

学位論文 博士（理学）

超原子ナノクラスターの精密大量合成に基づく
集積構造体の電子物性評価

2021 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

横 山 高 穂

目次

謝辞	v
第1章 緒論	1
1.1 原子数を精密に制御した新奇ナノマテリアル	2
1.2 気相合成されたナノクラスター	4
1.3 配位子保護金属ナノクラスター	6
1.4 超原子	7
1.5 超原子集積構造体への展開	9
1.6 本論文の目的と概要	11
参考文献	14
第2章 実験装置と測定原理	19
2.1 Langmuir 膜の作製	20
2.1.1 表面張力と表面圧	20
2.1.2 表面圧と面積の等温曲線と Langmuir 膜の相転移	21
2.1.3 表面圧の測定原理	22
2.1.4 Langmuir 膜作製装置	22
2.2 パージ式グローブボックス	23
2.3 物理気相堆積のための真空蒸着装置	23
2.4 基板の仕様と加工・前処理	24
2.4.1 熱酸化膜付き Si 基板	24
2.4.2 Au(111)単結晶基板	25
2.4.3 Au くし型電極パターン付き Si 基板	25
2.5 真空低温プローバー	26
2.5.1 真空低温プローバーのセットアップ	26
2.5.2 試料保持部の改良と温度校正	26
2.6 浮遊ゲートメモリデバイス	28

2.6.1 ナノ粒子を活用した浮遊ゲートメモリデバイス	28
2.6.2 浮遊ゲート層の電荷注入特性評価	29
2.7 集束イオンビーム加工と透過型電子顕微鏡による断面観察	30
2.8 赤外反射吸収分光	30
2.8.1 IRAS における表面選択則	31
2.8.2 IRAS 装置	34
2.9 気相ナノクラスター合成装置	35
2.9.1 マグネトロンスパッタリング法	36
2.9.2 HiPIMS に基づく気相高強度 NC イオン源	37
2.9.2.1 マグネトロンカソードと HiPIMS 電源	37
2.9.2.2 凝集セル	38
2.9.2.3 八重極イオンガイド	39
2.9.2.4 四極子イオン偏向器	39
2.9.2.5 四重極質量分析器	40
2.9.2.6 蒸着ステージ	41
2.10 DFT 計算	42
参考文献	43
図表	47
第 3 章 チオラート保護金属ナノクラスター単層膜の作製と浮遊ゲート メモリデバイスの特性評価	63
3.1 序	64
3.2 実験方法	65
3.2.1 配位子保護金属ナノクラスター単層膜の作製	65
3.2.2 配位子保護金属ナノクラスター単層膜の形態観察	65
3.2.3 配位子保護金属ナノクラスター単層膜を活性層とした浮遊ゲートメモリ デバイスの作製	66
3.2.4 浮遊ゲートメモリデバイスの電荷注入特性評価方法	66

3.3 結果と考察	67
3.3.1 配位子保護金属ナノクラスターの π -A 曲線および単層膜の形態観察	67
3.3.2 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ を活性層としたメモリデバイスの電荷注入特性評価	71
3.3.3 メモリデバイスの顕微観察と Langmuir 膜転写法について	73
3.4 結論	75
参考文献	76
図表	78
第 4 章 赤外反射吸収分光によるチオラート保護金ナノクラスターにお	
ける配位子の配向性と秩序性の評価	101
4.1 序	102
4.2 実験方法	103
4.2.1 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の Au(111)への担持	103
4.2.2 自己組織化単分子膜の作製	103
4.2.3 赤外反射吸収分光測定	104
4.3 結果と考察	104
4.3.1 Au(111)に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の形態観察	104
4.3.2 ドデカンチオール保護金ナノクラスターの IRAS スペクトル	105
4.3.2.1 100 K での $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ および C12-SAM の IRAS スペクトルとその 帰属	105
4.3.2.2 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ および C12-SAM の IRAS スペクトルの温度依存性	107
4.3.3 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜への $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の担持	110
4.3.3.1 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜の IRAS スペクトル	110
4.3.3.2 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜上に担持した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の IRAS スペクトル	110
4.3.3.3 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の転写率に関して	112
4.3.4 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ とフェニルアルカンチオール自己組織化単分子膜にお ける配位子の配向性	112

4.4 結論	114
参考文献	116
図表	119
第 5 章 金属内包シリコンケージ超原子の集積薄膜作製とその電気伝導特性評価	140
5.1 序	141
5.2 実験方法	142
5.2.1 $M^V@Si_{16}^+$ の気相精密大量合成	142
5.2.2 基板へのワイヤーの接触によるチャージアップの低減	142
5.2.3 運動エネルギー分布の評価	143
5.2.4 X線光電子分光によるソフトランディング条件の確認	143
5.2.5 走査型電子顕微鏡による蒸着膜の形態観察	144
5.2.6 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の電気特性評価	145
5.3 結果と考察	145
5.3.1 $M^V@Si_{16}^+$ の合成と作製した蒸着薄膜の評価	145
5.3.2 ソフトランディング条件の確認	146
5.3.3 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の電気伝導度の温度依存性と電気伝導機構の決定	147
5.3.4 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の電子状態の M^V 依存性	150
5.3.4.1 ES-VRH モデルの表式とパラメータの導出	150
5.3.4.2 $M^V@Si_{16}$ 集積膜における ES-VRH モデルのパラメータの算出と電子状態の M^V 依存性	156
5.4 結論	158
参考文献	159
図表	162
第 6 章 結論	178
業績一覧	181

謝辞

本論文の研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科・後期博士課程において、同大学理工学部化学科の中嶋敦教授のご指導の下にて行ったものです。

著者はまず主査である中嶋敦教授に深く感謝申し上げます。最先端の研究に集中して取り組める環境を整備していただくとともに独創性・クリエイティビティーとは何たるかを折に触れてご指導をいただきました。日々の実験の中から研究成果を出すことに加えて、研究者としての姿勢を学ばせていただいたことが本論文の要となっております。ありがとうございました。

著者は次に副査である近藤寛教授(化学科)、野田啓教授(電気情報工学科)、畑中美穂准教授(化学科)に感謝申し上げます。お忙しい中で論文をお読みいただき、ご指摘を賜りました。ありがとうございました。また、野田啓教授には研究を進めるうえで、第3章の浮遊ゲートメモリデバイスの動作原理に関してご相談をさせていただき、デバイスの専門家としての貴重なご助言を賜りましたことに感謝いたします。

次に、中嶋研究室で研究を進めるうえでお世話になった方に感謝申し上げます。角山寛規博士(当時、慶應義塾大学准教授)には実験現場での装置の安全な使用法のご指導をいただくとともに配位子保護金属クラスター、金属内包シリコンケージクラスターの幾何構造、電子構造に関して様々な観点からディスカッションをしていただきました。また、本論文第4章の理論計算を行っていただき、実験結果の理解を深めることができました。渋谷昌弘准教授(当時、慶應義塾大学特任准教授)には第5章のX線光電子分光による試料の評価にご協力いただきました。平田直之博士(当時、慶應義塾大学特任助教)には研究を始めた初期の頃から実験手法に関して丁寧にお教をいただき、得られた実験結果に対して多くのご助言をいただきました。学生の皆様には、お互いの研究に関するディスカッションなど日々の研究室生活において触発し合えたことに感謝申し上げます。特に、千葉竜弥氏には、ともに実験を進めることのみならず第5章において理論計算の観点からもご協力をいただきました。

チオラート保護金属ナノクラスターの精密合成では東京理科大学応用化学科

の根岸雄一教授、ならびに根岸研究室の皆様にご尽力をいただきましたことに感謝申し上げます。

測定試料の顕微観察に関して、三谷智明所長をはじめとする慶應義塾大学理工学部中央試験所の皆様には走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡および集束イオンビーム加工に際してお世話になりました。特に、第 5 章の走査型電子顕微鏡での薄膜の形態観察に際して、ご尽力をいただいた田中かをり様に感謝申し上げます。

第 3 章、第 4 章の原子間力顕微鏡での観察では、江口豊明博士(当時東北大学大学院理学研究科准教授)にご協力をいただきましたことに感謝申し上げます。

山本浩史教授(分子科学研究所)には電気伝導機構に関するディスカッションを行っていただきました。感染症の影響で直接お伺いすることができませんでした。オンラインにてご対応いただき、実験結果から何が明らかとなったのかを明確にすることができましたことに感謝申し上げます。

