

氏名	佐野 光
----	------

(論文内容の要旨)

本論文は、共有結合を介してシリコン表面に有機分子を接合する反応と、これによる単分子膜形成プロセスについて述べ、さらに、これらのシリコン直接結合型有機単分子膜について、真空紫外露光による化学変化と酸やアルカリ溶液に対する化学的耐久性を調べた結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。自己集積化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) について簡単に説明した後、この SAM をシリコン基板上に形成することの学術的重要性と工学的有用性について述べ、この直接結合型 SAM に関するこれまでの研究を概説している。特に、光励起による有機分子-シリコン接合過程に注目し、この領域の研究の進展が不十分であることを指摘し、研究を遂行する意義について述べている。さらに、このような SAM を微細加工レジスト膜として利用する可能性とその有用性について述べ、その意義を議論している。

第2章から第4章では、直接結合型 SAM の形成の反応機構を考察するために行った実験の結果をまとめている。熱励起反応および紫外線励起反応による SAM 形成はこれまでも知られていたが、可視光励起反応によっても同等の SAM を形成できるかどうか、詳細に検討した例はなかった。第2章では可視光励起反応による SAM 形成について詳細な実験を行い、熱励起反応および紫外線励起反応により形成した SAM と同等の SAM が、可視光励起反応によっても得られることを明らかにした。第3章では、光励起分子接合反応の波長依存性を波長 300 nm ~ 700 nm の範囲で調べ、全波長範囲で分子接合反応が進行し、分子配向性の高い均一な SAM が形成されることを述べた。また、波長が短いほど SAM 形成の反応が速く進行することを明らかにした。これらの結果に基づき、可視光励起分子接合反応について光励起により生じた正孔が関わる機構を考察した。第4章ではシリコン基板の伝導特性が p 型よりも n 型の場合の方が SAM 形成が速いとの結果を得た。n 型シリコンでは光励起により生じた正孔の表面への移動がより容易なためと考えられるこの結果は、考察した反応機構を支持する。

第5章では 1-アルケン分子をシリコン表面に接合した直接接合型 SAM に真空紫外光(VUV)を照射し、その化学変化を詳細に調べた結果について述べている。酸素雰囲気下で照射すると、SAM はその最表面のメチル基から内部へと徐々に分解し、またその分解過程で基板のシリコン表面に酸化膜が形成されることを示している。また、SAM の分解過程を、X 線光電子分光法およびケルビンプローブ顕微法によって評価し、VUV 照射により最表面に形成される官能基の種類と、表面電位の変化を明らかにした。さらに、これらの関係をバンドダイヤグラムによって説明している。

第6章では1-Hexadecene (HD), 1-hexadecanol (HDO), 1-dodecanol (DDO), *n*-dodecanal (DDA)を原料分子とする直接結合型 SAM をシリコン基板上に形成し、その分子配向性、分子集積密度、フッ酸耐性およびアルカリ耐性を調べた結果について述べている。まず、HD から得られる SAM は SAM と基板の界面が Si-C 結合で接合されており、その他の HDO、DDO、DDA を用いた場合は SAM と基板の界面が Si-O-C で接合されていることを確認した。さらに得られた SAM の配向性と集積密度は、HD = HDO > DDO = DDA の順序であること、フッ酸耐性は、HD > HDO > DDO = DDA の順序であり、アルカリ耐性は、HD > DDA > DDO > HDO の順序であることを明らかにした。ここから、シリコンに Si-C 結合で接合した HD の SAM が、Si-O-C 結合で接合した HDO、DDO、および DDA の SAM よりも格段に化学耐久性に優れていることを指摘した。特に、HDO の SAM は、分子集積密度が HD の SAM とほぼ同等であるにも拘らず、その化学的耐久性が著しく劣る。このように、Si-O-C 接合よりも Si-C 結合による分子接合の方が、単分子膜の化学的耐久性に対して有利であることを示した。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

氏名	佐野 光
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、共有結合を介してシリコン表面に有機分子を接合する反応と、これによる単分子膜形成プロセスについて述べたものである。特に、光励起による有機分子-シリコン接合過程を詳細に調べ、その反応機構を提案した。さらに、これらのシリコン直接結合型有機単分子膜について、真空紫外露光による化学変化と酸やアルカリ溶液に対する化学的耐久性を調べた。本論文に示された主な成果は以下の通りである。

1) 可視光励起下で、1-アルケン分子が水素終端化シリコン表面と反応し、自己集積化単分子膜(SAM)を形成する過程を詳細に調べた。熱励起反応および紫外線励起反応による同様のSAM形成はこれまでも知られていたが、可視光励起反応によっても同等のSAMを形成できることを初めて明らかにした。さらに、波長 300 nm ~ 700 nm の範囲で光励起分子接合反応の波長依存性を調べ、全波長範囲で分子接合反応が進行し、分子配向性の高い均一なSAMが形成されることを明らかにした。これらの結果に基づき、可視光励起分子接合反応について光励起正孔が関わる機構を考察した。さらに、シリコン基板の伝導特性がp型よりもn型の方がSAM形成が速いとの結果を得た。n型シリコンでは光励起により生じた正孔の表面への移動がより容易なためと考えられるこの結果は、考察した反応機構を支持する。

2) 1-アルケン分子をシリコン表面に接合した直接結合型SAMに真空紫外光(VUV)を照射し、その化学変化を詳細に調べた。その結果、酸素雰囲気下で照射すると、SAMはその最表面のメチル基から内部へと徐々に分解し、またその分解過程で基板のシリコン表面に酸化膜が形成されることを示した。また、SAMの分解過程を、X線光電子分光法およびケルビンプローブ顕微法によって評価した。そして、VUV照射により最表面に形成される官能基の種類と、表面電位変化の関係が、バンドダイヤグラムによって説明可能であることを明らかにした。

3) 1-Hexadecene (HD), 1-hexadecanol (HDO), 1-dodecanol (DDO), *n*-dodecanal (DDA)を原料分子とする直接結合型SAMをシリコン基板上に形成し、その分子配向性、分子集積密度、フッ酸耐性およびアルカリ耐性を調べた。その結果、得られたSAMの(1)配向性と集積密度は、 $HD = HDO > DDO = DDA$ の順序であること、(2)フッ酸耐性は、 $HD > HDO > DDO = DDA$ の順序であり、アルカリ耐性は、 $HD > DDA > DDO > HDO$ の順序であることを明らかにした。以上、シリコンにSi-C結合で接合したHDのSAMが、Si-O-C結合で接合したHDO、DDO、およびDDAのSAMよりも格段に化学耐久性に優れていることがわかった。特に、HDOのSAMは、分子集積密度がHDのSAMとほぼ同等であるにも拘らず、その化学的耐久性が著しく劣る。このように、Si-O-C接合よりもSi-C結合による分子接合の方が、単分子膜の化学耐久性に対して有利であることが示された。

以上、本論文ではシリコンへの光励起分子接合とシリコン直接結合型SAMの形成およびその化学的性質に関する重要な成果が得られており、学術上および技術応用上も寄与するところが少なくない。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、平成21年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。