

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 22 年度

修士論文

水素終端 Si(100)表面に形成された
 π 共役系単分子列の電子状態

2011 年 1 月 25 日提出
指導教員：川合 眞紀 教授

47-096016：鎌倉 真一

目 次

第 1 章 序論	6
1.1 研究背景	6
1.2 本研究の目的	8
1.2.1 構成分子種を選択	9
1.2.2 分子-基板間相互作用の解明	10
1.2.3 分子-分子間相互作用の解明	11
第 2 章 測定手法の原理	12
2.1 走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM)	12
2.2 紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS)	13
2.3 角度分解光電子分光法 (Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy; ARPES)	16
第 3 章 実験方法	18
3.1 水素終端 Si(100)の作製	19
3.2 単分子列の形成	19
3.3 電子状態の測定	20
3.4 分散の測定	21
第 4 章 結果と考察	22
4.1 新奇単分子列の形成と電子状態	22
4.1.1 単分子列の STM 像および UPS スペクトル	23
4.1.1.1 ベンゾフェノン単分子列	23
4.1.1.2 9-フルオレノン単分子列	24
4.1.1.3 9-チオキサントン単分子列	26
4.1.1.4 9(10H)-アクリドン単分子列	27
4.1.2 HOMO-LUMO ギャップと π 電子準位の相関	29
4.1.2.1 9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の電子状態比較	29
4.1.2.2 9-チオキサントン単分子列と 9-フルオレノン単分子列の電子状態比較	33
4.1.3 電子親和性による電子状態制御	35
4.1.3.1 9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態比較	36

4.2 分子－基板間相互作用の解明.....	37
4.2.1 p 型および n 型 Si(100)基板上におけるベンゾフェノン単分子列の形成.....	37
4.2.2 p 型および n 型 Si(100)基板上におけるベンゾフェノン単分子列の電子状態.....	38
4.2.3 9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態の解釈....	42
4.3 分子－分子間相互作用の解明.....	44
4.3.1 π 共役系電子状態の ARPES スペクトル.....	44
4.3.2 ベンゾフェノン単分子列の分散.....	47
4.3.3 ペンタセン薄膜の分散との比較.....	48
4.3.4 スチレン単分子列の分散との比較.....	49
4.3.5 分子ワイヤーとしてのベンゾフェノン単分子列.....	51
 第 5 章 まとめと今後の展開.....	 52
5.1 まとめ.....	52
5.2 今後の展開.....	53
 参考文献.....	 55
 研究発表業績.....	 56
 謝辞.....	 57
 Appendix.....	 58

第1章 序論

電子デバイスの微小化にともない、シリコン基板上での導電性ナノワイヤーの作製は益々重要性を増している。近年、電子デバイス（ダイオード、トランジスタ、スイッチ、メモリなど）の分子スケールモデルが報告されており^[1]、ナノスケールの電子デバイスの設計に関する研究が盛んに行われている。しかし、ナノスケール電子デバイスが個々に構築され機能したとしても、それらを結びつける導電性ナノワイヤーが実現されないことには、ナノスケール電子デバイスを実用化レベルにまで引き上げることは困難である。そこで、本研究では、導電性ナノワイヤーとなりうる 1 つの候補として、水素終端 Si(100)表面における 1 次元有機単分子列^[2]に注目し、その電子状態に関し実験的なアプローチから研究を行った。

1.1 研究背景

Si(100)の清浄表面は、ダイマー列を形成している。バルク内の Si 原子は隣接する 4 つの Si 原子と化学結合しているのだが、Si(100)表面に存在する Si 原子は隣接する Si 原子が 2 つしか存在しないために、2 つのダングリングボンド（不対電子）を所有することになる（図 1.1）。1 つの Si 原子が 2 つダングリングボンドを持っている状態は不安定であるため、再構成が起こる。このとき、隣接する Si 原子同士が互いに電子を 1 つずつ出しあって結合し、ダイマーが形成される（図 1.1）。Si(100)表面上では、再構成により形成されたダイマーが列をなすように並んでいる（図 1.2）。

このダイマー列を保持しつつ、Si(100)表面上に存在する残りの不対電子を水素原子でキャップすると、水素終端 Si(100)表面を得ることができる^[3]。水素終端表面は、清浄な Si(100)基板の表面温度を 620 K に保ち、水素原子を暴露することにより作製することが出来る。水素原子は、2100 K に加熱されたタングステンフィラメントに水素分子を噴出することにより生成される。水素終端 Si(100)表面の模式図を、図 1.3 に示す。実際には、Si(100)表面上に存在するすべて Si 原子が水素原子により終端されるわけではなく、ごくわずかにダングリングボンドが残っている。

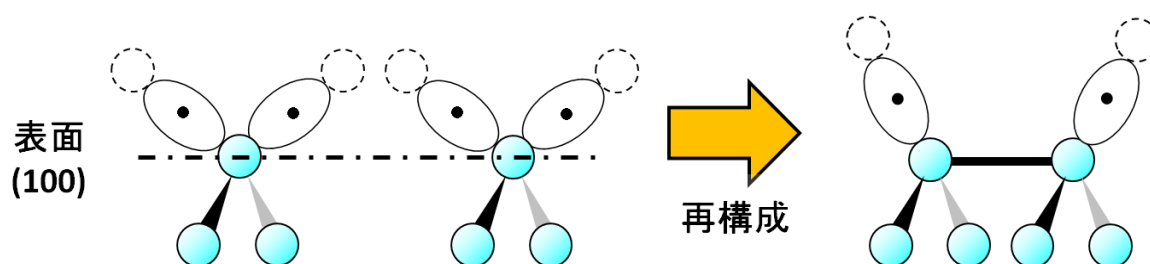


図1.1 Si(100)表面におけるSi原子（左）および再構成により形成されたダイマー（右）。水色玉はSi原子、黒点はダングリングボンドを表している。破線は、(100)表面を示している。破線円は、バルク内では存在していたSi原子の位置を表している。

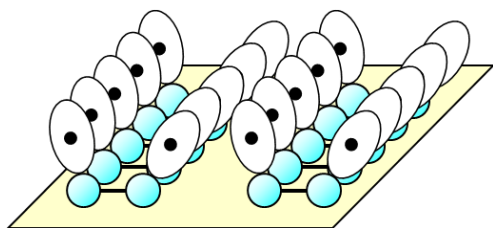


図1.2 Si(100)表面上に存在する
ダイマー列の模式図

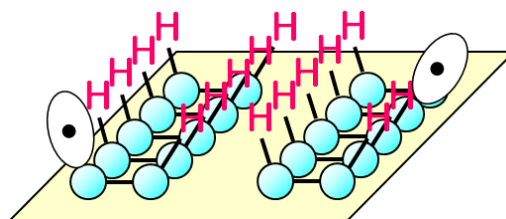


図1.3 水素終端Si(100)表面の模式図。
ごくわずかにダングリングボンドが残
っている。

水素終端 Si(100)表面上において、ビニル基 ($>C=C<$) またはカルボニル基 ($>C=O$) をもつ有機分子を暴露させることにより、単分子列の作製は可能である。単分子列の形成機構はすべて、ラジカル連鎖反応により説明できる。スチレン単分子列の形成機構を、図 1.4 に示す。まず、ビニル基 ($>C=C<$) またはカルボニル基 ($>C=O$) をもつ有機分子を水素終端 Si(100)基板上に暴露する。すると、2 重結合性の原子の 1 つが、水素終端 Si(100)表面上に存在するダングリングボンドを結合する(a)。その際、2 重結合性原子であったもう一方の原子上にラジカルを生じ、隣接する Si 原子から水素原子を引き抜く(b)。水素を引き抜かれた Si 原子上にはダングリングボンドが残る(c)。そして、また新しい有機分子がそのダングリングボンドと結合をつくる(d)。この一連の反応が繰り返されることによって、単分子列が形成される(e)。スチレン単分子列の形成過程により、ダイマー列方向へのラジカル連鎖反応を紹介したが、単分子列を形成すると報告された有機分子の中には、ダイマー列に対して垂直方向に単分子列を形成する有機分子も存在する^[4,9,10]

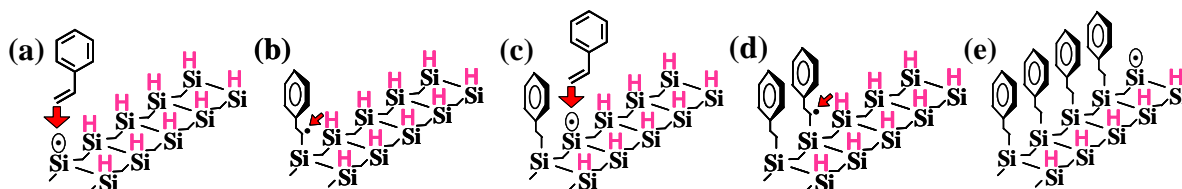


図1.4 ラジカル連鎖反応による単分子列の形成機構 (a-d)とスチレン単分子列のモデル図(e)

単分子列の形成が報告されている有機分子を、表 1.1 にまとめた。単分子列の成長方向は、ダイマー列に対して平行か垂直かで表記されている。基本的には室温 (300 K) で単分子列は作製されているが、1-ヘキセンと 1-ヘプテンに関しては、180 K でも単分子列を形成すると報告されている。

表 1.1 単分子列を形成する有機分子^[4]

分子名	分子式	単分子列の成長方向
スチレン ^[2]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	平行
4-メチルスチレン ^[5]	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$	平行
ビニルフェロセン ^[6]	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-CH=CH}_2$	平行
長鎖アルケン ^[7]	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n > 4$)	平行
1-ヘキセン, 1-ヘプテン ^[8] (at 180 K)	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ($n = 3, 4$)	平行
アリルメルカプタン ^[9, 10]	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-SH}$	平行
トリメチレンサルファイド ^[11]	$(\text{CH}_2)_3\text{S}$	平行
ベンズアルデヒド ^[12]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=O}$	平行
アセトアルデヒド ^[12]	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	平行
シクロプロピルメチルケトン ^[13]	$(\text{CH}_2)_2\text{CHCOCH}_3$	平行
アセトン ^[4]	$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$	平行
ベンゾフェノン ^[4]	PhCOPh	平行
アセトフェノン ^[4]	PhCOCH_3	平行／垂直

ダイマー列方向に成長する単分子列と、ダイマー列に対して垂直方向に成長する単分子列を組み合わせるにより、単分子列による 2 次元配線にも成功している^[4, 8]。ダイマー列に対して素直方向に単分子列を形成するアリルメルカプタンをまず水素終端 Si(100)表面上に暴露し、その後、ダイマー列方向に単分子列を形成するスチレンもしくはアセトンを導入する。そうすることで、単分子列による 2 次元配線が可能となった。また、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)の短針から高電圧パルスを打ち込むことによって、ラジカル連鎖反応の開始点であるダングリングボンドを生成できるので^[14]、位置選択的に 2 次元成長した単分子列を作製できる。

これらのことから、水素終端 Si(100)表面における単分子列は、導電性ナノワイヤーとしてもちいられる可能性を十分に示している。

1.2 本研究の目的

水素終端 Si(100)表面上に新奇単分子列を形成し、その電子状態を測定し比較することによって導電性分子ワイヤーを実現するための設計指針を導き出す。導電性分子ワイヤーの作製には 3 つの課題がある。(1) フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつ単分子列を形成すること、(2) 分子-基板間相互作用を解明すること、(3) 分子-分子間相互作用を解明することである。本研究では、これら 3 つの課題に対して実験的な研究を行った。

1.2.1 構成分子種を選択

水素終端 Si(100)表面に単分子列を形成する分子種は数多く報告されている(表 1.1)。これらの単分子列の中でも、 π 共役系分子で構成された単分子列は、 π スタッキングした構造をとることから導電性を示す可能性が指摘されている^[15]。

単分子列が導電性分子ワイヤーとして機能するためには、その π 電子状態がフェルミ準位近傍に位置している必要がある。あまりに深い位置に π 電子状態が存在するのであれば、キャリアは単分子列内を流れることなく、より浅い位置に電子状態をもつシリコン基板の方へと流れ込む可能性がある。

そこで本実験ではまず、より π 共役性が強いと考えられる 9-フルオレノンおよび 9-チオキサントンをもちいて、新奇単分子列の作製を試みた。一般に、 π 共役系軌道が空間的により大きな広がりをもつ分子は、より狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことが知られている^[15]。HOMO-LUMO ギャップの狭い分子をもちいることで、フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつ単分子列の作製を試みた。9-フルオレノンは、先に単分子列の形成が報告されているベンゾフェノン^[16] に類似した構造をもっているため、単分子列を形成すると考えられる。また、ベンゾフェノンとは違い、9-フルオレノンはシリコン基板に吸着した後も平面構造を保つことが期待される。この平面構造が π 共役系軌道のより大きな空間的広がりに寄与し、HOMO-LUMO ギャップを狭めると考えられる。9-チオキサントンは、光学吸収スペクトルから 9-フルオレノンおよびベンゾフェノンよりも狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことが期待される。その上、ファンデルワールス半径の大きい S 原子を π 共役系部位に内包していることから、隣接分子間の π 共役系軌道の重なりが大きくなり、分子列形成後の HOMO-LUMO ギャップがより狭まると考えられる^[17]。9-フルオレノン単分子列・9-チオキサント単分子列・ベンゾフェノン単分子列の電子状態を相互に比較することで、HOMO-LUMO ギャップと π 電子準位の相関を調べた。

次に、 π 共役系部位に N 原子をもつ 9-アクリドンをもちいて、新奇単分子列の形成を試みた。分子内に存在する N 原子・S 原子は、それらの電子親和性の違いにより分子の電子状態を変化させると考えられる。すなわち、N 原子は電子供与的な振る舞い、S 原子は電子吸引的な振る舞いをするのが期待される。単分子内に含まれる原子の電子親和性による電子状態制御の可否を、9-アクリドン単分子列と 9-チオキサント単分子列の電子状態を比較することによって検証した。

本研究でもちいた分子種を図 1.2.1 にまとめた。

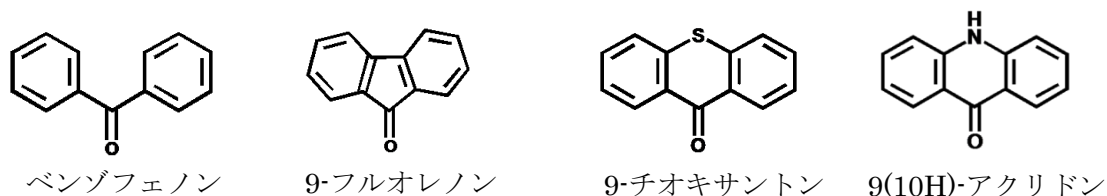


図 1.2.1 単分子列作製に用いた分子の構造式

1.2.2 分子－基板間相互作用の解明

単分子列の電子状態が基板からどのような影響を受けているかを調べる必要がある^[18,19,20,21]。基板から受ける影響は2つ考えられる。ひとつは、基板の電子状態と単分子列の電子状態の混成である。単分子列の π 電子状態がシリコン基板の電子状態とカップリングしているならば、キャリアは単分子列内を流れず、シリコン基板へと流れ込む可能性が生じる。単分子列の電子状態とシリコン基板の電子状態の混成に関しては、計算的^[20]および実験的^[16]な研究が行われている。もうひとつは、単分子列の電子状態と基板の電子状態のエネルギー位置の関係である。すなわち、如何に単分子列の電子レベルが基板上で定まっているのかという問題である。そこで、ドーパントの異なる基板上に形成されたベンゾフェノン単分子列の電子状態を測定し比較することで、基板からの影響を調べた。ドーパントの違いにより、**p**型基板と**n**型基板のフェルミ準位の相対的な位置は異なっているので、両基板上に形成された単分子列の電子状態を比較することによって、単分子列の電子状態がどのように固定されているかの情報を得ることが期待される。

図 1.2.2 に、水素終端 Si(100)基板のエネルギーダイアグラムを示す。左に **p** 型基板、右に **n** 型基板のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表している。オレンジの帯は単分子列の電子状態を示す。この図では、例として単分子列が基板のフェルミ準位と強くカップルして固定した様子を示している。この場合、単分子列の電子状態は、基板が **p** 型であるか **n** 型であるかにかかわらず、結合エネルギーが一定の値を取ると予想される。一方、単分子列と基板間の結合軌道が強く影響する場合は、両者の分子列の電子レベルは、大きく異なることが予想される。このように、**p** 型・**n** 型基板を用いて、基板の電子準位と単分子列の電子準位を比較することで、実験的に分子－基板間の相互作用を解明することを試みた。

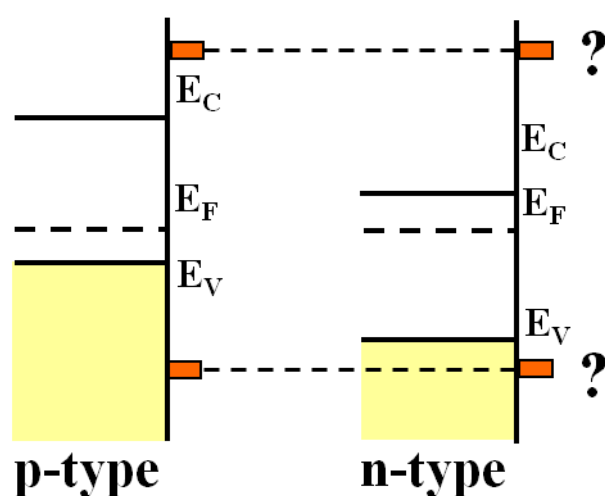


図 1.2.2 水素終端 Si(100)基板と単分子列の電子状態を表すエネルギーダイアグラム。左には **p** 型、右には **n** 型のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表している。オレンジ帯は単分子列の電子状態を示す。

1.2.3 分子－分子間相互作用の解明

単分子列を構成する分子－分子間で、どれほど π 電子同士が結びつきを持ち電子のやりとりをスムーズに行うことが出来るかどうかは、単分子列の導電性を議論する上で非常に重要である。これには、 π 電子軌道の分散を検出することで評価することが可能である。もし、強い分散が測定されれば、単分子列が導電性分子ワイヤーとして機能するポテンシャルが高いことを示すことになる。近年の理論計算による研究では、スチレン単分子列における 0.6 eV の分散が算出されている^[20]。実験的研究では、ベンゾフェノン単分子列の電子状態と固体ベンゾフェノンの電子状態の比較においてフェニル基の電子状態に大きな変化が見られず、基板から受ける摂動がフェニル基に及ぼす影響が小さいことを報告しているが、単分子列内の分子－分子間相互作用の強さを分析するには至っていなかった^[16]。そこで本研究では、角度分解光電子分光法 (Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy; ARPES) をもちいることにより、水素終端 Si(100)表面に形成されたベンゾフェノン単分子列の分散の検出を試みた。

第2章 測定手法の原理

本研究にもちいた走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM)・紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS)・角度分解光電子分光法 (Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy; ARPES) を紹介する。実験では、表面形態を観察するために、STM を使用した。清浄シリコン基板・水素終端 Si(100)基板・単分子列の電子状態の測定には、UPS を適用した。水素終端 Si(100)基板および単分子列の分散を調べるために、ARPES をもちいた。

2.1 走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope; STM)

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、原子分解能での表面形態の観察を非破壊的に可能とした顕微鏡である。IBM チューリッヒ研究所の Gerd Binnig と Heinrich Rohrer のグループにより開発された^[2,2]。その功績を讃えられて、Binnig と Rohrer は 1986 年にノーベル物理学賞を受賞した。

STM による原子分解能での表面形態の観察は、先端が 1 原子とされる鋭利な短針をサンプルへと数 Å の距離にまで近づけるところからはじまる。数 Å という極微細な短針の動きは、圧電素子により実現可能である。圧電素子は、電圧を印加すると数 Å 程度伸縮するセラミックでできている。圧電素子の組み合わせにより、短針を 3 次元に走査できる微動走査系ができあがる。

短針－サンプル間に数ボルト程度の電圧を印加し、圧電素子によって短針－サンプル間の距離を縮めて行くと、短針－サンプル間の間隔が数 Å になる頃に、トンネル電流が流れるようになる。トンネル電流は、短針－サンプル間の距離に対して指数関数的に変化するという特徴をもつ。この距離に対して敏感なトンネル電流を利用することで、表面の凹凸を 2 次元にマッピングしていく。こうして、原子分解能での表面観察が可能となる。