著者は 2019 年度より日本学術振興会特別研究員(DC1)として過ごし、研究生活の援助とともに、研究資金の援助を受けましたことに感謝の意を記します。

最後に、たゆみなく支えてくれた両親、妹をはじめとする家族、親戚の皆様には深く感謝申し上げます。研究者として、人として成長し続けることで恩返しをしたいと思えます。

令和 3 年
横山 高徳

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1.1 原子数を精密に制御した新奇ナノマテリアル

ナノ(n)とは 10^{-9} 倍のスケールであることを指し、ナノスケールでの物質とは大きさが 10^{-9} m 程度であり原子数は数個から数千個に対応する。1 nm 以下のサイズをサブナノの領域と呼ぶこともあるが、いずれのサイズ領域においても限られた数の原子をもとに合成した物質のもつ物性とその起源を理解し、制御することがナノ科学の目的である。小さいサイズの物質を作り出すには、大きい塊(バルク)から切り出すトップダウンアプローチと、個々の構成要素を集めるボトムアップアプローチに大別できる。半導体産業は前者のアプローチに基づき驚異的な速度で小型化を実現し、18 か月で集積率が 2 倍になるという Moore の法則に従って新しい生産技術が次々と開発された。しかしながら、近年、ナノの領域に差し掛かってからは微細加工の技術的な限界に加え、種々の寄生効果が顕わになり素子の性能が向上しないといった課題を抱えている。そのような背景のもと、微細化だけに頼らない方針としていくつかの考え方が強調されている[1]。その内の 1 つが、様々な分野の技術を融合させることで多機能化を目指す” More than Moore” という考え方である。多機能化の方法論としてナノサイズの新しい物質を創出し、従来の限界を超えることは合理的であると言える。近年 IRDS(International Roadmap for Devices and Systems)から発表されたロードマップ[2]では、デバイス構造の多次元化に代表される発展によって、依然として更なる微細化を目指す”More Moore”のトレンドを持続することも示されているが、More than Moore に基づく従来にない多機能性を実現する方向性も示されている。物質はすべて原子・分子でできており、それらの結合、配列を制御することで、多様な機能を創出する学問が化学である。したがって、化学の観点からナノサイズの物質をボトムアップアプローチによって創出し、機能を開拓することは、上記半導体産業のみならず多方面で人類社会を豊かにする力を秘めている。

ナノサイズの物質として、有機分子は炭素原子の共有結合を作りやすい性質に基づき多様な構造をもつ分子が広く設計、合成されてきた。一方で、金属や

半導体元素に基づくナノスケールでの単一な物質を作り出すことは、これらの元素が集まりやすい性質をもつことから困難が生じる。金属ナノ粒子の合成では、Faraday が 1857 年に液相法により保護剤を加えることで金ナノ粒子が調製できることを見出し[3]、半導体量子ドットでは、1993 年に Murray, Norris, Bawendi によって II-VI 族半導体ナノ結晶が合成され、吸収スペクトルが粒径によって系統的に変化することを見出した[4]。粒径に対する吸収波長のシフトは、量子サイズ効果によるバンドギャップの変化を反映しており、バルクとは異なる特異な光物性がみられる[5,6]。幾何的な観点では、構成原子数に対する表面原子数の高さが挙げられ、ナノ粒子の融点がバルク固体よりも低くなることと関連する[7]とともに、化学反応が物質の表面で起きることを考えると、触媒活性の向上にもつながる。ナノ粒子や量子ドットではこのような特色があるが、それらの物性は粒径を関数として記述でき[8]、また、幾何構造に関してもバルクと同じ結晶構造となっている。ナノ粒子をさらに微細化し、直径約 2 nm 以下の領域では、より顕著なサイズ効果が顕わになることを久保亮五は、1962 年に最初に指摘した[9]。量子ドットでは、バルクにおいてもギャップを有する半導体ナノ粒子であるが、サイズの微細化によって金属のナノ粒子までもが、準位の間隔が熱エネルギーと拮抗することを理論的に示した。実験的には水銀 (Hg) クラスタにおいて、*s* バンドと *p* バンドがおおよそ 400 量体以下の小さいサイズ領域では分裂し、絶縁体となることが示された[10]。このように、バルクと原子分子の中間のサイズ領域と位置付けられ、かつ、両者とも異なるサイズ領域は、ナノクラスター(NC: Nanocluster, あるいは単にクラスターと呼ばれる) と呼ばれ、気体、液体、固体に次ぐ第 4 の物質相とみなすことができ、'Small is different' と表現されることがある[11,12]。幾何構造の観点では、バルクとは全く異なる構造、例えば 5 回対称性を有する正二十面体構造[13]や正十面体構造[7]が観測される。また、NC では 1 原子の増減に対しても顕著に幾何構造、電子構造が変化する。例えば、金(Au)や銅(Cu)の電子親和力は、偶奇性で大きく変わることが挙げられる[14]。

このようなサイズに特異的な性質を示すことは、物質の多様性を広げるとと

もに、バルク固体では実現できなかった機能の発現も可能とする。代表的な例として、Au NC における触媒活性が挙げられる。バルクの Au は不活性な物質の代表ともいえ、他の金属と異なり、大気中で表面に酸化膜すら形成されない。そのように不活性な Au であっても微細化によって触媒活性が生じることを春田らが報告し[15,16]、つづいて、原子数を精密に規定して担持した Au ナノクラスターにおいて CO 酸化反応の触媒活性における原子数依存性の定量的評価がなされた[17]。さらには、Au NC の磁気特性[18]も報告されており、これらの特徴は、NC が大きい塊から一部を取り出したのとは、全く異なる物質であることを明確に示している。

上述のようにバルクとも異なり、構成原子数に対しても鋭敏に変わる物性の探索は、これまで実現できなかった様々な機能を発現する可能性を秘めており、冒頭に述べたナノテクノロジーとの融合につながる、という観点でも意義深い。また、サイズ特異的に高機能な NC を活用すれば、少ない原子数や安価な元素で機能を代替することも期待できる。このような現代の錬金術ともいべき元素戦略を達成するためには、サイズ特異的な物性の起源、機能発現の原理を理解し、合理的な設計指針に基づく高機能 NC、および、それらの集積体の創製が求められる。

次節以降では、気相合成された NC と液相合成により配位子で保護された NC について概説した後、超原子と呼ばれる NC に触れ、それらの集積体作製の意義を述べる。

1.2 気相合成されたナノクラスター

NC の構成原子数(サイズ)によって変化する物性の起源を明らかにするためには、原子レベルで均一な粒子を得ることに加え、外的な要因を排除して評価する必要がある。この観点において、真空は極めて理想的な環境と言える。溶媒や反応性ガスが存在せず、相互作用がない環境下においての評価が可能であることに加え、質量選別によるサイズ制御が可能となる。また、質量選別ではどのサイズの NC が選択的に生成しているかを明らかにできる。熱力学的に安定なサイズは「魔法数」と呼ばれており、生成分布に反映される。魔法数におけ

る 1 つの挙動は選択的に生成することで、他には、次のサイズの NC の生成量が極端に少ないことが挙げられる。後者は魔法数で安定となるために、それ以上に原子が増加すると不安定になるため、NC の成長が魔法数で一旦、抑制されていることを表す。

希ガスの NC であるキセノンクラスター(Xe_n)では $n = 13, 55, 147$ など正二十面体構造となるサイズが魔法数となる[13]。これは相互作用の小さい Xe 原子同士のファンデルワールス力による集合では、幾何的な安定性が構造を決める要因であることを示唆している。これに対して、価電子を 1 個もつナトリウムクラスター(Na_n)では、 $n = 8, 20, 40, 58$ において、それ以降のサイズに比べて多く生成している[19]。これらの魔法数を説明するためには、NC 上に非局在化した電子準位を考える必要がある。NC の中にある電子が感じるポテンシャルとして、井戸型ポテンシャルと調和振動子の中間の Woods-Saxon ポテンシャルと呼ばれるポテンシャルが、良いモデルとなることが知られている[20]。NC 内の電荷を頭わに考慮せず、正電荷で満たされた媒体の中を電子が収容されると考え、この様子をジェリー状であると表現したことから、ジェリウムモデルと呼ばれる[20]。Woods-Saxon ポテンシャルにおける縮重した軌道を満たす電子数は 2, 8, 20, 48... と Na_n NC における魔法数と良い一致を示す。このことは、原子軌道に電子が満たされると He, Ar, Kr... において閉殻構造となり、希ガス原子が安定化することと類似して考えることができる。したがって、小さいサイズ領域での Na_n NC の安定性は電子的な要因であることがわかった。

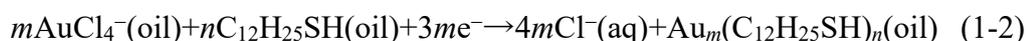
大きいサイズ(~2000 量体以上)の Na_n NC では、電子的要因よりも幾何的な要因が優勢となることが知られており、Na NC に対してレーザーを照射した際のイオン量を評価すると、~2000 量体以上では横軸 $n^{-1/3}$ に対して等間隔にピークの極小、すなわち安定なサイズとなっていることがわかった[21]。このことは、原子数のスケールで安定性が決まることを意味し、幾何的な安定性が支配的な要因となっていることを示唆する結果である。

