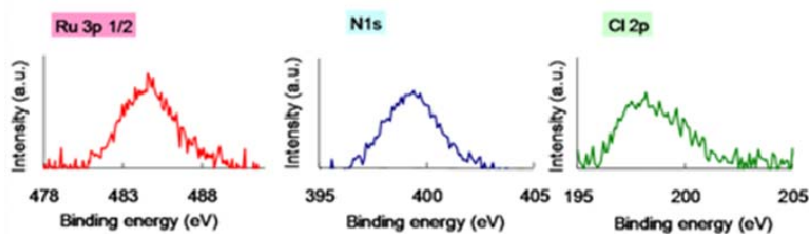


図 3-12

一方、TPDI 単分子層をロジウムジカルボニルクロライドダイマーのベンゼン溶液に浸漬することで、図 3-13 のようなロジウムジカルボニル錯体の固定化を行った。XPS 測定で得られた Rh 3p 1/2、N 1s、Cl 2p それぞれのスペクトル (図 3-14) から元素組成比(ピーク面積 / 光イオン化断面積)を求めると N:Rh:Cl= 2.0:1.3:1.6 であった。

### RhCl(CO)<sub>2</sub> on TPDI

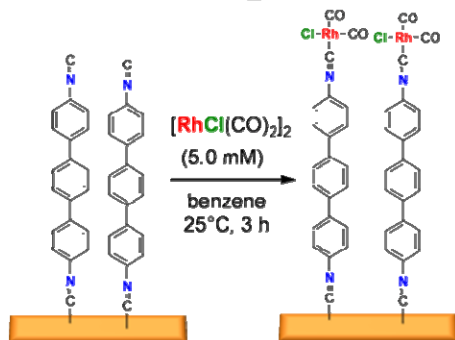


図 3-13

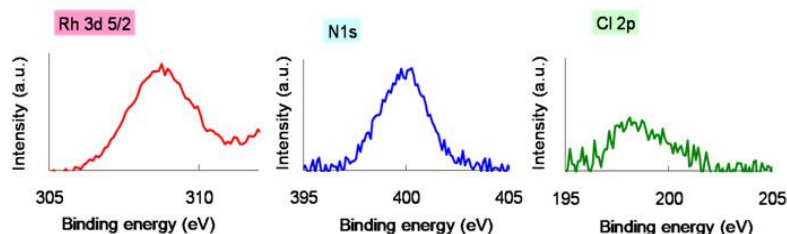


図 3-14

これらの結果より、金属錯体は単分子膜に対してかなり高い割合で固定化されていることが明らかである。ただし、解析結果には誤差が含まれていることを理解しなければならない。XPSは表面に対して非常に敏感な測定手法で、検出器から見て表面の深い位置にある元素は検出されにくくなる特性がある。ジイソシアニド分子膜の場合、表面近傍にあるNは、上にフェニル基、さらにその上にRh錯体が載っている構造を取る。そのため、表面近傍にあるNから放出される光電子は検出器に届く前に上の構造物によって阻害される。この阻害影響は化合物固有のパラメータ (attenuation length : 減衰距離) であり、一般的に知られている値ではない。

また、Clの含有率が予想される金属錯体中の含有率に比べて低くあるいは高くなっているが、これはX線照射中にClが外れるためである可能性もある。また、Cl 2p領域のスペクトル感度がRhの領域に比べて数分の一程度と弱いことも誤差を大きくする要因となっている可能性がある。錯体化に用いた前駆体そのまま表面に固定化されれば、 $\text{RhCl}(\text{CO})_2$ の場合は元素比はRh:Cl=1:1となるのが望ましいが、現在のXPS測定条件ではCl 2p領域のスペクトル感度の弱さから、測定の結果にばらつきがある。従って、XPSによる元素比の見積もりには1,2割ほどの誤差が含まれていることを、考慮しなければならない。

### 3.2.4 結合状態の測定

イソシアニド基の結合状態を明らかにするために、様々な状態におけるIR測定を行った(原准教授らによる実験)。また、金属錯体の固定に伴うジイソシアニド膜の構造変化の有無に関しては、HREELSによる測定から知見を得ることが出来た。

