

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」
平成14年度採択研究代表者

板谷 謹悟

(東北大学大学院工学研究科 教授)

「固液界面反応の原子プロセスの解明とその応用」

1. 研究実施の概要

本研究は、1) 東北大学大学院工学研究科教授 板谷謹悟 2) 北海道大学触媒化学研究センター教授 大澤雅俊 3) 東北大学電気通信研究所教授 庭野道夫 の緊密な連携によって行われている。本研究課題の目標は、原子・分子レベルで制御された、超薄膜、結晶成長及び単結晶薄膜の化学的、あるいは電気化学的、合成法の確立とそのメカニズムの解明、さらには、薄膜の、種々の物性評価である。広義の固液界面反応を、原子・分子レベルで解析し同時に制御をも可能とする、先導的研究を行うための「吸着単分子膜構造」、固液界面における広義の析出反応（結晶化過程）を中心とした研究を行う「界面形成」、電気化学反応を中心とした「電極表面」の3課題のそれぞれの研究項目を複合的にとらえ研究を進める。これら3課題は、固液界面をデバイス構築の場として捉え、「電気化学あるいは化学の特徴を最大限活用して、ナノ構造体を創製し、更に自己組織化的に、構築する手法開発を行う」という概念に立脚している。今まで培われた、固液界面において原子・分子を操り、構造を形成する技術を発展させ、対象とする分子薄膜の電気化学的検討、STM、IR、ラマンを始めとする、in situ分析法、さらにLEED, AES, RHEED 等のex situ分析法を組み合わせることによって、ナノ材料およびデバイスに利用可能なナノ構造体の精密構築を行う。そうして得られたナノ構造体の電子物性、例えばFET特性等の評価を行い、分子構造と特性の定量化を目標としている。

2. 研究実施内容

板谷グループ

東北大学 大学院工学研究科 (板谷 謹悟)

研究実施項目：原子・分子レベルで制御された、超薄膜、結晶成長及び単結晶薄膜の化学的合成法の確立とそのメカニズム解明、さらには、電気化学的物性評価

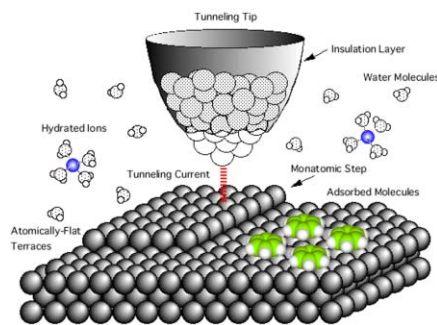
概要：これまでの電子デバイスの為の薄膜形成は、主に、物理的手法を用いて行われてきた。例えば、分子線エピタキシー法、あるいは、真空蒸着法である。これに対し、本研究では、化学的、あるいは、電気化学的手法を主に用い、高度に自己組

織化された分子性薄膜を合成し、その特異的電子物性を解明する為の手法を開発する。

(代表的な成果)

1. 原子・分子分解能を有する液体中STMの新たな発展

図に示したように、電極/溶液界面の構造を、原子・分子のレベルで決定する液体中STMを、本研究代表者は発明したが、これまで、主に水溶液中の研究が中心であった。しかし、本研究が対象とする分子性化合物は、水に不溶な物が多く、しかも、それらの酸化体、還元体は水中では安定ではない。この為、非水溶媒中での検討が必要不可欠である。非水溶媒中での吸着構造、電極表面の構造等を直接決定できる、STM装置を完成させた。



液中電極表面の界面構造とSTMの概略図

3. ポルフィリン、フタロシアニン類の高配向単分子膜

多くの、ポルフィリン及びフタロシアニン類の高配向単分子膜の作成に成功した。また、2種類の混合分子膜における、特異構造の発現、あるいは、相分離過程を解明した。この成果は、分子性結晶の成長機構の解明にとって、将来重要な結果である。

4. 伝導性ポリチオフェン、ポリピロールの吸着構造

分子配向と導電性、あるいは、ドーピングレベルと導電性の定量的な関係は、未だ解明されていない。その為、ポリチオフェン及びポリピロール類の吸着構造の検討を、第1のステップとして検討を始めた。