STM の開発当初は超高真空下 (約 10^{-6} Torr) でのみ、表面形態の観察が可能であった。しかし現在では、大気中・水溶液中^[2,3,24,25]にも適用され、有機エレクトロニクスやバイオケミストリーなど幅広い分野で利用されるようになった。

STM の使用用途は、表面形態の観察だけにとどまらない。短針－サンプル間に印加する電圧を変えることにより、短針からのサンプルに存在する分子への電子注入および電子抜き取りが可能であることから、1 分子の電子状態の測定にも使用されている。また、短針－分子間の相互作用を利用することにより、分子マニピュレーションも実現されている^[2,6,27,28]。

本実験では主に、水素終端 Si(100)表面上に形成された単分子列を観察のために STM (VT-STM, Omicron 製、図



図2.1.1 VT-STM, Omicron製

2.1.1) を使用する。単分子列の線幅は1分子分に相当するため、単分子列の観察には原子分解能をもつ顕微鏡が必要である。また、単分子列の成長開始点であるダングリングボンドは短針－サンプル間にパルス電流を流すことにより生成可能であり、STM をもちいることには位置選択的に単分子列を作製できる利点がある^[29]。これらのことから、本実験において、STM は最適なツールであると考ええる。

STM の測定モードには、定電流モード (Constant Current Mode) と定高度モード (Constant Height Mode) の2種類がある (図 2.1.2)。定電流モードは、短針－基板間を流れるトンネル電流を一定に保ち、z 軸方向の短針の動きから表面の Topography 像 (凹凸像) を描画する。トンネル電流は、z 方向のピエゾ体に印加されたフィードバック電圧により一定に制御される。定電流モードのメリットは、表面凹凸の高さを定量的に測定できることである。デメリットは、フィードバック制御をかけるため、測定時間が長くなることである。定高度モードは、短針－基板間距離を固定し、トンネル電流の変化を検知することで表面形態を画像化する。フィードバック制御を行わないため、高速スキャンが可能である。そのため、時間依存性をもつ動的過程および表面反応の観察に使用される。

基本的に、短針の位置的揺らぎを完全に無くすのは困難であるため、高い分解能の表面形態の観察には定電流モードが適している。本研究で紹介される STM 像はすべて、定電流モードで撮影されている。

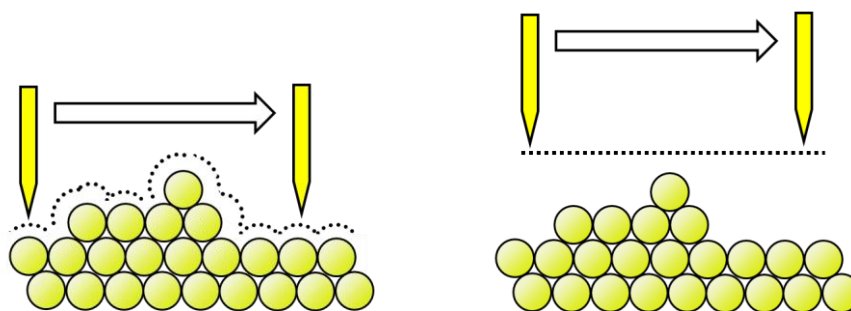


図2.1.2 STMの測定モード: 定電流モード (左), 定高度モード (右)

2.2 紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; UPS)

清浄 Si(100)表面・水素終端 Si(100)表面・単分子列の電子状態を測定するために、紫外光電子分光法(UPS)をもちいた。電子状態測定では主に、UPS と XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) が使用される。UPS では、フェルミ準位近傍の電子状態を測定することが可能であり、表面上分子の結合状態および電気伝導特性を知ることができる。XPS は、原子の内核電子の電子状態を測定するので、元素同定および組成を知る上で役立つ。本実験では、単分子列の電気伝導特性に関する議論にまで踏み込むために UPS を使用した。

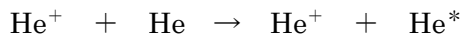
仕事関数以上のエネルギーをもつ光をサンプル表面に照射すると、サンプル表面に存在する電子を取り出すことができる。この現象を光電効果という。サンプルから飛び出してきた電子を光電子とよび、光電子の運動エネルギーをアナライザーで測定することで、サンプル表面に存在する電子の電子状態－結合エネルギーを知ることができる。

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad \dots \dots (2.1)$$

E_k ; 光電子の運動エネルギー, $h\nu$; 光エネルギー, E_B ; 結合エネルギー, Φ ; 仕事関数

UPS 装置は大きく分けて 2 つの実験装置で構成されている。ひとつは単色光を発生させる放電管であり、もうひとつは光電子の運動量を測定するアナライザーである。本実験では、放電管（図 2.2.1）で He ガスを励起させることで得られる真空紫外線（21.2e V; He I）を用いた。また、アナライザーとして半球型分析器（図 2.2.2）を使用した。UPS 装置の概略図を、図 2.2.3 に示す。

放電管内を He ガスで満たし、高電圧をかけることにより陽極で発生した He^+ イオンは、外部電場により陰極側へと加速する。陰極に到達するまでに、加速された He^+ イオンは周辺の He と衝突する。衝突した He は励起され、基底状態へと戻る際に真空紫外線（21.2 eV）を放出する。



He^+ ; He イオン, e^- ; 電子, He^* ; 励起された He 原子, $h\nu$; 光エネルギー（21.2 eV）

He ガスから得られた真空紫外線を直接サンプルに照射することにより、光電効果を引きおこし、光電子の運動量をアナライザーで測定する。

アナライザーには半球型分析器（図 2.2.2）を使用した。半球型分析器の内側構造を、図 2.2.3 に示した。半球型分析器の内側はプラスに、外側はマイナスに電位が与えられている。内側と外側の電極が作り出す電場により、分析器内に入ってきた光電子はカーブを描くようにして電子検出機へと移動していく。このとき、電場の値の設定により、ある特定の運動エネルギー（パスエナジー）をもつ光電子のみ電子検出機でカウントされる。パスエナジーより低い運動エネルギーをもつ光電子は半球型分析器の内側へと衝突し、パスエナジーより高い運動エネルギーをもつ光電子は外側へと衝突し電子検出機で検出されない。サンプルから飛び出してきた光電子のうち、パスエナジーより低い運動エネルギーをもつ光電子は、半球型分析器入り口での電場によって加速されたときに電子検出機へと移動する。パスエナジーより高い運動エネルギーをもつ光電子は、半球型分析器入り口の電場によって減速されたときに電子検出機へと移動する。半球型分析器入り口での電場によって光電子に与えられたエネルギーとパスエナジーの差し引きにより、どの運動エネルギーをもつ光電子がサンプルから得られたかを求めることができる。光電子の運動エネルギー E_k ・物質固有の仕事関数 ϕ ・光エネルギー $h\nu$ （21.2 eV）を式 2.1 に代入し、結合エネルギー E_B を求めることができる。また、電子検出機で光電子の数をカウントすることによって、どの運動エネルギーをもつ光電子がどれだけサンプル表面に存在しているかを知ることができる。式 2.1 を用いて光電子の運動エネルギーをサンプル内の電子の結合エネルギーへ換算すれば、どの結合エネルギーをもつ電子が表面においてどれだけ存在しているかが分かる。これによって、サンプル表面における電子状態を測定することが可能である。すなわち、縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV としたときの結合エネルギーをプロットすることで、サンプルの UPS ス

ペクトルを得ることができる。横軸の絶対位置は、清浄シリコン基板の UPS スペクトルに出現するダングリングボンド由来のピーク (0.8 eV) を基準として規格化した^[30]。



図2.2.1 放電管



図2.2.2 アナライザー

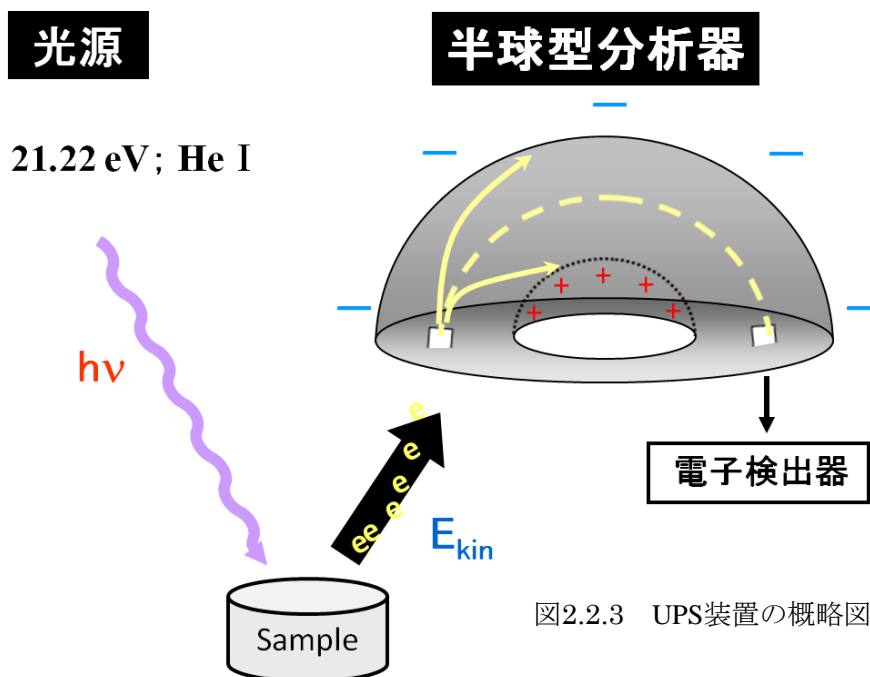


図2.2.3 UPS装置の概略図

2.3 角度分解光電子分光法 (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy; ARPES)

水素終端 Si(100)基板および単分子列の分散を測定するために、角度分解光電子分光法 (ARPES) を使用した。

測定に用いる装置自体は、UPS 装置と違いはない。放電管 (図 2.2.1) 内で He を放電させることにより単色光 (21.2 eV; He I) を放出する。その単色光をサンプルに照射し、たたき出された光電子の運動エネルギーをアナライザー (図 2.2.2) で測定する。光電子の運動エネルギーから結合エネルギーを式(2.1)によって算出し、縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV とした結合エネルギーをプロットすることで、サンプル表面における電子状態を知ることができる。

ARPES と UPS の違いは、ARPES スペクトルにおいて、UPS スペクトルの検出角度依存性を測定している点である。アナライザーに対するサンプル面の法線方向を 0° として、サンプルの傾斜角度を変えて電子状態を測定していく。各角度で測定した UPS スペクトルを、下から順にプロットする。1 つの例として、Cu(111)で得られる ARPES スペクトルを図 2.3.1 に示す^[3 1]。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV とした結合エネルギーをとっている。図では下から順に -7.5° , -5.5° , -3.5° , -1.5° , $+0.5^\circ$, $+2.5^\circ$, $+4.5^\circ$, $+6.5^\circ$, $+8.0^\circ$ で得られたスペクトルをプロットしている。大きなピークシフトがみられるように、Cu(111)の表面準位の分散を確認することができる。

ARPES スペクトルのみでは、分散の定量的な解析はできない。そこで、ARPES スペクトルを k 空間マップに展開する解析手法が確立されている。図 2.3.1 に示された ARPES スペクトルの k 空間マップを、図 2.3.2 に示す^[3 1]。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数ベクトルの表面平行成分をとっている。

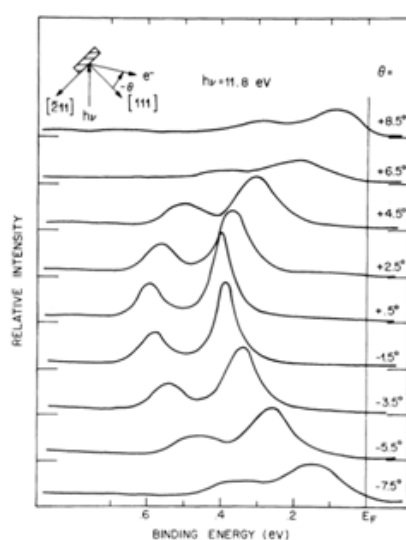


図 2.3.1 Cu(111)の ARPES スペクトル^[3 1]。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。図では下から順に -7.5° , -5.5° , -3.5° , -1.5° , $+0.5^\circ$, $+2.5^\circ$, $+4.5^\circ$, $+6.5^\circ$, $+8.0^\circ$ で得られたスペクトルをプロットしている。

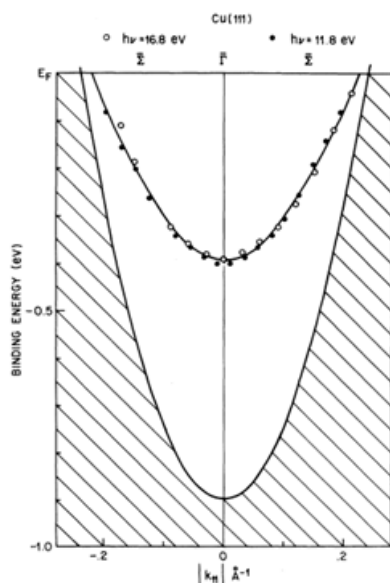


図 2.3.2 Cu(111)の ARPES スペクトルの k 空間マップ^[3 1]。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数ベクトルの表面平行成分をとっている。

波数ベクトルの表面平行成分は、式 2.2 から求めることができる。

$$k_{//} = 0.51(\text{\AA}^{-1})\sqrt{E_k(\text{eV})}\sin\theta \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.2)$$

$k_{//}$: 波数ベクトルの表面平行成分 (\AA^{-1})

E_k : 光電子の運動エネルギー (eV)

θ : ARPES スペクトルを測定した際に設定した、サンプルの傾斜角度

また、運動エネルギー E_k は、式 2.3 より算出できる。

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2.3)$$

E_k : ピーク位置での光電子の運動エネルギー (eV)

$h\nu$: 光エネルギー (21.2 eV)

E_B : 結合エネルギー (ピーク位置の値)

Φ : 仕事関数 (4.55 eV)

本実験では、単分子列に沿った分散を調べるために、アナライザーに対するサンプル面の法線を [011]方向へと傾斜させて ARPES スペクトルを測定した。

第3章 実験方法

実験は全て、超高真空チャンバー内 ($\sim 9.0 \times 10^{-11}$ mbar) で行った。下地となる水素終端 Si(100) の作製方法をまず紹介する。次に、水素終端 Si(100) 上における単分子列の形成方法を説明する。準備した試料の表面形態の観察では STM を、電子状態の測定では UPS をそれぞれ使用した。最後に、ARPES による分散の測定条件について触れる。

3.1 水素終端 Si(100) の作製

水素終端 Si(100) の作製プロセスを図 3.1.1 に示す。

厚さ 0.5mm の p 型シリコン基板 (B dope, $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) と n 型シリコン基板 (Sb dope, $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) をそれぞれ $1 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$ に切り落とした。シリコン基板上の酸化被膜を取り除くために、通電加熱によりシリコン基板を 840 K で 8 時間熱した。その後、フラッシング (1400 K で 5 秒間の加熱) することで、清浄 Si(100) 表面を用意した (図 3.1.2, 左)。清浄シリコン表面の STM 像で確認される黒いスポットは、欠陥を表しているが、単分子列形成に十分なダイマー列が存在する、清浄な Si(100)-(2 \times 1) 表面を準備できた。

表面温度を 620 K に調節した清浄 Si(100) 表面を水素原子に暴露し、水素終端 Si(100) を作製した (図 3.1.2, 右)。水素原子は、2100 K に加熱したタングステンフィラメントに水素分子 ($\sim 240 \text{ L}$, $1 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mbar} \cdot \text{s}$) を噴出することにより作製した。単分子列形成に必要なダングリングボンド (ラジカル連鎖反応の開始点) は、ダイマーを形成している Si 原子の数に対して 0.76% 存在することが確認できた。

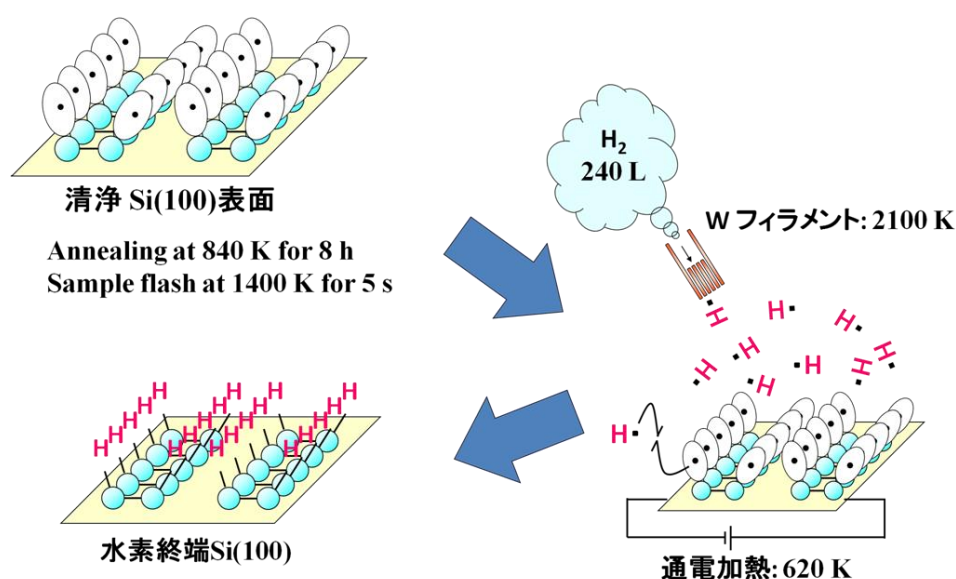


図3.1.1 水素終端Si(100)の作製プロセス

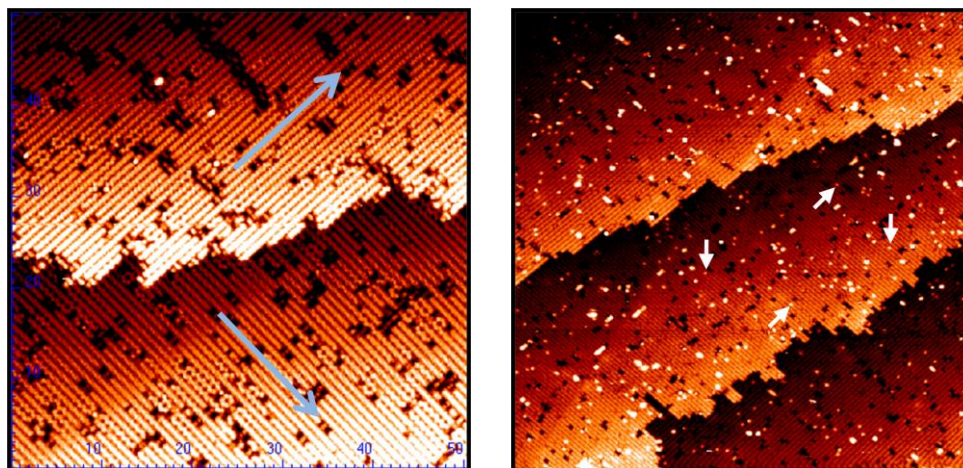


図 3.1.2 清浄シリコン表面（左、 $V_s = -2.7$ V, $I_t = 0.2$ nA, 50×50 nm²）および水素終端 Si(100)表面（右、 $V_{\text{sample}} = -2.2$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 100×100 nm²）の STM 像。青矢印はダイマー列方向を示している。白矢印はダングリングボンドを指している。

3.2 単分子列の形成

水素終端 p 型シリコン基板上に、ベンゾフェノン単分子列・9-フルオレノン単分子列・9-チオキサントン単分子列・9(10)-アクリドン単分子列を作製した。また、水素終端 n 型シリコン基板上に、ベンゾフェノン単分子列を作製した。

