

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2006～2009  
 課題番号：18205016  
 研究課題名（和文） 金属・半導体/分子層界面の幾何・電子・分子構造と電子移動特性  
 研究課題名（英文） Morphological, Electronic, and Molecular Structures and Electron Transfer Characteristics at Metal/Molecule and Semiconductor/Molecule Interfaces  
 研究代表者  
 魚崎 浩平（UOSAKI KOHEI）  
 北海道大学・大学院理学研究院・教授  
 研究者番号：20133697

研究成果の概要（和文）：将来の電子デバイスやセンサーの開発に不可欠な金属・半導体/分子層界面の幾何・電子・分子構造と電子移動特性に関する理解を目的に、分子層形成法の開発と構造および電子移動特性評価を平行してすすめ、(1) シリコン表面への光電気化学的機能を持った分子層の形成法を確立し、(2) 分子修飾による界面分子構造の変化を和周波発生（SFG）およびギャップモード増強ラマン分光測定により明らかにし、(3) 固液界面構造変化のシンクロトロン放射光を用いたX線法およびSFGによるその場動的追跡に成功した。

研究成果の概要（英文）： To obtain information of geometric, electronic and molecular structures and electron transfer properties at solid/liquid interfaces, which is essential information for future electronic devices and sensors, development of methods to construct molecular layers and characterization of structures and electron transfer property have been carried out. As a result, 1. novel method for constructing molecular layers on silicon with photo- electrochemical functions was developed, 2. interfacial electronic structure change induced by adsorption of molecules was clarified by sum frequency generation (SFG) and gap-mode Raman spectroscopy, and 3. reactions at solid/liquid interfaces were monitored in situ in real time by SXS and XAFS using synchrotron radiation and SFG.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2009年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
年度			
総計	38,700,000	11,610,000	50,310,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化、走査プローブ顕微鏡、超薄膜、非線形分光、固液界面反応

## 1. 研究開始当初の背景

金属や半導体の表面への分子層の形成は、固体と分子の相互作用といった基礎的観点のみならず、有機EL素子、センサー、分子デバイスなどの応用面からも非常に強い興味を持たれており、活発に研究が行われている。

しかし、これまでの研究は、有機化学や高分子化学の研究者を中心とする分子層形成の研究と、物理化学者を中心とする表面構造の研究、さらには物理や電子工学の研究者による電気物性の研究がばらばらに行われており、機能発現の理解に不可欠である『固体/

分子界面相を一体としてその電子構造を明らかにする』といった試みはほとんど無かった。

## 2. 研究の目的

本研究では、電子構造の制御を目指した新規な分子層形成法を確立するとともに、分子層の二次元幾何構造と分子構造（配向）、さらには基板も含んだ電子構造を決定し、種々の特性との関係を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

半導体（主にシリコン）および金属（主に金）表面に種々の機能性分子層を形成する方法を確立し、**走査型トンネル顕微鏡(STM)**および**表面X線散乱法(SXS)**により二次元幾何構造を、本質的に表面や界面においてのみ起こる二次の非線形光学効果に基づく**和周波発生(SFG)分光法**および当研究室であらたに開発した**ギャップモードラマン分光法**により界面分子構造を、さらに固液界面での元素の酸化状態をその場追跡可能な**X線吸収微細構造(XAFS)**法および二次の非線形光学効果に基づく**二次高調波発生分光(SHG)**により界面の電子構造を決定し、反応性などの情報と併せて、幾何・電子・分子構造と種々特性との関係を定量的に明らかにした。特に、固体と分子の接合様式（化学吸着、物理吸着、結合官能基）や置換基の違い、分子の多層集積による効果、さらには分子-金属の協奏機能などについて詳細に検討を行った。なお、実験結果の解析に際しては積極的に計算科学的手法を取り入れ、理論と実験の両面から本質的理解に迫る試みをした。

## 4. 研究成果

**(1) 新規分子層形成法** いくつかの試みを行ったがここではシリコン表面への光活性を持った単分子層の形成について詳述する。金表面へのチオール自己組織化単分子層(SAM)については活発に研究が行われ、応用展開も図られつつあるが、半導体特にシリコンを基板とすることでより広範な応用が期待できる。水素終端化(H-)Si(111)を基板とし、アルケ