以上の例からもわかる通り、NC の安定性には幾何的側面と電子的側面があり、前者では最密で不飽和結合がなるべく生じない構造が安定となり、後者で

は価電子の非局在化によって NC 全体に生じる電子構造が閉殻となるときに安定となる。

1.3 配位子保護金属ナノクラスター

気相合成された NC は、質量選別により原子数が 1 原子単位で精密に制御された NC が得られるが、真空装置を含む大がかりな生成源が必要であることに加えて、生成量が一般的に少ないこと、さらには、NC が酸化により劣化するため大気中で取り扱いができない、といった困難さがある。液相で NC を合成する手法が 1994 年の Brust らの報告[22]を機に急速に進展している[23]。Au の前駆体として塩化金酸を相間移動試薬であるテトラオクチルアンモニウム (TOA)によって、(1-1)式のように水層から油層へと移動させる。続いて、ドデカンチオール存在下で水素化ホウ素ナトリウムを電子源とする還元を行うことで Au イオンが原子へと還元され、還元された Au 原子同士が集まりながらチオールが配位することで、粒径 1-3 nm 程度の微粒子が合成された。



本手法は、配位子保護金属NC合成の基本となるが、合成される試料は分布をもつ。そこで、単一サイズのNCを得るために精製を行う。サイズを安定種にフォーカスするために、過剰量のチオールを加えるエッチングという方法がある[24]。遊離のチオールが準安定種を攻撃することで安定種の純度が向上する。また、溶媒への溶解性の違いを活用した再沈による精製も可能である。高速液体クロマトグラフィー(HPLC; High Performance Liquid Chromatography)による高精度な分離精製は、根岸らによって精力的に研究されており、サイズ[25]や配位子の種類[26]のみならず、合金組成やその位置異性体[27]についても分離に成功している[28]。配位子保護金属ナノクラスターでは安定種のみが生成物として得られるため、気相合成とは異なり、安定に生成される原子数は飛び飛びとなる。また、配位子の種類によって魔法数は異なり、種々の系列が存在する[29]。

配位子保護金属ナノクラスターの幾何構造としては、中心に金属原子の集合

したコアがあり、その周りを配位子の層があるコア-シェル構造であることが推察されていたが、このことを、初めて実験的に明らかにしたのは2014年に報告された $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$ (*p*-MBA: *p*-mercaptobenzoic acid)の単結晶X線構造解析[30]である。配位子として、かさ高い置換基を用いることで単結晶が得られ、Auコアに対してS-Au-Sのオリゴマーが配位していることがわかった。S-Au-Sの構造がホチキスの針(staple)に似ていることから、このようなオリゴマーによる配位形態は、ステーブルモチーフと呼ばれており、多くのチオラート保護金NCで見られる特徴である。

Häkkinenらは、配位子保護金属 NC における電子的な安定性が発現するサイズの計算として、以下の関係式(1-3)を提唱した[31]。金属原子数を N とし、金属原子 1 つ当たりの形式電荷を v_A 、配位子上の総電荷を M 、配位子保護金属 NC 全体の価数を z とした際に、以下の n^* が閉殻となる電子数のときに NC は安定となる、というものである。

$$n^* = Nv_A - M - z \quad (1-3)$$

サイズの小さい NC において実際に魔法数として観測されている。例えば $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$ は(1-3)に従えば $n^* = 8$ 電子となり、ジェリウムモデルにおける閉殻となる電子数と一致している。サイズの大きい領域では、電子的な安定性より幾何的な安定性が優勢となり、必ずしも上式を満たさないサイズが魔法数として観測される。

1.4 超原子

NC の中には、幾何的、電子的の両側面において高い安定性を有し、NC の 1 つ 1 つが原子のような振る舞いをする「超原子」と呼ばれる物質が存在する。1.2 節で説明したように、NC 全体に非局在化した価電子は、Woods-Saxon ポテンシャルを想定することで形成される離散的な電子準位に収容される。収容される電子軌道の形状が原子の軌道における s 軌道や p 軌道と類似しているため、それらを超原子軌道と名付け、原子軌道と区別するために 1S 軌道、1P 軌道... と表記する。電子数が超原子軌道に対して満たされることで閉殻となり、安定となるが、NC が電荷を帯びることで電子閉殻が満たされる場合もある。例え

ば、アルミニウムクラスター(Al_n)では、Al 原子が $(2s)^2(2p)^1$ の 3 つの価電子を有するため、合計 $3n$ 個の価電子を有する。 Al_n の価電子が超原子軌道へと収容されると、7 量体の正イオンでは、20 電子閉殻を満たすため安定となり、13 量体、もしくは、23 量体では負イオンでそれぞれ 40, 70 電子閉殻を満たすため安定となる。実際、気相中で酸素分子との反応速度定数を評価すると、正イオンでは Al_7^+ が、負イオンでは Al_{13}^- , Al_{23}^- が極めて小さい値となり[32]、電子閉殻による超原子の安定性が確認されている。このような性質から、正イオンとなることで安定となる超原子は、閉殻に 1 電子余剰な原子になぞらえてアルカリ金属様の超原子と呼ばれる。逆に、1 電子不足して、1 電子受け取ることで閉殻となる超原子は、ハロゲン様の超原子と呼ばれている。実際、 Al_{13} は電子親和力が 3.62 eV[33] とハロゲン原子に匹敵する大きさであり、電子を受け取ることで大きく安定化することがわかる。電子数の制御は構成原子数のみならず、異なる価電子数をもつ原子との複合 NC を生成することでも実現できる。例えば、Al と Na の複合 NC では Na が価電子を 1 つ有するため、電子数を 1 つずつ変化させることができる。 Al_{13}Na ではイオン化エネルギーの小さい Na からの電子供与により Al_{13} 量体では 40 電子となり、安定な種として観測された[34]。超原子の電子、幾何構造の制御による物性の発現のためにはサイズ、複合組成を、精密に制御して合成することが重要である。

他の超原子の例として金属内包シリコンケージクラスター($\text{M}@\text{Si}_{16}$)が挙げられる[35]。 $\text{M}@\text{Si}_{15}$, $\text{M}@\text{Si}_{16}$ は Beck によって発見され、Si のみの NC では 11 量体程度までしか生成しないことに対し、W, Mo, Cr といった金属を混合させることで、より大きい Si 原子数のサイズまで観測されることを見出した[36]。当時は、金属内包構造だと解明できていなかったが、金属に吸着しやすいガスとして H_2O をさらす実験を様々な MSi_n において行うことで、 MSi_{16} では 3-5 族金属においては金属結合半径の大きい Sc を除き、 H_2O の吸着が起こらず、金属内包構造であることが示された[37]。 $\text{M}@\text{Si}_{16}$ は Si が 1 つあたり 4 電子の計 64 電子を供給するため、中心金属原子が 4 族であれば 4 電子が金属から供給されて、68 電子閉殻を満たすために、中性状態で安定となる希ガスのような振る舞いを

する。同様に考えると、3 族金属原子を内包した場合には、閉殻に対し 1 電子不足しているためハロゲン様の性質を示し、5 族金属原子では 1 電子余剰のためアルカリ金属様の振る舞いをする。このことは、質量スペクトルにおいて 3,4,5 族金属原子と Si を混合した場合に、それぞれ、負イオン、中性、正イオンの場合に MSi_{16} が高選択的に生成することから発見された[38]。そして、この $M@Si_{16}$ は、 Si_{16} のかご状構造を保持した状態で、中心の金属原子を置換して電子物性を制御できる特徴がある。

上述のように、原子集合体である NC が全体として原子のように振舞う超原子は、対称性の高い幾何構造に加えて、価電子が再配列することで構成元素の性質とは異なった、原子様の性質を帯びるユニークな物質である[39]。また、先述のジェリウムモデル想定していた球対称のポテンシャルを、NC ごとの対称性を考慮して議論することで、フロンティア軌道となる超原子軌道が S 軌道、P 軌道、D 軌道、F 軌道...となる超原子を予測し、元素のブロックの概念を超原子にも当てはめられることを示した[40]報告もあり、原子の周期律との類似性が議論されている。

化学は原子の結合、配列を理解し、その性質との相関を明らかにするとともに、それらの配列を制御することで望みの物性を創出する学問である。原子の種類には、現在までに 118 種類が知られており、それらの内から任意の 2 つを取り出しただけでも、7 千通り程度の組み合わせがあり、化学で扱う物質の多様性を如実に反映している。しかしながら、安定同位体をもつ元素は 84 種類でありその中には入手が困難な希少な元素も含まれる。メンデレーエフが見出した原子の周期律に、原子集合体である超原子を新たに組み込むことで、周期表に 3 次元的な広がりをもたせることができ[41]、新たな超原子周期律に基づく物質の単位としてみなすことができる。

1.5 超原子集積構造体への展開

特異な幾何構造、電子構造を有する超原子を人工的な原子とみなし、それらを単位とした集積体を作製することで、従来物質にはない新たな機能創出が期待できる。さらに、集積させることで孤立系では見られない、磁気相互作用、