試薬の精製は、試薬を入れたアンプル内を真空にする昇華精製によって行った。反応分子のドーズには、アンプルをサブチャンバーにゲートバルブを介して取り付け、このゲートバルブの開閉によって直接的に水素終端 Si(100)表面へのドーズを行った。単分子列の長さは分子のドーズ量によって制御できる。単分子列の電子状態は単分子列を構成する分子の数が 10 個以上のとき 1 次元性を示し、HOMO-LUMO ギャップがほぼ一定の値をとることが報告されている^[15]。そこで、水素終端 p 型 Si(100)上へのベンゾフェノン・9-フルオレノン・9-チオキサントン・9(10H)-アクリドンの蒸着時間をそれぞれ、300 秒・300 秒・1 時間・1 時間とし、1 次元性単分子列の電子状態を測定する上で十分な長さをもつ単分子列を形成した。また、水素終端 n 型シリコン基板上におけるベンゾフェノンの蒸着時間は 50 分とした。

単分子列の観察は、STM (VT-STM, Omicron 製) を用いて行った。例として、ベンゾフェノン単分子列の STM 像を、図 3.1.3 に示す。

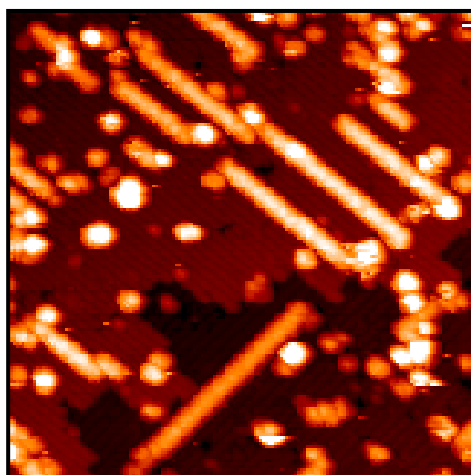


図 3.1.3 ベンゾフェノン単分子列の STM 像
($V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, Scan area = $40 \times 40 \text{ nm}^2$)

3.3 電子状態の測定

清浄 Si(100)基板 (p 型, n 型)、水素終端 p 型 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列・9-フルオレノン単分子列・9-チオキサントン単分子列・9(10H)-アクリドン単分子列、水素終端 n 型 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列の電子状態を、紫外光電子分光法 (UPS) により測定した。

光源 (21.2 eV ; He I) を得るために、放電管内に He ガスを満たし、電極間に約 600 V の電圧をかけることにより放電させた。電極間に流れる電流を 100 mA に設定した。放電中のメインやんバーの圧力 (He ガスによる増加分) は、 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ となるように一定に保った。光源が点火してから 1 時間、そのままの状態を維持し、光源が安定するのを待った。

紫外光をサンプルに照射し、サンプルから取り除かれた光電子の数を半球型分析器によりカウントした。半球型分析器のパスエナジーは 21.5 eV に設定した。測定する光電子の運動エネルギーを、4~22 eV とした。サンプル 1 つに対して測定回数を 3 回とし、その平均値を実測値としてもちいた。

清浄シリコン基板から得られた UPS スペクトルにおいて、ダングリングボンド由来の最も浅い位置にあるピークを 0.8 eV と規定し^[3 2, 3 3]フェルミ準位の位置を決定した。既定例として、清浄 Si(100)基板のスペクトルを図 3.1.4 に示す。本実験で測定された全ての UPS スペクトルでは、縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーとしている。

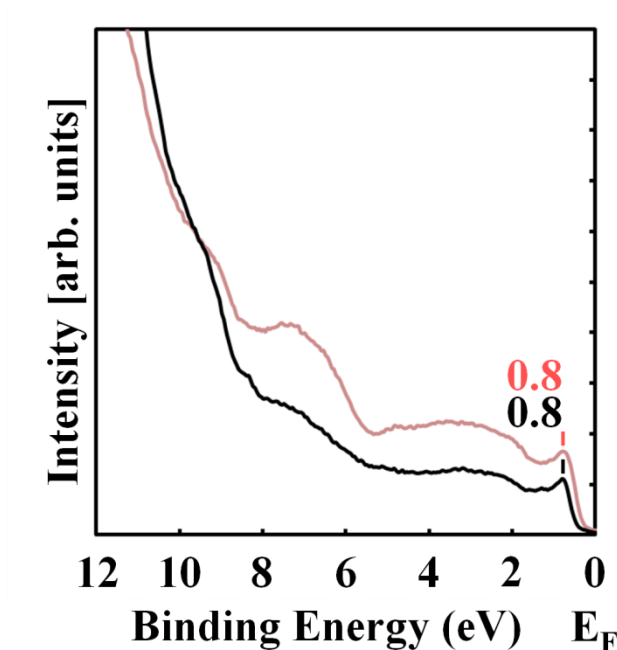


図 3.1.4 UPS スペクトル：清浄シリコン基板（ピンク）p 型，（黒）n 型。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

3.4 分散の測定 (ARPES)

角度分解光電子分光法 (ARPES) をもちいて、水素終端 p 型 Si(100) および水素終端 p 型 Si(100) 上に形成されたベンゾフェノン単分子列の電子状態を測定した。

光源 (21.2 eV ; He I) を得るために、放電管内に He ガスを満たし、電極間に約 600 V の電圧をかけることにより放電させた。電極間に流れる電流を 100 mA に設定した。放電中のメインチャンバーの圧力 (He ガスによる増加分) は、 2.0×10^{-7} mbar となるように一定に保った。光源が点火してから 1 時間、そのままの状態を維持し、光源が安定するのを待った。

紫外光をサンプルに照射し、サンプルから取り除かれた光電子の数を半球型分析器によりカウントした。半球型分析器のパスエネルギーは 21.5 eV に設定した。測定する光電子の運動エネルギーを、4~22 eV とした。

アナライザーに対するサンプル面の法線方向を 0° として、 0° から [011] 方向へ、 30.0° まで 2.5° 刻みでスペクトルを測定した (図 3.1.5)。各角度における測定回数を 6 回とし、その平均値を実測値としてもちいた。本実験で測定された全ての ARPES スペクトルでは、縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとった。

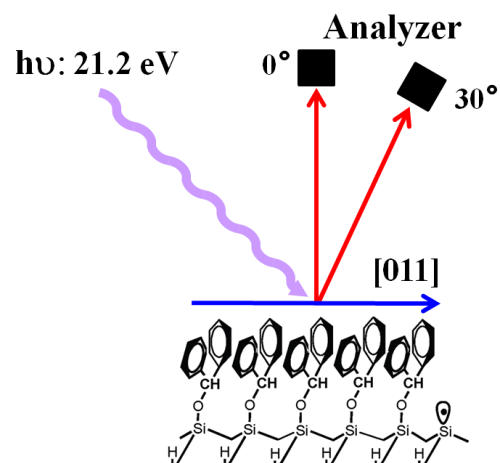


図 3.1.5 単分子列の成長方向とアナライザーの位置関係

第4章 結果と考察

本研究では、分子ワイヤー実現に向けた三つの課題を解き明かすために、 π 共役性を有する分子をもちいて、様々な単分子列を実際に系統立てて作製し、電子状態の解析を行った。

最初の課題として、異なる π 共役部位を有する分子をもちいて、水素終端 Si(100)表面上に新奇単分子列を形成し、その電子状態を比較検討した。分子の表面における吸着形態は、走査トンネル顕微鏡 (STM) をもちいて観察した。また、単分子列の電子状態は、紫外光電子分光法 (UPS) により測定し、その違いを検討した。

次の課題として、分子-基板間相互作用の解明を試みた。実験では、p 型および n 型シリコン基板上にベンゾフェノン単分子列を作製し、電子状態を測定した。シリコン基板の電子状態変化とベンゾフェノン単分子列の電子状態変化を比較することで、分子-基板間相互作用の解明を行った。

三つ目の課題として、分子-分子間相互作用を調べた。実験では、角度分解光電子分光法 (ARPES) により、単分子列を構成する分子間で電子のやりとりがなされているかを測定し、定量的な解析を行った。

4.1 新奇単分子列の形成と電子状態

先に報告されたベンゾフェノン分子に比べ、 π 共役系軌道の空間的広がりがより大きいと考えられる 9-フルオレノン、9-チオキサントン、9(10H)-アクリドン分子 (図 4.1.1) をもちいて、水素終端 Si(100)表面上に新奇単分子列の形成を試み、作製に成功した。次いで、電子状態を UPS により測定した。この結果を、ベンゾフェノン単分子列¹⁶⁾と比較することで、異なる π 共役部位を有する単分子列の電子状態について議論する。

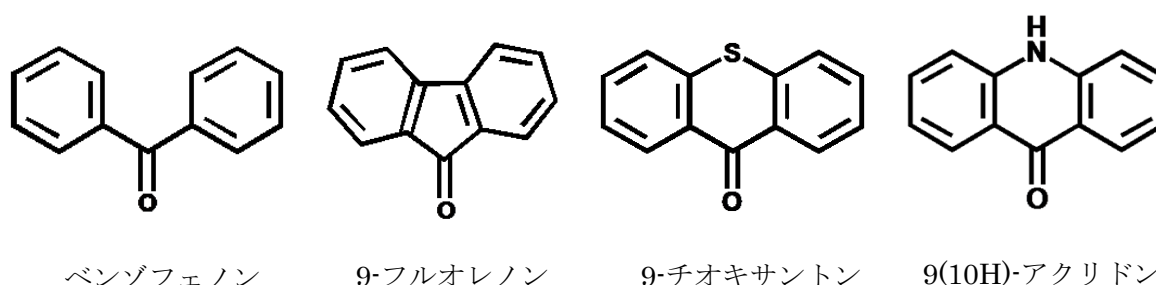


図 4.1.1 実験で使用した分子の構造式

4.1.1 単分子列の STM 像および UPS スペクトル

ベンゾフェノン, 9-フルオレノン, 9-チオキサントン, 9(10H)-アクリドンによる実験結果を示す。実験では、STM をもちいて、表面における吸着形態を観察した。また、シリコン基板および単分子列の電子状態を UPS により測定した。

4.1.1.1 ベンゾフェノン単分子列

ベンゾフェノン単分子列を水素終端 Si(100)上に作製した(図 4.1.2)。ベンゾフェノン単分子列の成長方向は、ダイマー列方向である。化学吸着したベンゾフェノンの被覆率は、ダイマーを形成している Si 原子数を 1 ML としたとき、0.055 ML であった。ベンゾフェノン単分子列のモデル図を、図 4.1.3 に表す。

清浄シリコン基板、水素終端 Si(100)基板、ベンゾフェノン単分子列の電子状態を UPS により測定した。その結果を、図 4.1.4 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

清浄シリコン基板から得られた UPS スペクトルにみられる 0.8 eV のピークは、ダングリングボンド由来である^[30]。一方、水素終端 Si(100)基板の UPS スペクトルでは、0.8 eV のピークが消失している。これは、水素終端 Si(100)基板では、ダングリングボンドのほとんどが水素によってキャップされているためである。

ベンゾフェノン単分子列から得られた UPS スペクトルからは、特徴的な3つのピーク(3.45 eV, 6.55 eV, 8.60 eV) が観測された。これら3つのピークはいずれも、ベンゾフェノンのフェニルリング由来であることが報告されている^[34]。

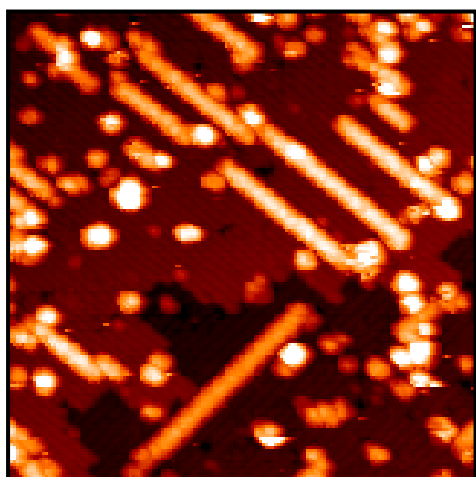


図 4.1.2 ベンゾフェノン単分子列の STM 像

($V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, Scan area = $40 \times 40 \text{ nm}^2$)

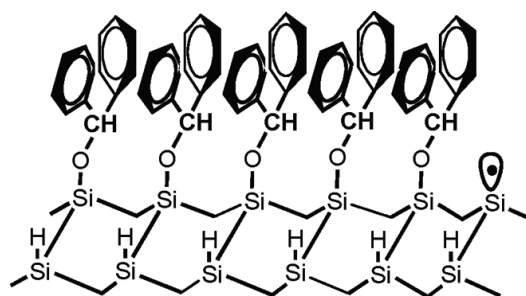


図 4.1.3 ベンゾフェノン単分子列のモデル図。単分子列の終端には、ダングリングボンドが存在している^[16]。

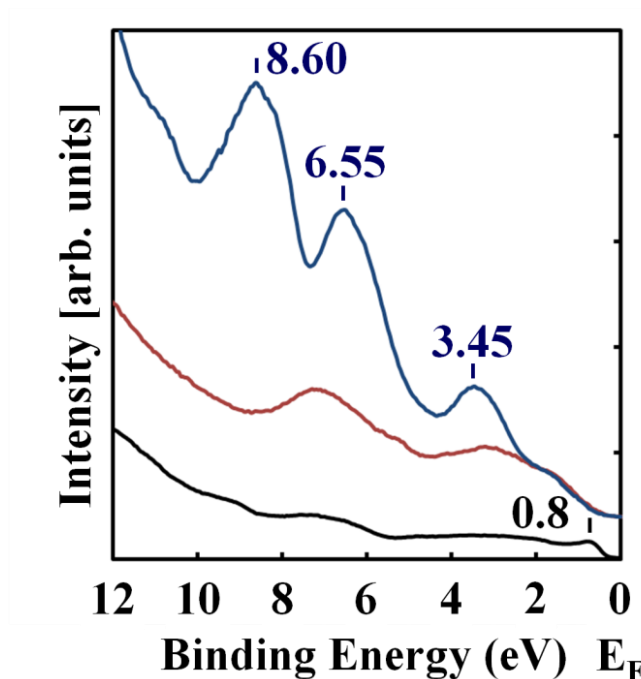


図 4.1.4 ベンゾフェノン単分子列（青），水素終端 Si(100)基板（赤）および清浄シリコン基板（黒）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

4.1.1.2 9-フルオレノン単分子列

9-フルオレノン単分子列の形成に成功した（図 4.1.5）。9-フルオレノン単分子列の成長方向は、ベンゾフェノン単分子列と同じダイマー列方向であった。ベンゾフェノン単分子列の成長方向は、ダイマー列方向である。化学吸着した 9-フルオレノンの被覆率は、ダイマーを形成している Si 原子数を 1 ML としたとき、0.016 ML であった。9-フルオレノン単分子列のモデル図を、図 4.1.6 に表す。

9-フルオレノン単分子列と水素終端 Si(100)基板の電子状態を UPS により測定した。その結果を、図 4.1.7 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

9-フルオレノン単分子列の UPS スペクトルには 3 つのピーク（3.45 eV, 6.65 eV, 8.45 eV）が現れた。水素終端 Si(100)基板の UPS スペクトルからは、これら 3 つのピークは観測されていない。したがって、特徴的な 3 つのピークは 9-フルオレノン単分子列由来であると結論される。

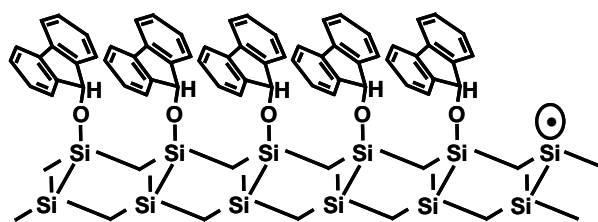
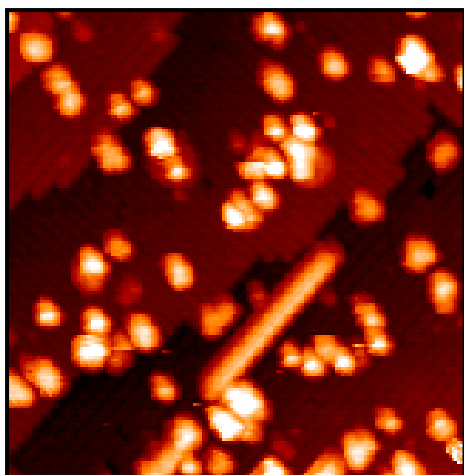


図 4.1.6 9-フルオレノン単分子列のモデル図。単分子列の終端には、ダングリングボンドが存在している。

図 4.1.5 9-フルオレノン単分子列の STM 像

($V_{\text{sample}} = -2.3 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, Scan area = $40 \times 40 \text{ nm}^2$)

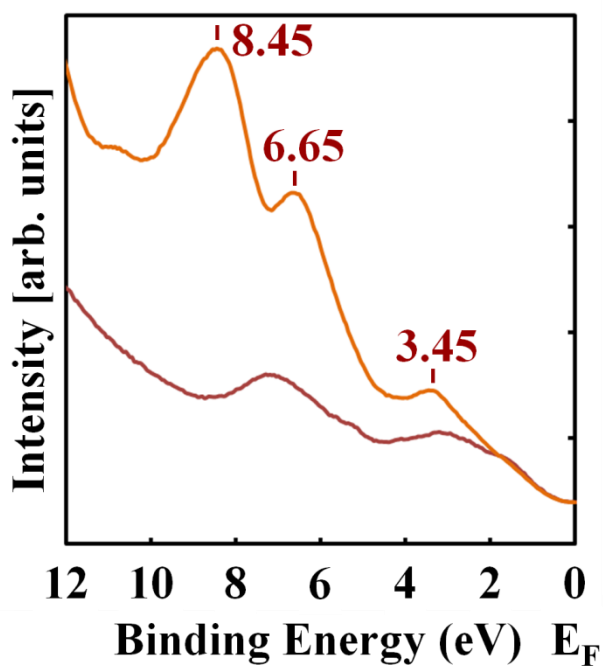


図 4.1.7 9-フルオレノン単分子列（オレンジ）および水素終端 Si(100)基板（赤）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

4.1.1.3 9-チオキサントン単分子列

9-チオキサントン単分子列の形成に成功した (図 4.1.8)。9-チオキサントンは、9-フルオレノン単分子列およびベンゾフェノン単分子列と同様に、ダイマー列にそって単分子列を形成することが分かった。また、ベンゾフェノン単分子列の成長方向は、ダイマー列方向である。化学吸着した 9-チオキサントンの被覆率は、ダイマーを形成している Si 原子数を 1 ML としたとき、0.040 ML であった。9-チオキサントン単分子列のモデル図を、図 4.1.9 に表す。

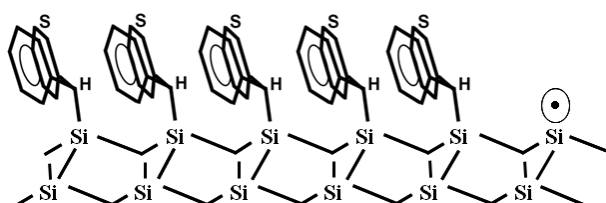
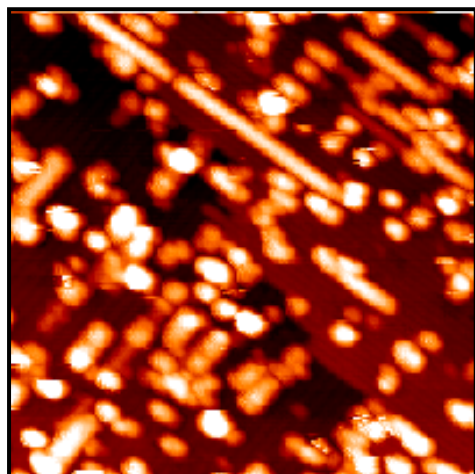


図 4.1.9 9-チオキサントン単分子列のモデル図。単分子列の終端には、ダングリングボンドが存在している。

図 4.1.8 9-チオキサントン単分子列の STM 像

($V_{\text{sample}} = -2.67 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, $\text{Scan area} = 40 \times 40 \text{ nm}^2$)

9-チオキサントン単分子列と水素終端 Si(100)基板の電子状態を UPS により測定した。その結果を、図 4.1.10 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