5. 分子量が正確に規定されたオリゴチオフェン類の吸着構造

3. の課題と相関を持ちながら、様々な鎖長を有するオリゴチオフェン類の吸着挙動、及び、電気化学的酸化過程の検討を始めた。

大澤グループ

北海道大学 触媒化学研究センター 触媒表面化学分野 界面分子化学分野 (大澤雅俊)

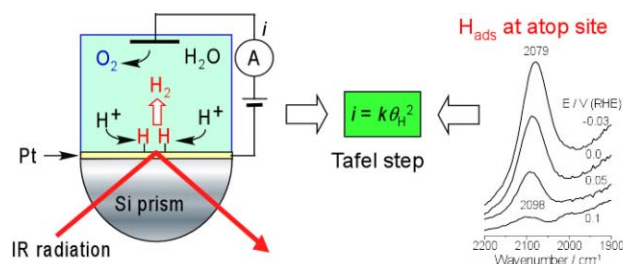
研究実施項目：表面増強赤外分光(SEIRAS)及び和周波発生(SFG)分光による広義の固液界面反応の動的挙動の解明

概要：振動分光を用い、電極表面における分子の吸着脱離過程、吸着分子層構造の変化、ならびに反応過程のダイナミクスをナノ秒から秒の時間分割で解析し、高配向分子性ナノ構造体を化学的、あるいは、電気化学的手法で創生するために不可欠な分子構造論的知見を成長の動的過程を含めて検討する。

(代表的な成果)

1. 電極界面の構造解析と触媒反応

電気化学反応で最も主要な水素発生反応をSEIRASにより検出した結果、Pt電極表面における水素吸着と水素発生反応の機構を世界で始めて明らかにした。

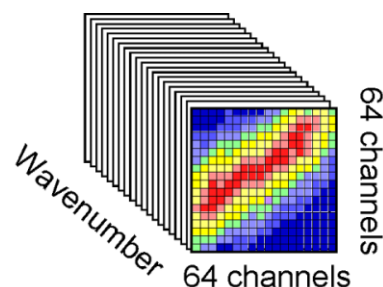


2. 電極表面の光励起プロセス

ピコ秒赤外パルスレーザーシステムを作製し、表面増強赤外吸収効果を利用することで、ピコ秒の時間分解で電極反応を追跡することに成功した。

3. 顕微赤外分光による固液界面の2次元イメージング

顕微赤外光を、64 x 64チャンネルのFocal Plane Array (FPA)検出器で検出し、界面で成長する分子性薄膜の成長過程のその場測定を、リアルタイムで直接観察する事が可能である装置を開発した。本装置の空間分解能は約2ミクロン位であるが、本研究課題の遂行にとって、重要な知見を提供すると期待される。



庭野グループ

東北大学電気通信研究所 (庭野道夫)

研究実施項目：有機FETおよび有機EL素子の特性評価を中心として、広義の化学物質の構造と電子物性との相関関係の解明

概要：原子・分子レベルで制御された薄膜を用いたFET特性の測定から、分子集合体の幾何学的構造、さらには電子的構造との相関関係を定量的に明らかにする。また、有機ELについても同様である。さらには、DNA等の生体関連物質の分析、電子状態の解明も行う。

(代表的な成果)

1. DNAハイブリダイゼーション

DNAが1本鎖から2本鎖になるとき、すなわちDNAがハイブリダイゼーション（相補対形成）するとき、その変化は赤外吸収スペクトルに現れることを多重内部反射型赤外吸収分光法を用いて確認した。この結果をDNAマイクロアレイへ応用するためには、微細領域でのDNAの検出が不可欠である。そこで、約10μmの空間分解能を有する顕微赤外分光法を用いたDNAの検出を試みた。しかしながら、顕微赤外吸収分光法では光量及び吸収体の量が微量なため、そのS/Nは一般的に低く、図1(b)に示すようにDNAを検出することはできない。そこで、膨大な表面積を有するポーラスシリコン (por-Si) 薄膜にDNAを固定化することにより吸収体の量を増やし図1(a)に示すように

DNAの検出に成功した。この結果は、赤外分光法を用いたDNAチップが実現可能であることを示している。

2. ポリチオフェンを用いたFET

ポリチオフェン薄膜に対して遮光下で酸素ドーピングを行うとチオフェンのカチオンが生成されることを多重内部反射赤外分光 (MIR-IRAS) 測定から直接観測することに成功した。さらに、有機分子から酸素分子への電子移動反応が光吸収によって飛躍的に促進されることを見出し、「光誘起ドーピング」機構を提案した。また、光照射を終了した後も、生成した正孔は長時間にわたって膜中に維持されることもMIR-IRAS測定より明らかにした。このことは、光照射量を変えることで定量的にドーピングレベルを制御できることを示しており、新しいドーピング法としての展開が大いに期待される。