#### 3.2.4.1 ジイソシアニド SAM (IR 測定)

金蒸着膜に成膜したTPDI膜のIRスペクトルと、ジクロロメタン溶液中のTPDI分子のIRスペクトルを図3-15に示す。溶液中ではCN基が結合していない状態で存在するが(Free-CN)、成膜後には金表面との結合を反映し新たな振動モードのピークが現れる(Au-CN)。このとき、元の振動モードに似たピークも同時に存在しているため、TPDI膜ではジイソシアニド分子の片方のイソシアノ基が金表面と結合し、もう片方のイソシアノ基が結合していないことが推測できる。



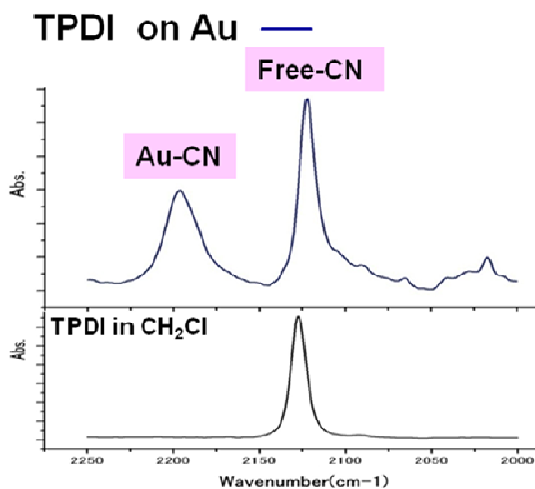


図 3-15

### 3.2.4.2 錯体をつけたジイソシアニド SAM (IR 測定)

続いて金上の TPDI 膜にロジウム錯体をつけた試料の IR スペクトルを示す。図 3-16 のスペクトルは、下から順に金上の TPDI 膜、ジクロロメタン溶液中のロジウム錯体、ジクロロメタン中のロジウム錯体と TPDI 分子、一番上が金上の TPDI 膜にロジウム錯体を結合させた試料のスペクトルである。

図 3-16 のスペクトルを比較すると、錯体をつけることで、結合せずフリーであった CN グループのピークが消え、かわりに錯体の Rh と CN の振動モードのピーク (Rh-CN) が現れていることがわかる。また金との振動モードも存在したままである。したがって、TPDI 分子は金上にイソシアノ基の一方を結合させ、もう一方を真空中にのぼして存在することが確認された。さらにフリーの CN グループのピークが錯体担持によってきれいに消失していることから、錯体が分子膜のフリーのイソシアノ基のほぼすべてに結合したと判断できよう。図 3-16 の上の 3 つのスペクトルにみられる低エネルギーの二つのピークは、錯体の CO の振動モードである。