9-チオキサントン単分子列の UPS スペクトルには 4 つのピーク (3.75 eV, 6.80 eV, 8.65 eV, 10.75 eV) が現れた。水素終端 Si(100)基板の UPS スペクトルでは、これら 4 つのピークは生じていない。したがって、特徴的な 4 つのピークは 9-チオキサントン単分子列由来であることが帰結される。

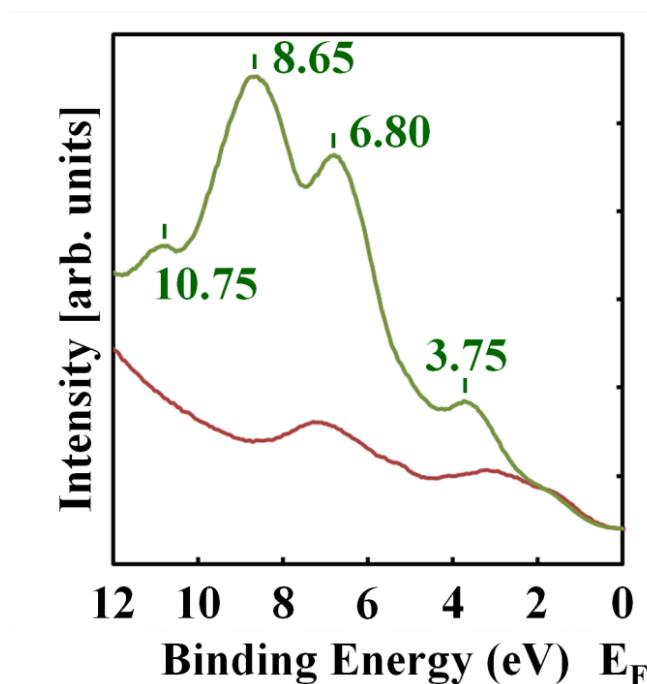


図 4.1.10 9-チオキサントン単分子列（緑）および水素終端 Si(100)基板（赤）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

4.1.1.4 9(10H)-アクリドン単分子列

9(10H)-アクリドン単分子列の形成にも成功した (図 4.1.11)。9(10H)-アクリドンは、ベンゾフェノン単分子列・9-フルオレノン単分子列・9-チオキサントンと同様に、ダイマー列にそって単分子列を形成することが分かった。9(10H)-アクリドン単分子列の成長方向は、ダイマー列方向である。化学吸着した 9(10H)-アクリドンの被覆率は、ダイマーを形成している Si 原子数を 1 ML としたとき、0.052 ML であった。9(10H)-アクリドン単分子列のモデル図を図 4.1.12 に示す。

9(10H)-アクリドン単分子列と水素終端 Si(100)基板の電子状態を UPS により測定した。その結果を、図 4.1.13 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

9(10H)-アクリドン単分子列の UPS スペクトルには 4 つのピーク (3.70 eV, 6.80 eV, 8.75 eV, 11.0 eV) が現れた。水素終端 Si(100)基板の UPS スペクトルでは、これら 4 つのピークは生じていない。したがって、特徴的な 4 つのピークは 9(10H)-アクリドン単分子列由来であることが明らかである。

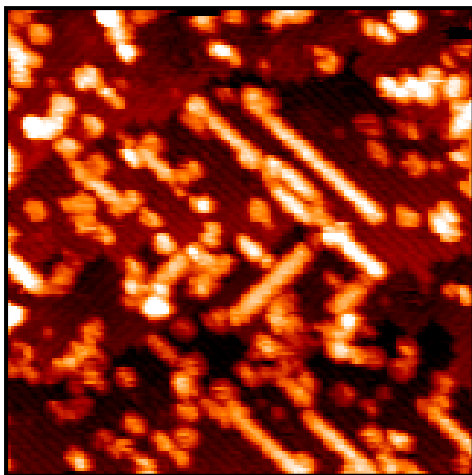


図 4.1.11 9(10H)-アクリドン単分子列の STM 像

($V_{\text{sample}} = -1.2 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, $\text{Scan area} = 40 \times 40 \text{ nm}^2$)

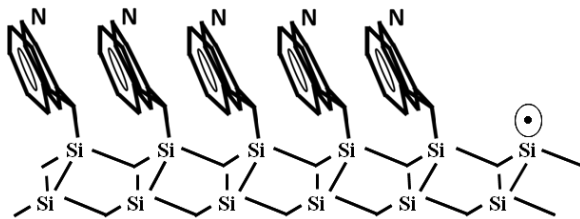


図 4.1.12 9(10H)-アクリドン単分子列のモデル図。単分子列の終端には、ダングリングボンドが存在している。

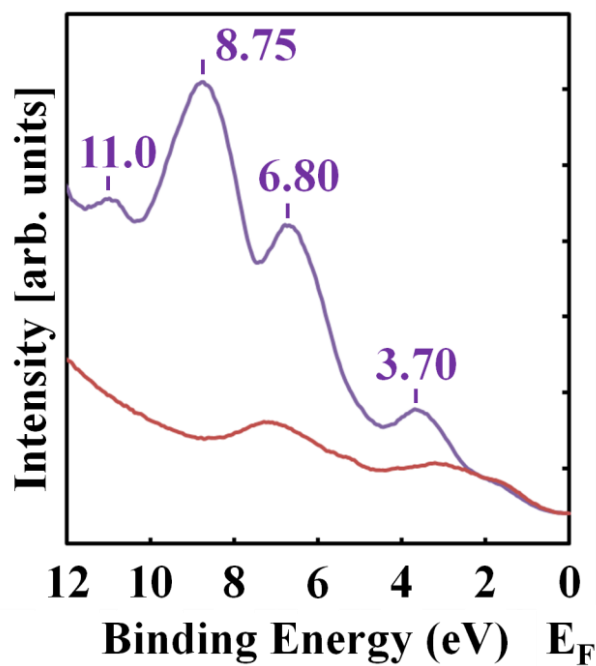


図 4.1.13 9(10H)-アクリドン単分子列（紫）および水素終端 Si(100)基板（赤）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

4.1.2 HOMO-LUMO ギャップと π 電子準位の相関

分子ワイヤーの実現のためには、シリコンギャップ内に HOMO 準位もしくは LUMO 準位をもつ単分子列を作製する必要がある。そこで、HOMO-LUMO ギャップが狭いと予想される分子で構成された単分子列ーベンゾフェノン単分子列、9-フルオレノン単分子列、9-チオキサントン単分子列ーの電子状態を比較した。HOMO-LUMO ギャップが狭い分子を選ぶことが、単分子列の HOMO 準位に相当する π 電子状態をよりフェルミ準位へと近づけることにつながるかを検討する。

4.1.2.1 9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の電子状態比較

一般に、 π 共役系軌道が空間的に広がれば広がるほど、HOMO-LUMO ギャップが狭くなることが知られている^[15]。そこで、先に報告されたベンゾフェノン^[16]に比べてより π 共役性が強いと予想される 9-フルオレノン単分子列をもちいて、単分子列を作製した (図 4.1.5)。9-フルオレノンはその構造から、水素終端 Si(100)上に化学吸着した後も、平面構造を維持している。しかし、ベンゾフェノンは単分子列形成後、平面構造をもたない。平面構造は、 π 共役系軌道の空間的広がりをより大きくすると考えられ、9-フルオレノンはベンゾフェノンより狭い HOMO-LUMO ギャップをもつと期待できる。

予想される 9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の相対的な HOMO-LUMO 準位の位置を、図 4.1.14 に表す。図 4.1.14 の左には、水素終端 Si(100)のエネルギーダイアグラムが描かれている。Ec は伝導バンドの下端、EF はフェルミ準位、Ev は価電子バンドの上端を表している。図 4.1.14 の右には、予想される分子の LUMO 準位の位置 (青帯) と HOMO 準位の位置 (オレンジ帯) が示されている。

ベンゾフェノン単分子列と 9-フルオレノン単分子列の電子状態を比較するために、図 4.1.6 と図 4.1.7 を重ねた。その UPS スペクトルを、図 4.1.15 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (EF) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

単分子列の導電性を議論する上では、最も浅い π 電子状態に注目する。図 4.1.15 より、9-フルオレノン単分子列の π 電子状態のピーク位置 (3.45 eV) は、ベンゾフェノン単分子列のピーク位置 (3.45 eV) と全く変わっていないことが分かる。9-フルオレノンの HOMO-LUMO ギャップはベンゾフェノンの HOMO-LUMO ギャップよりも狭く、9-フルオレノン単分子列の π 電子状態はベンゾフェノン単分子列の電子状態よりもよりフェルミ準位に近いと予想していたが、その予想に反する結果が得られた。

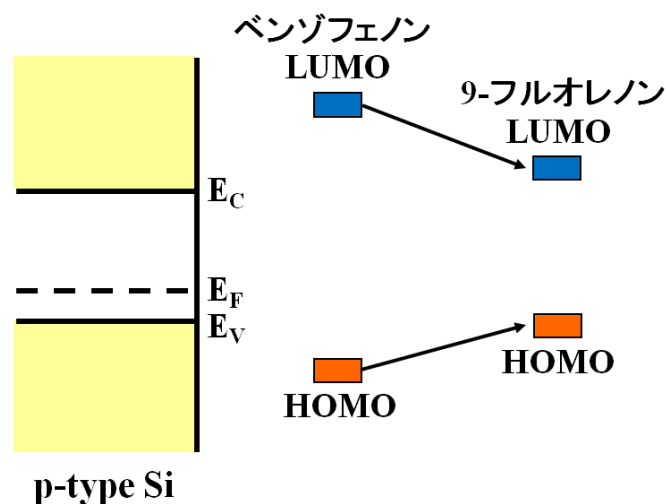


図 4.1.14 予想されるエネルギーダイアグラム。左には、水素終端 Si(100)のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表している。右には、予想される分子の LUMO 準位の位置（青帯）と HOMO 準位の位置（オレンジ帯）が示されている。

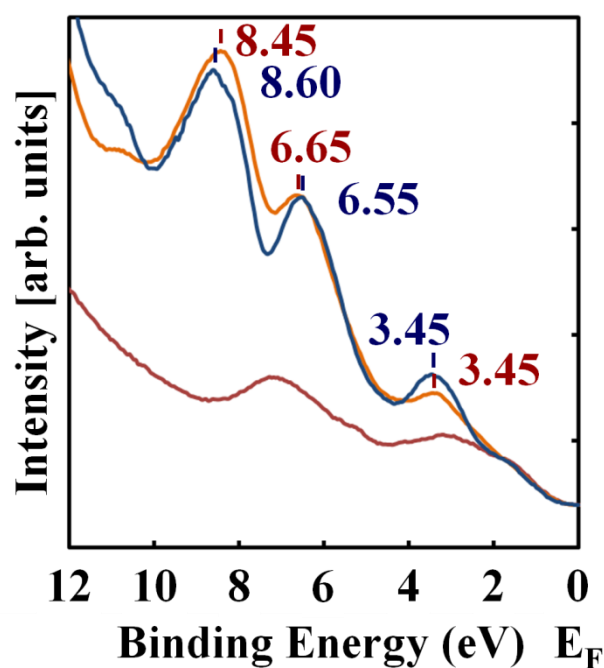


図 4.1.15 ベンゾフェノン単分子列（青）、9-フルオレノン単分子列（オレンジ）および水素終端 Si(100)基板（赤）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位（ E_F ）を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

9-フルオレノン³⁵⁾は水素終端 Si(100)表面上に化学吸着した後も、平面構造を維持している。平面構造は、9-フルオレノンの π 共役系軌道が分子全体に広がることに寄与すると考えていた。しかし実際には、化学吸着した 9-フルオレノンの π 共役系軌道は、化学吸着したベンゾフェノンと酷似していた。化学吸着した 9-フルオレノンと同様な電子状態をもつと考えられる、Poly(9,9-dioctylfluorene)のモノマーの電子状態が図 4.1.16 に示されている^[35]。図 4.1.16 の左には Poly(9,9-dioctylfluorene)のモノマーの構造式、右上には HOMO 準位の電子軌道、右下には HOMO-1 準位の電子軌道が表されている。エネルギー的に高い準位を HOMO、低い準位を HOMO-1 と表記している。図 4.1.16 より、9-フルオレノンの π 共役系軌道は分子全体に広がっておらず、ベンゾフェノンの π 共役系軌道と同じような形をしている。したがって、9-フルオレノン単分子列の HOMO-LUMO ギャップは、ベンゾフェノン単分子列の HOMO-LUMO ギャップと特に変わらないと言える。

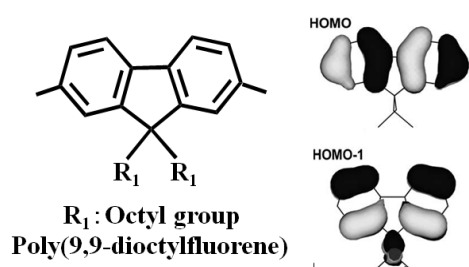


図 4.1.16 Poly(9,9-dioctylfluorene)のモノマーの構造(左)と π 共役系軌道(右)^[35]。右上には HOMO 準位の電子軌道、右下には HOMO-1 準位の電子軌道が表されている。エネルギー的に高い準位を HOMO、低い準位を HOMO-1 と表記している。

9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の HOMO-LUMO ギャップを比較するために、フルオレノンとジフェニルメタンの赤外吸収スペクトルを、図 4.1.17 および図 4.1.18^[36]にそれぞれ示す。縦軸に吸収強度、横軸に波長をとっている。可視光から紫外光を照射すると、分子内にある電子は非占有準位へと直接励起される。励起される際に吸収される光のエネルギーが、占有準位と非占有準位間のエネルギー差に相当する。HOMO 準位は占有準位においてエネルギーが一番高い準位であり、LUMO 準位は非占有準位においてエネルギーが一番低い準位である。このことから、HOMO-LUMO ギャップは、占有準位と非占有準位間のエネルギー差において、最小のエネルギー差を示す。したがって、吸収波長が長ければ長いほど、HOMO-LUMO ギャップは狭いと判断することができる。

光学吸収スペクトルでは、フルオレノンとジフェニルメタンのスペクトルを比較した。それは、化学吸着した 9-フルオレノンの構造はフルオレノンの構造に、化学吸着したベンゾフェノンの構造はジフェニルメタンの構造に似ているためである。フルオレノンと化学吸着後の 9-フルオレノンの構造式を図 4.1.19、ジフェニルメタンと化学吸着後のベンゾフェノンの構造式を図 4.1.20 にそれぞれ示す。

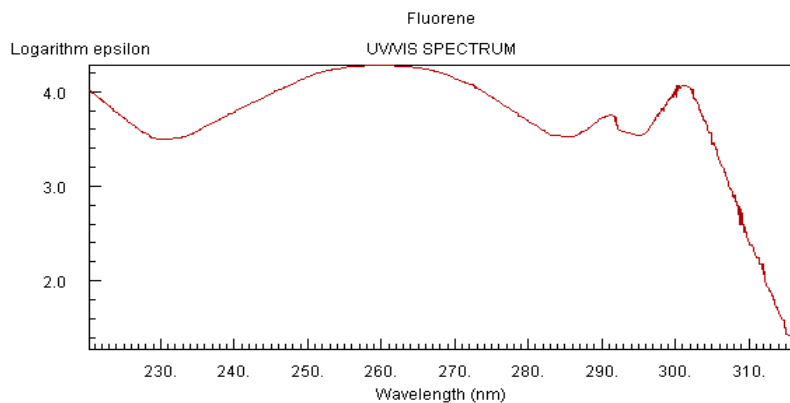


図 4.1.17 フルオレンの光学吸収スペクトル。縦軸に吸収強度、横軸に波長をとっている。

NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://www.nist.gov/index.html> より引用した。

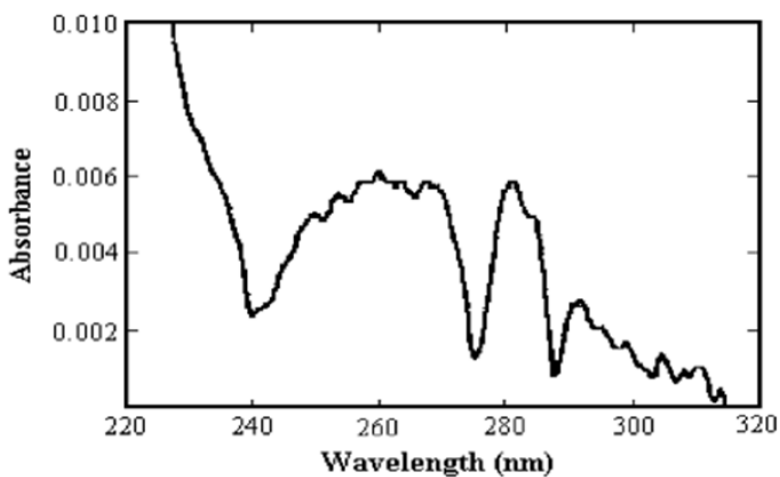


図 4.1.18 ジフェニルメタンの光学吸収スペクトル^[3 6]。縦軸に吸収強度、横軸に波長をとっている。

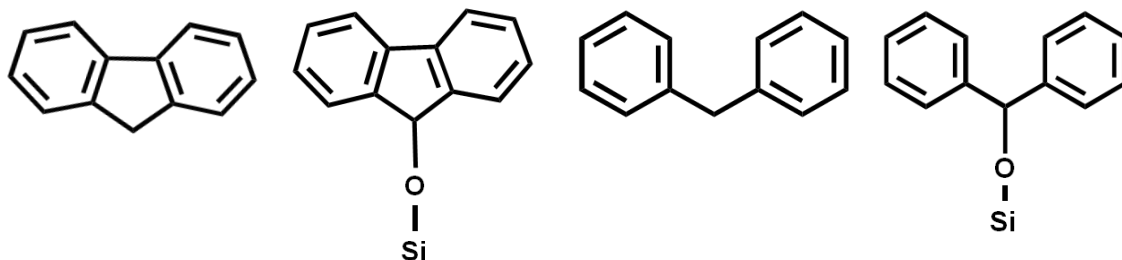


図 4.1.19 フルオレン (左) と化学吸着後の 9-フルオレノン (右) の構造式。

図 4.1.20 ジフェニルメタン (左) と化学吸着後のベンゾフェノン (右) の構造式。

図 4.1.17 および図 4.1.18 より、フルオレンとジフェニルメタンの最も長い吸収波長は、いずれも約 315 nm であり、大差はなかった。これは、フルオレンの HOMO-LUMO ギャップとジフェニルメタンの HOMO-LUMO ギャップはほぼ同じであることを示唆している。つまり、水素引き抜き反応を伴って吸着した 9-フルオレノンとベンゾフェノンの HOMO-LUMO ギャップもほぼ同じであると言え、9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の HOMO-LUMO ギャップもほぼ同程度であることが示唆される。このことが、図 4.1.15 の UPS スペクトルにおいて、9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の π 電子状態に変化が見られなかった要因の一つであると考えられる。

4.1.2.2 9-チオキサントン単分子列と 9-フルオレノン単分子列の電子状態比較

9-チオキサントンは、9-フルオレノンより狭い HOMO-LUMO ギャップを持っており、9-チオキサントン単分子列（図 4.1.8）の π 電子状態は 9-フルオレノン単分子列（図 4.1.5）の π 電子状態よりもフェルミ準位に近づくことが予想される。9-フルオレノン単分子列とチオキサントン単分子列の HOMO-LUMO ギャップを見積もるために、フルオレンとチオキサントンの光学吸収スペクトルを図 4.1.21 と図 4.1.22 それぞれ示した。スペクトルの比較より、チオキサントンはフルオレンに比べて、長波長領域の光を吸収することがわかる。したがって、チオキサントンの HOMO-LUMO ギャップはフルオレンの HOMO-LUMO ギャップより狭いと予測される（図 4.1.8）。フルオレンは化学吸着した 9-フルオレノンに、チオキサントンは化学吸着した 9-チオキサントンに似た構造をもつ分子である（図 4.1.9）。よって、化学吸着した 9-チオキサントンの HOMO-LUMO ギャップは化学吸着した 9-フルオレンの HOMO-LUMO ギャップより狭いと考えられる。このことから、チオキサントン単分子列の π 共役系電子状態のピーク位置は、9-フルオレノン単分子列のピーク位置よりもフェルミ準位の方へとシフトすることが期待される。