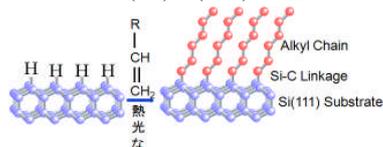


図1. Si表面への分子層の形成

ンと反応させることで図1に示すようにSi-Cの共有結合で接合された安定な分子層が形成できることが知られている。本研究ではこのようにして

形成した分子層に表面反応を逐次的に行わせることで、より高度な機能を持った分子層の構築に取り組んだ。1つ目の例は光照射により電子移動が制御可能（光スイッチ機能）なジアルルエテン基を含む分子層（図2）で

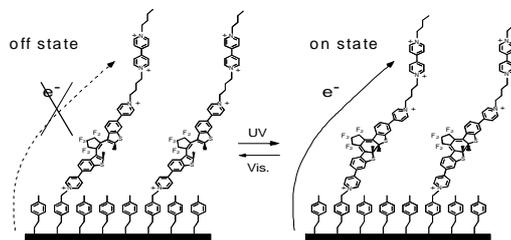


図2. 光スイッチ機能を持った分子層

あり、もう1つの例は、電子移動特性を持つビオローゲン分子層( $V^{2+}/Si(111)$ )内に金属触媒を存在させた系である。金属として白金を用いると図3に示すように光電気化学的水素発生が効率的に進行し、パラジウムや金を用いると光電気化学的二酸化炭素還元を効率的に行わせることができた。

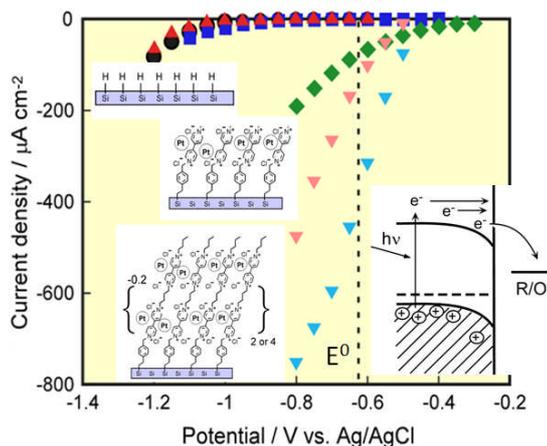


図3. Si-ビオローゲン（白金）分子層における効率的な光電気化学的水素発生

**(2) 分子層形成にともなう界面二次元幾何構造変化** 金属や半導体表面における分子層形成は単純な吸着ではなく、基板構造の変化も伴っていることが予想される。チオール分子のAu(111)表面へのSAM形成をSTM観察すると、図4に示すようにSAM形成前に観察される表面再配列構造（左）が形成後は観察されない。しかし、STMでは最外層の構

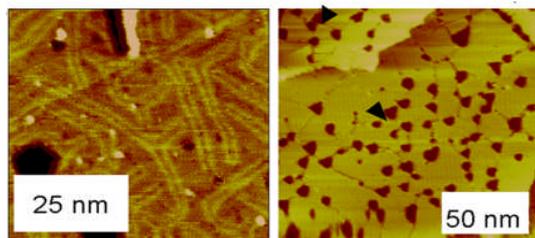


図4. Au(111)表面のSAM形成前(左)後(右)のSTM像

造のみを観察するため、実際に SAM 形成にともなって、再配列のリフティングが起こっているかどうかは不明である。しかし、放射光を用いた表面 X 線回折測定を行うと、図 5 に示すように SAM 形成前に観測された再配列 (22x√3) 構造に対応した回折ピークが SAM 形成後には完全に消失し、(1x1) 構造のピークが大きく増加したことから SAM 形成に伴って下地の金の構造が変化することが証明できた。このように表面の局所構造を実空間測定可能な走査プローブ顕微鏡 (STM、AFM) と下地との関係まで厳密に決定可能な X 線技術の組み合わせによって、界面構造の詳細を知ることが可能となる。

