

Title	Studies on Development of Tripodal Anchor Units toward Molecular Electronics and Characterization of Their Monolayers on Electrodes
Author(s)	廣瀬, 智哉
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58328">https://hdl.handle.net/11094/58328</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	ひろせともや 廣瀬智哉
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24544 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Development of Tripodal Anchor Units toward Molecular Electronics and Characterization of Their Monolayers on Electrodes (単分子エレクトロニクスへの応用を指向した三脚型アンカーユニットの開発と電極上に作製した単分子膜の評価に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 安蘇 芳雄 (副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 芝田 育也

## 論文内容の要旨

本学位論文では新規三脚型アンカーユニットの開発と電極への接合能の評価を行い、それらの結果から分子エレクトロニクス材料開発に向けた設計指針の確立を目指した。

第 1 章では金属界面のエネルギーレベルの観点からセレン官能基を有する三脚型アンカーユニットに注目し、その分子設計、有機合成と金電極への接合能の評価を行った。金基板に単分子膜を作製して CV 測定を行った結果、アンカーユニットは金表面に吸着しており、XPS 測定からは金-セレン結合を形成していることが明らかとなった。また、UPS 測定からはセレン官能基が電荷注入障壁を低下させる有用な分子であることを示した。さらに三脚型の分子構造と、セレン官能基を組み合わせることで金電極への接合の安定性が改善されることを明らかにした。

第 2 章では単一分子の電気伝導特性が評価され、注目を集めている官能基であるビリジン、アミン官能基に注目し、これらの官能基を有する三脚型アンカーユニットの開発を達成した。これらの官能基は電極への接合能が弱いことが知られているが、三脚型構造の協同効果を利用することで金、銀、および ITO 電極へ安定に接合することを明らかにした。これらの結果から、ビリジン、アミノ基を有する三脚型アンカーユニットは分子エレクトロニクスに向けて利用できる可能性があることを明らかにした。

第 3 章ではビリジン官能基を導入した三脚型アンカーユニットにおいて、 $\pi$  電子を利用した金表面への接合の可能性と単分子電気伝導測定に関する研究を行った。XPS 測定の結果、その三脚型アンカーユニットは  $\pi$  電子を介して基板に接合することが示唆された。また両末端に三脚型アンカーユニットを導入したフェニレンエチニレン分子ワイヤの電気伝導度測定からは、非常に高い伝導度が得られた。理論計算からは Au (001) 面においてビリジン環が基板に平行になるように接合しており、 $\pi$  電子の基板との相互作用が見られた。また電気伝導度が高くなることもわかり、これらの結果は XPS 測定、単分子電気伝導度測定の結果と一致するものであった。また、理論計算から、ビリジンをアンカー官能基とする三脚型アンカーユニットにおいてもキャリア種は電子であることも示唆

された。

総括では本研究で得られた成果をまとめた。本研究では新しい三脚型アンカーユニットの開発を達成しその有用性を示した点で、今後の分子エレクトロニクス材料開発において重要な基盤となることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、新規三脚型アンカーユニットの開発と電極への接合能の評価を行い、それらの結果から分子エレクトロニクス材料開発に向けた設計指針の確立を目指している。本論文で得られた主たる研究成果は以下の通りである。

(1) 金属界面のエネルギーレベルを制御するという観点からセレン官能基に注目し、その官能基を有する三脚型アンカーユニットの有機合成を達成している。金電極表面上に開発した分子の単分子膜を作製し、サイクリックボルタンメトリー測定を行って安定な接合状態をとることを明らかにしている。さらにX線光電子分光測定を利用して金-セレン結合を形成していることも明らかにしている。また紫外光電子分光測定からはセレン官能基が電荷注入障壁を低下させる有用な分子であることも示している。

(2) 電極への接合能が弱いことが知られているものの、単一分子の電気伝導特性が評価されて注目を集めているビリジン、アミン官能基に注目し、これらの官能基を有する三脚型アンカーユニットの開発を達成している。開発した分子は三脚型構造の協同効果を利用することで金、銀、およびITO電極へ安定に接合することを明らかにしている。これらの結果から、ビリジン、アミン官能基を有する三脚型アンカーユニットは分子エレクトロニクスに向けて利用できる可能性があることを明らかにしている。

(3) ビリジン官能基を導入した三脚型アンカーユニットの接合状態と電気伝導特性について詳細に検討した結果を示している。X線光電子分光測定の結果から三脚型アンカーユニットは $\pi$ 電子を介して金電極に接合することを明らかにしている。また両末端に三脚型アンカーユニットを導入したフェニレンエチニレン分子ワイヤの電気伝導度測定の結果、両末端にビリジンを導入した分子ワイヤに比べて電気伝導度が2桁向上することを示している。理論計算からはAu(001)面においてビリジン環が金電極表面に平行になるように接合しており、 $\pi$ 電子と金電極の相互作用が見られることも示している。その結果電気伝導度が高くなることも示しており、これらはX線光電子分光測定および単分子の電気伝導度測定の結果と一致するものである。また、ビリジンをアンカー官能基とする三脚型アンカーユニットにおいてキャリア種は電子であることも示している。

以上のように、本論文は新しい三脚型アンカーユニットの開発を達成しその有用性を示した点で分子エレクトロニクス分野の発展に極めて高い意義がある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。