

氏 名 荒 正 人

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第750号

学位授与の日付 平成16年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Study on Molecular Assemblies Anchored to
Silicon Surfaces via Silicon-Carbon Covalent
Bonds

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 小川 琢治
教授 小林 速男
助教授 加藤 立久
助教授 冨田 博一
研究室長 大西 洋（（財）神奈川科学技術アカデミ
ー）

Organic monolayers on inorganic semiconductors including silicon via covalent bonds such as silicon-carbon (Si-C) have attracted a growing interest as one of the most promising ways to assemble organic molecules with well-defined interfaces. The characteristics of Si-C system are as follows: (a) the interface is thermally and chemically stable, (b) the electric properties can be controlled by doping electron-donating or -withdrawing impurities, and (c) micro- and nano-fabrication techniques established in the field of semiconductor devices are applicable. Following the general introduction (Chapter I) in which he described the background and history of the research on molecular assemblies, he discussed molecular structure and stability of organic monolayers anchored to Si(111) covalently (Chapter II), he demonstrated two dimensional patterning of silicon (Chapter III) and three dimensional molecular assemblies (Chapter IV). He prepared silicon cantilevers covered with organic monolayers through covalent bonds and used them for friction force microscopy and non-contact atomic force microscopy (Chapter V).

Characterization of Organic Monolayers Anchored Covalently to Silicon (111) Surfaces (Chapter II): Organic monolayers anchored to silicon (111) surfaces were prepared through the reaction between 1-alkene molecules and hydrogen-terminated silicon (H-Si) by thermal treatment. The monolayers prepared were characterized by infrared spectroscopy, sum-frequency generation (SFG) spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and so on. AFM images of the monolayers exhibited flat and etch-pit free terraces with monoatomic steps, indicating the formation of highly ordered densely packed films. SFG spectroscopy revealed that an alkyl chain in the film consisted of an all-*trans* head part with a twisted stem. It was found that the films became solidlike with increasing reaction temperature. The films were thermally stable up to 440 K in vacuum but irreversible conformational disorder in the chain was introduced by heating the film above 440 K. The monolayers were also chemically stable. The exchange reaction did not occur at ordinal reaction conditions and the films exhibited high resistivity against 8 % NH₄F.

Nanopatterning of Organic Monolayers Anchored Covalently to Si (111) with An Atomic Force Microscope (Chapter III): Local oxidation of dodecyl monolayers was performed with a contact-mode AFM by applying positive bias voltage to the surface with respect to a conducting cantilever in air. Following the local oxidation, oxidized areas were selectively removed by etching with NH₄F. The grooves formed by the etching were modified by different alkyl molecules. The grooves, whose depth was controlled, were fabricated by etching with the mixture of NH₄F and H₂O₂. AFM lithography of organic monolayers on silicon was found to be useful for nanofabrication of organic/inorganic interfaces based on the Si-C covalent bond.

Fluorescence from Dye Molecules Anchored to Silicon Surfaces (Chapter IV): 1 - (3 - propenyl) - 2, 2, 5, 5 - tetramethyl - 2, 5 - disilazole (protected aminopropene) was synthesized and examined the films growth. Fluorescein - 4 - isothiocyanate (FITC) molecules were then immobilized to monolayers. The fluorescence of monolayers, to which FITC molecules were immobilized, was measured. Fluorescence intensity depended on the dopant concentration of silicon substrates. Charge carriers in silicon substrates were thought to play an important role for the

fluorescence quenching.

Chemical Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers Anchored via Silicon-Carbon Covalent Bonds (Chapter V): Cantilevers covered with organic monolayers anchored via Si-C covalent bonds were prepared by an UV induced reaction and used for adhesion force measurement and friction force microscopy. Hydrocarbon (CH) and fluorocarbon (CF) areas, patterned by the method described in Chapter III, were distinguished by adhesion force measurement and friction force microscopy. The adhesion force and friction force on CF-areas were larger than those on CH-areas, especially using CF-cantilevers. Large polarizabilities of CF-molecules comparing to CH-molecules were found to enhance the contrast in adhesion and friction images.

Cantilevers covered with organic monolayers were also used for non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) of TiO_2 (110)-(1x1) surfaces. Clear images of atomic rows on atomically flat terraces were observed with the dodecyl-coated cantilevers when the samples were biased around 2.0 V with respect to the cantilevers. The bias voltage for alkyl-coated cantilevers required to give clear images was higher than that for uncoated ones. The cantilevers covered with organic monolayers via covalent bonds are useful for chemical force microscopy with contact and non-contact mode atomic force microscopy in various conditions since the interface between molecules and cantilevers is thermally and chemically stable.

論文の審査結果の要旨

荒 正人君は、”Study on Molecular Assemblies Anchored to Silicon Surfaces via Silicon-Carbon Covalent Bonds” という表題で、全6章で構成される論文(英文)を提出した。主題は、シリコン基板上でのシリコン-炭素共有結合を有する分子組織体の構築であり、ウェットプロセスによる単分子膜の作製とその構造および安定性の評価(2章)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた2次元パターンニング(3章)と3次元集積化への試み(4章)、およびシリコン製AFMカンチレバーの化学修飾と化学力顕微鏡への応用(5章)について詳述されている。いずれの章も、Applied Physics Letters 誌などの国際学術雑誌に既に発表された内容を基本として、実験や結果を補足しながら議論を掘り下げている。特に重要な結果は下記の通りである。

第2章では、単分子膜の構造と安定性を、AFMおよび内部多重反射赤外交光、赤外可視和周波分光の結果に基づいて議論している。分子は全トランスのコンフォーメーションを有し、440°Cまで熱的に安定であること、フッ化アンモニウムに対して耐性を示し、レジストとして使用できることが示された。

第3章では、AFMを用いた局所陽極酸化によるシリコン基板の2次元パターンニング法を示している。単分子膜で保護されたシリコン基板を用いることにより、AFM探針の金属コートが剥がれにくいこと、シリコン基板が自然酸化することを防ぐことが示された。酸化された部分はフッ化アンモニウムで選択的にエッチングされる。エッチング表面は水素終端されているため、新たに分子を反応させることができるのが特徴である。本手法により、シリコン上の特定の場所に特定の分子を固定する方法が確立された。

第4章では、3次元の組織体を構築するためのアンカーとなる分子を新たに合成し、シリコン基板上に色素を固定した。色素の蛍光強度は、シリコンのドーパント量に依存することが示された。

第5章では、シリコン製AFM探針に、同手法により、有機分子を反応させ、摩擦力顕微鏡や非接触原子間力顕微鏡に応用し、表面の分子認識が可能であることを示した。シリコン-炭素共有結合で固定されているので、化学的・熱的に安定であり、信頼性の高い観察が可能であることを示した。

以上、本論文は、シリコン基板上での分子組織体の構築という新たな研究分野を切り開くものであり、学位論文として十分に価値があると判断した。

口述試験では、約2時間にわたり、博士論文の内容に関する発表と、質疑応答および試問を行った。博士論文の説明は、「研究背景と目的」「実験手法と独自性」「研究成果」についてよく整理されており、判りやすいものであった。質疑応答と試問では、「膜の成長メカニズム」「膜の分子レベルでの配向・構造」について質問を受け、自他の結果に基づいて的確に答えた。また、公開発表においては、化学力顕微鏡の実験と結果に関し質問を受け、的確に答えた。

博士論文は英語で書かれており、6報の原著論文の英文からも、語学力は十分であると判断された。

以上より、審査委員全員一致で、合格と判断した。