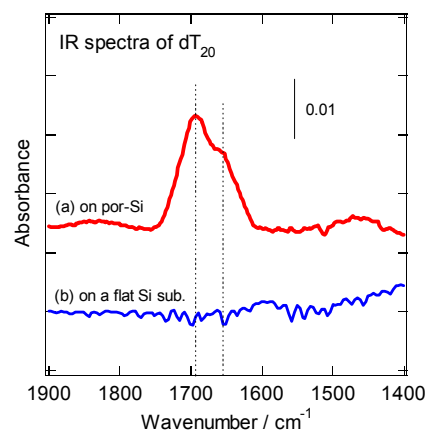


図1：顕微赤外吸収分光で測定されたチミンのみからなる20塩基長DNA分子の赤外吸収スペクトル

3. 研究実施体制

板谷グループ

- ① 研究分担グループ長：板谷 謹悟（東北大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：原子・分子レベルで制御された、超薄膜、結晶成長及び単結晶薄膜の化学的合成法の確立とそのメカニズム解明、さらには、電気化学的物性評価

大澤グループ

- ① 研究分担グループ長：大澤 雅俊（北海道大学触媒化学研究センター、教授）
- ② 研究項目：表面増強赤外分光 (SEIRAS) 及び和周波発生 (SFG) 分光による広義の固液界面反応の動的挙動の解明

庭野グループ

- ① 研究分担グループ長：庭野 道夫（東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設）
- ② 研究項目：有機FETおよび有機EL素子の特性評価を中心として、広義の化学物質の構造と電子物性との相間関係の解明

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

板谷グループ

- Soichiro Yoshimoto, Akinori Tada, Koji Suto, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Molecular Assemblies of

Cobalt(II) and Copper(II) Coordinated Tetraphenyl Porphine and Phthalocyanine on Au(100)", *Langmuir*, **20(8)**, 3159–3164 (2004).

- Soichiro Yoshimoto, Akinori Tada, and Kingo Itaya, "In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Effect of Iron Octaethylporphyrin Adlayer on the Electrocatalytic Reduction of O₂ on Au(111)", *J. Phys. Chem. B*, **108(17)**, 5171–5174 (2004).
- Liang-Yueh Ou Yang, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, "Scanning Tunneling Microscopy of Sulfur and Benzenethiol Chemisorbed on Ru(0001) in 0.1 M HClO₄", *Langmuir*, **20(11)**, 4596–4603 (2004).
- Soichiro Yoshimoto, Eishi Tsutsumi, Yosuke Honda, Yasujiro Murata, Michihisa Murata, Koichi Komatsu, Osamu Ito, and Kingo Itaya, "Controlled Molecular Orientation in an Adlayer on Au(111) of a Supramolecular Assembly Consisting of an Open-Cage C₆₀ Derivative and Zn(II) Octaethylporphyrin", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43(23)**, 3044–3047 (2004).
- Junji Inukai, Masatoshi Sugimasa, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, "Adsorption of Sulfur and Growth of Copper Sulfide on Cu(100) and Cu(110) in Alkaline Solution", *Electrochemistry*, **72(6)**, 458–461 (2004).
- Soichiro Yoshimoto, Koji Suto, Akinori Tada, Nagao Kobayashi and Kingo Itaya, "Effect of Adlayer Structure on the Host-Guest Recognition between Calcium and Crown-ether-Substituted Phthalocyanine Arrays on Au Single Crystal Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **126(25)**, 8020–8027 (2004).
- Soichiro Yoshimoto, Eishi Tsutsumi, Yosuke Honda, Osamu Ito and Kingo Itaya, "Supramolecular Assembly of [60] Fullerene and Highly Ordered Zinc Octaethylporphyrin Adlayer Formed on Au(111) Surface", *Chem. Lett.*, **33(7)**, 914–915 (2004).
- Soichiro Yoshimoto, Norihito Higa, and Kingo Itaya, "Two-dimensional Supramolecular Organization Consisting of Copper Octaethylporphyrin and Cobalt Phthalocyanine on Au(111): Molecular Assembly Control at an Electrochemical Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, **126(27)**, 8540–8545 (2004).
- Junji Inukai, Mitsuru Wakisaka, and Kingo Itaya, "p-Xylene Adlayers Formed on Rh(111) and Pt(111) Surfaces in Vacuum", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43(7B)**, 4549–4553 (2004).
- Junji Inukai, Mitsuru Wakisaka, and Kingo Itaya, "Adlayer of Naphthalene on Rh(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43(7B)**, 4554–4556 (2004).
- Junji Inukai, Mitsuru Wakisaka, Masaoki Yamagishi and Kingo Itaya, "Adlayer of Hydroquinone on Pt(111) in Solution and in a Vacuum Studied by