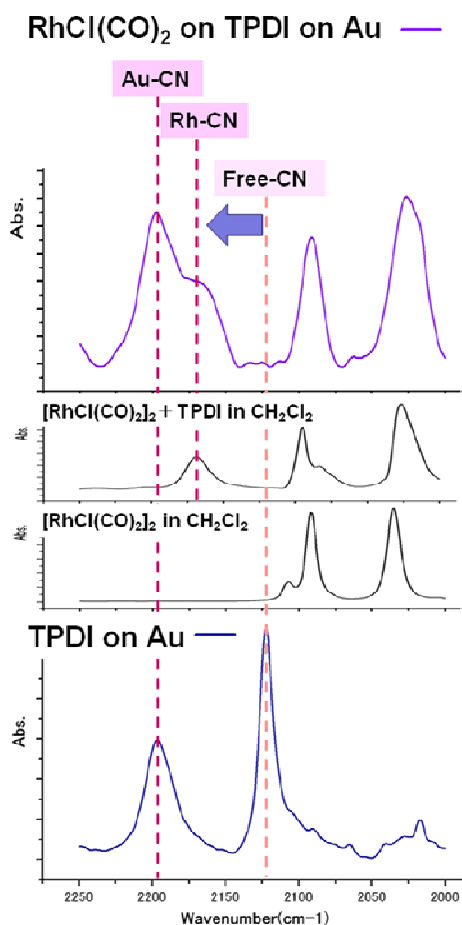


図 3-16

### 3.2.5 分子配向と結合状態の実験 (HREELS 測定)

#### 3.2.5.1 ジイソシアニド SAM

図 3-17 に 1,4-phenylene diisocyanide (PDI) と 4,4'-terphenyldiisocyanide (TPDI) からなる金表面上の自己組織化膜の HREELS スペクトルをそれぞれ示す。鏡面反射位置での検出信号強度は、金上のデカンチオール SAM と比べると (グラフに載せてはいない) とても小さく、弾性散乱のピーク強度において 1/20 程度である。このことから、分子膜における周期性が低いことが推測される。鏡面反射位置で測定したスペクトルから非鏡面反射位置で測定したスペクトルの差をとることにより、双極子散乱成分 (表面垂直な成分を持つモードがある。) を抜き出すことができる。この差スペクトルに、ベンゼン環の面外変角振動 ( $810\text{cm}^{-1}$ )、面内変角振動 ( $1100\text{cm}^{-1}$ ) の双方のピークが観測されていることから、ジイソシアニド分子は表面に対して分子軸を傾けた構造となっていることが示唆される。またベンゼン環の C-H 伸縮振動モードの観測振動エネルギーから、PDI 分子膜ではベンゼン環と基板の相互作用が強いこと、TPDI 分子膜では吸着の影響が少ないベンゼン環が存在することが、それぞれ確認された。表 3-1 に、スペクトルのピークの値とそれに対応するベンゼン環の振動モードを示した。

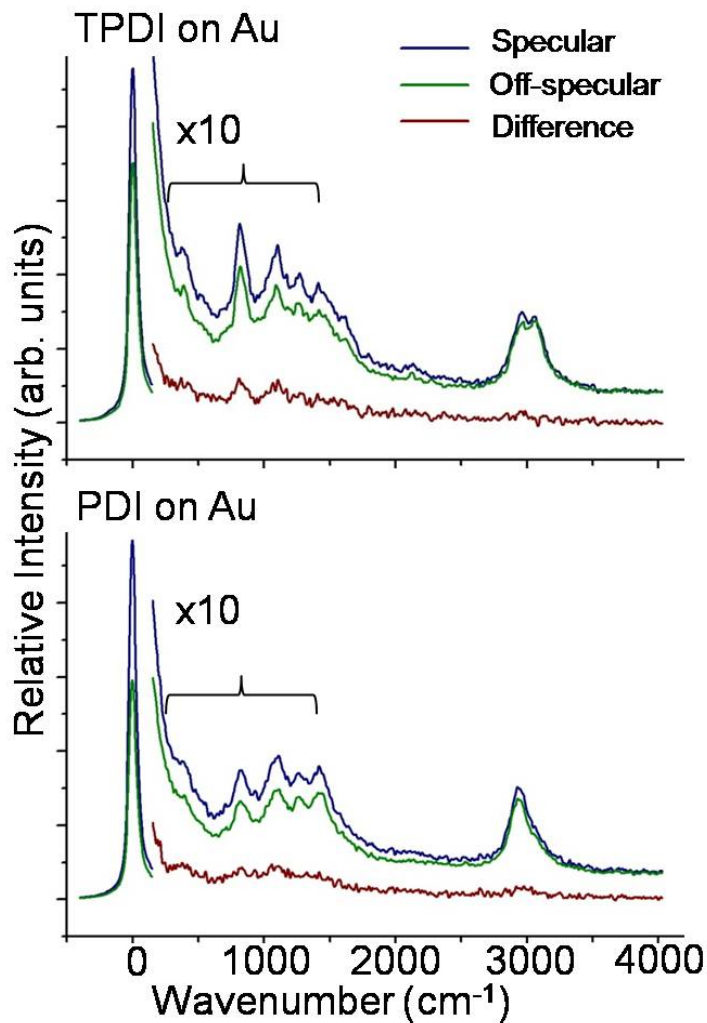


図 3-17 ジイソシアニド膜の HREELS スペクトル

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Vibrational modes of benzene ring
370	Out-of-plane ring bending
810	CH out-of-plane bending
1100	CH in-plane bending
1260	In-plane ring stretching (?)
1600	C=C stretching
2950	Shifted CH stretching of unsaturated C
3050	CH stretching of unsaturated C