また、9-チオキサントンはファンデルワールス半径の大きな S 原子を分子内にもっており、単分子列内では隣接分子間のより大きな π 共役系軌道の重なりが期待できる（図 4.1.1）。より大きな π 共役系軌道の重なりが、単分子列を構成する分子の HOMO-LUMO ギャップをより狭めることが報告されている^[17]。HOMO-LUMO ギャップが狭まれば、HOMO 準位である π 電子軌道がよりフェルミ準位へと近づくことが予想される。

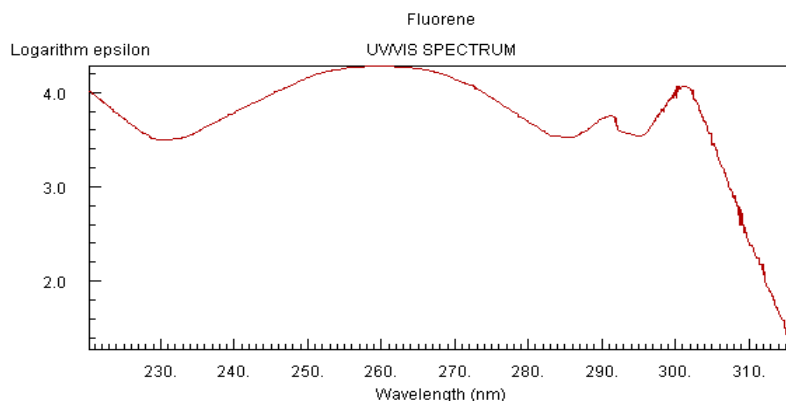


図 4.1.21 フルオレンの光学吸収スペクトル。縦軸に吸収強度、横軸に波長をとっている。NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://www.nist.gov/index.html> より引用した。

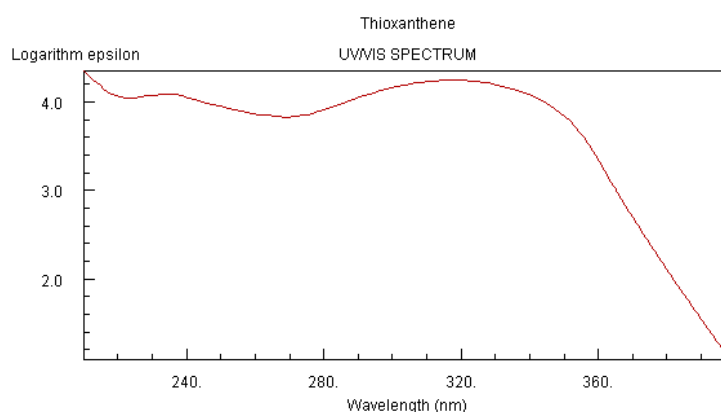


図 4.1.22 チオキサセンの光学吸収スペクトル。縦軸に吸収強度、横軸に波長をとっている。NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://www.nist.gov/index.html> より引用した。

9-チオキサントン単分子列と9-フルオレノン単分子列の電子状態をUPSにより測定した。その測定結果を、図 4.1.23 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

単分子列の導電性を議論する上では、最も浅い π 電子状態に注目する。図 4.1.23 より、9-チオキサントン単分子列の π 電子状態のピーク位置 (3.75 eV) は、9-フルオレノン単分子列のピーク位置 (3.45 eV) であった。9-チオキサントンの HOMO-LUMO ギャップは 9-フルオレノンの HOMO-LUMO ギャップよりも狭いと考えられ、9-チオキサントン単分子列の π 電子状態は 9-フルオレノン単分子列の電子状態よりもよりフェルミ準位に近いと予想していた。しかし、9-チオキサントン単分子列の π 電子状態のピークは、9-フルオレノン単分子列のピークよりも深い位

置に観測された。

9-チオキサントンの π 電子状態のピークがフェルミ準位へと近づかなかった理由としては、S 原子が電子吸的に振る舞うために、HOMO 準位・LUMO 準位ともに高結合エネルギー側へとシフトしたことが考えられる。

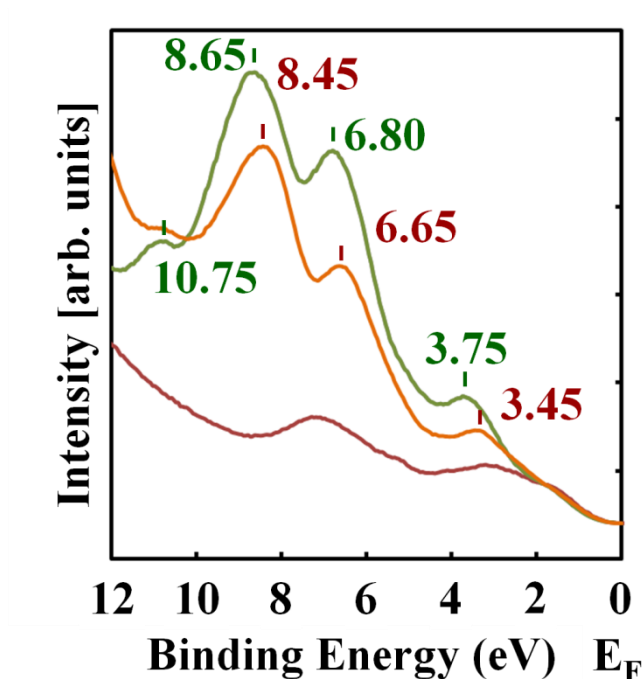


図 4.1.23 9-チオキサントンの単分子列（緑）、9-フルオレノンの単分子列（オレンジ）および水素終端 Si(100)基板（赤）の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV とし結合エネルギーをとっている。

4.1.3 電子親和性による電子状態制御

9-チオキサントンの単分子列における S 原子の電子吸引性を調べるために、9(10H)-アクリドンで単分子の形成し（図 4.1.11）、その電子状態を測定した（図 4.1.13）。9-フルオレノンの単分子列の π 電子状態を基準とすると、S 原子の電子吸引性により、9-チオキサントンの単分子列の π 電子状態は深い方向へ 0.3 eV シフトしたと考えられる（図 4.1.23）。9(10H)-アクリドンは、電子供与的な振る舞いが期待される N 原子を分子内にもち、かつ、9-チオキサントンと骨格が差ほど変わらない。9-チオキサントンの単分子列と 9(10H)-アクリドンの単分子列の電子状態を比較することで、S 原子・N 原子の電子親和性によって電子状態を制御できるか否かを検討した。

4.1.3.1 9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態比較

9-チオキサン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態を比較するために、9-チオキサントン単分子列の UPS スペクトル (図 4.1.10) と 9(10H)-アクリドン単分子列の UPS スペクトル (図 4.1.13) を重ねた。その結果を、図 4.1.24 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

単分子列の導電性を議論する上では、最も浅い π 電子状態に注目する。図 4.1.24 より、9-チオキサントン単分子列の π 電子状態のピーク位置 (3.75 eV) は、9(10H)-アクリドン単分子列のピーク位置 (3.70 eV) であった。分子内に電子親和性を示す S 原子・N 原子を組み込んだとしても、単分子列の電子状態を劇的に変化させることはできなかったと言える。このことについては、第 4 章の 4.2.3 で詳しく議論する。

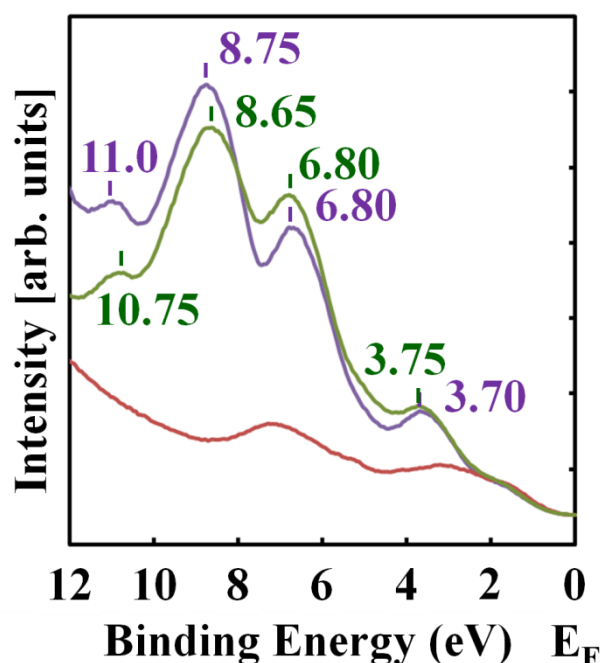


図 4.1.24 9-チオキサントン単分子列 (緑), 9(10H)-アクリドン単分子列 (紫) および水素終端 Si(100)基板 (赤) の UPS スペクトル。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

4.2 分子－基板間相互作用の解明

単分子列の電子状態が、基板からどのような影響を受けているのかを、ドーパントの異なるシリコン基板を比較することで調べた。p 型・n 型 Si(100)基板上にそれぞれ、ベンゾフェノン単分子列を作製し、それらの電子状態を比較した。p 型・n 型シリコンのフェルミ準位は、ドーパントにより相対的に位置が異なるため、両者上に形成された単分子列の電子状態を比較することで、単分子列の電子状態がどのように固定されているかを知ることができる。

4.2.1 p 型および n 型 Si(100)基板上におけるベンゾフェノン単分子列の形成

STM 像（図 4.2.1）の測定から、p 型および n 型水素終端 Si(100)表面上において、同様なベンゾフェノン単分子列が形成することを確認した。この STM 測定において、分子列が鮮明に撮れるサンプルバイアスの絶対値に大きな差 (0.6eV) があった。これは、フェルミ準位に対するベンゾフェノン単分子列の電子状態の相対的な位置が、p 型基板と n 型基板上で異なる可能性を示唆していると考えられる。

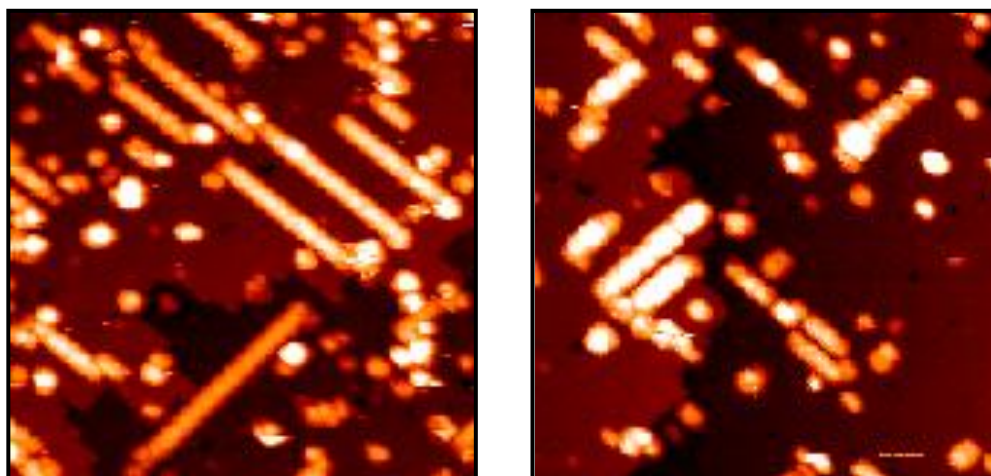


図 4.2.1 ベンゾフェノン単分子列の STM 像。左：p 型基板上のベンゾフェノン単分子列 ($V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, Scan area = $40 \times 40 \text{ nm}^2$)。右：n 型基板上のベンゾフェノン単分子列 ($V_{\text{sample}} = -3.4 \text{ V}$, $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$, Scan area = $40 \times 40 \text{ nm}^2$)

4.2.2 p 型および n 型 Si(100)基板上におけるベンゾフェノン単分子列の電子状態

まず、清浄シリコン基板の電子状態を UPS により測定した。その結果を、図 4.2.2 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。p 型・n 型ともに、清浄シリコン基板から得られた UPS スペクトルでは、0.8 eV の位置にピークが観測された。いずれも、ダングリングボンド由来である^[32,33]。

清浄な p 型、n 型シリコン基板の電子状態を理解するために、エネルギーダイアグラムを図 4.2.3 に描いた。 E_c は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_v は価電子バンドの上端を表している。p 型・n 型シリコン基板では、ドーパントの影響によりバンドギャップ内にあるフェルミ準位の位置が大きく異なる。しかしながら、基板表面ではダングリングボンドが放出するキャリアの影響でバンドベンディングが生じるため、表面では真性半導体のように、フェルミ準位の位置がバンドギャップの中央に位置する。この結果、基板が p 型・n 型であるかにかかわらずシリコン表面の電子状態は等しく、表面敏感な光電子分光測定において同等なスペクトルを与える。このとき、ダングリングボンドの占有電子状態はフェルミ準位より 0.8 eV 深い位置で最大値をとる。この 0.8 eV の位置に存在する電子状態が UPS スペクトル (図 4.2.2) でのピークに反映されている。

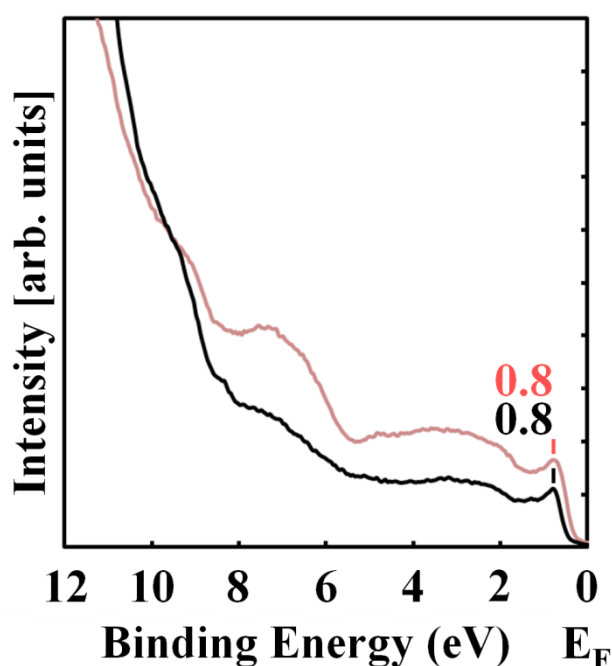


図 4.2.2 UPS スペクトル：清浄シリコン基板（ピンク）p 型，（黒）n 型。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。

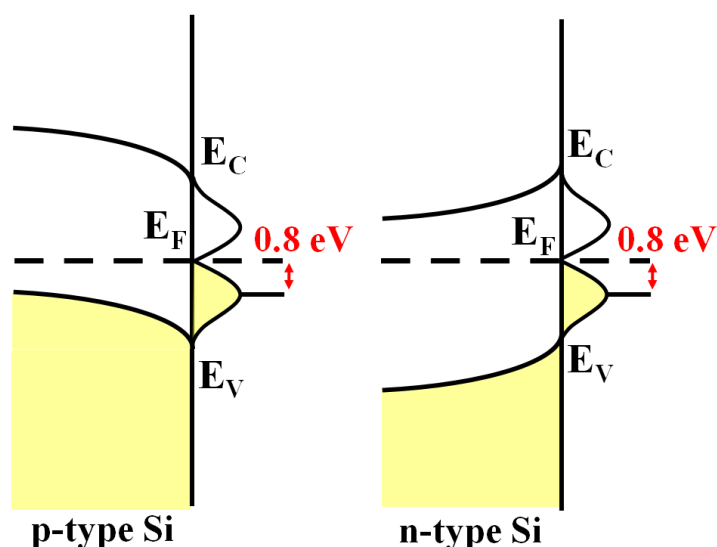


図 4.2.3 清浄シリコン基板のエネルギーダイアグラム。左には p 型、右には n 型シリコン基板のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表している。

次いで、水素終端 Si(100)基板の電子状態を UPS により測定し、その結果を図 4.2.2 に重ねた。重ねた結果を、図 4.2.4 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。水素終端 Si(100)基板の UPS スペクトルから、清浄シリコン基板のスペクトルでみられた 0.8 eV のピークが消失している。これは、水素終端 Si(100)基板では、ダングリングボンドのほとんどが水素によってキャップ（終端）されたためである。

図 4.2.4 に示す水素終端 Si(100)の UPS スペクトルから、ドーパントの違いによって基板のフェルミ準位の位置が相対的に異なることが確認できる。オンセットでは、p 型基板と n 型基板とで結合エネルギーに差 (0.6 eV) が生じている。これは、p 型基板と n 型基板において、価電子バンドがフェルミ準位を基準として 0.6 eV ずれていることを意味する。

水素終端 Si(100)の電子状態を理解するためのエネルギーダイアグラムを、図 4.2.5 に描いた。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表している。左に p 型基板、右に n 型基板のエネルギーダイアグラムが描かれている。表面のダングリングボンドがなくなり、バンドベンディングが抑えられている。これにより、フェルミ準位を基準として測定した場合には、伝導バンドの上端がずれる結果となる。このドーパントの違いにより生じた電子状態のずれが、図 4.2.4 に示されているオンセットでのスペクトルのずれ (0.6 eV) である。

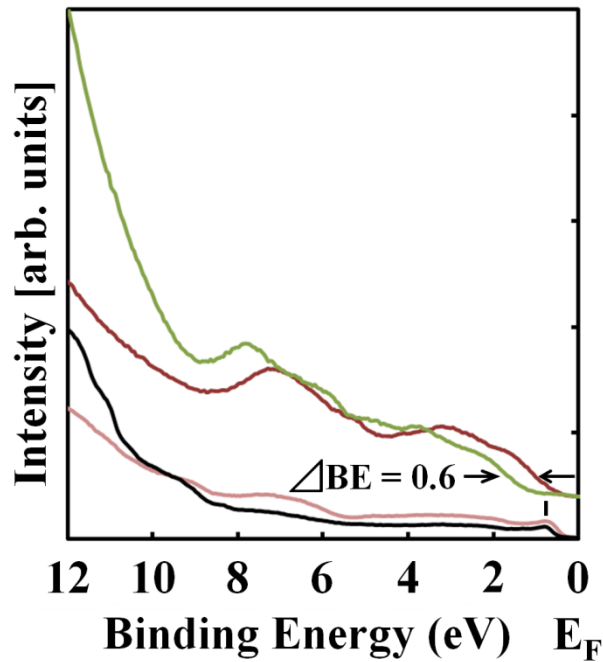


図 4.2.4 UPS スペクトル：水素終端 Si(100) (赤) p 型, (緑) n 型：
 清浄シリコン基板 (ピンク) p 型, (黒) n 型。縦軸に信号強度、横軸
 にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。
 矢印は、オンセットでの結合エネルギーの差 ΔBE (0.6 eV) を示して
 いる。

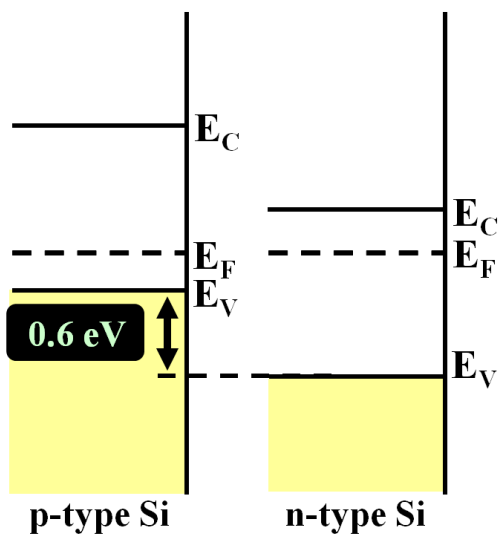


図 4.2.5 水素終端 Si(100) 基板のエネルギー
 ダイアグラム。左には p 型、右には n 型
 のエネルギーダイアグラムが描かれてい
 る。 E_C は伝導バンドの下端、 E_F はフェル
 ミ準位、 E_V は価電子バンドの上端を表し
 ている。

