

京都大学	博士（工学）	氏名	GARCIA MARIA CARMELA TAN
論文題目	Surface Potential Measurements of Micropatterned Self-Assembled Monolayers (SAMs) on n-Si(111) via Kelvin Probe Force Microscopy (ケルビンプローブ力顕微鏡による Si(111) 表面に形成した SAM の表面電位計測)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、シリコン表面に形成した自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, 以下 SAM) の電子構造に関する一連の研究結果をまとめたものである。SAM と Si 基板の間に Si 酸化層が介在せず、SAM を構成する有機分子が基板の Si 原子と共有結合によって連結されている直接結合型 SAM における、有機分子/Si 界面電子物性について得られた知見について述べている。ケルビンプローブ力顕微鏡, Kelvin-probe Force Microscopy, 以下 KPFM) による表面電位測定を基盤に、SAM と Si 基板の界面状態や分子鎖長が表面電位におよぼす影響を明らかにした。全 6 章からなる。</p> <p>第 1 章は序論であり、まず始めに、自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) について、特に重要な半導体材料である Si 表面への SAM 被覆について概説し、次に、SAM 被覆による固体表面の仕事関数および表面電位の変化、KPFM による表面電位計測について論述している。</p> <p>第 2 章では、KPFM による表面電位計測に供する試料作製について詳しく述べている。KPFM による表面電位測定には、試料/試料台間の電気的コンタクト状態の変化、探針の交換や表面汚染等によって、測定値が不確定に変動することがあり正確な電位測定障害になる。本研究では、この問題を克服するため、2 種類の SAM の表面電位を同時に測定し SAM 間の電位差を測定することで望ましくない測定値の変動をキャンセルする、というアプローチを取っている。ただし、KPFM による SAM 間電位差測定には、KPFM の観察視野内に 2 種類の SAM を配置する必要があり、そのために SAM を <math>\mu\text{m}</math> レベルの精度で微細加工している。同一試料表面上の 2 つの SAM のうち、一方を基準 SAM とし他方の SAM との表面電位差を KPFM 計測する。微細加工には、真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet, VUV) 光により酸素分子を励起解離し発生した原子状酸素で有機分子を酸化エッチングする、VUV マイクロ加工技術を用いている。基準 SAM には、炭素数 16 のアルキル基 SAM (hexadecyl-SAM, HD-SAM) を用い、まず、この HD-SAM を Si 基板全面に被覆し、次に、VUV 加工によって HD-SAM を部分的にエッチングする。最後に、その空隙に電位差計測 SAM を再被覆した。これらの微細加工プロセスでの、HD-SAM へのダメージと表面電位への影響を最小化するべく、試料作製プロセスを最適化した。</p> <p>第 3 章では、アルキル SAM の表面電位と SAM /Si 界面化学構造との関連性について述べている。試料は第 2 章に記述した手法によって作製しており、試料表面全域で基準 SAM/計測 SAM 間の電位差を安定的に計測することに成功しており、マイクロ構造化 SAM が KPFM 試料として有用であることが示されている。</p> <p>本章では、Si 表面に炭素数 16 のアルキル SAM を形成し、SAM 分子を Si に固定化している化学結合により表面電位がどのように変化するかを計測した結果を示す。前駆体分子 1-hexadecane, 1-hexadecanol, 1-hexadecylthiol から得られる、C-Si, C-O-Si, C-S-Si 結合構造を介して Si 基板に連結した SAM (それぞれ、HD-SAM, HDO-SAM, HDS-SAM と呼ぶ) を構成要素とする SAM1/SAM2 マイクロ構造を作製し、KPFM により表面電位を計測した。その結果、表面電位は HD-SAM &gt; HDO-SAM &gt; HDS-SAM の順に低くなり、HD-SAM と HDO-SAM の電位差は -38mV, HD-SAM と HDS-SAM の電位差は -55mV であった。前駆体分子および Si 原子と連結した分子の双極子モーメントを分子軌道計算により求</p>			

め、KPFM で測定した SAM の表面電位差は、接合分子の双極子モーメントからの予測と矛盾しないことを明らかにしている。

第4章では、アルキル SAM 表面電位の分子鎖長依存性について述べている。5種類のアリル SAM（炭素数 10, 12, 14, 18, 20）を HD-SAM とマイクロ構造化し、HD-SAM/SAM2 間の表面電位差を KPFM により測定した。KPFM 測定時にプローブ操作のため取得している原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）像から求めた、それぞれの SAM の膜厚が炭素数に対して直線的に増加するのに対し、表面電位の変化は単調では無く、おおむね炭素数の増加にともなって表面電位が増加する傾向にあるものの、C14-SAM および C20-SAM では、C12-SAM および C18-SAM よりも低い表面電位を示した。C10-SAM および C12-SAM の水滴接触角は、C14~C20-SAM よりも 2 度程度低く、短鎖 SAM では分子集積構造が乱れると言う知見に合致しているが、C14-SAM および C20-SAM の水滴接触角は他の長鎖 SAM（C16, C18）と同等であった。X 線光電子分光による表面化学分析では、C14-SAM と C20-SAM 試料の酸素濃度が他の SAM の半分程度であったことも加えて考えると、KPFM による電位測定は SAM の状態変化に敏感であると考えられることができる。