表 3-1 ピーク値と振動モード

### 3.2.5.2 錯体をつけたジイソシアニド SAM

次に図 3-18 に TPDI 膜上に金属錯体を結合させた膜の HREELS スペクトルを示す。

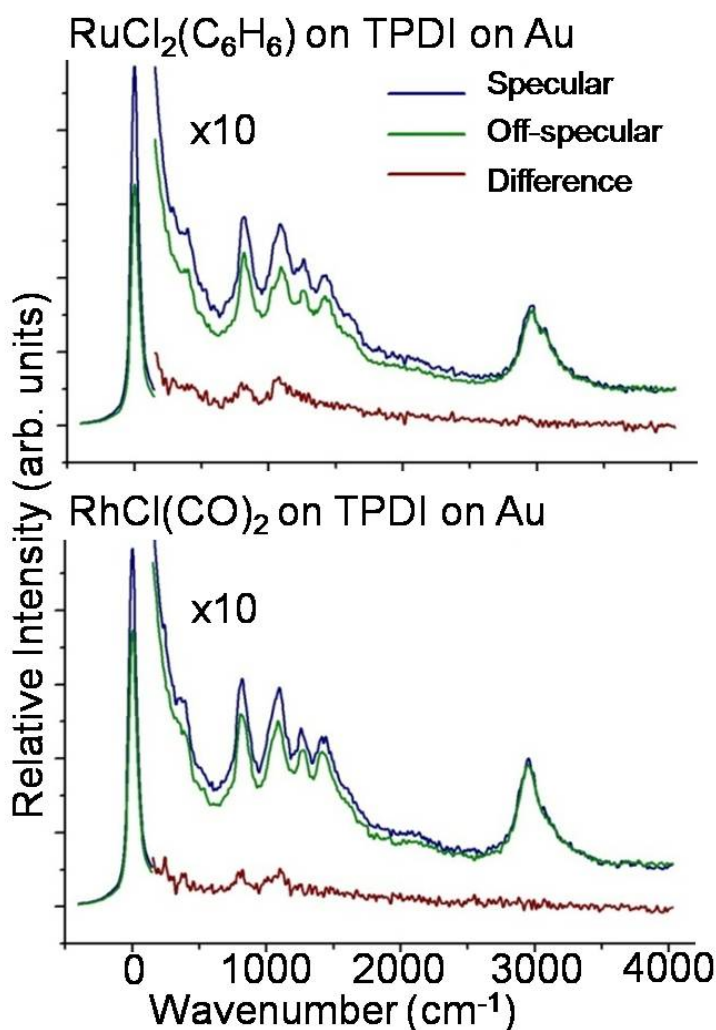


図 3-18 錯体をつけた TPDI 膜の HREELS スペクトル

図 3-17 の TPDI スペクトルと比較すると、TPDI のスペクトルからの変化はわずかであり、TPDI 膜の構造において錯体付加による影響は少ないことが確認された。錯体をつけることで特徴的な変化がみられたのは、ベンゼン環の C-H 伸縮振動モード ( $3050\text{cm}^{-1}$ ) である。TPDI 膜では  $2950\text{cm}^{-1}$  と  $3050\text{cm}^{-1}$  にピークがあったが、ロジウム錯体を担持させると  $3050\text{cm}^{-1}$  のピークは見えなくなる。これは図 3-17 において、PDI 膜で  $2950\text{cm}^{-1}$  のピークしか観測されないことと矛盾が無い。イソシアニド基が基板金属と結合を作るとき、PDI 程度にベンゼン環が表面に近い場合は、本来  $3000\text{cm}^{-1}$  を越えるベンゼン環の C-H 伸縮モードがレッドシフトを起こすと考えられる。一方、TPDI 膜では、基板との結合部位から離れた影響の少ないベンゼン環があるために、 $2950\text{cm}^{-1}$  と  $3050\text{cm}^{-1}$  にピークが観測されると理解できる。これにロジウム錯体を付加した場合、末端のイソシアニド基に新たに結合が作られ、これまで基板の影響を受けていなかったベンゼン環の  $3050\text{cm}^{-1}$  のピークがレッドシフトを起こすことは、容易に理解できる。言い換えれば、イソシアニド基と金属の結合が近くのベンゼン環に影響を及ぼす程、強固な結合であることを示唆するものとも考えられよう。一方、ルテニウム錯体を TPDI 膜に付加したときは、 $3050\text{cm}^{-1}$  の成分も多少観測されているが、これはルテニウム錯体に配位しているベンゼンからの信号と思われる

