

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成22年6月7日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2005～2009年度  
 課題番号：17069009  
 研究課題名（和文） ナノスケールで制御された分子-基板接合系の構築と電子物性  
 研究課題名（英文） Making the well-defined contacts between molecules and substrates in nm scale and their electronic properties  
 研究代表者  
 吉信 淳（YOSHINOBU JUN）  
 東京大学・物性研究所・教授  
 研究者番号：50202403

## 研究成果の概要（和文）：

ナノスケールで制御された分子-基板接合系の構築と電子物性の研究を行った。Si 基板におけるナノリンク分子系では、Si(100)表面における非対称アルケン分子の環化付加反応を研究し、カルボカチオンの中間体を介した反応機構を提案・実証した。Si(111)-Hとアルケンとの熱ラジカル反応でアルキル基-Si 基板接合系を構築した。赤外吸収分光で構造を評価し、水銀電極を用いてアルキル単一層の電気伝導を研究した。さらに、化学修飾したSi 表面の吸着による表面ドーピングの研究も行った。金属表面では、電極反応モデル系として重要な水分子の吸着と成長を研究した。また、Cu(100)におけるDBP-S分子、F4-TCNQ分子の吸着状態と電子状態を詳細に研究した。また、Rh(111)とシクロヘキサンの相互作用を赤外吸収分光により研究し、ソフト化したCH伸縮振動の原因を解明した。

## 研究成果の概要（英文）：

We have fabricated the well-defined molecule-substrate contact systems in nm scale and investigated the structural and electronic properties. We elucidated the mechanism of cycloaddition of alkene on Si(100)c(4x2). We have characterized the alkyl monolayer attached to the Si(111) surface using infrared absorption spectroscopy and investigated the electron transport properties using a mercury electrode. As a model system for a metal electrode in water, we investigated water adsorption on Rh(111). In addition, we investigated the adsorbed states and electronic properties of DBP-S and F4-TCNQ molecules on Cu(100). The weak interaction between cyclohexane and Rh(111) was studied using infrared absorption spectroscopy and elucidated the softening mechanism of CH stretching vibration.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	26,000,000	0	26,000,000
2006年度	38,700,000	0	38,700,000
2007年度	23,300,000	0	23,300,000
2008年度	11,200,000	0	11,200,000
2009年度	10,200,000	0	10,200,000
総計	109,400,000	0	109,400,000

研究分野：数物系

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：表面，分子，走査トンネル顕微鏡，電気伝導，吸着，光電子分光，赤外吸収分光

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体表面と分子の結合は一般に強固であるため、電流や強い電界下でも、吸着分子は比較的安定である。Si-O、Si-N、Si-S、Si-C などの結合を介して様々な有機分子を Si 表面に安定に固定でき、半導体表面を化学修飾できる。これらはナノリンク分子の電気伝導特性の研究だけでなく、化学センサー、分子素子など応用への要素技術としてきわめて重要である。

(2) 金-チオール系に代わる、安定でかつ電気伝導性に優れた分子金属基板接合系を新規に構築できれば、新たな自己組織化膜形成や電極への分子の接合など、周辺分野や応用への波及効果は大きい。本研究では、新しい有機分子-金属接合系を探索する。

## 2. 研究の目的

原子レベルで制御・規定された安定な分子-基板接合系を探索し、電気伝導測定や電子物性測定モデルとなるナノリンク分子系を構築することが本研究の目的である。

(1) 4 族半導体表面における分子接合系の吸着状態と安定性を評価する。有機分子と表面原子との選択的な吸着結合を利用し、制御された分子接合系を構築する。有機分子の官能基を系統的に変化させ、ナノリンク分子の電子物性について統一した描像を打ち立てる。

(2) 電気伝導に重要な役割を果たすフェルミレベル近傍の電子状態密度に注意を払いながら金-チオール系以外の分子-金属基板接合系を探索し、モデル分子接合系を構築する。

(3) 異方性をもつ表面構造、ステップ表面、化学修飾した表面をテンプレート基板

とし、有機  $\pi$  共役分子の配向を制御して配列させる。  $\pi$  共役有機分子集合体の電子状態と電気伝導メカニズムを解明する。構築されたモデルナノリンク分子系の電子状態と電気伝導機構を他班と協力して解明する。

## 3. 研究の方法

(1) 光電子分光 (PES)、熱脱離質量分析装置、高分解能電子エネルギー損失分光装置 (HREELS) など表面分光を用いて、有機分子 / 4 族半導体系 (Si、Ge)、有機分子 / 金属表面の吸着状態とフェルミレベル付近の電子状態を研究する。