第5章では、芳香族 SAM の表面電位および導電性を計測した結果についてまとめている。この場合も、HD-SAM を基準 SAM とし、4種類のアリル SAM との HD-SAM/SAM2 マイクロ構造を作製した。それぞれの SAM の分子構造は、Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si, Ar-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Si, Ar-CH<sub>2</sub>-O-Si, Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-Si（Ar はベンゼン環）であり、-40, -30, -53, -48mV の表面電位差（HD-SAM 基準）を示した。C-O-Si 結合で固定化された SAM は、C-Si 結合での固定化 SAM より低い表面電位を示し、第2章で述べたアリル SAM での結合構造と表面電位の関係と同様の結果が得られた。また、分子軌道法計算によって得られる双極子モーメントからの予測とも矛盾しなかった。

本章ではさらに、これらの SAM の導電性を調べた結果についても述べられている。π 電子を有する芳香族分子は抵抗が小さい可能性があるため、電流計則 AFM（導電性 AFM プローブを試料表面に接触させ、試料-プローブ間に流れる電流を計測する測定モード）によって、その導電性を調べた。HD-SAM 上では電流値は測定限界以下であり絶縁性といえる挙動を示したが、他の4種類のアリル SAM 上では有限の nA レベルの電流が観測された。Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SAM, Ar-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SAM, Ar-CH<sub>2</sub>-O-SAM, Ar-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-SAM それぞれの平均電流値は、52, 9, 64, 18 nA であった。同じ結合構造であれば、Ar と Si 間の分子長が長い方が導電性は低い。連結部の原子数が同じ場合には、C-Si 結合によって固定化された SAM よりも、C-O-Si 結合で固定化された SAM の方が導電性は高く、π 電子と酸素原子の孤立電子対が電子伝導に関与していることを示唆している。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、シリコン表面に形成した自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, 以下 SAM) の電子構造に関する一連の研究成果をまとめたものである。SAM を構成する有機分子がシリコン基板の Si 原子と共有結合によって連結されている、直接結合型 SAM における有機分子/Si 界面電子物性について得られた知見を述べている。ケルビンプローブ力顕微鏡, Kelvin-probe Force Microscopy, 以下 KPFM) による表面電位測定を基盤に、SAM と Si 基板の界面状態や分子鎖長が表面電位におよぼす影響を明らかにした。本論文は全 6 章から構成され、第 1 章が序論、第 6 章は結論となっている。第 2 章から第 5 章に記述された主な研究成果は以下の通りである。

1. KPFM による表面電位測定には、試料設置や探針状態等に依存する不確定な電位変動が潜在するが、2 種類の SAM を同時に KPFM 測定し、SAM1 を基準として SAM2 との表面電位差を測定することで、電位変動をキャンセルし正確な電位差を測定できるようにした。その結果、SAM の状態による表面電位変化を系統的に調べることができるようになった。KPFM による SAM 間電位差測定では、KPFM の観察視野内に 2 種類の SAM が  $\mu\text{m}$  レベルの精度で配置されている必要があり、本研究ではそのためのマイクロ加工条件を最適化し、マイクロ構造化試料作製プロセスを確立している。マイクロ加工試料を KPFM 測定に供することで、試料表面全域で基準 SAM/計測 SAM 間電位差を安定的に計測できること、測定時間内での測定揺らぎがないことを確認し、本アプローチの有効性を実証した。
2. 上記、マイクロ構造化試料を用いて、直接結合型 SAM の分子構造と表面電位の関係について詳細に検討した。分子鎖長や Si との結合構造によって、表面電位が変化する様子をあきらかにした。例えば、炭素数 16 のアルキル SAM では、Si との結合構造が、C-Si, C-O-Si, C-S-Si と変化すると、この順に表面電位が低くなることを見出した。前駆体分子および Si 原子と連結した分子の双極子モーメントを分子軌道計算により求め、接合分子の双極子モーメントからの予測と、KPFM で測定した SAM の表面電位差が矛盾しないことを明らかにしている。
3. 芳香族 SAM の表面電位を計測し、C-Si 結合で固定化された SAM は、C-O-Si 結合で固定化された SAM はより低い表面電位を示すことを明らかにした。この結果は、アルキル SAM での結果と矛盾しない。さらに、電流計測原子間力顕微鏡 (Current sensing Atomic Force Microscope) により、芳香族 SAM の導電性を調べた。次の 4 つの分子構造を有する SAM,  $\text{Ar-C}_2\text{H}_4\text{-Si}$ ,  $\text{Ar-C}_3\text{H}_6\text{-Si}$ ,  $\text{Ar-CH}_2\text{-O-Si}$ ,  $\text{Ar-C}_2\text{H}_4\text{-O-Si}$  (Ar はベンゼン環), では、同じ結合構造であれば Ar と Si 間の分子長が長い方が導電性は低く、連結部の原子数が同じ場合には、C-Si 結合によって固定化された SAM よりも、C-O-Si 結合で固定化された SAM の方が導電性は高く、 $\pi$  電子と酸素原子の孤立電子対が電子伝導に関与していることが示唆された。

本論文では、有機単分子膜の微細加工技術および Si-有機分子接合体の電子構造に関する、学術的に有用な多くの材料学的知見を明らかにしている。学術上および実際上寄与することが少なくない。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 4 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。