電気伝導性などの集合体物性を呈すると期待される。

X. Roy らは $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_6$ などの遷移金属カルコゲナイドクラスターと C_{60} フラーレンの 1:2 混合体において、ヨウ化カドミウム(CdI_2)と類似したイオン結晶を作製することに成功した[42]。この報告は、数 Å の大きさの原子に対して数 nm 程度の大きさの超原子においても同様の集積体が形成できることを示しており、超原子を単位とした物質科学の意義を深めた。また、Roy らは近年それらの非晶質薄膜においては、混合比を任意に設定でき熱電能などの物性を最適化できることを示している[43]。

配位子保護金属 NC は保護された超原子としてみなすことができ、配位子に相互連結性の官能基を設けることで、超原子間が配位子を介して配向性をもたせながら、規則的に配列させる手法が報告されている[44]。例えば Zhang らは $(\text{AuAg})_{34} (\text{A-Adm})_{20}$ ($\text{A-Adm} = 1\text{-ethynyladamantane}$)において、溶媒によって Ag-Au-Ag 結合による 1 次元的な配列を形成することを活用し、それらの集積膜の電気伝導性の異方性を見出し[45]、小西らはジチオールによって Au_{25} 量体 NC を相互に連結したフィルムの作製を達成した[46]。

上述の超原子集積体の例は、いずれも配位子で保護された NC の集積である。液相で大量合成でき、かつ大気中で安定な配位子保護の超原子と比較して、配位子で保護されていない超原子の集積体は、試料作製・物性評価の両面で十分でなく、新たな方法論の構築が求められている。保護配位子がないため超原子間の融合を抑えなければならず、サイズ特異的に大量に合成する必要があることも研究の進展を阻んでいる要因である。Milani らは気相中で生成した金属 NC ビームを蒸着し、電気特性評価を行うことで抵抗スイッチングなどの特異な現象を観測している[47,48]。しかしながら、作製した薄膜では個々の NC が凝集しており[49]、金属の種類を変えて電気特性を評価した場合においても、金属種に特有な差異は見られず、むしろ薄膜の形態に強く依存することが見出された[50]。したがって、超原子を直接接合した集積体を作製するためには、接合に際して凝集を起こさない安定な超原子を活用することが望まれる。このような試みのもと、Castleman Jr., Khanna, Sen らのグループは理論的なアプロー

チから気相合成された As_7^{3-} とカリウム(K)の混合物が K を介したリング状の集積体を形成することを予想するとともに、金属イオン封鎖剤を添加することで集積体を作製した[51]。

上記のように、超原子集積体に関する研究が進められてきたものの、超原子間を直接接合した集積体を作製し、その集合体物性を評価することは、超原子 NC の凝集や合成で得られる収量といった観点から、依然として課題となっている。

1.6 本論文の目的と概要

前節までに述べたように、原子レベルで精密に合成された NC は従来の粒径制御のナノ粒子とは異なり、均一で離散的な電子構造や特異な幾何構造をもつ、分子様の物性を呈する新しい物質群としてみなすことができる。中でも、電子・幾何の両面において高い安定性を有する超原子は、メンデレーエフが発見した原子の周期律を越えた超原子の周期律が多様な元素、サイズによって達成でき、超原子を単位とした集積構造体の創製によって物質科学に新たな展望が開ける。しかしながら、超原子を単位とした物質科学を実現するためには精密大量合成した超原子を、融合や崩壊を防ぎながら集積させる必要がある。本論文では、超原子の集積構造体作製の方法論の構築と、物性評価を目指した。液相での大量合成が可能な、配位子で保護された超原子の単層膜を基板上に堆積させる手法に加え、配位子で保護されていない気相中で合成された超原子の 100 層(ML, monolayer)程度の集積薄膜を作製する手法を確立し、電子顕微鏡での形態観察から膜が作製できていることを確認した。作製したそれら集積膜の物性評価を行い、超原子に特有の幾何構造、電子構造との相関を明らかにした。本論文の構成は、以下の通りである。

第 2 章では、実験で使用した装置の構成と動作原理および測定原理に関して詳述するとともに、使用した基板などの情報とその清浄化法をまとめた。

第 3 章では、チオラート保護金属 NC の単層膜を Langmuir-Blodgett 法に基づき作製するための方法を述べ、基板への転写方法の最適化を試みた。さらに、基板上に転写した単層膜の上に絶縁層と電極を堆積させることで薄膜積層のデ

バイス構造体を作製し、配位子保護金属 NC 単層膜への電荷注入・放出に基づく浮遊ゲートメモリデバイスとしての特性を論じた。電極に印加する電圧を掃引しながら静電容量を計測して得られる容量-電圧($C-V$)曲線におけるヒステリシス挙動から、電荷注入に基づく不揮発性メモリとしての機能を発現することを見出した。また、 $C-V$ 曲線における適切な参照曲線の評価によって、ヒステリシス挙動における NC 層へのホールの注入による寄与と電子の注入による寄与を峻別することができ、電荷注入特性における超原子コアの電子準位との相関を明らかにした。

第 4 章では、チオラート保護金 NC の赤外分光によって得た保護配位子の振動分光に関して述べた。第 3 章で論じた手法で作製した単層膜(Langmuir 膜)を Au(111)単結晶基板へと転写することで、赤外反射吸収分光(IRAS, Infra-red Reflection Absorption Spectroscopy)の試料とした。従来の KBr などの固体マトリクス中で分散させた試料と異なり、デバイスの活性層に近い、基板上に担持された系においてはじめての評価となる。振動スペクトルの帰属とともに、スペクトル形状の温度変化を観測した。DFT 計算による赤外スペクトルのシミュレーションと照らし合わせて考えると、スペクトル形状の変化は保護配位子のコンフォメーションが温度変化し、温度上昇とともに配位子の秩序性が低減していることを見出した。さらに、小さいクラスターサイズでは秩序性の低減がより低温で生じていることがわかり、配位子が配位する Au コアの曲率によって配位子の特に末端部分の密度が変化し、Au コアの曲率が大きい、クラスターサイズの小さい場合では配位子が乱れやすいことを明らかにした。さらに、芳香環を有する配位子を用いた NC においては、芳香環の振動に由来するピークが観測され、既報の単結晶 X 線構造解析で得られている構造との対応が明らかとなった。同配位子の自己組織化単分子膜では、芳香環の面内方向に遷移モーメントをもつ振動に由来するピークが観測されなかったため、芳香環が基板平行方向に向いた *lying-down* 構造であることがわかり、配位子が配位する面の曲率によって配向性が異なることを見出した。

第 5 章では、5 族金属を内包したシリコンケージ超原子($M^V@Si_{16}$)を、気相中

で大量合成し基板へと蒸着することで集積薄膜を作製し、その電気伝導特性評価に関して述べた。配位子で保護されていない超原子は気相中でのみ合成が可能であるが、レーザー蒸発法に代表される従来の合成法では生成量が少ないことに加え、得られるクラスタービームの運動エネルギー分布が広く、適切な緩衝材がない場合は、蒸着時に基板との衝突エネルギーによって崩壊してしまう課題を抱えていた。そこで、パルス電源を使用したマグネトロンスパッタリングに基づく効率的なイオン生成と冷却された反応場でのクラスター成長によって、現実的な時間で集積薄膜の作製を達成するとともに、クラスタービームの運動エネルギーが抑えたソフトランディング条件によって崩壊を防いだ。 $M^V@Si_{16}$ は閉殻な電子構造に 1 電子余剰なために、アルカリ金属様の超原子とみなすことができ、集積化によって余剰な 1 電子の電子状態がどのように変化するかは、孤立系での超原子の電子構造がどのように集積系で反映されるか、という点で興味もたれる。作製した集積薄膜の電気伝導度の温度依存性から電気伝導機構を解明し、孤立系での電子構造との相関を明らかにした。さらに、5 族金属の周期を変えた場合にも、伝導機構は同じであるが電子状態に変化が生じることを見出した。

第 6 章では第 3 章から第 5 章までの結果から得られる結論を要約し、本論文で得られた成果をまとめた。

参考文献

- (1) *International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0 2015 Edition Executive Report.*
- (2) *International Roadmap for Devices and System 2020 Edition Executive Summary.*
- (3) Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. R. Soc.* **1857**, *147*, 145–181.
- (4) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (5) Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (“Quantum Dots”). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 477–496.
- (6) Kagan, C. R.; Lifshitz, E.; Sargent, E. H.; Talapin, D. V. Building Devices from Colloidal Quantum Dots. *Science* **2016**, *353*, aac5523.
- (7) Iijima, S.; Ichihashi, T. Structural Instability of Ultrafine Particles of Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 616–619.
- (8) Efors, L. A.; Rosen, M. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475–521.
- (9) Kubo, R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. *Journal of the Physical Society of Japan.* **1962**, 975–986.
- (10) Busani, R.; Folkers, M.; Cheshnovsky, O. Direct Observation of Band-Gap Closure in Mercury Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3836–3839.
- (11) Landman, U.; Luedtke, W. D. Small Is Different: Energetic, Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Passivated Nanocluster Assemblies. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 1–22.
- (12) El-Sayed, M. A. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 326–333.
- (13) Echt, O.; Sattler, K.; Recknagel, E. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1121–

1124.