(2) 溶液反応によるシリコン表面への有機分子の結合方法を開発する。吸着状態を透過および反射の赤外吸収分光で調べる。水銀電極を用いて、サンドイッチされた有機分子単層膜の電気伝導測定を行う。

(3) 極低温走査型トンネル顕微鏡 (LT-STM) を立ち上げ、金属表面に吸着した分子の吸着状態と局所電子状態を解明する。

(4) 独立駆動 4 端子プローブ測定システムを開発し、有機分子で化学的に修飾し表面ドーピングを行ったシリコン表面の電気伝導測定を研究する。

## 4. 研究成果

(1) Si 基板におけるナノリンク分子系の構築と評価

我々は Si 単結晶基板のダングリングバンドと分子の相互作用を表面分光と走査トンネル顕微鏡を用いて先駆的に研究してきた。アルケンなど分子内に C=C 2 重結合を持つ分子と Si(100) 表面の環化付加反応は、Si(100)(2x1) 表面のダイマー列に規則正しく有機分子を共有結合させる反応として広く

利用されている。Si(100)c(4x2)表面の非対称ダイマーと非対称アルケン分子の環化付加反応を低温 STM で研究し、位置選択的に吸着することを発見した。理論グループの赤木・常行グループと協力して、この反応ではカルボカチオンの前駆体が反応経路を決めており、広義のマルコフニコフ則が成り立っていることを解明した。これにより、アルケン分子と Si(100)表面の環化付加反応の微視的反応機構が確立した。

Si 基板に液相反応で有機分子を共有結合させることも重要である。Si(111)(1x1)-H 表面と直鎖アルケン分子を熱ラジカル反応させ、Si(111)表面にアルキル基を接合する方法は従来から良く知られていた。単分子層の電気伝導を研究するために水銀電極/アルキル基/Si(111)を構築した。このナノリンク系は金属（水銀）と有機分子間にソフトで均一な接触が実現できる。このサンドイッチ系の電気伝導特性や絶縁破壊のメカニズムについて詳細に研究を行った。絶縁破壊のメカニズムとして、電場勾配により分子の非占有軌道がエネルギーシフトし、シリコン基板から電子が流れ込み解離が起こるといふ新しいモデルを提案した。並行して、新たにシリコン側から赤外光を入射し水銀界面で反射させる赤外反射吸収分光を実現し、サンドイッチされた分子を電圧印加条件下でその場観察できるシステムを構築した。単分子膜の構造と電気伝導特性の関係を直接明らかにする手法として利用できる。

(2) 金属基板におけるナノリンク分子系の構築と評価

有機分子と基板との新たなアンカーを探索するため名古屋大学・山口グループで合成された dibenzophosphole sulfide (DBP-S) 分子と Cu(100)表面との相互作用を詳細に研究した。その結果、Cu 表面では DBP-S 内の

P=S 結合が解離し、分子が還元され Cu と結合することが、SPring8 における高分解能 XPS 測定や、高分解能電子エネルギー損失分光、走査トンネル顕微鏡により明らかになった。また、金属基板と伝導性有機分子間の電荷注入のエネルギー準位アラインメントを改善する分子として注目されている F4TCNQ と Cu(100)の相互作用について研究を行い、低温では F4TCNQ が基板からの電荷移動によりアニオンのようになるが、室温では F4TCNQ の-C≡N 基が Cu と強く相互作用し直接結合することを明らかにした。また、電気化学において極めて重要な「水-金属電極界面」の微視的構造を解明するために、Rh(111)と水分子との相互作用の研究を系統的に行った。さらに、飽和炭化水素と金属表面の弱い相互作用を解明するために、Rh(111)とシクロヘキサンの相互作用を、STM, IRAS, LEED で詳細に調べた。振動スペクトルで観測されるソフト化された CH 伸縮振動モードの多様性の起源と、今まで未解明の問題であったピークのブロードニングメカニズムを解明した。

## 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] (30件)

- Masayuki Furuhashi and Jun Yoshinobu  
"Charge Transfer and Molecular Orientation of Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane on a Hydrogen-Terminated Si(111) Surface Prepared by a Wet Chemical Method" 査読有, J. Phys. Chem. Lett. **1**(2010) pp 1655-1659
- Masayuki Furuhashi and Jun Yoshinobu  
"Infrared spectroscopy of the organic monolayer sandwiched between an Hg

electrode and an Si substrate", 査読有,  
Review of Scientific Instruments **81**(2010)  
053103.

• Atsushi Beniya, Yuji Sakaguchi, Tetsuya Narushima, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Shinya Yoshimoto and Jun Yoshinobu, "The growth process of the first water layer and crystalline ice on Rh(111)" 査読有 J. Chem. Phys. 130 (2009)034706 (10pages).