次いで、ベンゾフェノン単分子列の電子状態を UPS により測定し、その結果を図 4.2.4 に重ねた。重ねた結果を、図 4.2.6 に示す。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。矢印は、オンセットでの結合エネルギーの差 ΔBE (0.6 eV) を示している。p 型基板上に形成したベンゾフェノン単分子列の π 電子状態のピークは、3.45 eV、6.55 eV の位置に現れた。一方、n 型基板上に形成したベンゾフェノン単分子列の π 電子状態のピークは、3.95 eV、7.05 eV の位置に現れた。p 型基板上と n 型基板上とでは、ベンゾフェノン単分子列の π 電子状態のピーク位置に、0.5 eV のずれが観測されたことになる。この 0.5 eV のずれは、オンセットにみられる p 型基板と n 型基板のスペクトルのずれ (0.6 eV) にほぼ一致している。また、図 4.2.1 より、STM 像を撮影した際のサンプルバイアスの差 (0.6 eV) にも対応している。

以上のことから、単分子列の電子状態は基板の電子状態に固定されることが分かった。すなわち、分子と基板間に生じる化学結合軌道がアンカーとなって、電子状態を固定していると考えられる。ドーパントの影響によりフェルミ準位の相対的な位置がずれている基板の電子状態と、その基板上に形成されたベンゾフェノン単分子列の電子状態を表したエネルギーダイアグラムを、図 4.2.7 に描いた。左には p 型、右には n 型のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_c は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_v は価電子バンドの上端を表している。オレンジ帯は単分子列の電子状態を示している。

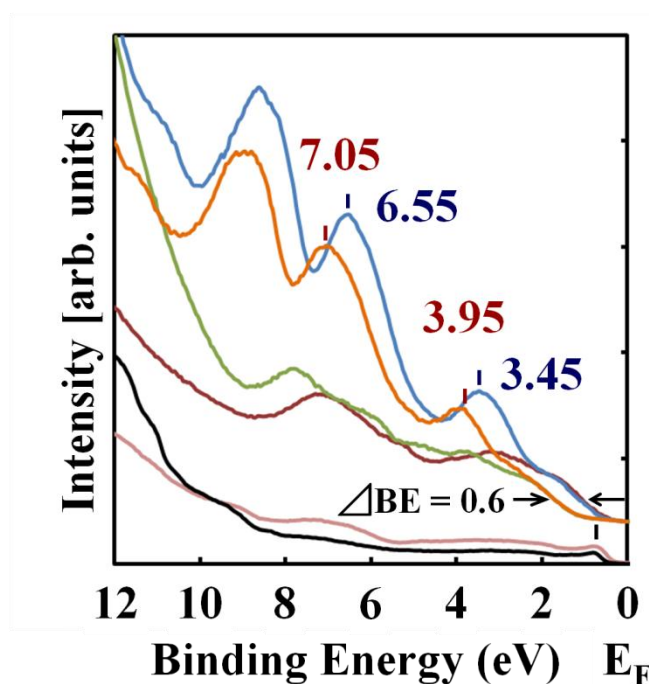


図 4.2.6 UPS スペクトル：ベンゾフェノン単分子列（青）p 型，（オレンジ）n 型：水素終端 Si(100)（赤）p 型，（緑）n 型：清浄シリコン基板（ピンク）p 型，（黒）n 型。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。矢印は、オンセットでの結合エネルギーの差 ΔBE (0.6 eV) を示している。

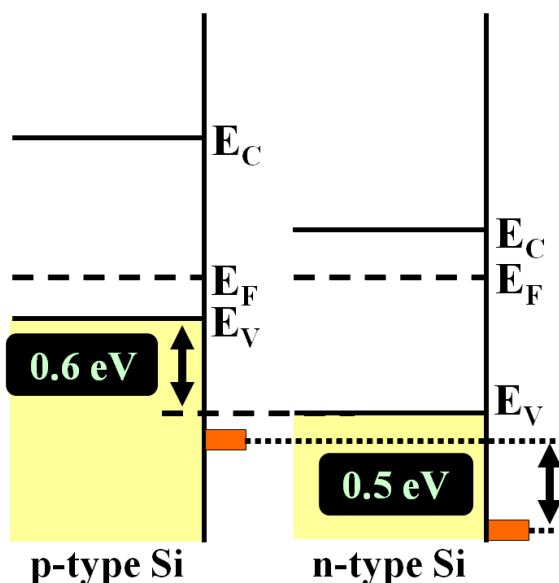


図 4.2.7 水素終端 Si(100)基板と単分子列の電子状態を表すエネルギーダイアグラム。左には p 型基板、右には n 型基板のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_c は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_v は価電子バンドの上端を表している。オレンジ帯は単分子列の電子状態を示している。

4.2.3 9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態の解釈

第 4 章 4.2.2 より、単分子列の電子状態は基板との化学結合により固定されるという結論を導き出した。この結論をもちいて、なぜ S 原子・N 原子の電子親和性の違いが単分子列の電子状態に反映されなかったのかについて考察する。

単分子列を構成する分子に含まれる S 原子は電子吸引的に機能し、N 原子は電子供与的に機能すると期待していた。分子内に S 原子・N 原子を組み込むことにより、単分子列の π 電子状態のチューニングを試みた。S 原子を含む 9-チオキサントン単分子列および N 原子を含む 9(10H)-アクリドン単分子列の作製に成功し、それらの電子状態を比較した。9-チオキサントン単分子列および 9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態は、図 4.1.24 に示されている。図 4.1.24 の UPS スペクトルより、9-チオキサントン単分子列の最も浅い π 電子状態のピーク位置は 3.75 eV であった。また、9(10H)-アクリドン単分子列の最も浅い π 電子状態のピーク位置は 3.70 eV であった。これらのピーク位置から、単分子列を構成する分子がもつ S 原子・N 原子は、電子親和性を十分に発揮していないことが分かる。電子親和性による、単分子列の π 電子状態のチューニングは成功しなかった。

S 原子・N 原子の電子親和性により、なぜ単分子列の π 電子状態をチューニングできなかったのかは、第 4 章 4.2.2 の結論から類推することができる。4.2.2 では、単分子列の電子状態は基板との化学結合により基板の電子状態に固定されると結論した。水素終端 Si(100)基板と単分子列の電子状態を表すエネルギーダイアグラムを、図 4.2.8 に示す。左には 9-チオキサントン単分子列の電子状態、右には 9(10H)-アクリドン単分子列のエネルギーダイアグラムが描かれている。 E_c は伝導バンドの下端、 E_F はフェルミ準位、 E_v は価電子バンドの上端を表している。オレンジ帯は単分子列の π 電子状態を示している。青帯は分子-基板間の O-Si 結合を表している。電子親和性により単分子列を構成する分子の π 電子状態を変化させたとしても、 π 電子状態の位置が基板との結合によって固定されているのであれば、 π 電子状態の位置は基板との結合の相対的な位

置により決定される。9-チオキサントン単分子列および 9(10H)-アクリドンの最も浅い π 電子状態のピーク位置が変わらなかったのは、O-Si 結合を基準として、9-チオキサントン単分子列の π 電子状態と 9(10H)-アクリドン単分子列の π 電子状態の相対的な位置が変わらなかったためと考えることができる。

上記の仮説を確認するには、分子-基板間の結合の種類を変えたときに、単分子列の π 電子状態がどのようなレベルに生じるかを測定することが有用な情報を与えられと考えられる。9-チオキサントン第 4 章 4.2.2 ではドーパントの異なる基板をもちいてベンゾフェノン単分子列の π 電子状態を議論したが、分子-基板間の結合はいずれも O-Si 結合であった。また、9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列のケースでも、分子-基板間の結合は O-Si 結合であった。これに対し、スチレン単分子列^[2]とベンズアルデヒド単分子列^[1, 2]の π 電子状態を比較すれば、分子-基板間の結合軌道の影響を確認できるのではないかと考えられる。スチレンとベンズアルデヒドはともにフェニルリングを 1 つずつもち、水素終端 Si(100)上に単分子列を形成すると報告されている。スチレン単分子列とベンズアルデヒド単分子列の大きな違いは、スチレン-基板間の結合は C-Si 結合であるが、ベンズアルデヒド-基板間の結合は O-Si 結合である点である。スチレン単分子列およびベンズアルデヒド単分子列の π 電子状態を UPS により測定し、分子軌道計算などで予想される電子準位と比較することで、分子-基板間の結合が π 電子状態の位置にどのような変化をもたらすかが明確になるとと思われる。スチレン、吸着後のスチレン、ベンズアルデヒド、吸着後のベンズアルデヒドの構造を、図 4.2.9 に示す。

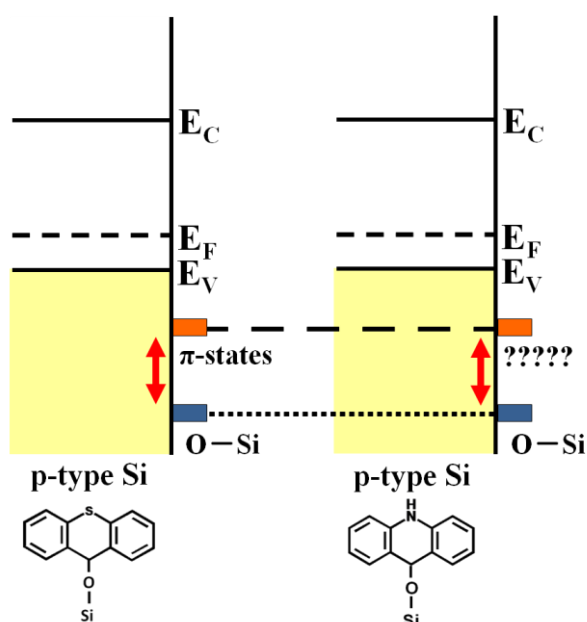


図 4.2.8 水素終端 Si(100)基板と単分子列の電子状態を表すエネルギーダイアグラム。左には 9-チオキサントン単分子列の電子状態、右には 9(10H)-アクリドン単分子列のエネルギーダイアグラムが描かれている。Ec は伝導バンドの下端、Ef はフェルミ準位、Ev は価電子バンドの上端を表している。オレンジ帯は単分子列の π 電子状態を示している。青帯は分子-基板間の O-Si 結合を表している。

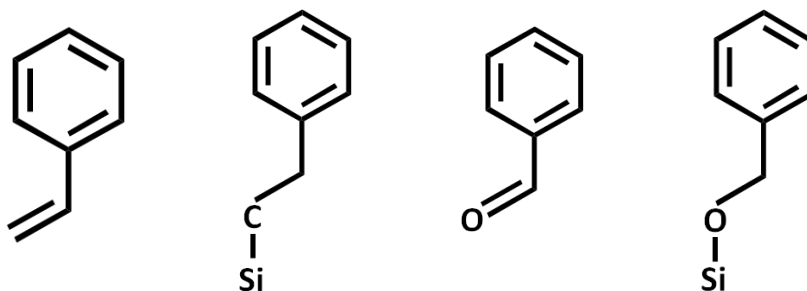


図 4.2.9 分子および吸着後の分子の構造。左から、スチレン、吸着後のスチレン、ベンズアルデヒド、吸着後のベンズアルデヒド

4.3 分子－分子間相互作用の解明

π 共役系分子で構成された分子列は、 π スタッキングした構造をとることから導電性を示す可能性が指摘されている。しかし、これまで、単分子列を構成する分子間で π 電子のやりとりがなされているかどうかを実験的に検証されることはなかった。そこで、角度分解光電子分光法 (angle-resolved photoelectron spectroscopy; ARPES) を用いて、単分子列内の分子－分子間相互作用を調べた。

4.3.1 π 共役系電子状態の ARPES スペクトル

ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルは、図 4.3.1 (左) のようになった。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとった。アナライザーに対するサンプル面の法線方向を 0° として、 0° から $[011]$ 方向へ、 30.0° まで 2.5° 刻みでスペクトルを測定した。図では、測定したスペクトルを図中下から順に 0° から 30° までプロットした。 0° から 22.5° のスペクトルにそれぞれ 3 つのピークが現れた。また、 25.0° から 30.0° のスペクトルからは、2 つのピークおよび 1 つのショルダーが見てとれる。ショルダーは、 0° から 22.5° のスペクトルの 6.5 eV 付近にみられるピークと同じ成分を含んでいる。これら観測されたピークおよびショルダーは、ベンゾフェノンのフェニルリング由来である^[30, 34]。単分子列の導電性を議論する上では、フェルミ準位により近い共役系 π 電子状態に注目する必要がある。3.5 eV 付近にみられる π 電子状態を拡大した ARPES スペクトルを図 4.3.1 (右) に示す。

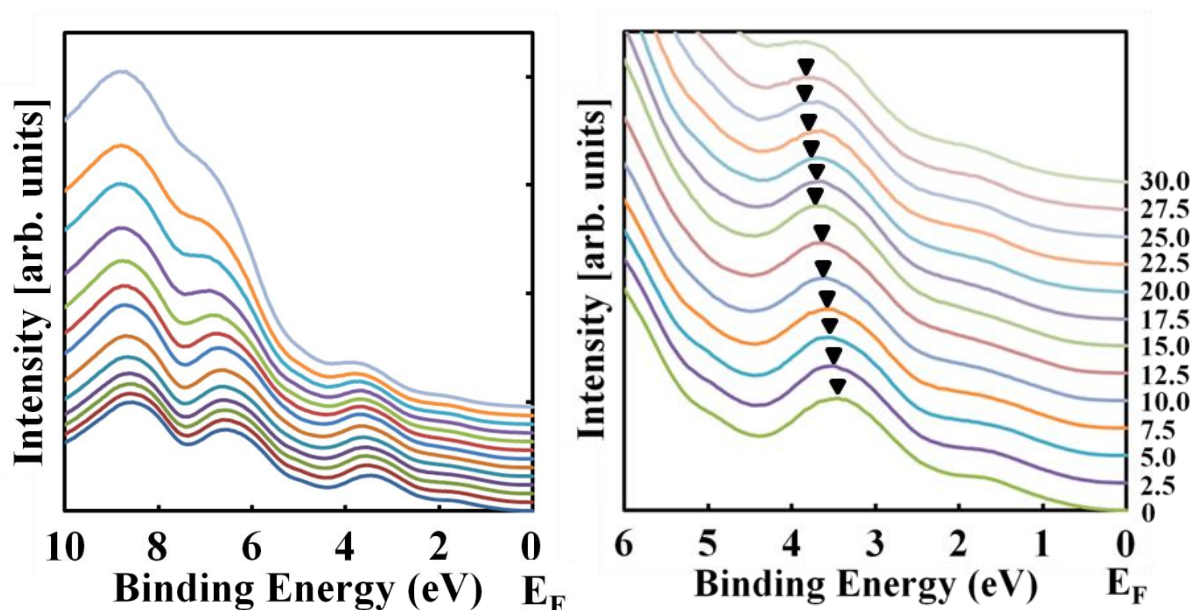


図 4.3.1 ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル（左）と最も浅い π 電子状態近傍の拡大図（右）。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。図では下から順に 0° , 2.5° , 5.0° , 7.5° , 10.0° , 12.5° , 15.0° , 17.5° , 20.0° , 22.5° , 25.0° , 27.5° , 30.0° で得られたスペクトルをプロットした。黒三角形は、各スペクトルのピーク位置を示している。

しかしながら、図 4.3.1 に示すベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルは、下地である水素終端 Si(100)の電子状態も含んでいる。そこで、水素終端 Si(100)の ARPES スペクトルを測定した。図 4.3.2（左）に、その測定結果を示す。ベンゾフェノン単分子列を含むスペクトルより信号強度が低いものの、緩やかに分散を示す成分が検出されている。水素終端 Si(100)の ARPES スペクトル（図 4.3.2 左）に、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル（図 4.3.1 右）を重ねた図を、図 4.3.2（右）に示す。0~2 eV では、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルと水素終端 Si(100)の ARPES スペクトルはほぼ重なっているが、2 eV 以上では、信号強度に大きな差がみられる。この差が、ベンゾフェノン単分子列の π 電子状態を表している。そこで、図 4.3.2（右）において、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルから水素終端 Si(100)の ARPES スペクトルを差し引くことで、本来の π 電子状態を示す ARPES スペクトルを抜き取った。その結果を、図 4.3.3 に示す。黒三角形は、それぞれのスペクトルのピーク位置を指している。ピーク位置は、ARPES スペクトルを多項式でフィッティングし、測定点を補間した上で、決定した。（Appendix: A1 参照のこと。フィッティング結果を図 a.1, a.2, a.3 に、ピーク位置を表 a.1, a.2, a.3 にそれぞれまとめた。）

以下、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルとは、図 4.3.3 の ARPES スペクトルを指すこととする。

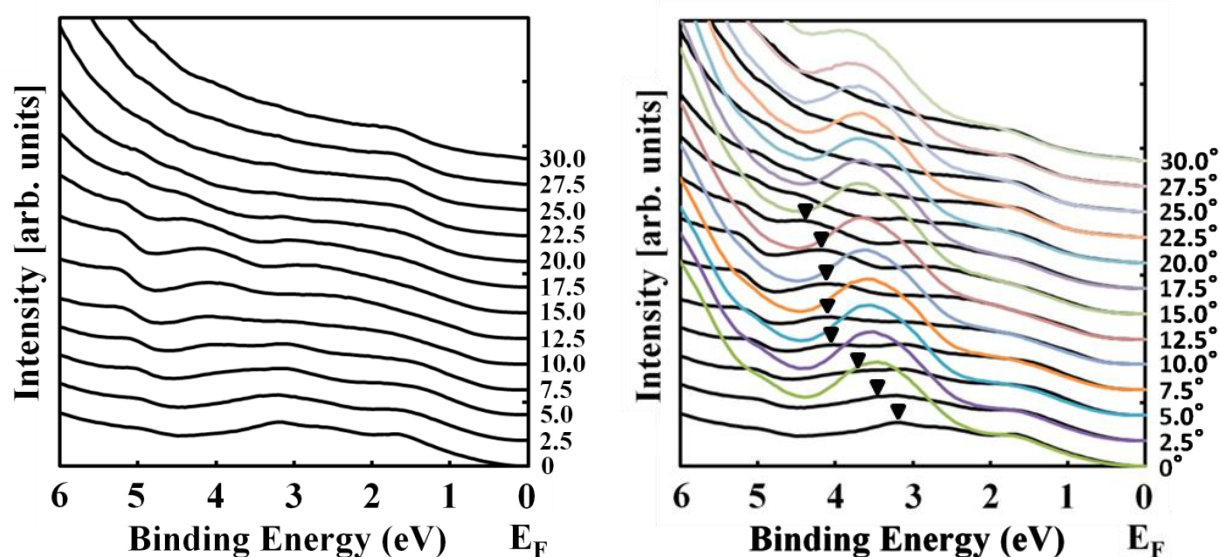


図 4.3.2 水素終端 Si(100)の ARPES スペクトル (左) と、ベンゾフェノン単分子列の最も浅い π 電子状態近傍の ARPES スペクトル (図 4.3.1 右) を重ねたスペクトル (右)。縦軸に信号強度、横軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギーをとっている。図では下から順に 0° , 2.5° , 5.0° , 7.5° , 10.0° , 12.5° , 15.0° , 17.5° , 20.0° , 22.5° , 25.0° , 27.5° , 30.0° で得られたスペクトルをプロットした。黒三角形は、各スペクトルのピーク位置を示している。

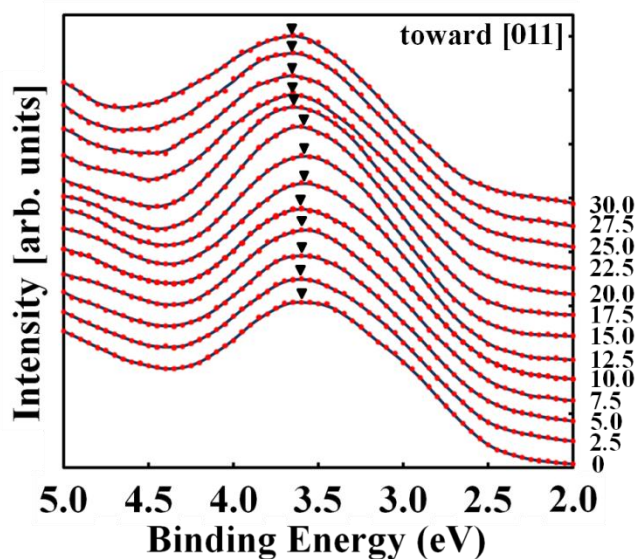


図 4.3.3 ベンゾフェノン単分子列本来の電子状態を表す ARPES スペクトル。縦軸に信号強度、横軸に結合エネルギーをとっている。図では下から順に 0° , 2.5° , 5.0° , 7.5° , 10.0° , 12.5° , 15.0° , 17.5° , 20.0° , 22.5° , 25.0° , 27.5° , 30.0° で得られたスペクトルをプロットした。赤点は、ARPES による測定点を表している。黒三角形は、それぞれの π 電子成分のピーク位置を指している。