る。なお、ベンゼン環の CH モード  $3050\text{cm}^{-1}$  は不飽和炭化水素の存在を示す指標的値であるが、金基板上のベンゼンチオール SAM において観測されるベンゼン環の C-H 伸縮振動でも  $3050\text{cm}^{-1}$  から  $2950\text{cm}^{-1}$  の範囲で観測されることがあり [3-5][3-6]、今後、理論計算も含めた詳しい解析が必要であると思われる。

### 3.2.6 表面形状の測定

Au(111)上に形成した TPDI 膜の STM 像を図 3-19 に示す。一見して分かるように、超構造は確認できなかった。

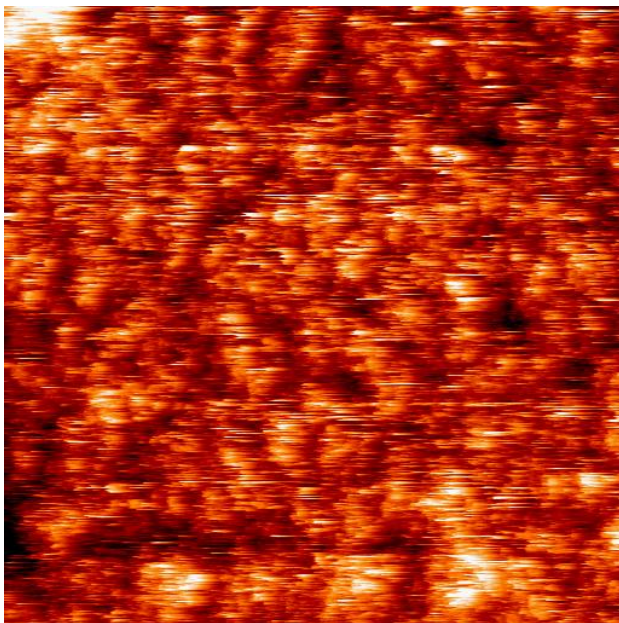


図 3-19  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ , 3.0 V, 0.2 nA

観測されたのは、フラットであるが、1nm程度の凸凹（濃淡）のある表面である。トンネルバイアスが3Vであれば、図 3-19 と同様の STM 像は、表面のいたるところで観測された。（ただし、走査中のトンネル電流は、頻繁にスパイク状のノイズが入っていたので、STM 測定中に Tip が分子を吸脱着して、表面をかき乱した結果である可能性は否定できない。しかし、この STM 像が、Tip 安定性が悪くて粗く見えているので無いことは、次の測定から示唆される。）

一方、バイアスを小さくすると、原子レベルで平坦な STM 像が観測された。これは、Tip が TPDI 分子を押しつけて、下地の金表面を観測しているものと思われる。その証拠に、トンネルバイアス 0.1V として  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  の領域を 1 回だけ走査した後、 $200 \times 200 \text{ nm}^2$  を走査したときの STM 像を図 3-20 に示す。中央部分の膜が左右にかき分けられている様子がみられる。