• Masayuki Furuhashi, Ayako Omura, Yoshiyuki Yamashita, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu, Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki, "Electron Transport Properties and Dielectric Breakdown of Alkyl Monolayers Chemisorbed on an Si(111) Surface" 査読有 Jpn. J. Appl. Phys. 48(2009)055003.

• Atsushi Beniya, Takanori Koitaya, Hiroshi Kondoh, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Adsorption and reaction of NO on the clean and nitrogen modified Rh(111) surfaces ", 査読有, J. Chem. Phys. 131, 084704 (2009) (9 pages).

• Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita and Jun Yoshinobu: "Low Temperature Surface Photochemistry of pi-bonded Ethylene on Si(100)c(4x2)", 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 08JB14 (7 pages)

• Kozo Mukai and Jun Yoshinobu, "Observation of charge transfer states of F4-TCNQ on the 2-methylpropene chemisorbed Si(100)(2x1) surface", 査読有, Journal of

Electron Spectroscopy and Related Phenomena 174(2009)55-58.

• Takanori Koitaya, Atsushi Beniya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Low-temperature observation of the softened C-H stretching vibrations of cyclohexane on Rh(111)", 査読有, Phys. Rev. B 80(2009)193409: 4pages

• 吉信淳 「固体表面におけるアクセプター分子の電子状態と表面ドーピング」, 査読有, 表面科学 30\_(1)(2009)22-27.

• 塚原規志, 吉信淳 「Pt(997)表面における NO 分子の吸着状態と拡散過程」, 査読有, 真空 52(2009)56-60.

• Noriyuki Tsukahara, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, and Jun Yoshinobu, "Microscopic diffusion processes of NO on the Pt(997) surface", 査読有, J. Chem. Phys. 128(2008)054701(11pages) .

• Atsushi Beniya, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita and Jun Yoshinobu, "Coverage-dependent sticking probability and desorption kinetics of water molecules on Rh(111)", 査読有, J. Chem. Phys. 129 (2008)016101. 2pages.

• Jun Yoshinobu, Kozo Mukai and Tetsuo Katayama, "A miniature effusion cell for the vacuum deposition of organic solids with low vapor pressures in surface science studies", 査読有, Rev. Sci. Instrum. 79, (2008) 076107 (2 pages).

• Kazuhiro Oguchi, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, and Jun Yoshinobu, "Low temperature STM and UPS study of adsorption states of 1,4-cyclohexadiene on Si(100)c(4x2)", 査読有, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15009-15014.

• 赤木和人, 常行真司, 吉信淳「シリコン表面における環化付加反応, 査読有, 表面, 47 (2008) 348-365.

• 吉信淳, 塚原規志「極低温赤外反射吸収分光 (IRAS) による固体表面における分子の吸着状態と表面拡散の研究」, JASCO Report 50\_(1) (2008)11-17.

• Kazuhiro Oguchi, Masashi Nagao, Hirobumi Umeyama, Tetsuo Katayama, Yoshiyuki Yamashita, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu, Kazuto Akagi and Shinji Tsuneyuki, "Regioselective cycloaddition reaction of alkene molecules to the asymmetric dimer on Si(100)c(4x2)", 査読有, J. Am. Chem. Soc. 129(2007) 1242-1245.

• Y. Yamashita, K. Oguchi, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, S. Shin, N. Tamura, H. Nohira and T. Hattori, "Soft x-ray absorption and emission study on the silicon oxynitride/Si(100) interface", 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007)L77-L79.

• Hiroyuki S. Kato, Masayuki Wakatsuchi, Maki Kawai, and Jun Yoshinobu, "Different Adsorbed States of 1,4-Cyclohexadiene on Si(001) Controlled by Substrate

Temperature", 査読有, J. Phys. Chem. C 111(2007)2557-2564.

• Atsushi Beniya, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita and Jun Yoshinobu, "Transient diffusion and cluster formation of water molecules on Rh(111) at 20 K", 査読有, J. Chem. Phys. 126 (2007)141102. 4pages.

• J. Yoshinobu, H. Umeyama, M. Nagao, K. Oguchi, K. Mukai and Y. Yamashita, "Cycloaddition Reaction between Organic Molecules and Si(100) And Electronic Properties of Adsorbed Molecules", 査読有, International Journal of Nanoscience, Vol. 6, No. 2 (2007) 95-102.

• Tetsuo Katayama, Dai-ichiro Sekiba, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Fumio Komori, and Jun Yoshinobu, "The adsorption states and dissociation processes of oxygen molecules on Cu(100) at low temperature", 査読有, J. Phys. Chem. C ,111(2007) 15059-15063.