4.3.2 ベンゾフェノン単分子列の分散

ベンゾフェノン単分子列の軸に沿った π 電子状態の分散を定量的に解析するために、ARPES スペクトルのピーク位置を k 空間マップ (図 4.3.4) に展開した。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数ベクトルの表面平行成分 $k_{||}$ をとった。結合エネルギーはピーク位置の値に相当する。波数 $k_{||}$ は、式 4.1 より求めた。ピーク位置での光電子の運動エネルギーは、式 4.2 より求めた。サンプルの傾斜角度・ピーク位置の値・ピーク位置での光電子の運動エネルギーを、表 a.1, a.2, a.3 (Appendix: A1) にまとめた。

$$k_{||} = 0.51(\text{\AA}^{-1})\sqrt{E_k(\text{eV})}\sin\theta \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4.1)$$

$k_{||}$: 波数ベクトルの表面平行成分 (\AA^{-1})

E_k : ピーク位置での光電子の運動エネルギー (eV)

θ : ARPES スペクトルを測定した際に設定した、サンプルの傾斜角度

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4.2)$$

E_k : ピーク位置での光電子の運動エネルギー (eV)

$h\nu$: 光エネルギー (21.2 eV)

E_B : 結合エネルギー (ピーク位置の値)

Φ : 仕事関数 (4.55 eV)

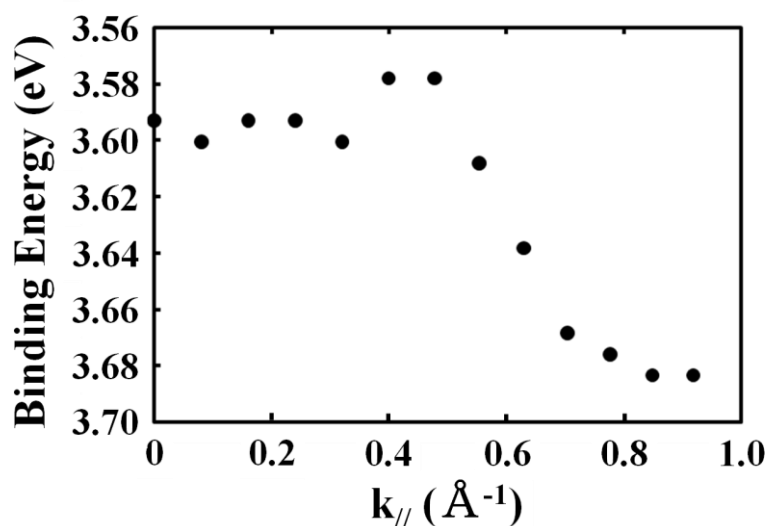


図 4.3.4 ベンゾフェノン単分子列の軸方向における k 空間マップ。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数 $k_{||}$ をとっている。

図 4.3.4 より、単分子列にそった π 電子状態の分散は、少なくとも 100 meV と言える。水素終端 Si(100) 表面はダブルドメインである。よって、STM 像 (図 4.3.5) から見てとれるように、単分子列の成長方向は [011] 方向に対して平行および垂直の 2 種類がある。ARPES スペクトルを測定する際には、サンプルを [011] 方向へと傾斜させているため、[011] 方向に平行な単分子列は分散測定に敏感であり、[011] 方向に垂直な単分子列は分散測定に鈍感である。つまり、測定した ARPES スペクトルには、この敏感な成分と鈍感な成分の 2 つの電子状態を含んでいる。よって、測定に鈍感な成分を考慮すれば、単分子列に沿った π 電子状態の分散は、観測された値よりも大きい可能性がある。このため、上記の約 100 meV という値は、実験的に最低限保証された値であり、単分子列に沿った π 電子状態の分散は「少なくとも 100 meV」であると結論付けられる。

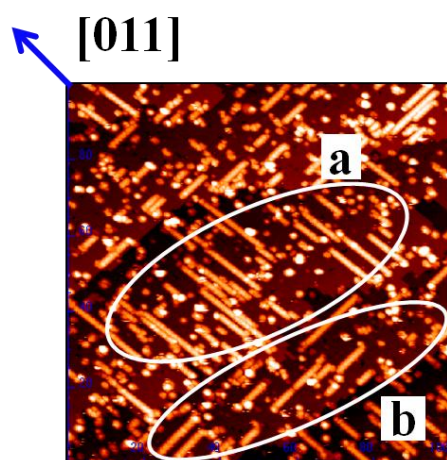


図 4.3.5 ベンゾフェノン単分子列の STM 像 ($V_s = -2.8$ V, $I_t = 0.2$ nA, 100×100 nm)。青矢印は [011] 方向を示している。楕円 a は ARPES 測定に対して敏感な単分子列を、楕円 b は鈍感な単分子列をそれぞれ囲っている。

4.3.3 ペンタセン薄膜の分散との比較

測定したベンゾフェノン単分子列の分散強度を、有機薄膜トランジスタなどで使用されているペンタセン膜^[37,38]の分散と比較する。

ペンタセン薄膜の分散測定では、構造がよく似た Bi(001) 表面上に吸着したペンタセン薄膜 (1ML) を用いて実験的研究がなされている^[39]。このモデル図を、図 4.3.6 に示す^[39]。ペンタセン薄膜のベクトル a 方向におけるバンド図を、図 4.3.7 に表す^[39]。ここでは、単分子列内の分子の並び方と、ペンタセンの並び方が類似しているベクトル a 方向のバンド図を引用した。赤点が ARPES による測定点であり、理論計算より求められた分散が青線で描かれている。このバンド図より、ペンタセン薄膜の分散は 220 ± 40 meV であることが報告されている。一方、我々の実験からは、ベンゾフェノン単分子列の分散が約 100 meV であることが明らかになった (図 4.3.3 および図 4.3.4)。

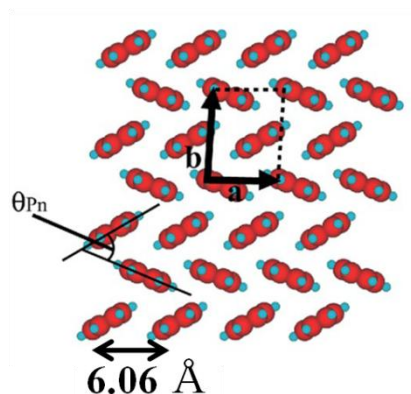


図 4.3.6 Bi(001)表面上におけるペンタセン薄膜のモデル図^[39]。6.06Åは、ベクトル a 方向におけるペンタセン間の距離を表している。

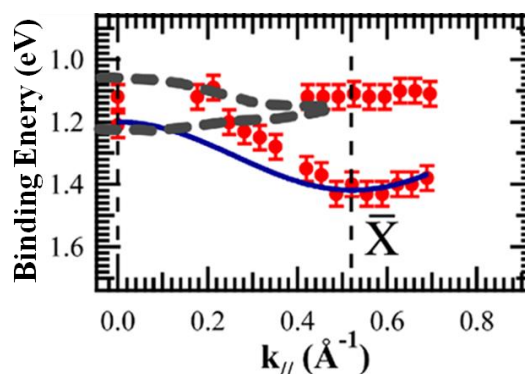


図 4.3.7 ペンタセン薄膜のバンド構造^[39]。ペンタセン薄膜のモデル図（図 4.3.9）における、ベクトル a 方向のバンド図を描いている。赤点は ARPES による測定点を、青線は理論計算により求められた分散を表している。

ベンゾフェノンの π 共役性は、その構造から、ペンタセンの π 共役性よりも弱いので、ベンゾフェノン単分子列の分散がペンタセン薄膜の分散より小さくなることが予測される。しかし、 π 共役性の弱いベンゾフェノンで構成された単分子列から、ペンタセン薄膜の半分程度の分散を確認することができたという実験結果は、大変興味深い。これは、ペンタセン分子間の距離 6.6Å に対して、ベンゾフェノン分子間の距離は 3.8Å と短いために、ベンゾフェノン単分子列内でも分子－分子間で π 電子のやりとりが可能になっているからだと推測される。

4.3.4 スチレン単分子列の分散との比較

測定したベンゾフェノン単分子列の分散強度を、計算によって報告されているスチレン単分子列の分散^[20]と比較する。

計算にもちいられたスチレン単分子列のモデル図を、図 4.3.8 に示す。ここでは、水素終端 Si(100)基板は取り除かれ、C–Si 結合は C–H 結合に置き換えられている。また、Si 原子と結合していた C 原子の位置を固定することで、単分子列の一次元構造を保持しつつ、構造最適化を行っている。図 4.3.8 で示されたスチレン単分子列もちいて、計算により描かれたバンド図は、図 4.3.9 に表されている。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数 k をとっている。価電子バンドの上端をフェルミ準位としている。また、横軸が k 空間表記となっており、 Γ と Y の間がスチレン単分子列の軸方向の分散を表している。

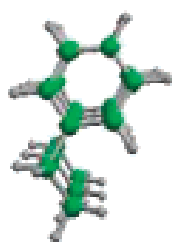
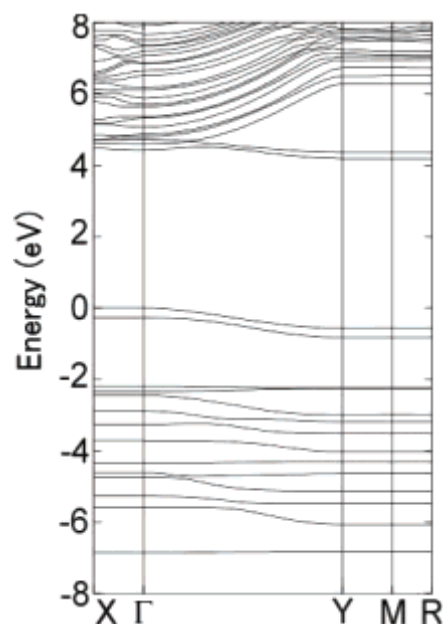


図 4.3.8 スチレン単分子列のモデル図^[20]

図 4.3.9 計算により描かれたスチレン単分子列のバンド図^[20]。縦軸にフェルミ準位 (E_F) を 0 eV として結合エネルギー、横軸に波数 $k_{||}$ をとっている。価電子バンドの上端をフェルミ準位としている。



計算によって描かれたスチレン単分子列のバンド図 (図 4.3.9) から、フェルミ準位近傍におけるスチレン単分子列の分散は 600 meV と言える。スチレン単分子列の分散は、ベンゾフェノン単分子列の分散 (約 100 meV) に比べて明らかに大きな数値を示している。スチレン分子はフェニルリングを 1 つ、ベンゾフェノン分子はフェニルリングを 2 つもつため、 π 電子の空間的広がりにはスチレン単分子列よりもベンゾフェノン単分子列の方が大きいと考えられる。したがって、ベンゾフェノン単分子列の分散はスチレン単分子列の分散と同等かそれよりもやや大きくなると予想される。しかし、スチレン単分子列の計算結果とベンゾフェノン単分子列の実験結果を比較しても、整合性はあまり良くない。

上記の差異は、先の実験結果の解析手法に起因していると思われる。解析では、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル (図 4.3.3) のピーク位置のみに注目し、ベンゾフェノン単分子列の分散は約 100 meV であると結論付けた。しかし、ARPES スペクトルの形状に注視すると、 0° で測定したスペクトルにおいて 3.0 eV 付近に微小なショルダーがあり、 17.5° からのスペクトルのピーク位置では信号強度が比較的大きくなっているのがわかる。これは、スペクトルを構成する成分のいくつかは、サンプルの傾斜角度の増加に伴い高結合エネルギー側へとシフトしている可能性を示唆している。

観測したスペクトルの分解能では、スペクトルを構成する各成分について議論するのに限界がある。そこで今後は、ベンゾフェノン単分子列の計算結果と照らし合わせることで分散を詳しく調べていく必要があると考えられる。

4.3.5 分子ワイヤーとしてのベンゾフェノン単分子列

今回の実験において、ARPES 測定を行ったところ、わずかではあるが、ベンゾフェノン単分子列方向の分散 (100 meV) を測定することに成功した。これにより、ベンゾフェノン単分子列内では分子-分子間で π 電子のやりとりがなされていることがわかった。すなわち、ベンゾフェノン単分子列内にキャリアが流れるチャンネルが存在することを意味している。

しかし、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル (図 4.3.3) が示しているように、 π 電子状態はあまりにも深い位置 (3.5 eV 付近) に存在している。これでは、たとえベンゾフェノン単分子列にキャリアをドーピングすることに成功したとしても、キャリアは長くベンゾフェノン単分子列内にとどまることはできないと予想される。すなわち、キャリアはベンゾフェノン単分子列内を流れず、シリコン基板の方へ流れてしまうと考えられる。

上記の実験結果を踏まえると、ベンゾフェノン単分子列が分子ワイヤーとして機能するとは考えにくい。しかし、 π スタッキング構造による単分子列内での π 電子のやりとりが実験的に確認できたので、分子ワイヤー実現の期待がいちだんと高まった。今後の課題として、基板との相互作用をより軽減するために、Si ギャップ内に HOMO 準位または LUMO 準位をもつ単分子列作製を目指していくことが重要である。

第5章 まとめと今後の展開

本研究では、導電性分子ワイヤーとなりうる1つの候補として、水素終端 Si(100)表面に形成された π 共役系単分子列に注目した。 π 共役系単分子列が導電性分子ワイヤーとして機能するためには、3つの課題がある。(1)フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつ単分子列を形成すること、(2)分子-基板間相互作用を解明すること、(3)分子-分子間相互作用を解明することである。これら3つの課題に対して行った実験の結果を以下にまとめる。また、実験結果から考えられる今後の展開を述べる。

5.1 まとめ

フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつ単分子列の作製を試みた。先に報告されているベンゾフェノン単分子列^[16]に比べて、より狭い HOMO-LUMO ギャップをもつと考えられる 9-フルオレノン単分子列・9-チオキサントン単分子列の形成に成功し、それらの電子状態を相互に比較した。UPS スペクトルにおいて、9-フルオレノン単分子列とベンゾフェノン単分子列の最も浅い位置にみられる π 電子状態のピーク位置は変わらなかった(図 4.1.15)。また、HOMO-LUMO ギャップが最も狭いと期待されていた 9-チオキサントン単分子列の電子状態のピーク位置は、予想に反して 9-フルオレノン単分子列のピーク位置よりも深い位置に現れた(図 4.1.23)。以上のことから、構成分子のより狭い HOMO-LUMO ギャップが予想されるとしても、単分子列の π 電子状態がフェルミ準位へと近づくとは限らないことが分かった。

9-チオキサントン単分子列の電子状態がより深い位置に現れた理由の一つとして、 π 共役系部位に含まれる S 原子が電子吸的に振る舞ったために HOMO 準位・LUMO 準位ともに深い位置へとシフトしたためと考えられる。そこで、電子供与的な振る舞いが期待される N 原子をもつ 9(10H)-アクリドン単分子列を作製した。9(10H)-アクリドン単分子列と 9-チオキサントン単分子列の電子状態を比較することで、単分子列内に含まれる原子の電子親和性によって単分子列の π 電子状態を制御できるかを検証した。結果として、9(10H)-アクリドン単分子列と 9-チオキサントン単分子列の最も浅い π 電子状態には、大差は見られなかった(図 4.1.24)。したがって、単分子列内に含まれる原子の電子親和性を考慮するだけでは、単分子列の π 電子状態を制御することは困難であると結論せざるを得ない。考えられる理由については後述する。

水素終端 p 型 Si(100)表面と水素終端 n 型 Si(100)表面に形成されたベンゾフェノン単分子列の電子状態を測定し比較することで、単分子列の電子状態が基板の電子状態からどのような影響を受けているかについて検証した。まず、ドーパントの違いによって生じる、水素終端 p 型 Si(100)と水素終端 n 型 Si(100)のフェルミ準位の相対的な 0.6 eV のずれを確認した(図 4.2.3)。また、p 型基板上のベンゾフェノン単分子列と n 型基板上のベンゾフェノン単分子列の π 電子状態は、0.5 eV ずつずれていた(図 4.2.5)。このずれは、p 型基板と n 型基板のフェルミ準位の相対的な位置

のずれと良い一致を示している。つまり、単分子列の電子状態は基板との結合により固定されていることが実験的に明らかになった。

吸着分子の HOMO-LUMO ギャップや内部に含まれる原子の電子親和性によって単分子列の電子状態を制御できなかった理由は、単分子列の電子状態が基板との結合によって支配的に固定されていることを考慮することで容易に理解できる。すなわち、吸着分子-基板間の結合(O-Si 結合)によって吸着分子の電子状態が固定され、制御したい π 電子状態のエネルギーレベルは、基板との結合(O-Si 結合)準位から π 電子状態までの差によって決まっていると考えられる。例えば、9-チオキサントン単分子列と 9(10H)-アクリドン単分子列の π 電子状態を比較した場合、両者の基板との結合を基準とした π 電子状態の相対的な位置がほぼ変わらないために、ほぼ同じ位置に観測されたものと推測される。

本研究ではさらに、角度分解光電子分光法 (ARPES) をもちいて、単分子列を構成する分子間で π 電子のやりとりがなされているかを測定し、定量的な解析を行った。ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルより、 π 電子状態のピーク位置が検出角度ごとにシフトしている様子が観測された (図 4.3.3)。また、ARPES スペクトルを k 空間マップへと展開することによって、 π 電子の分散が約 100 meV であることが分かった (図 4.3.4)。水素終端 Si(100)表面はダブルドメインであることから、単分子列の成長方向は[011]方向に対して水平であるか、垂直であるかの 2 種類ある。ARPES 測定において、サンプルを[011]方向へと傾斜しているため、[011]方向に水平な単分子列は分散測定に敏感であるが、[011]方向に垂直な単分子列は分散測定に鈍感である。鈍感な成分を考慮すると、ベンゾフェノン単分子列の π 電子の分散は「少なくとも 100 meV」であると言える。この結果によって、わずかではあるものの隣接分子間に π 電子状態の非局在性が確認され、ベンゾフェノン単分子列内にキャリアが流れるチャネルが存在し得ることを実験的に証明することができた。

5.2 今後の展開

単分子列内にキャリアを流すためには、Si ギャップ内に π 電子状態をもつ単分子列を形成することが望まれる。本実験では、ベンゾフェノン単分子列・9-フルオレノン単分子列・9-チオキサントン単分子列・9(10H)-アクリドン単分子列の電子状態を測定したが、最も浅い π 電子状態のピーク位置は 3.45~3.75 eV にある。これでは、たとえ π 電子状態へのキャリアドープに成功したとしても、キャリアは単分子列内に長く滞在することはできず、基板へと流れ込むと予想される。本研究によって、単分子列の π 電子状態は基板との結合により固定されることが明らかになったので、今後の研究として、吸着分子の結合準位と π 電子準位の差を、分子軌道計算などで予想しながら、単分子列を設計することが重要であると考えられる。

分子-基板間相互作用において、分子-基板間の結合種類の変化が単分子列の π 電子状態にどのような影響を及ぼすかはまだ調べられていない。例えば、スチレン単分子列とベンズアルデヒド単分子列の電子状態を比較・検討することはたいへん興味深い。スチレン単分子列²¹・ベンズアルデヒド単分子列^{1, 21}ともに、フェニルリングを 1 つ持ち、ダイマー列方向に自己成長することが報告されており、スチレンと基板との結合は C-Si 結合、ベンズアルデヒドと基板との結合は O-Si 結合であることから、 π 電子状態の比較に適していると言える。このような、結合部位