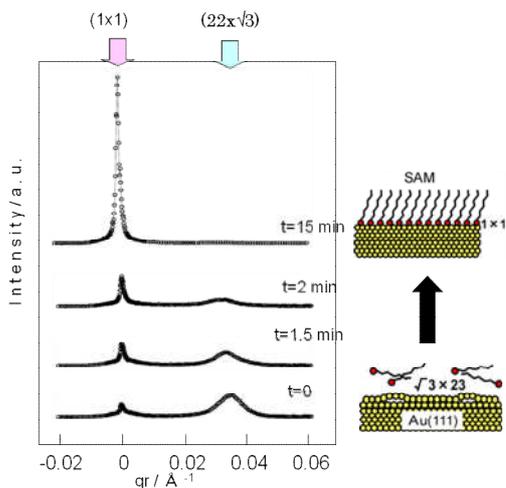


図 5. Au(111)表面の SAM 形成にともなう表面 X 線回折結果とモデル図。

(3) 金および水素終端シリコン表面の分子修飾による界面構造の変化 -SH、-NC などの末端官能基とアルキル鎖を持つ分子を金などの金属表面に吸着させ、SFG 測定に加えて、当研究室で開発したギャップモード増強ラマン分光測定を行い、表面被覆率と界面分子構造および電子構造の関係を、特に末端官能基と金属原子との相互作用という観点から調べた。代表的成果としてその電子的特性や金属への配位能から分子素子構築の結合官能基として期待されているイソシアニド (-N≡C) 基を持つ分子の金属表面への吸着様式について界面選択的な振動分光法であるフェムト秒パルスレーザーによるブロードバンド SFG 分光法により調べた結果について述べる。Pt 上のフェニルイソシアニド SAM を観察し、分子の *p*-置換基の効果について評価した。

まず、基板金属の効果を調べたところ金、銀、白金の表面では atop サイトに吸着区するのに対して、パラジウムではブリッジサイトに吸着することがわかった。また、前者につ

いては吸着-NC 結合の波数が Pt < Ag < Au となり、炭素のローンペア電子から基板への電子注入がこの順であることを示している。これらの結果は DFT 計算 (GAUSSIAN 98 Revision A7, B3PW91/LanL2DZ and 6-31G\*\*) で予測される結果と一致した。次に、白金表面においてパラ位の置換基を変化させた *p*-置換フェニルイソシアニド SAM の SFG スペクトルを測定した。NC 伸縮振動数を *p*-置換基のハメットの置換基定数  $\sigma_p$  に対してプロットすると図 6 の関係を得た。NC 伸縮振動数は DFT 計算による値ともよい一致を示した。ハメットの置換基定数 ( $\sigma_p$ ) は置換基の電子吸引性・供与性を表す指標であり、大きな値の置換基ほど大きな電子供与性を有する。この結果はイソシアニド SAM の *p*-置換基の電子吸引性、供与性が Pt と結合した NC 基の結合性軌道の電子密度、すなわち結合次数にも影響を及ぼしていることを示している。つまり、より電子吸引性 ( $\sigma_p$  大) の置換基を有するイソシアニド SAM ではイソシアニド基の電子密度は低下して伸縮振動数は低波数に観察され、逆により電子供与性 ( $\sigma_p$  小) の置換基を有するイソシアニド SAM ではイソシアノ基の電子密度が高まり高波数シフトしたものと考えられる。このように SAM を形成した分子において、その置換基の電子的性質が基板との結合様式ひいては基板の電子構造に影響を与えることがわかった。この結果は SAM の性質、特に配向や基板との結合の安定性、さらに界面電子移動特性をを考える上で非常に重要なものである。

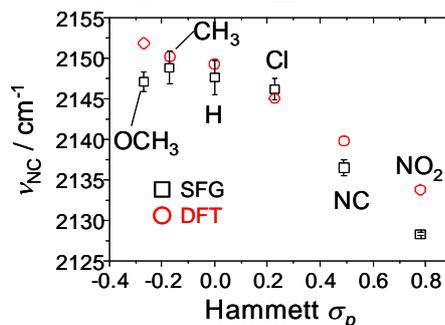


図 6. Pt(100)表面に形成したイソシアニド SAM の NC 伸縮振動波数と置換基のハメット定数との関係

(4) in situ XAFS による界面動的構造の厳密決定 Au や Si 表面上の有機単分子層は分子レベルで構造制御が可能であるため、金属析出のテンプレートとして非常に適している。また、有機単分子層に種々の機能性官能基を導入することにより両者の親和力を利用し、構造を制御して金属層を形成することが可能となる。このようにして形成した金属