(14) Taylor, K. J.; Pettiette-Hall, C. L.; Cheshnovsky, O.; Smalley, R. E. Ultraviolet Photoelectron Spectra of Coinage Metal Clusters. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3319–3329.

(15) Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192.

(16) Haruta, M. Size- and Support-Dependency in the Catalysis of Gold. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.

(17) Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W. D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573–9578.

(18) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hendrich, M. P.; Gupta, R.; Qian, H.; Schatz, G. C.; Jin, R. Reversible Switching of Magnetism in Thiolate-Protected Au₂₅ Superatoms. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2490–2492.

(19) Knight, W. D.; Clemenger, K.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141–2143.

(20) de Heer, W. A. The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611–676.

(21) Martin, T. P.; Bergmann, T.; Göhlich, H.; Lange, T. Shell Structure of Clusters. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6421–6429.

(22) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801–802.

(23) Hirai, H.; Ito, S.; Takano, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. Ligand-Protected Gold/Silver Superatoms: Current Status and Emerging Trends. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12233–12248.

(24) Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Teranishi, T. Large-Scale Synthesis of Thiolated Au₂₅ Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au₁₁ Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13464–13465.

(25) Negishi, Y.; Nakazaki, T.; Malola, S.; Takano, S.; Niihori, Y.; Kurashige, W.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H. A Critical Size for Emergence of Nonbulk

Electronic and Geometric Structures in Dodecanethiolate-Protected Au Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1206–1212.

(26) Niihori, Y.; Kikuchi, Y.; Kato, A.; Matsuzaki, M.; Negishi, Y. Understanding Ligand-Exchange Reactions on Thiolate-Protected Gold Clusters by Probing Isomer Distributions Using Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *ACS Nano* **2015**, *9*, 9347–9356.

(27) Niihori, Y.; Koyama, Y.; Watanabe, S.; Hashimoto, S.; Hossain, S.; Nair, L. V.; Kumar, B.; Kurashige, W.; Negishi, Y. Atomic and Isomeric Separation of Thiolate-Protected Alloy Clusters. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4930–4934.

(28) Niihori, Y.; Yoshida, K.; Hossain, S.; Kurashige, W.; Negishi, Y. Deepening the Understanding of Thiolate-Protected Metal Clusters Using High-Performance Liquid Chromatography. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 664–695.

(29) Häkkinen, H.; Tsukuda, T. *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2015.

(30) Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R. D. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. *Science* **2007**, *318*, 430–433.

(31) Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, L. R.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. A Unified View of Ligand-Protected Gold Clusters as Superatom Complexes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, 9157–9162.

(32) Leuchtner, R. E.; Harms, A. C.; Castleman, A. W. J. Aluminum Cluster Reactions. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1093–1101.

(33) Li, X.; Wu, H.; Wang, X.-B.; Wang, L.-S. *s-p* Hybridization and Electron Shell Structures in Aluminum Clusters: A Photoelectron Spectroscopy Study. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1909–1912.

(34) Nakajima, A.; Hoshino, K.; Naganuma, T.; Sone, Y.; Kaya, K. Ionization Potentials of Aluminum-Sodium Bimetallic Clusters. *J. Chem. Phys.* **1993**, *211*, 7061–7066.

(35) Tsunoyama, H.; Shibuta, M.; Nakaya, M.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1735–1745.

- (36) Beck, S. M. Studies of Silicon Cluster–Metal Atom Compound Formation in a Supersonic Molecular Beam. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4233–4234.
- (37) Koyasu, K.; Atobe, J.; Akutsu, M.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Electronic and Geometric Stabilities of Clusters with Transition Metal Encapsulated by Silicon. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 42–49.
- (38) Koyasu, K.; Akutsu, M.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Selective Formation of MSi_{16} (M= Sc, Ti, and V). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4998–4999.
- (39) Luo, Z.; Castleman, A. W. Special and General Superatoms. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2931–2940.
- (40) Tsukamoto, T.; Haruta, N.; Kambe, T.; Kuzume, A.; Yamamoto, K. Periodicity of Molecular Clusters Based on Symmetry-Adapted Orbital Model. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3727.
- (41) Jena, P., Beyond the Periodic Table of Elements: The Role of Superatoms. *J. Phys Chem Lett.*, **2013**, *4*, 1432-1442.
- (42) Roy, X.; Lee, C.; Crowther, A. C.; Schenck, C. L.; Besara, T.; Lalancette, R. A.; Siegrist, T.; Stephens, P. W.; Brus, L. E.; Kim, P.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Nanoscale Atoms in Solid State Chemistry. *Science* **2013**, *341*, 157–160.
- (43) Yang, J.; Zhang, B.; Christodoulides, A. D.; Xu, Q.; Zangiabadi, A.; Peurifoy, S. R.; McGinn, C. K.; Dai, L.; Meirzadeh, E.; Roy, X.; Steigerwald, M. L.; Kymissis, I.; Malen, J. A.; Nuckolls, C. Solution-Processable Superatomic Thin-Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10967–10971.
- (44) Ebina, A.; Hossain, S.; Horihata, H.; Ozaki, S.; Kato, S.; Kawawaki, T.; Negishi, Y. One-, Two-, and Three-Dimensional Self-Assembly of Atomically Precise Metal Nanoclusters. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1105.
- (45) Yuan, P.; Zhang, R.; Selenius, E.; Ruan, P.; Yao, Y.; Zhou, Y.; Malola, S.; Häkkinen, H.; Teo, B. K.; Cao, Y.; Zheng, N. Solvent-Mediated Assembly of Atom-Precise Gold–Silver Nanoclusters to Semiconducting One-Dimensional Materials. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2229.
- (46) Saito, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Self-Promoted Solid-State Covalent Networking of $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ through Reversible Disulfide Bonds. A Critical Effect of the Nanocluster in Oxidation Processes. *Nanoscale* **2021**, *13*, 9971-9977.
- (47) Mirigliano, M.; Borghi, F.; Podestà, A.; Antidormi, A.; Colombo, L.; Milani, P.

Non-Ohmic Behavior and Resistive Switching of Au Cluster-Assembled Films beyond the Percolation Threshold. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 3119–3130.

(48) Mirigliano, M.; Radice, S.; Falqui, A.; Casu, A.; Cavaliere, F.; Milani, P. Anomalous Electrical Conduction and Negative Temperature Coefficient of Resistance in Nanostructured Gold Resistive Switching Films. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 1–10.

(49) Mirigliano, M.; Decastri, D.; Pullia, A.; Dellasega, D.; Casu, A.; Falqui, A.; Milani, P. Complex Electrical Spiking Activity in Resistive Switching Nanostructured Au Two-Terminal Devices. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 234001.

(50) Barborini, J. E.; Corbelli, G.; Bertolini, G.; Repetto, P.; Leccardi, M.; Vinati, S.; Milani, P. The Influence of Nanoscale Morphology on the Resistivity of Cluster-Assembled Nanostructured Metallic Thin Films. *New J. Phys.* **2010**, *12*, 073001.

(51) Castleman, A. W.; Khanna, S. N.; Sen, A.; Reber, A. C.; Qian, M.; Davis, K. M.; Peppernick, S. J.; Ugrinov, A.; Merritt, M. D. From Designer Clusters to Synthetic Crystalline Nanoassemblies. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2734–2741.

第 2 章

実験装置と測定原理

2.1 Langmuir 膜の作製

気液界面に形成される単分子膜は Langmuir 膜と呼ばれている。20 世紀初頭に Irving Langmuir が、水面上の不溶性分子に関して系統的に研究を行ったことからこの名称がつけられている[1]。分子 1 層分の厚さの膜が比較的簡便なセットアップで作製できることに加え、基板へと適切に転写を行うことで層数と配向性の制御された積層膜を作製することができる。基板上へ転写した膜は Katharine B. Blodgett の名にちなんで Langmuir-Blodgett 膜(LB 膜)と呼ばれており[2]、分子エレクトロニクスや生体膜のモデルとしての活用など、広い分野で用いられる手法である。本論文では第 3 章と第 4 章において、配位子で保護された超原子の単層膜の作製と基板への転写を LB 法に基づき行った。本節では、水面上での不溶性分子の単分子膜の形成に関する基礎的な事柄と、膜の圧縮に際して観測される相図の説明を行い、実際に使用した装置と水面の清浄化に関して述べる。

2.1.1 表面張力と表面圧

液体の表面に存在する分子は、内部に存在する分子に比べ引力相互作用を半分しか受けていないため、エネルギー的に不利な状態にある。従って、液体は形を変えて、表面に存在する分子の割合を減らそうとするため、表面を広げようとするとその分だけ仕事が必要となる。 dA だけ面積を広げるために必要な仕事を δW とすると以下の比例関係がある。

$$\delta W = \gamma dA \quad (2.1.1-1)$$

γ は表面張力と呼ばれ、分子の凝集力と相関がある物理量である。van der Waals 力による弱い相互作用をする有機分子では、表面張力はおおむね 20 ~ 40 mN/m となる[3]一方で、室温で液体の金属である水銀は凝集力が強く、491 mN/m と非常に大きい値をとる[4]。水は水素結合が生じるため、表面張力は 72 mN/m と低分子にしては高い値をとる[4]。表面張力の値は表面の純度によって変化するため、液面に不溶性分子を展開すると表面張力は減少する。純粋な液体の表面張力 γ_0 と不溶性分子を展開した際の表面張力 γ の差を表面圧 π という。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.1.1-2)$$

