

## 自己評価報告書

平成21年4月8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： 化学物理、自己組織化、走査プローブ顕微鏡、超薄膜、表面・界面物性

## 1. 研究計画の概要

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、有機（ポリマー）太陽電池、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・デバイス応用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。

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）、さらには電子構造を決定し、電気特性との関係を確立する事を目的としている。具体的には半導体（主にシリコン）および金属（主に金）表面に種々の分子層を形成する手法を確立し、本質的に表面や界面においてのみ起こる非線形光学効果に基づく可視 - 赤外和周波発生分光(VIR-SFG)により界面の電子構造と分子構造を、走査型トンネル顕微鏡(STM)および表面X線散乱法(SXS)により幾何構造を決定する。また、電流検出型原子間力顕微鏡(CS-AFM)によりナノメートル領域での電気特性(電流 - 電位関係)を測定し、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など、幾何・電子・分子構造と電気

特性との関係を定量的に明らかにする。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 分子層形成法の開発：複核金属ナノクラスター錯体分子の多層集積法について検討し、クラスター分子を含む溶液中で電解を行うことにより、ワンポットでの多層集積に成功した。また、新しい自己組織化単分子層(Self-assembled monolayer, SAM)形成分子として注目を集めているイソシアニドについて、下述のブロードバンド SFG (和周波発生) 分光法およびラマン分光法を用いて、吸着構造を基板の表面に着目して詳細に検討した。さらに機能性ペプチドの自己組織化単分子層(SAM)の構築にとりくんだ。具体的には溶媒によって大きく構造を変えることが知られているポリプロリン末端に金表面との結合を可能とするリポ酸を持つ分子を新たに合成し、金表面への SAM 形成過程を還元脱離、SPR、エリプソメトリー、反射 IR などの方法で総合的に検討、溶媒を水からメタノールに変えることで変化すると SAM の構造が変化することを確認した。さらに、電極触媒の合成を目指して、複核金属錯体の金表面への配列制御についても調べた。

(2) 構造評価：ほとんどの界面分子構造決定法では、対象分子を含む溶液中での測定では溶液中の分子と表面の分子を区別が困難である。二次的非線形分光法の一つである和周波発生分光法は表面選択的な測定であり、そのような対象に最適な手法である。2 種類の表面和周波発生(SFG)分光システムを開発し、ゲルと固体の界面に存在する水の構造評価に適用し、摩擦と界面水構造の関係を明らかにした。また、燃料電池

の電解質として重要なナフィオン膜表面の水の構造決定や電極表面のCO酸化反応の動的構造評価に成功した。また、ラマン分光法は基板原子と分子層との結合に関する情報が直接得られるなど固体表面の分子層研究では非常に重要な手法であるが、感度が低く、平滑な表面では測定不可能とされてきた。本研究により、非常に高い平滑性を持つ金単結晶表面に構築した有機単分子層を金ナノ粒子で被覆すると、ギャップモードでの増強が起こり、ラマン分光測定が可能となることを実証した。さらに、本手法がSERS不活性な白金単結晶表面にも適用可能であることを明らかにした。この他、分子層表面に吸着した金属イオンや金属ナノ粒子のXAFSによる構造決定および表面X線散乱法による単結晶表面構造の溶液中、電位制御下での動的構造決定などについて検討を進めた。

(3) 界面電子移動：フェムト秒レーザーを用いた可視光ポンプ-IRプローブシステムにより励起ダイナミクスを調べるとともに、チオール終端分子層をSi(111)表面に構築し、その上に金属を析出させることにより、電流検出型原子間力顕微鏡を用いての界面電子移動特性の測定に成功した。

### 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

これまでの研究で当初の計画をほぼ達成したのみならず、新規分子層構造決定法としてギャップモードRaman法を提案、装置の立ち上げを行い、他の手法では非常に困難な単結晶表面における分子層構造の決定に非常に強力な手法となることを実証した。本法に関してすでに国内外の学会での発表、国際論文誌などへの発表を行っており、高い注目を集めている。また、予定にはなかった表面に非常に微量存在する白金ナノ粒子のXAFSによる構造決定も重要な成果である。

### 4. 今後の研究の推進方策

ギャップモードRaman法を用いて、金属単結晶表面の分子層の構造に及ぼす面方位依存性をあきらかにするとともに、in situ XAFS法により白金ナノ粒子の触媒反応中のダイナミックな構造決定を行う。これまでの結果を総括し、幾何・分子・電子構造と電気特性を関係づける。また、これらの知見とこれまでに確立した分子層形成法を駆使して、光-化学-電気エネルギーの効率的変換システムを構築する。

5. 代表的な研究成果(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38件)

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

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

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

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283件 国内161件・国際122件)

K. Uosaki, "Deposition of Metals on Organic Monolayers" (Invited), *Gordon Research Conferences on Electrodeposition*, July 30, 2006, New London, USA

〔図書〕(計9件)

〔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

種類: 特許

番号: 特願2008-187487

出願年月日: 2008年7月18日

国内外の別: 国内

〔その他〕

アウトリーチ活動

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～」、2007年5月27日、大阪

ホームページ

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

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>