• Youhei Kakefuda, Yoshiyuki Yamashita, Kozo Mukai, and Jun Yoshinobu, "Fabrication and Analysis of Buried Iron Silicide Microstructures Using a Focused Low Energy Electron Beam", 査読有, Surf. Sci. 601(2007)5108-5111.

• 紅谷篤史, 吉信淳「遷移金属表面における水の単分子層」, 査読有, 真空, 50 (2007) 270-275.

• Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, T. Takeuchi, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, and

S. Tsuneyuki, "Direct Observation of Site-specific Valence Electronic Structure at Interface: SiO<sub>2</sub>/Si Interface", 査読有, Phys. Rev. B. 73, 045336 (2006).

• Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T. Tokushima, Y. Takata, and S. Shin, "Effects of interface roughness on the local valence electronic structure at SiO<sub>2</sub>/Si interface: Soft X-ray absorption and emission study ", 査読有, Journal de Physique IV, 132 (2006) 259-262.

• Y. Kakefuda, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, "Compact UHV system for fabrication and in situ analysis of artificial microstructure", 査読有, Review of Scientific Instruments 77(2006)053702.

• Atsushi Beniya, Susumu Yamamoto<sup>1</sup>, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Jun Yoshinobu, "The First Layer of Water on Rh(111): Microscopic Structure and Desorption Kinetics", 査読有, J. Chem. Phys. 125 (2006)054717 .

• N. Tsukahara, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, H. Aizawa, "Adsorption states of NO on the Pt(111) step surface", 査読有, Surf. Sci 600(2006)3477-3483.

• N. Tsukahara, K. Mukai, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, "Search for adsorption potential energy minima of NO on Pt(997) at 11 K", 査読有, Surf. Sci. 600(2006) 3560-3563.

[学会発表] (計 12 件)  
主な講演 (招待, 依頼) のみ記す.

• 吉信淳 「化学修飾半導体表面に吸着したアクセプター分子の電荷移動」(日本物理学会2009年秋季大会, 2009/9/25)

• Jun Yoshinobu "Hydrogen induced dewetting of water on Rh(111)" (The 11<sup>th</sup>-ISSP International Symposium (ISSP-11) on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics 12-16 October, 2009, Seimeinomori Resort, Chiba, JAPAN)

• 吉信淳 「半導体表面におけるアクセプター分子の電子状態」(日本表面科学会学術講演会 ; 2008/11/13-15@早稲田大学)

• J. Yoshinobu, "Organic Molecules on Si Surfaces: Reaction Mechanisms and Adsorbed States"(16th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM16) 2008/12/12)

• 吉信淳, 「低エネルギー放射光(VUV/SX)による表面化学・界面化学」(UVSOR 研究会「UVSOR での固体表面研究の新展開」2007年02月17日(土))

• 吉信淳. 「Si 表面に吸着した有機単分子層へのドーピング : UPS による実験」(PF 研究会「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」, 平成19年5月8日(火)~9日(水))

• Jun Yoshinobu "Exploring surface doping of the ethylene terminated Si(100)(2x1) surface by the adsorption of F<sub>4</sub>-TCNQ" The 4th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (2007/10/11)

• Jun Yoshinobu "Adsorption and microscopic diffusion processes of NO on Pt(997)"

(Singapore International Chemistry Conference 5, 2007/12/18)

・ Jun Yoshinobu : "The chemisorption mechanism and electronic properties of organic molecules on Si(100)" (Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces: In Relation to Organic and Molecular Devices (ESPMI-06) , March 1-4, 2006, Nagoya University)

・ Jun Yoshinobu, "The cycloaddition of organic molecules to the Si(100)c(4x2) surface: microscopic mechanism and tunneling properties of single molecules", (AVS 53rd International Symposium, Nov.12-17, 2006, San Francisco) .

・ Jun Yoshinobu, "Precursor states in chemisorption and cluster formation on solid surfaces", Asian Pacific Conference on Surface Science & Engineering, 19-21 December 2006, Hong Kong)

・ 吉信 淳 「遷移金属表面の単層水分子」 (日本物理学会, March 27-30, 2006, 松山市)

[図書] (計 1 件)

・ 岩澤康裕・中村潤児・福井賢一・吉信淳 「ベーシック表面化学」 (化学同人)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://yoshinobu.issp.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

吉信淳 (YOSHINOBU Jun)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号 : 50202403

### (2)研究分担者

山下良之 (YAMASHITA Yoshiyuki)  
東京大学・物性研究所・助手  
研究者番号 : 00302638  
(H17~H18)

吉本真也 (YOSHIMOTO Shinya)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号 : 90507831  
(H20~H21)

### (3)連携研究者

なし