Langmuir 膜の作製は、水に対して不溶な分子を揮発性の高い溶媒を用いて水面上に展開し、可動式の板を用いて膜を圧縮することで行う。圧縮に際しての表面圧の変化は膜の形態を反映しており、次節に記すように Langmuir 膜作製の指標となる。

2.1.2 表面圧と面積の等温曲線と Langmuir 膜の相転移

Langmuir 膜は水面上の 2 次元膜であり、圧縮に際しては分子の密度に応じて相転移が起こる。3 次元の物質は圧力(P)、体積(V)、温度(T)によって気体、液体、固体などの相を成し、 T を一定とした際の P と V の関係を表す P - V 曲線は物質の相を反映したものとなる。Langmuir 膜においても、温度を一定にした際の表面圧(π)と面積(A)の関係を表す π - A 曲線をもとに相を議論できる。一般に、面積の大きい状態から可動式の板(バリア)を狭めて面積を小さくしながら表面圧を計測することで π - A 曲線を得る。

図 2-1(a)は、室温でのステアリン酸($C_{17}H_{35}COOH$)の π - A 曲線を示す。滴下した物質量がわかっている場合には、横軸は 1 分子が平均的に占有することができる面積を意味する分子占有面積で表す。図 2-1(a)では、分子占有面積が大きい領域では圧縮に際しての表面圧の上昇は見られない。この状態では分子同士の距離が大きく、相互作用がほとんど無視できるためである。この状態は 3 次元で言うところの気体に相当するため、気体膜と呼ばれている。圧縮を続けると分子間の相互作用が現れ始め、表面圧が上昇する。上昇し始めて初期の頃の状態を液体膜と呼ぶ。さらに圧縮すると、ステアリン酸分子は有機分子鎖が水面から垂直に立った状態となり、分子同士は自己組織的に平行に密な構造(図 2-1(b))をとる。この状態を固体膜といい、圧縮に対して表面圧は顕著に増加する。固体膜を更に圧縮すると、膜の一部が盛り上がり、多層化が起こる。これを膜の崩壊とよび、図 2-1(c)に崩壊の様子を模式的に示した。上記の π - A 曲線と分子膜の相との対応を考えると、密な単層膜を作製したい場合は固体膜の状態まで圧縮を停止すればよいことがわかる。実際、固体膜の領域を直線近似し、横軸との交点を求めると、 $0.17 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ となる。この値はステアリン酸の分子軸に垂直な断面積である 0.19 nm^2 [5]と良い一致を示す。このことは、固体膜が

最密充填構造となっていることを支持する結果である。

2.1.3 表面圧の測定原理

π - A 曲線を得るためには、表面圧と面積の評価が必要である。面積はバリアの位置をコンピュータ制御することでトラフの寸法から面積に変換できる。表面圧に関しては、Wilhelmy 法と呼ばれる測定法があり、水によく濡れる薄い板状の物質(白金やろ紙がしばしば使用される)を水面に浸すことで表面張力 γ を測定する手法である。図 2-2(a)に示す寸法を想定すると、板に働く力 F は、 ρ_{plate} を板の密度、 ρ_{water} を水の密度とすると、以下のように表される。

$$F = \rho_{\text{plate}}gtWL + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_{\text{water}}gtWh \quad (2.1.3-1)$$

ここで、右辺第 1 項は重力、第 2 項は表面張力、第 3 項は浮力である。表面圧 π は表面張力の変化 $\Delta\gamma$ であるため、(2.1.3-1)式よりプレートにかかる力の変位 ΔF から求めることができる。板が完全に濡れた状態($\cos\theta = 1$)を想定し、 $w \gg t$ が成立する薄い板を用いると以下の関係がある。

$$\pi = -\Delta\gamma = -\Delta F/2w \quad (2.1.3-2)$$

板にかかる力の計測には電子天秤が用いられている。

2.1.4 Langmuir 膜作製装置

本論文では Langmuir 作製装置として Biolin Scientific 社の KSV NIMA Small をビニールフード内で使用した(図 2-2(b))。トラフの材質はデルリン®であり、寸法 $[L \times W \times H \text{ (mm)}]$ は、 $195 \times 50 \times 4$ である。テフロン製の 2 本のバリアは可動式であり、コンピュータ制御で膜の圧縮を行う。トラフとバリアはトルエンを染み込ませたキムワイプで拭いた後、メタノール、超純水の順にリンスすることで洗浄を行った。Wilhelmy プレートは白金プレート($W = 19.62 \text{ mm}$, $L = 10 \text{ mm}$)を用い、使用直前にピエゾバーナーにより表面を清浄化してから電子天秤に取り付けた。水面上に有機物やほこりが残留していると良質な単層膜の作製ができなくなるため、上記洗浄に加え、以下の清浄化を行った。トラフに超純水を満たし、バリアを 27 mm/min の速度で圧縮した。この際、有機物やほこりの影響で表面圧が上昇する。バリアが水面の面積の半分程度まで圧縮されたところで、アスピレーター(DAS-01, アズワン株式会社)の吸気側のホースにマイクロ

ピペットのチップを取り付け水面を少しづつ、様々な箇所で吸った。バリアを再び展開し、最大の面積となるまでの変化が ± 0.3 mN/m 以内であれば十分に清浄化ができたとみなした。ここで ± 0.3 mN/m 以上の変化があった場合には、超純水をトラフに補充し、再度バリアの圧縮とアスピレーターにより水面を吸うことを繰り返し行った。

作製した単層膜を基板へ転写する手法として、基板を水平に Langmuir 膜へ付着する手法があり、Langmuir-Schaefer 法と呼ばれている[6]。本論文での転写法は、すべて Langmuir-Schaefer 法に基づいている。

2.2 パージ式グローブボックス

本論文で対象としている超原子の内、配位子で保護されていない超原子は活性が高く、大気に曝すと O_2 や H_2O によって酸化されてしまう。従って、超原子の酸化を防ぐためには、大気に曝すことなく試料作製装置と物性評価装置間の搬送を嫌気下で行うシステムが必要である。また、浮遊ゲートメモリでは、水分がデバイス構造体に残留していると水分が電荷のトラップサイトとなり、超原子への電荷保持によるメモリデバイス特性の正確な評価ができなくなる[7]。そこで、パージ式グローブボックス(DBO-2BLT-KPSNT 型、株式会社美和製作所)にアルゴン(Ar)ガスを満たし、かつ、Ar ガスを精製装置に循環させることで、残留酸素や残留水蒸気が極めて少ない環境($[O_2] < 1$ ppm, $[H_2O] < 1$ ppm)を維持した。本装置では、酸素を除去する触媒は Pt 触媒であり、水分を吸着する物質はゼオライトを用いている。グローブボックス本体へ搬入する際には、付属のサイドボックスから試料を導入し、サイドボックス内を真空引き、および、Ar パージを繰り返してから本体へ導入することで、嫌気雰囲気を維持したまま外部からの試料導入を可能とした。さらに、グローブボックス内の操作として、Oリングでシールしたステンレス容器内に作製した試料を封じ込めれば、試料を大気中へと取り出し、嫌気搬送も可能となる。

2.3 物理気相堆積のための真空蒸着装置

第 3 章の浮遊ゲートメモリデバイス作製において、ゲート電極の形成はグローブボックスにゲートバルブを介して接続されている真空蒸着装置を用いた。

真空蒸着装置はスクロールポンプ(ISP-250C, アネスト岩田株式会社)とターボ分子ポンプ(PT300, 株式会社島津製作所)により、 10^{-6} Pa 程度の真空度で使用した。基板にフォトマスクを重ねることで形状を制御して電極を形成した。Au 電極の蒸着は物理気相堆積(PVD: Physical Vapor Deposition)法に基づき、Knudsen セルに導入した Au 線($\phi 0.9$, 99.95%, 株式会社ニラコ)を直流安定化電源(PRk10-150, 松定プレジジョン株式会社)により加熱することで Au の蒸気を発生させ、基板へと堆積させた。基板保持部は冷却水を循環させることで室温を保った。蒸着時に電源からセルに供給する電圧と電流は、それぞれ 3 V, 23 A 程度であり、真空度は 10^{-5} Pa 程度である。膜厚は水晶振動子による膜厚計で評価し、成膜レートは 0.07 \AA/s で 40 nm 蒸着した。

2.4 基板の仕様と加工・前処理

本論文では、各章に記す実験において、それぞれ異なる基板を用いた。浮遊ゲートメモリデバイスの作製(第 3 章)では熱酸化膜付き Si 基板を用い、赤外反射吸収分光(第 4 章)では Au(111)単結晶基板を、超原子集積薄膜の電気伝導測定(第 5 章)では Au くし型電極パターン付き Si 基板を、それぞれ使用した。以下ではそれぞれの基板の仕様と洗浄方法について記す。