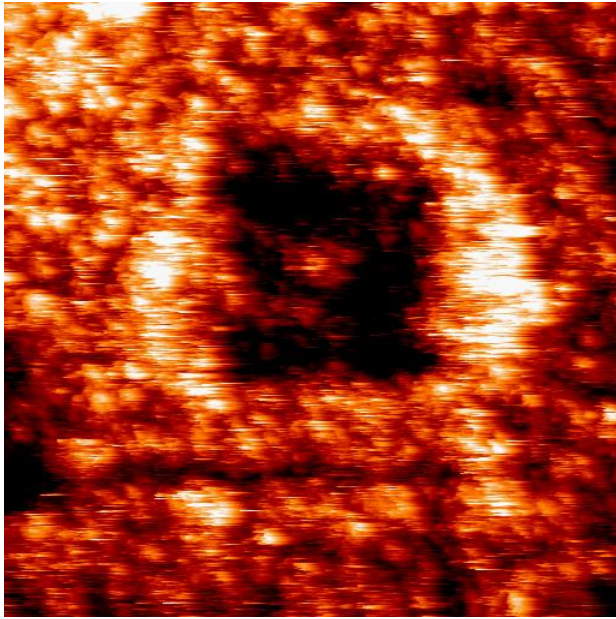


図 3-20 200×200 nm<sup>2</sup>, 3.0 V, 0.2 nA

トンネルバイアスを 0.1V 以下にして、何度も走査を繰り返していると、金表面のステップ・アンド・テラスと思われる構造が観測される（図 3-21 の左上の領域）。この領域を基準に膜の高さを測定すると、観測された膜の厚さは、約 2.8 nm と見積もられる（図 3-22）。この値は、先に報告された Ellipsometry による測定結果（ $t = 2.1\text{nm}^2$ ;<sup>[3-7]</sup>）より多少大きいですが、観測部位と表面粗さを考慮すると、まずまずの一致と言える。すなわち、TPDI 分子はその長軸をおよそ表面垂直方向に向けて成膜しているとみてよい。

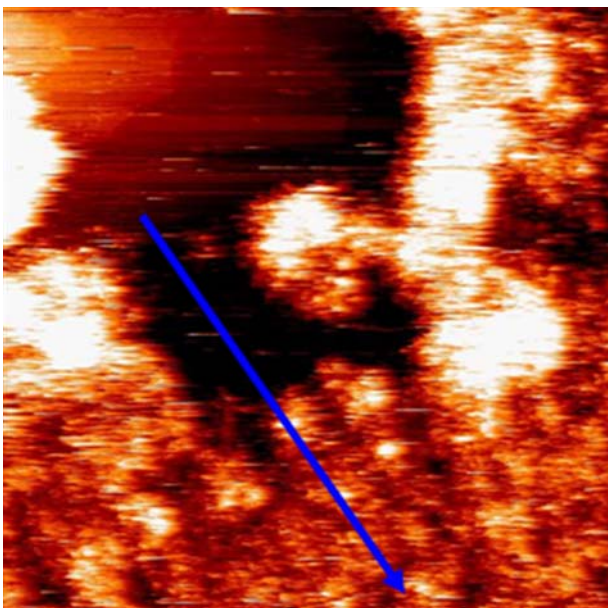


図 3-21 STM チップで表面を引っ掻いた後の STM 像  
200×200 nm<sup>2</sup>, 3.0 V, 0.2 nA

図 3-21 の STM 像の青い矢印に沿って高さをグラフにしてみると、以下のようになった。

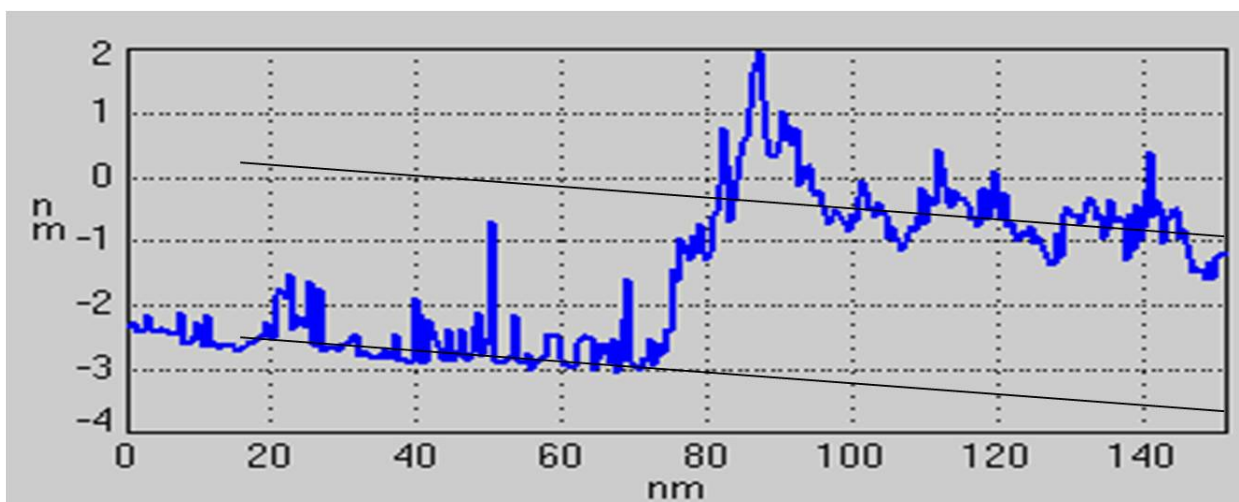


図 3-22 Line profile

以上のように、STM 像は TPDI の SAM を正しく観測しているように思われる。この像は、これまで巨視的な観測手法において TPDI-SAM が均質な単分子膜として観測されていることと、HREELS の鏡面反射位置で弾性散乱ピークの強度が弱いこと（微視的に超構造を形成していない）を矛盾無く示している。