層は上述のように触媒として機能する。ここでは光化学反応により H-Si(111)表面に構築した末端にチオール基を持つ分子層 (HSC<sub>11</sub>/Si(111)) 上と、(1) で形成したピオローゲン分子層内に固定した白金錯イオンの電位に依存した構造変化を過程を in situ 偏光全反射蛍光 (PTRF-)XAFS 測定により追跡した結果について述べる。

HSC<sub>11</sub>/Si(111) および V<sup>2+</sup>/Si(111) を塩化白金酸水溶液に浸漬し、白金錯体を分子層に固定した (図 1A、図 2A)。これらの電極について種々電位で Pt L<sub>3</sub> edge PTRF-XAFS 測定を KEK-PF BL12C において行った。解析およびシミュレーションには REX2000 および FEFF8.0 を用いた。

図 7B に Pt/SC<sub>11</sub>/Si(111) の EXAFS 振動を示す。吸着時の白金化合物はチオールが配位した錯体構造を示した。-1.6 V vs. Ag/AgCl に保持すると、白金特有の水素発生反応への触媒活性が現れるが、EXAFS 振動からは Pt-Pt 結合に由来する振動構造は観測されず白金は依然錯体構造をとっており、分子状態で水素発生触媒として機能することを示している。

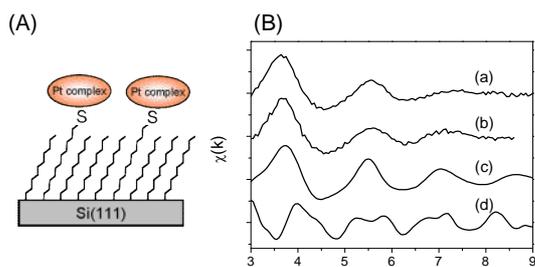


図 7. (A) Pt/SC<sub>11</sub>/Si(111) の模式図および (B) 白金錯体吸着後 (a)、-1.6 V vs. Ag/AgCl に保持後 (b)、K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 水溶液 (c)、および Pt フォイル (d) の EXAFS 振動

V<sup>2+</sup>/Si(111) の場合 (図 8B) も浸漬後は塩化白金錯体として吸着しているが、電位を負にするにつれ置換基が酸素種に置き換わり、水素発生電流が流れる -0.75 V では金属的に変化しているものの、明確な Pt-Pt 結合に由来す

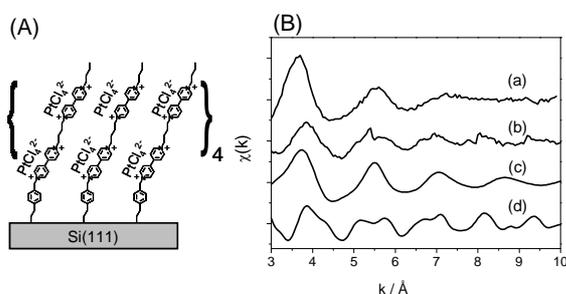


図 8 (A) Pt/5LV<sup>2+</sup>/Si(111) の模式図および (B) 白金錯体吸着後 (a)、-0.75 V vs. Ag/AgCl に保持中 (b)、K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 水溶液 (c)、および Pt フォイル (d) の EXAFS 振動

る EXAFS 振動は明確ではなく、単原子あるいは少数の原子の集合体が水素発生触媒として機能していることがわかった。

(5) まとめ

以上本研究では、金属・半導体/分子層界面の幾何・電子・分子構造と電子移動特性を明らかにするためには多様な測定法を駆使して、行うことが不可欠であることをいくつかの例について実証した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 50 件)