- STM and LEED” , *Langmuir*, **20(18)**, 7507–7511 (2004).
- Yuliang Zhao, Zhenling Chen, Hui Yuan, Xingfa Gao, Li Qu, Zhifang Chai, Gengmei Xing, Soichiro Yoshimoto, Eishi Tsutsumi, and Kingo Itaya, “A Highly Selective and Simple Synthesis of $C_{2n-X}-C_{2m}$ Fullerene Dimers” , *J. Am. Chem. Soc.*, **126(36)**, 11134–11135 (2004).
 - Masanori Hara, Yoshiki Nagahara, Soichiro Yoshimoto, Junji Inukai, and Kingo Itaya, “Electroreduction of Peroxide on Au(100) surface Modified with Underpotentially-deposited Bismuth” , *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43(10)**, 7232–7233 (2004).
 - Yaw-Chia Yang, Ya-Pei Yen, Liang-Yueh Ou Yang, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, “Elucidation of the Deposition Processes and Spatial Structures of Alkanethiol and Arylthiol Molecules Adsorbed on Pt(111) Electrodes with in Situ Scanning Tunneling Microscopy” , *Langmuir*, **20(23)**, 10030–10037 (2004).
 - Chia-Haw Shue, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, “In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Au(111) in Acidic and Alkaline Potassium Cyanide” , *J. Phys. Chem. B*, **108(45)**, 17433–17440 (2004).
 - Masanori Hara, Junji Inukai, Soichiro Yoshimoto, and Kingo Itaya, “Electrochemical and *In situ* Scanning Tunneling Microscopy Studies of Submonolayer Deposition of Antimony on Au(100) in Perchloric Acid Solution” , *J. Phys. Chem. B*, **108(45)**, 17441–17447 (2004).
 - Junji Inukai, Mitsuru Wakisaka, and Kingo Itaya, “An STM study on growth process of vapor-deposited hydroquinone adlayers on Rh(111) and Pt(111)” , *Chem. Phys. Lett.*, **399**, 373–377 (2004).
 - Soichiro Yoshimoto, Akira Saito, Eishi Tsutsumi, Francis D’Souza, Osamu Ito, and Kingo Itaya, “Electrochemical Redox Control of Ferrocene using a Supramolecular Assembly of Ferrocene-Linked C_{60} Derivative and Metallooctaethylporphyrin Array on a Au(111) Electrode” , *Langmuir*, **20(25)**, 11046–11052 (2004).
 - Soichiro Yoshimoto, Eishi Tsutsumi, Oomi Fujii, Ryuji Narita, and Kingo Itaya, “Effect of underlying coronene & perylene adlayers for [60]fullerene molecular assembly” , *Chem. Commun.*, 1188–1190 (2005).
 - Chia-Haw Shue, Liang-Yueh Ou Yang, Shueh-Lin Yau, and Kingo Itaya, “In-Situ Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Monoxide Adsorbed on Au(111) Electrode” , *Langmuir*, **21(5)**, 1942–1948 (2005).

大澤グループ

- H. Miyake and M. Osawa, “Surface-enhanced Infrared Spectrum of CO Adsorbed

on Cu Electrodes in Solutions”, *Chem. Lett.* **33**, 278-279 (2004).