## 第4章 まとめと展望

### 4.1 反応空間制御に向けたチオール自己組織化膜の研究

自己組織化膜を用いて反応空間を制御する実験では、アルカンチオール自己組織化膜中に OH 基を末端に持つチオール分子を分散させて成膜することに成功し、STM 像と HREELS スペクトルの結果からこれを確認した。しかしながら、OH 基の密度が低いことが明らかになり、H-D 交換反応を検証するには至らなかった。この問題を解決するために、今後は三つの課題に取り組む必要がある。

一つめは温度や濃度などの成膜条件をより厳密に最適化することによって、分散した OH 基末端の分子を高密度化させることである。二つめは、混合膜の周期性の向上である。混合膜を作る他の方法についても検討すべきであろう。本実験では、予め2種類の分子を混ぜた溶液に基板を浸漬させる共吸着法を試みたが、はじめに単一の分子で単分子膜を形成した後に別の分子で置換する、段階的な混合膜の調製方法が考えられる。例えば、置換させたい部分を電子の照射によって化学的に不安定な吸着種に変え、官能基を持つ分子へ置換する手法が報告されており[4-1]、同様の手法によって均質で高密度な混合膜の実現を検討することは重要であると思われる。三つめは測定の高感度化である。HREELS では観測されなかった OH 伸縮振動モード(約  $3700\text{cm}^{-1}$ ) を効率よく観測するために、高い振動数の領域においてより感度が高い赤外分光法を用いることが有用であると考えられる(ただし水分子のない  $< 10^{-8}\text{mbar}$  において実験することが必須)。

これらの課題を克服し、より高密度で水酸基が分散した周期性の良い SAM を作ることができれば、目標とした OH 基の H-D 交換反応における反応空間制御の実験へ容易に進むことができよう。

### 4.2 イソシアニド自己組織化膜の研究

金属錯体を担持するジイソシアニド単分子膜の特性研究では、特にターフェニルジイソシアニド(TPDD)膜に着目し、金属錯体の付加前後における膜の構造や吸着状態を HREELS と STM を用いて観測した。これによって、ジイソシアニド分子は傾いており、分子のイソシアノ基の一方は金と結合すること、もう一方は結合しておらず、錯体を付加させた場合はそのイソシアノ基に結合することが示された。また、錯体を付加しても TPDI 分子膜の構造に大きな変化はなく、膜は安定して維持されていることが見出された。STM 像より、超構造は確認できなかったものの膜厚がほぼ TPDI 分子の長軸程度と見積もられ、TPDI 分子が分子軸をほぼ表面垂直方向にむけて膜を形成している(ただし、完全に垂直ではない)ことも示唆された。以上の結果から、TPDI 膜は触媒を表面に配向性よく配置し化学反応場を制御するための、有望なバッファー層であるといえる。

今後は、より高度にデザインした反応場を実現するために、超構造を有する膜の実現が重要になると思われる。また当然ながら、担持後の金属錯体触媒の働きを詳しく研究すること



が本研究の発展にとって不可欠である。これらの研究を通して、将来的に反応場デザインの指針を見出すことが可能である。

### 4.3 まとめ

以上のように、化学反応の制御という機能を持つ分子膜を実現するべく、実験A（第2章）では膜の形状の制御と観察に取り組み、実験B（第3章）では触媒を固定する膜の観察に取り組んできた。実験Aでは、水酸基の高密度化が課題として残されたものの、分散した混合膜の作成に成功した。実験Bでは配向性が良くない可能性があるものの、安定して金属錯体を高密度に固定できる膜であることが確認された。将来的にはこの2つ制御方法を組み合わせることで、より選択性の高い反応制御機能を持つ膜の実現につなげていくことが可能になると考えている。