の化学的特性のみが異なる分子列の電子状態を比較することで、分子-基板相互作用のより深い見識が得られると考えられる。

また本実験では、ベンゾフェノン単分子列の分散は少なくとも 100 meV 程度あることを実験的に証明した。しかしこれは、ARPES スペクトルの π 電子状態のピーク位置のみに注目して得られた数値であり、実際の分散はより大きな値を示す可能性がある。ARPES スペクトルの形状を注視すると、 0° で測定したスペクトルにおいて 3.0 eV 付近に微小なショルダーがあり、 17.5° で測定したスペクトルのピーク位置ではそのショルダー成分が小さくピーク強度が大きくなっている様子が観測されている (図 4.3.3)。これは、スペクトルを構成する成分のいくつかは、サンプルの傾斜角度の増加に伴い高結合エネルギー側へとシフトしている可能性を示唆している。観測したスペクトルの分解能では、スペクトルを構成する各成分について議論するのに限界がある。そこで今後は、ベンゾフェノン単分子列の計算結果と照らし合わせることで分散を詳しく調べていく必要があると考えられる。

参考文献

- ¹ A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath, *Science* **306**, 2055 (2004).
- ² G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Nature* **406**, 48 (2000).
- ³ J. J. Boland, *Surface Science* **261**, 17 (1992).
- ⁴ M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11518 (2008).
- ⁵ G. Kirczenow, P. G. Piva, and R. A. Wolkow, *Physical Review B* **72** (2005).
- ⁶ P. Kruse, E. R. Johnson, G. A. DiLabio, and R. A. Wolkow, *Nano Letters* **2**, 807 (2002).
- ⁷ G. A. DiLabio, P. G. Piva, P. Kruse, and R. A. Wolkow, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 16048 (2004).
- ⁸ M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3328 (2007).
- ⁹ M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 23129 (2005).
- ¹⁰ M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 15030 (2005).
- ¹¹ S. A. Dogel, G. A. DiLabio, J. Zikovsky, J. L. Pitters, and R. A. Wolkow, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 11965 (2007).
- ¹² J. L. Pitters, I. Dogel, G. A. DiLabio, and R. A. Wolkow, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 2159 (2006).
- ¹³ X. Tong, G. A. DiLabio, O. J. Clarkin, and R. A. Wolkow, *Nano Letters* **4**, 357 (2004).
- ¹⁴ J. J. Boland, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **10**, 2458 (1992).
- ¹⁵ A. Rochefort, P. Boyer, and B. Nacer, *Organic Electronics* **8**, 1 (2007).
- ¹⁶ M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10751 (2009).
- ¹⁷ A. Rochefort, R. Martel, and P. Avouris, *Nano Letters* **2**, 877 (2002).
- ¹⁸ P. G. Piva, G. A. DiLabio, J. L. Pitters, J. Zikovsky, M. Rezeq, S. Dogel, W. A. Hofer, and R. A. Wolkow, *Nature* **435**, 658 (2005).
- ¹⁹ M. Ratner, *Nature* **435**, 575 (2005).
- ²⁰ W. T. Geng, M. Oda, J. Nara, H. Kondo, and T. Ohno, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 2795 (2008).
- ²¹ A. Rochefort and P. Boyer, *Applied Physics Letters* **89** (2006).
- ²² G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- ²³ J. Zhang, Q. Chi, A. M. Kuznetsov, A. G. Hansen, H. Wackerbarth, H. E. M. Christensen, J. E. T. Andersen, and J. Ulstrup, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 1131 (2002).

- ²⁴ A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, and M. Kunitake, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 5057 (2003).
- ²⁵ M. J. Esplandiú, M. L. Carot, F. P. Cometto, V. A. Macagno, and E. M. Patrito, *Surface Science* **600**, 155 (2006).
- ²⁶ D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- ²⁷ F. Moresco, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* **399**, 175 (2004).
- ²⁸ M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai, *Chemical Physics Letters* **426**, 357 (2006).
- ²⁹ T. C. Shen, C. Wang, G. C. Abeln, J. R. Tucker, J. W. Lyding, P. Avouris, and R. E. Walkup, *Science* **268**, 1590 (1995).
- ³⁰ S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widdra, H. Droge, H. P. Steinrück, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rosch, *Journal of Chemical Physics* **108**, 5554 (1998).
- ³¹ S. D. Kevan, *Physical Review Letters* **50**, 526 (1983).
- ³² A. Goldmann, P. Koke, W. Monch, G. Wolfgarten, and J. Pollmann, *Surface Science* **169**, 438 (1986).
- ³³ L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson, *Physical Review B* **42**, 1305 (1990).
- ³⁴ E. J. McAlduff and D. L. Bunbury, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **17**, 81 (1979).
- ³⁵ W. Osikowicz, R. Murdey, M. Giles, M. Heeney, S. Tierney, I. McCulloch, and W. R. Salaneck, *Chemical Physics Letters* **385**, 184 (2004).
- ³⁶ T. Mishra, A. K. De, S. Chattopadhyay, P. K. Mallick, and P. Sett, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **61**, 767 (2005).
- ³⁷ C. D. Dimitrakopoulos, I. Kymissis, S. Purushothaman, D. A. Neumayer, P. R. Duncombe, and R. B. Laibowitz, *Advanced Materials* **11**, 1372 (1999).
- ³⁸ C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Advanced Materials* **14**, 99 (2002).
- ³⁹ H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, *Physical Review Letters* **98** (2007).

研究発表業績

1. 表面・界面スペクトロスコピー
「水素終端 Si(100)表面上におけるフルオレノン単分子列の形成と吸着構造」
2. 第4回 分子科学討論会
「水素終端 Si(100)表面上における単分子列の電子状態」

謝辞

本研究は、理化学研究所で行われました。理化学研究所という素晴らしい研究環境を提供してくださった、東京大学大学院新領域創成科学研究科の川合眞紀教授に感謝いたします。この研究環境なくして、私の研究は成り立ちませんでした。

大阪大学大学院理科学研究科の加藤浩之准教授から、手厚い研究指導をいただきました。研究方針の立て方、発表スライドの作り方・見せ方、文章の書き方などを丁寧に教えてくださりました。未熟者の私が修士論文完成にまで漕ぎ着けることができたのは、加藤浩之准教授の指導のおかげです。また、私が人間として至らない行為を犯した際には叱咤してくださり、人としてどう在るべきかを示してくださりました。加藤浩之准教授と過ごした日々は、一研究者・一人間としてより大きく成長できた期間でした。私はこの期間を一生忘れません。

Northwestern University の Hossain Md. Zakir 博士は、実験手法を丹念に教えてくださりました。本研究の第一人者である Zakir 博士から試料作製法などを学べたことは、私にとってとても貴重な経験となりました。感謝しています。

理化学研究所の金有洙准主任研究員・南任真史専任研究員・山田太郎専任研究員から、研究ミーティングでアドバイスをいただきました。多角的な視点から問題点を指摘してくださり、研究に対する見識が深まりました。

東京大学大学院新領域創成科学研究科の高木紀明准教授・塚原規志博士は、研究が行き詰まっていたときに励ましてくださりました。2人の温かい雰囲気にも何度も助けられました。

物質・材料研究機構の荒船竜一博士は、角度分解光電子分光法によって得られたスペクトルに対してディスカッションしてくださりました。荒船竜一博士とディスカッションしたことにより、スペクトルに対する理解が深まりました。また、『研究室は家族』という研究室の在り方も教えてくださりました。尊敬しています。

東北大学大学院工学科の湊丈俊博士・東京大学大学院博士課程の鄭載勲さんは、ベンゾフェノン単分子列の計算を快く引き受けてくださりました。これからも分散に関するディスカッションをよろしくお願い致します。

川合・高木研究室の皆さんのおかげで、有意義な研究生活を送ることができました。研究するときは研究する、遊ぶときは遊ぶ、というメリハリの利いた学生が多く、オン・オフの切り替えが上手ではない私にとってはとても学ぶべきことの多い研究室でした。

理化学研究所の小倉洋子秘書・小林恵秘書・清水佳子秘書、東京大学大学院の和泉嘉枝秘書は、生活面のサポートをしてくださりました。何不自由なく研究に没頭することができたのは、秘書さん達のおかげです。

最後に、長野から私のことを見守ってくださっている両親に感謝の意を表したいと思います。研究に思う存分集中できる環境を整えてくださり、ありがとうございました。両親からの援助なくして、今の自分はありません。これからはしっかり親孝行していきたいと思います。

Appendix

A.1 フィッティングによる ARPES スペクトルの解析

第 4 章 4.3.1 節において、ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトルを 6 次方程式によりフィッティングし、測定点の補間を行った。これにより、より正確なピーク位置を客観的に決定することができた。フィッティングの結果を、図 a.1, a.2, a.3 に示す。また、ピーク位置を表 a.1, a.2, a.3 にまとめた。

第 4 章 4.3.2 節で k 空間マップを描く際にもちいた運動エネルギーの値を、表 a.1, a.2, a.3 にまとめた。

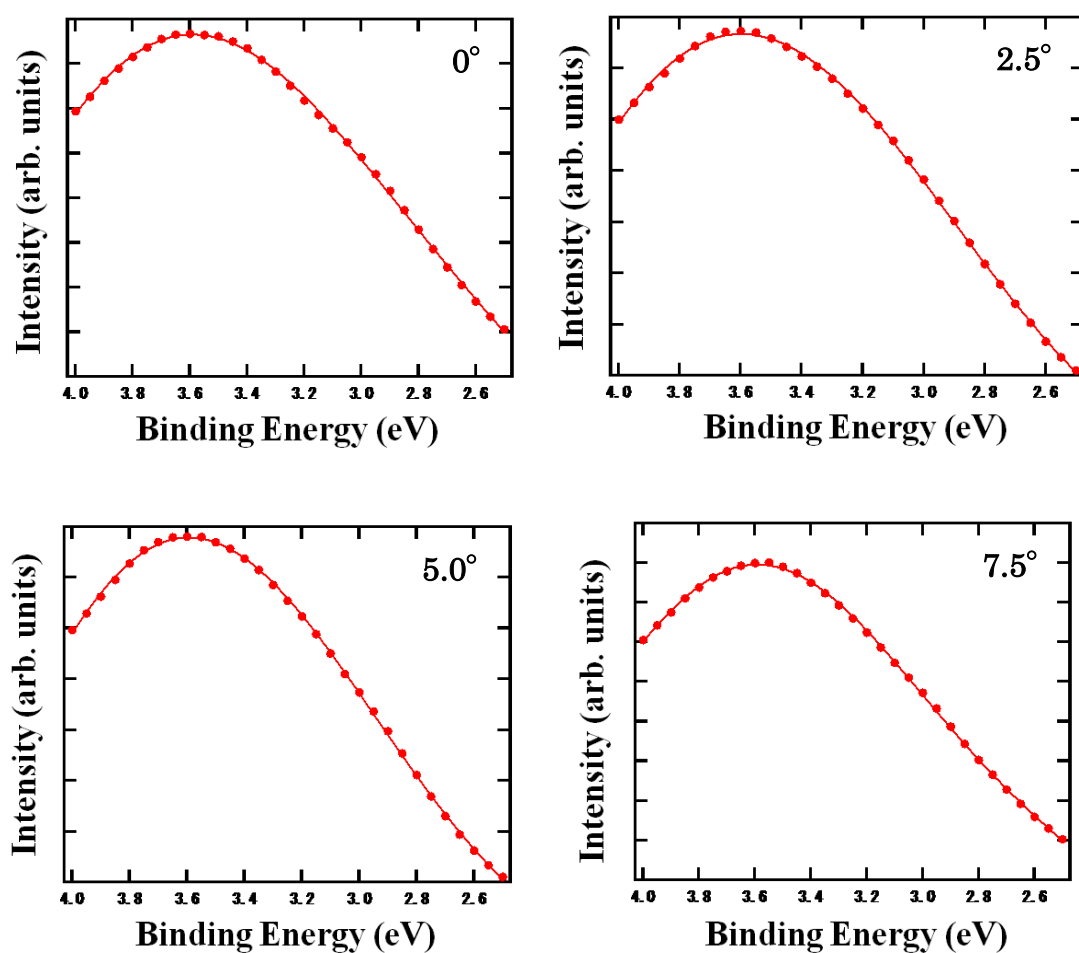


図 a.1 ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル ($0^\circ \sim 7.5^\circ$) の 6 次方程式によるフィッティング。

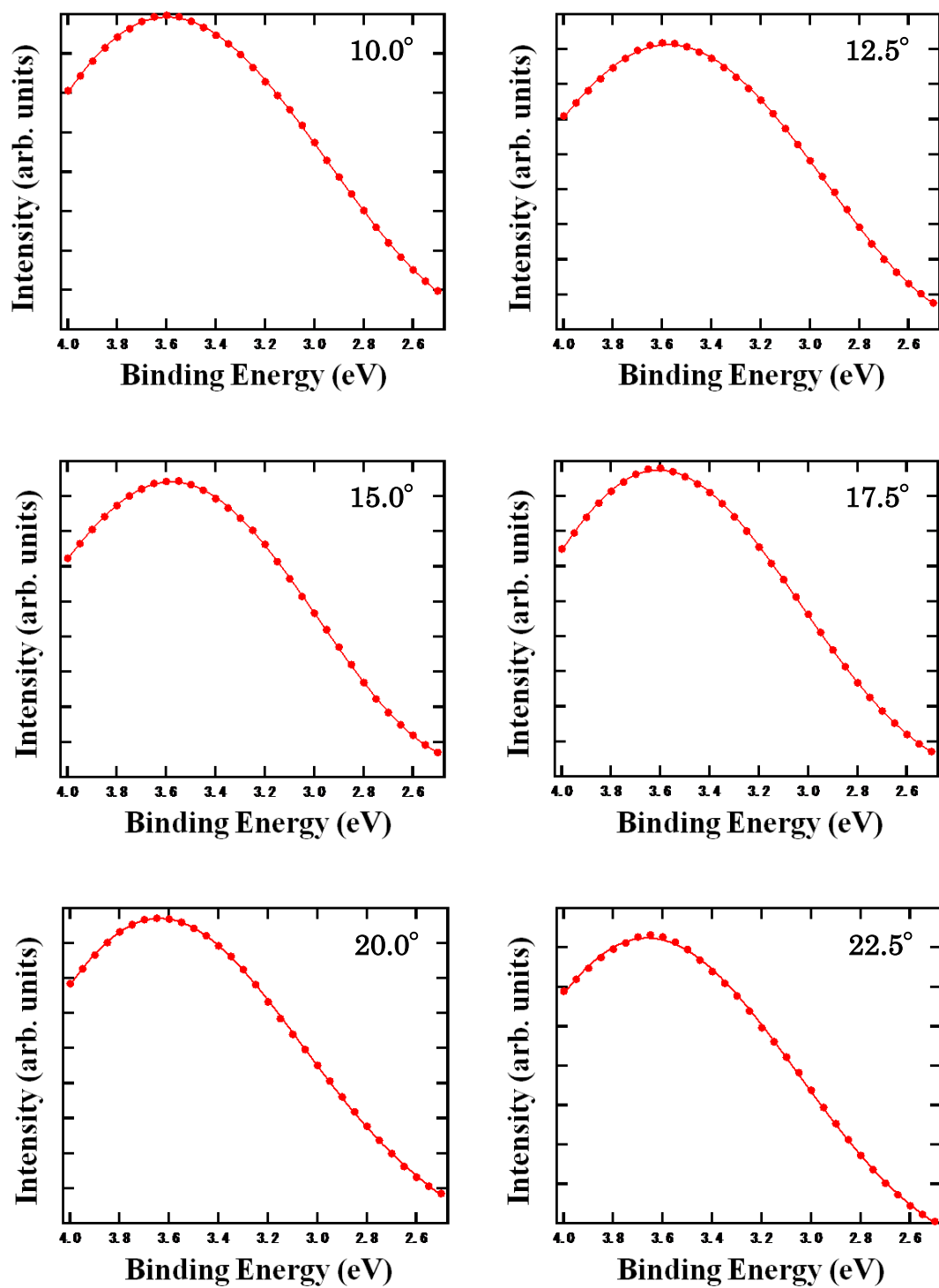


図 a.2 ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル (10.0° ~22.5°) の 6 次方程式によるフィッティング。

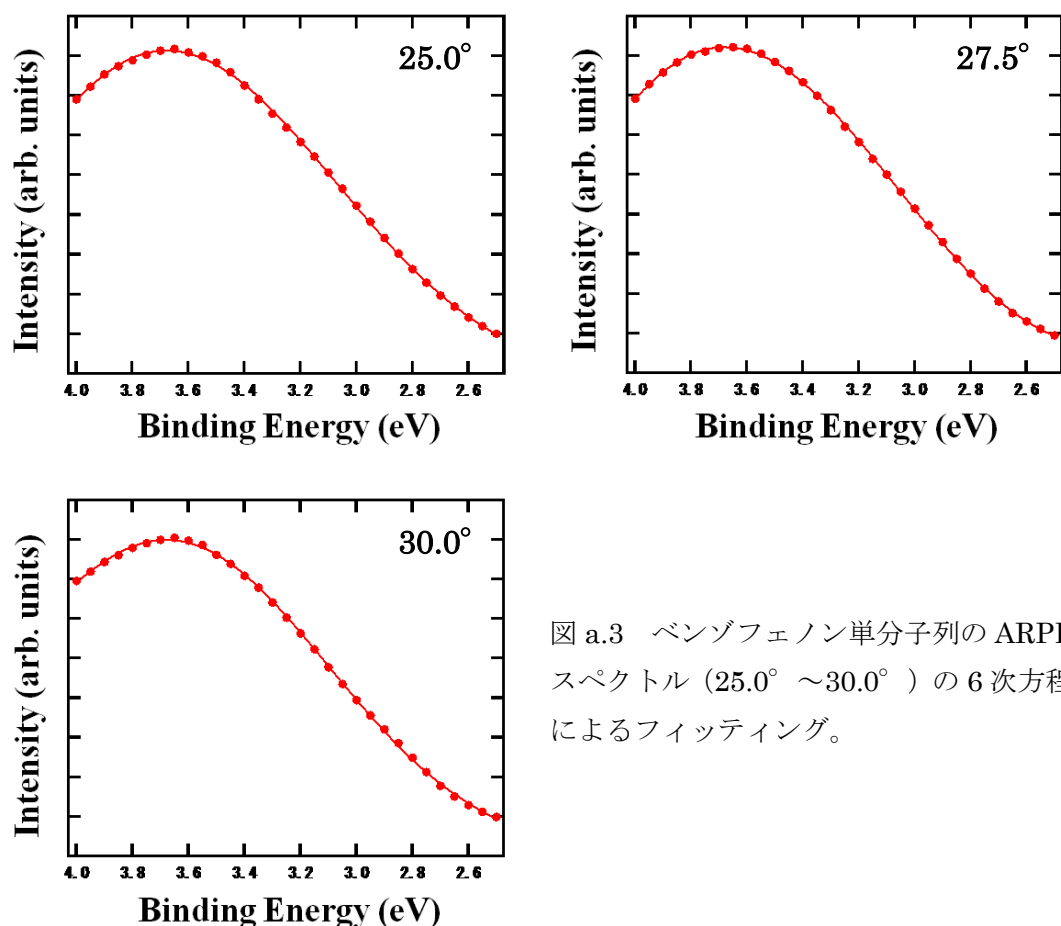


図 a.3 ベンゾフェノン単分子列の ARPES スペクトル (25.0° ～ 30.0°) の 6 次方程式によるフィッティング。

表 a.1 ピーク位置および運動エネルギー 1

サンプル傾斜角度	0°	2.5°	5.0°	7.5°	10.0°	12.5°
ピーク位置 (eV)	3.593	3.601	3.593	3.593	3.601	3.578
運動エネルギー (eV)	13.057	13.049	13.057	13.057	13.049	13.072

表 a.2 ピーク位置および運動エネルギー 2

サンプル傾斜角度	15.0°	17.5°	20.0°	22.5°	25.0°	27.5°
ピーク位置 (eV)	3.578	3.608	3.638	3.668	3.676	3.683
運動エネルギー (eV)	13.072	13.042	13.012	12.982	12.974	12.967

表 a.3 ピーク位置および運動エネルギー 3

サンプル傾斜角度	30.0°
ピーク位置 (eV)	3.683
運動エネルギー (eV)	12.967