2.4.1 熱酸化膜付き Si 基板

浮遊ゲートメモリの作製に使用した基板の断面模式図を図 2-3(a)に示す。絶縁層として表面に 20 nm の熱酸化膜を有し、オーミック接合となるように裏面には 50 nm の Al 層を形成している。基板は $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ であり、直径 4 インチの p 型 Si 基板(CZ-P 型, $\phi 4''$ 片面鏡面ウェーハ, 抵抗率: $1 \sim 2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 表面熱酸化膜 20 nm 程度)に、NTT アドバンステクノロジー(株)にて下記の加工を行うことで作製した。初めに、表面をフォトレジストで保護し、緩衝フッ酸によるウェットエッチングで裏面の熱酸化膜を除去した。その後、裏面にスパッタ装置により Al 膜を 50 nm 成膜した。最後に、ウェーハをダイシングシートに貼り付け、ダイシングにより $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ に切り出した。

基板は使用前に下記手順で清浄化した。アセトン、エタノールの順に 10 分ずつ超音波洗浄を行ったのち、超純水でリンスし、 N_2 ブローにより乾燥させた。

続いて UV/オゾンクリーナー(UV253, Filgen , Inc.)に導入し、オゾンクリーニングを行った。オゾンクリーニングでは、まず酸素ポンペに流量計を接続して、6 L/min で 1 分間 O₂ ガスを導入した後、184.9 nm の紫外線を照射することでオゾンが発生させる。発生したオゾンに 253.7 nm の紫外線を照射することで酸素ラジカルが生成し、これが基板表面の有機物を分解することで CO₂ や H₂O などの揮発性分子となり、基板表面を親水化する。紫外光照射は 20 min 行い、その後、UV/オゾンクリーナーに接続してあるオゾンキラー(UV253-OZ, Filgen , Inc.)へと N₂ フローを 15 分間行うことでオゾン分解した後、基板を取り出した。図 2-3(b),(c)に示すように、超音波洗浄のみを行った基板に超純水を滴下すると、接触角は~85°と接触角が大きかったが、UV/オゾンクリーニング後は~38°となったことから、UV/オゾンクリーニングによって親水化されていることがわかる。

2.4.2 Au(111)単結晶基板

Au(111)単結晶基板((10 × 10 × 1mm³, 精度:<0.1°, MaTeck Corp.)は、使用前に ~10⁻⁹ Torr 程度の超高真空下で 450°C に加熱した後、Ar⁺によるスパッタリング (~1.4 μA, 15 分)と 450°C で 30 分 アニールすることを 2 回以上繰り返した。Au_n(SR)_m が転写された基板の場合は、あらかじめ Au_n(SR)_m を取り除き、NC の Au が基板と融合して凹凸を形成しないようにした。すなわち、トルエン、アセトンの順にそれぞれ 15 分ずつ超音波洗浄を行い、続いて、超高真空下で室温にて 30 分間 Ar⁺スパッタリングを行ったのち、上記手順と同様に加熱、スパッタリング、アニールを行った。

2.4.3 Au くし型電極パターン付き Si 基板

電気特性評価には、表面に図 2-4(a)のようにくし型電極を有する基板を用い、その断面模式図を図 2-4(b)に示す。基板は、直径 4 インチの n 型 Si 基板(CZ-N 型, φ 4”片面鏡面ウェーハ, 抵抗率: 0.001~0.003 Ω・cm)に NTT アドバンステクノロジ(株)にて裏面の Al 層の蒸着、表面熱酸化膜の形成とフォトマスクを用いた Au パターン電極の蒸着、10 mm×10 mm へのダイシングを行うことで作製した。くし形電極では、電極が交互に向かい合うため、チャンネル幅が実効的に

長いものと同等となる。電極間を流れる電流はチャンネル幅に比例するため、狭い領域で実効的に長いチャンネル幅が実現できることが、くし形電極の特長である。第 5 章の実験で使用したチャンネル長が 5 μm の電極においては電極が向かい合う部分が 199 か所あり、図 2-4(a)の通り向かい合う部分の長さが 1 mm であるため、チャンネル幅は 199 mm となる。使用時は、アセトン、エタノールの順にそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄することでレジスト保護膜を取り除いた。

2.5 真空低温プローバー

第 3 章で記す、メモリデバイス特性評価および第 5 章で記す電気伝導特性評価は真空低温プローバー(Grail10-LOGOS01S-4, ナガセテクノエンジニアリング株式会社)と半導体デバイスアナライザ(B1500A, Keysight Technologies)により行った。以下では、装置のセットアップと温度制御における改良に関して述べる。

2.5.1 真空低温プローバーのセットアップ

真空低温プローバーは NW40 のフランジを介してトランスファーベッセルを取り付けることが可能であり、嫌気下で試料を搬入することができる。排気系は、ダイヤフラムポンプとターボ分子ポンプが一体となった HiCube80Eco (Pfeiffer Vacuum GmbH)を用い、チャンバーの典型的な真空度は 10^{-2} Pa 程度である。試料を導入するステージは液体窒素で冷却することができ、窒素ポンプにより液体窒素デューワーを 0.06 MPa 程度に加圧することで液体窒素を汲み上げる。液体窒素はステージとつながっている板へ吹き付けられた後、ホースを経由して気化してから流量計を通過して排気される。流量計に取り付けられているニードルバルブによる流量の調節と、極低温温度コントローラ(Model 32, Cryogenic Control Systems, Inc.)によって温度制御を行った。真空低温プローバーの 4 本の探針(T7-175 タングステンプローブ)は、3 軸ステージにより面内および上下方向に移動することで試料の電極部分に接触させることができる。探針はそれぞれ TRX コネクタを介して、半導体デバイスアナライザに接続されており、探針に印加する電圧の制御や電流の測定などを行うことができる。

2.5.2 試料保持部の改良と温度校正

ステージに試料ホルダを導入した際の写真を図 2-5(a)に示す。ロードロック

機構による試料の搬入では、試料ホルダをロッドにより出し入れするため強い力で押し付けることができずステージとの密着性は一般的に良好ではない。また、嫌気下で搬送を行うと試料ホルダに直接熱電対を取り付けることができないため、試料の温度を直接測定できないという課題がある。そこで、前者の課題を克服するために試料ホルダを固定する部分に板バネを導入し、後者の課題については温度校正を行うことで評価した。

板バネは変位が加わると元の位置に戻ろうとする力が働くため、試料ホルダの出し入れに際しては、わずかに伸縮することでスムーズに行うことができ、試料ホルダ導入後はステージに押しえつける働きをする。図 2-5(b),(c)に示した模式図の通り、簡易的な固定治具では試料ホルダとの間に隙間が生じることにに対し、板バネでは確実に試料ホルダを押し付けることができる。板バネには極低温での使用に対応している真空グリース(アピエゾン N)を薄く塗布することで潤滑性を良くすることで、トランスファーロッドを用いても試料ホルダの出し入れができるようにした。

ステージおよび試料ホルダに図 2-5(a)のように熱電対を取り付けた後、真空引きをして液体窒素を導入した際の温度の時間変化を図 2(d),(e)に示す。コントローラ温度(ステージより下部の温度)とステージの温度はおおむね一致しているものの、試料ホルダ温度は乖離が見られ、到達温度は液体窒素温度よりも高い。簡易的な固定治具を用いた場合、到達温度は 105 K である一方、板バネを用いて試料ホルダを固定した場合は、91 K と改善が見られた。また、冷却速度に関しても板バネを使用した場合に改善していることがわかる。到達温度は試料保持部の温度と比較して高いため、サンプルホルダーの温度はステージの温度とのずれを補正する必要がある。測定試料を外部から搬送するため、熱電対を取り付けることができないため、あらかじめ試料ホルダとコントローラ温度の関係を評価し、得られた結果をもとに校正を行うこととした。液体窒素で到達する温度まで冷却した後、30 K ずつコントローラ温度を上昇させ、試料ホルダの温度変化が見られなくなったところでの温度を記録した。図 2-6 はコントローラ温度と試料ホルダの温度の関係をプロットした図であり、図中の式を用

いることで、試料保持部の温度から試料ホルダの温度を見積もることが可能である。

2.6 浮遊ゲートメモリデバイス

浮遊ゲートメモリは、図 2-7 に示すように絶縁層で挟まれた浮遊ゲートと呼ばれる層に、電荷が注入されている状態とされていない状態を識別する記憶素子である。ゲート電極と呼ばれる電極に電圧を印加することで、絶縁層をトンネルした電荷が浮遊ゲート層へと注入される(図 2-7(b))。浮遊ゲートは絶縁層で挟まれているため、ゲート電極に印加する電圧を停止しても電荷は保たれる。電氣的に独立している(浮いている)ことが浮遊ゲートと呼ばれる所以である。浮遊ゲートに電荷が保持されている場合は、基板表面の絶縁層が誘電体として作用し、基板上に電荷が生じ、ソース電極とドレイン電極の間に電流が流れる(図 2-7(c))。一方、電荷が注入されていない場合はパスを形成できず電流は極めて小さい。ゲート電極に逆バイアスの電位を印加することで浮遊ゲート層の電荷を放出(図 2-7(d))でき、以上の操作はメモリデバイスにおける情報の「書き込み」「読み出し」「消去」に対応する。このように記録した情報が電源を落としても保持される記憶素子は不揮発性メモリと呼ばれる。浮遊ゲートメモリはフラッシュメモリで用いられている重要な不揮発性メモリであり、通常は浮遊ゲート層には多結晶シリコンや窒化シリコンが使われている。