- G.F. Li, S. Ye, S. Morita, T. Nishida, and Masatoshi Osawa, “Hydrogen Bonding on the Surface of Poly(2-methoxyethyl acrylate)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12198-12199.
- Y. Sato, H. Noda, F. Mizutani, and M. Osawa, “In situ monitoring of self-assembly and association with complementary base of 6-amino-purinthiol monolayer on gold: surface-enhanced infrared absorption study”, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 5564-5569.
- S. Ye, W. Zhou, M. Abe, T. Nishida, L. Cui, K. Uosaki, M. Osawa and Y. Sasaki, “Electrochemical Control of CO/NO Ligand Exchange in a Triruthenium Cluster Monolayer Assembled on a Gold Electrode Surface”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 7434-7435.
- J. Holman, S. Ye, D. Neivandt and P. Davies, “Studying Nanoparticle-Induced Structural Changes within Fatty Acid Multilayer Films Using Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 14322-14323.
- K. Kunimatsu, T. Senzaki, M. Tsushima and M. Osawa, “A combined surface-enhanced infrared and electrochemical kinetics study of hydrogen adsorption and evolution on a Pt electrode”, *Chem. Phys. Lett.* **401** (2005) 451-454.

庭野グループ

- Hirokazu Shiraki, Yasuo Kimura, Hisao Ishii, Sachiko Ono, Kingo Itaya, and Michio Niwano, “Investigation of formation processes of an anodic porous alumina film on a silicon substrate”, *Applied Surface Science* **237**, 369-373 (2004).
- Yasuo Kimura, Hirokazu Shiraki, Hisao Ishii, Sachiko Ono, Kingo Itaya, and Michio Niwano, “In-situ Observation of Formation Processes of Anodic Porous Alumina on a Si Substrate Using Infrared Absorption Spectroscopy”, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **788**, L8.6.1-L8.6.5 (2004).
- 篠原正典, 片桐輝昭, 岩辻圭太郎, 松田良信, 藤山寛, 木村康男, 庭野道夫, 「酸素プラズマ中でのSi 表面水素の挙動」, *表面科学*25, 541-547 (2004).
- 小川賢、木村康男、石井久夫、庭野道夫、「変位電流評価法で調べたペンタセン有機電界効果トランジスタ界面のキャリア挙動」、*表面化学*、**25**, 513 (2004).
- Ishii H, Hayashi N, Ito E, Washizu Y, Sugi K, Kimura Y, Niwano M, Ouchi Y, Seki K, “Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment”, *PHYSICA STATUS SOLIDI A-APPLIED RESEARCH* **201**, 1075-1094 (2004).

- Sugi K, Ishii H, Kimura Y, Niwano M, Ito E, Washizu Y, Hayashi N, Ouchi Y, Seki K, "Characterization of light-erasable giant surface potential built up in evaporated Alq(3) thin films", THIN SOLID FILMS **464-65**, 412-415 (2004).
- Shinohara M, Katagiri T, Iwatsuji K, Matsuda Y, Fujiyama H, Kimura Y, Niwano M, "Oxygen-plasma induced hydrogen desorption from hydrogen-terminated Si(100) and (111) surfaces investigated by infrared spectroscopy", THIN SOLID FILMS **464-465**, 14-17 (2004).
- Okamura K, Hosoi Y, Kimura Y, Ishii H, Niwano M, "Adsorption of cata-condensed aromatics on a Si(100)-2 x 1 surface investigated by infrared absorption spectroscopy", APPLIED SURFACE SCIENCE **237**, 439-443 (2004).
- Shinohara M, Katagiri T, Iwatsuji K, Matsuda Y, Kimura Y, Niwano M, Fujiyama H, "Plasma oxidation process of silicon surfaces investigated by infrared spectroscopy", JOURNAL OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES **8**, 41-46 (2005).
- Okamura K, Ishii H, Kimura Y, Niwano M, "Adsorption of naphthalene on a Si(100)-2 x 1 surface investigated by infrared spectroscopy", SURFACE SCIENCE **576**, 45-55 (2005).
- Shinohara M, Katagiri T, Iwatsuji K, Matsuda Y, Fujiyama H, Kimura Y, Niwano M, "Oxidation of the hydrogen terminated silicon surfaces by oxygen plasma investigated by in-situ infrared spectroscopy", THIN SOLID FILMS **475**, 128-132 (2005).
- Miyamoto K, Ishibashi K, Hiroi K, Kimura Y, Ishii H, Niwano M, "Label-free detection and classification of DNA by surface vibration spectroscopy in conjugation with electrophoresis", APPLIED PHYSICS LETTERS **86** 053902-1-053902-3 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：1件）