## 第5章 参考文献

### <第1章>

- [1-1] A. Ulman, "An Introduction to Ultra Thin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press, San Diego (1991).
- [1-2] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 92.
- [1-3] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481.
- [1-4] J. C. Love et al.: *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1103.
- [1-5] A. Kumar, et al.: *Science*, 263 (1994) 60.
- [1-6] E. Katz, et al.: *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 189.
- [1-7] Y. Sato, et al.: *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 131.
- [1-8] Y. Xia, et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 550.
- [1-9] R. D. Piner, et al.: *Science*, 283 (1999) 661.
- [1-10] J. J. Hickman, et al.: *Science*, 252 (1991) 688.
- [1-11] J. L. Anderson, et al.: *Anal. Chem.*, 68 (1995) 379R

### <第2章>

- [2-1] H.S. Kato, *et al. (in preparation)*.
- [2-2] G. Binning, H. Rohrer, *Helvetica Physica Acta*. **55**, 726 (1982).
- [2-3] 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和, *表面科学シリーズ1 表面科学入門*, 丸善. (1994).
- [2-4] 川合真紀, 堂免一成, *岩波講座 現代化学への入門 14 表面科学・触媒科学への展開*, 岩波書店. (2003).
- [2-5] Lingyan Li, *et al. Langmuir* 2003,19, 3266.
- [2-6] H.S. Kato, *et al. :J. Phys. Chem. B* 202,106, 9655 (2002).
- [2-7] M.R. Jalilian , *et al. : Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009) 828–832.
- [2-8] Q. Dai, *et al. : Surf. Sci.* 257, 103 (1991).
- [2-9] G. E. Poirier, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1117.
- [2-10] R. G. Nuzzo, et al., *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 967.

### <第3章>

- [3-1] K. Hara *et al.*
- [3-2] J. I. Henderson *et al.*, *Langmuir*, 16, 6183 (2000).
- [3-3] S. A. Swanson *et al.*, *Langmuir*, 21, 5034 (2005).
- [3-4] V. Huc *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 10489 (1999).
- [3-5] C. M. Whelan. *et al.*, *Surf. Sci.* (1999) 425, 195.
- [3-6] Data from H. Kato .
- [3-7] *Langmuir* 16, (2000) 6183.

### <第4章>

[4-1] N. Ballav, S. Schilp, and M. Zharnikov : *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 1421.

その他参考図書 :

[1]実験科学講座 24 表面・界面 (日本化学会編) .

[2]表面の科学 : 理論・実験・触媒科学への応用 (田丸謙二著) .

[3]表面反応の微視的機構 : ナノテクノロジーの基礎 (西嶋光昭著) .

[4]ナノテクのための化学・材料入門 (日本表面科学会編) .

[5]ナノテクのための物理入門 (日本表面科学会編) .

[6]OXFORD CHEMISTRY PRIMERS Surfaces (Gary Attard, Colin Barnes) .

## 第6章 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご指導やご助言を頂きました。感謝の意を込めて、ここに謝辞を述べさせていただきます。

本研究は理化学研究所で行われました。

川合眞紀教授には、興味深いテーマと恵まれた研究環境を提供していただいたと同時に、研究に関する多くの過程において細やかな指導をしていただきました。お忙しい中、貴重な時間を割き指導して頂き、深く感謝いたします。

理化学研究所の加藤浩之研究員には、試料・装置の扱い方の指導から、測定におけるトラブルの対処、測定結果の解釈へのご助言など、研究生活を送るためのあらゆるサポートをして頂きました。何事も上達の遅い私のような学生を辛抱強く支えてくださったことに大変感謝しております。

また山田太郎研究員、南任真史研究員、金有洙研究員をはじめ、理化学研究所の川合表面科学研究室の方々には、研究に対するご助言や研究に対する姿勢を間近で教えていただきました。深く御礼申し上げます。

北海道大学の原賢二准教授、梶義規氏には、共同研究についての議論においての様々なご助言だけでなく、北海道大学滞在中に研究以外の面でもとてもお世話になりました。心より感謝いたします。

高木紀明准教授、白木將助教他、東京大学の川合・高木研究室の方々には、研究内容についての鋭い指摘やご助言を頂きました。大変有り難うございました。

松永宗一郎氏、本林健太氏をはじめとして先輩や同級生、後輩の方々には、研究への助言・議論からささいな問題についての相談に乗っていただくなど大変お世話になりました。また学生生活を楽しく充実したものにして頂きました。

最後に、私の研究生活を支え、応援してくれた家族、友人にとっても感謝しています。皆様、本当に有難うございました。