- (1) D. Qu, B.-C. Kim, C.-W. J. Lee, M. Ito, H. Noguchi, and K. Uosaki, "1,6-Hexanedithiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Investigated by Electrochemical, Spectroscopic, and Molecular Mechanics Methods", *J. Phys. Chem. C*, 114, 497-505 (2010) 査読有
- (2) D. Qu, M. Ito, H. Noguchi, and K. Uosaki, "Layer by Layer Construction of Metal-Organic Molecule Bilayer on a Au(111) Surface", *Chem. Lett.*, 39, 110-111 (2010) 査読有
- (3) M. Ito, H. Noguchi, K. Ikeda, K. Uosaki, "Substrate Dependent Structure of Adsorbed Aryl Isocyanides Studied by Sum Frequency Generation (SFG) Spectroscopy", *PCCP*, 12, 3156-3163 (2010) 査読有
- (4) H. Noguchi, K. Taneda, H. Minowa, H. Naohara, K. Uosaki, "Humidity-Dependent Structure of Surface Water on Perfluorosulfonated Ionomer Thin Film Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 114, 3958-3961 (2010) 査読有
- (5) H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, "Molecular Structure at Electrode/Electrolyte Solution Interfaces Related to Electrocatalysis", *Faraday Discuss.*, 140, 125-137 (2009) 査読有
- (6) K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata and K. Uosaki, "Plasmonic Enhancement of Raman Scattering on Non-SERS-Active Platinum Substrates", *J. Phys. Chem. C*, 113, 11816-11821 (2009) 査読有
- (7) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H. Yu, "Water Structure at Superhydrophobic Quartz/Water Interfaces: A Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy Study", *J. Phys. Chem. C*, 113, 21155-21161 (2009) 査読有
- (8) H. Asanuma, H. Noguchi, Y. Huang, K. Uosaki, and H. Yu, "Probing the Molecular Conformation of Self-Assembled Monolayers at Metal/Semiconductor Interfaces by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 113, 21139-21146 (2009) 査読有

有

(9) S. Takakusagi, K. Kitamura, and K. Uosaki, "In situ Real-Time Monitoring of Electrochemical Ag Deposition on a Reconstructed Au(111) Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy", *J. Phys. Chem. C*, 112, 3073-3077 (2008) 査読有

(10) K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, and K. Uosaki, "Raman Scattering of Aryl Isocyanide Monolayers on Atomically Flat Au(111) Single Crystal Surfaces Enhanced by Gap-Mode Plasmon Excitation", *Chem. Phys. Lett.*, 460, 205-208 (2008) 査読有

(11) Y. Han and K. Uosaki, "Effects of Concentration and Temperature on the Formation Process of Decanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111) Followed by Electrochemical Reductive Desorption", *Electrochim. Acta*, 53, 6196-6201 (2008) 査読有

(12) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H.-Z. Yu, "Metal Cation-Induced Deformation of DNA Self-Assembled Monolayers on Silicon: Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8016-8022 (2008) 査読有

(13) T. Masuda, K. Shimazu, and K. Uosaki, "Construction of Mono- and Multi-Molecular Layers with Electron Transfer Mediation Function and Catalytic Activity for Hydrogen Evolution on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface via Si-C Bond", *J. Phys. Chem. C*, 112, 10923-10930 (2008) 査読有

(14) H. Noguchi, H. Minowa, T. Tominaga, J. P. Gong, Y. Osada and K. Uosaki, "Interfacial Water Structure at Polymer Gel/Quartz Interfaces Investigated by Sum Frequency Generation Spectroscopy", *PCCP*, 10, 4987-4993 (2008) 査読有

(15) T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, "Structure of Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by in situ Surface X-ray Scattering", *J. Phys. Chem. C*, 111, 13197-13204 (2007) 査読有

[学会発表] (計 75 件)

(1) 魚崎浩平、『固液界面におけるナノ構造のその場決定と機能性物質相の構築』(学会賞受賞講演)、日本化学会第 90 春季年会、東大阪、2010 年 3 月 26-29 日

(2) K. Uosaki, T. Kondo, and S. Takakusagi, "In situ Real Time Investigation on the Structure at Electrode/Electrolyte Interfaces by Surface X-Ray Scattering" (Invited), *The 60<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of*

*Electrochemistry*, Beijing, China, August 16-21, 2009

(3) K. Uosaki, H. Noguchi, S. Nihonyanagi, R. Yamamoto, H. Minowa, J. P. Gong, and Y. Osada, "Interfacial Molecular Structure at Solid/Liquid Interfaces by SFG Spectroscopy" (Keynote Lecture), *10<sup>th</sup> Australia-Japan Colloid and Interface Science Symposium*, Adelaide, Australia, February 1-5, 2009

(4) K. Uosaki, "Formation, Structure, and Functionalities of and Metal Deposition on Organic Monolayers on Gold and Silicon Surfaces" (Invited), *8<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2008)*, Kobe, December 16-18, 2008

(5) 魚崎浩平、『表面和周波発生分光法による固液界面における分子構造の評価と反応の追跡』(招待講演)、第 1 回分子科学討論会 2007、仙台、2007 年 9 月 17 日-20 日

(6) 魚崎浩平、『固液界面の構造と反応のその場追跡-X線技術を中心に』(招待講演)、第 10 回 XAFS 討論会、札幌、2007 年 7 月 25 日-27 日

(7) K. Uosaki, H. Noguchi, T. Okada, and M. Ito, "Sum Frequency Generation Study on Potential and Time Dependent Structures of Electrochemical Interfaces" (Invited), *The 233<sup>rd</sup> ACS National Meeting*, Chicago, U.S.A., March 25-29, 2007

[図書] (計 10 件)

(1) T. Kondo and K. Uosaki, "Photoactive Self-Assembled Monolayers (SAMs)", *Bottom-Up Nanofabrication, Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films, Volume 4, Self-Assemblies-II*, American Scientific Publishers, 409-425 (2009) 分担執筆

(2) R. Yamada and K. Uosaki, "Formation Process and Structure of Self-Assembled Monolayer of Thiols in Solution", *Bottom-Up Nanofabrication, Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films, Volume 3, Self-Assemblies-I*, American Scientific Publishers, 376-394 (2009) 分担執筆

(3) 近藤敏啓、魚崎浩平、『放射光を利用した X 線技術による固/液界面その場構造追跡』、ナノイメージング、第 4 編 先端イメージング技術の開発研究、(株)エヌ・ティー・エス、265-277 (2008) 分担執筆

(4) S. Ye and K. Uosaki, "Sum Frequency Generation (SFG) Evaluation of the Chemically Modified Solid Surface", *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 10: Modified Electrodes, 1*, Wiley-VCH, Weinheim, 513-551 (2007) 分担執筆

(5) T. Kondo and K. Uosaki,

“Photoelectrochemical Properties of Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Various Alkylthiol Derivatives”, *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 10: Wiley-VCH, Weinheim, 80-104 (2007)* 分担執筆

(6) 近藤敏啓、山田亮、魚崎浩平、『ボトムアップ構築：金属および半導体基板表面への機能性分子層の形成』、*ナノテクノロジー入門シリーズII・ナノテクのための化学・材料入門*、共立出版、106-118 (2007) 分担執筆

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：表面増強ラマン分光法及び当該表面増強ラマン分光法を可能にする微細構造体

発明者：魚崎浩平、池田勝佳、猶原秀夫

権利者：国立大学法人北海道大学、トヨタ自動車株式会社

種類：特許

番号：特願 2008-187487

出願年月日：2008.7.18

番号：特開 2010-025753

公開年月日：2010.2.4

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://pchem.sci.hokudai.ac.jp>

アウトリーチ活動

(1) 魚崎浩平、薩摩篤、サイエンスカフェ「最新の電池と自動車触媒について」、特定領域研究「極微構造反応」研究成果公開シンポジウム「反応すれば形が変わるナノの世界～細胞から結晶まで～」、大阪、2007年5月27日

(2) 魚崎浩平、『グリーンナノテクノロジーと化学』、第7回化学イノベーションシンポジウム、札幌、2009年8月8日

機関リポジトリ・HUSCUP (北海道大学学術成果コレクション) を通し論文を公表

<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/index.jsp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

魚崎 浩平 (UOSAKI KOHEI)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：20133697

(2) 研究分担者

池田 勝佳 (IKEDA KATSUYOSHI)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50321899

野口 秀典 (NOGUCHI HIDENORI)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：60374188

高草木 達 (TAKAKUSAGI SATORU)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：30359484

(2006～2007年まで)

(3) 連携研究者

なし