2.6.1 ナノ粒子を活用した浮遊ゲートメモリデバイス

浮遊ゲートメモリの低消費電力化と長寿命化を志向してナノ粒子を浮遊ゲート層としたデバイスの開発が盛んに行われている[8-10]。層状物質を浮遊ゲート層とした場合は、電荷を注入するために比較的大きな電圧を必要とするが、ナノ粒子を浮遊ゲートとすることで、ナノ粒子に電荷が注入できる電位の範囲での印加で動作が可能となる。また、多結晶性を浮遊ゲートとした場合は、情報の消去と書き込みを繰り返しているといずれ絶縁破壊を生じ、電荷の保持ができなくなるが、ナノ粒子を浮遊ゲートした場合は個々のナノ粒子のそれぞれが電荷を保持しているため、一か所絶縁破壊が起きても他の箇所では電荷が保

持できるため、耐久性の向上が見込まれる。さらに、フレキシブルデバイスへの展開[11]や単一粒子を浮遊ゲートとした単電子素子への発展[12]にもつながる。

2.6.2 浮遊ゲート層の電荷注入特性評価

浮遊ゲートメモリデバイスの浮遊ゲート層への電荷注入特性を評価する際は、図 2-7(a)の一部を抽出した簡易な構造として図 2-8(a)の積層構造により評価できる。実デバイスの構造では、浮遊ゲートへの電荷注入によるソース-ドレイン間の電流を評価するトランジスタ型と呼ぶことに対し、図 2-8(a)の簡易的な構造では、浮遊ゲートへの電荷注入は静電容量により評価するためキャパシタ型と呼ぶ。キャパシタ型における電荷注入特性は、電圧を掃引しながら静電容量を計測し、得られる容量-電圧(C - V)特性から評価する。以下では本論文の内容に即して、Si 基板を p 型として考える。初めに、浮遊ゲートがない構造体(MOS キャパシタ: Metal Insulator Semiconductor)にゲート電圧を掃引した際の p 型半導体表面近傍での電荷蓄積の様子と静電容量のゲート電圧依存性を考える。図 2-8(b)のように負の電圧が印加された場合は多数キャリアであるホールが蓄積するため、構造体の静電容量は絶縁層と等価($C_{ins.}$)である。②の領域では静電容量が変化するが、これは基板表面に空乏層が形成され、空乏層の容量($C_{dep.}$)によって全体の容量($\frac{C_{ins.} \cdot C_{dep.}}{C_{ins.} + C_{dep.}}$)が変化するためである。さらに正の電位(③)では基板表面に少数キャリアの電子が集まった反転層を形成する。反転層が形成されると空乏層幅はそれ以上広がらないため、ゲート電圧によらず一定の値となる。

続いて、浮遊ゲートが存在する場合の C - V_{gate} 特性について考える。浮遊ゲートへホール(電子)が注入されると、ゲート電圧に対して実効的に正(負)の電位を基板表面が感じる事となる。したがって、 C - V_{gate} 曲線は図 2-8(c)に示す通りホールが注入されていれば負の方向にシフトし、電子が注入されていれば正の方向にシフトする。電子のシフト量 V_{shift} と注入された電荷 N_{charge} の量は以下の式で表せられる。 q は電子素量、 $C_{ins.}$ は基板表面側の絶縁層の容量を意味する。

$$V_{shift} = N_{charge} \cdot q / C_{ins.} \quad (2.6.2-1)$$

したがって、電位のシフト量によって注入された電荷の種類とその数を見積こ

とができる。

浮遊ゲートへの電荷の注入はゲート電極から、あるいは基板から生じる。例えば、正の電圧を印加した際に浮遊ゲートに注入される電荷は、電極からの注入であればホールとなり、基板から注入される場合は電子となる。以上のことから、 $C-V_{\text{gate}}$ 曲線が反時計回りであれば基板側から電荷注入が生じ、時計回りであればゲート電極から電荷が注入されていることとなる。

2.7 集束イオンビーム加工と透過型電子顕微鏡による断面観察

試料の断面構造を観察するためには薄片化と顕微観察が必要となる。第 3 章では浮遊ゲートメモリデバイスの断面構造を下記の手順で集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 加工による薄片化と透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) による観察を行った。

初めに、浮遊ゲートメモリのゲート電極側に、オスミウム (Os) コーター (Neoc-Pro, メイワフォーシス株式会社) により Os を 20 nm 蒸着した。Os を蒸着する目的は①導電性の確保と②試料を削り込む位置を決めるまでに試料が電子線により受けるダメージを軽減するため、の 2 つである。①に関しては導電性がないと、チャージアップにより観察時に像が安定せず、②に関しては削る箇所を走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により観察をして決めるため、その間に試料が受けるダメージが少なくて済むためである。FEI QUANTA 3D FEG へ搬送し、Os 膜の上に保護膜として Pt を 5 μm 堆積させた後、 Ga^+ ビームを 30 keV で照射し、試料を $W \times D \times H = 10 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ に薄片化した。薄片を TEM グリッド (Omniprobe TEM grids (Cu)) に取り付け、再度削り込むことで厚みを 100 nm 以下にした。ダメージ層の除去のため終盤は Ga^+ ビームの 5 keV での照射を行った。薄片化した試料は FEI TECNAI G2 にて 200 keV の加速電圧で TEM 観察を行った。

2.8 赤外反射吸収分光

赤外反射吸収分光 (Infra-red Reflection Absorption Spectroscopy; IRAS) は基板表面に担持・吸着された物質の振動スペクトルを得る手法である。光子のエネルギーが小さい赤外光を用いるため非破壊で、かつ感度の良い分析手法としての

特長がある。さらに、IRAS では表面の選択則があり、振動電場が表面垂直方向にのみ増強されるため振動モードの内、遷移モーメントが基板垂直成分をもつモードのみが観測される。したがって、異なるベクトルの遷移モーメントをもつ振動に由来する吸収強度の比などを解析することで、担持・吸着された分子の配向性に関する情報が明らかにできる[13]。本節では基板表面で反射された赤外光に関して述べることで IRAS の選択則を示す。続いて、本論文の第 4 章で示す実験で使用した IRAS 装置に関して記す。

2.8.1 IRAS における表面選択則

赤外光に対する反射率の高い金属表面に入射された赤外光は、入射光に対して強度変化と位相のシフトが生じる。図 2-9(a)のように、入射光と反射光を入射面に垂直な方向の S 偏光と入射面に平行な P 偏光に分けて考える。図中の ϕ は入射角、 E_s^i, E_p^i はそれぞれ入射光における S 偏光と P 偏光における電場を表し、 E_s^r, E_p^r はそれぞれ反射光における S 偏光と P 偏光における電場を表す。反射率は入射光強度に対する反射光強度で定義され、 P 偏光と S 偏光における反射率(それぞれ振幅の割合の 2 乗 r_p^2, r_s^2 に対応する)を Fresnel の方程式から導出する。真空から金属へと光を照射した際の入射光、反射光、屈折光の面内成分と紙面垂直成分を電場ベクトル、磁束密度において、それぞれ図 2-9(b), (c)のように定義する。境界面における電界の境界面平行成分は連続であることから、以下の境界条件が成立する。

$$E_i^\perp - E_r^\perp = E_t^\perp \quad (2.8.1-1)$$

$$E_i^\parallel \cos\phi_i - E_r^\parallel \cos\phi_i = E_t^\parallel \cos\phi_t \quad (2.8.1-2)$$

また、磁束密度においては境界面に垂直な成分が連続であることから、以下の境界条件が成立する。

$$B_i^\perp + B_r^\perp = B_t^\perp \quad (2.8.1-3)$$

$$B_i^\parallel \cos\phi_i + B_r^\parallel \cos\phi_i = B_t^\parallel \cos\phi_t \quad (2.8.1-4)$$

磁束密度と電場は一般に以下の関係がある。

$$B^\perp = \frac{N}{c} E^\parallel \quad (2.8.1-5)$$

$$B^\parallel = \frac{N}{c} E^\perp \quad (2.8.1-6)$$

金属の複素屈折率を $N = n+ik$ とし、真空の屈折率が 1 であることを考慮すると、Snell の法則より以下が成立する。

$$\frac{1}{N} = \frac{\sin\phi_t}{\sin\phi_i} \quad (2.8.1-7)$$

$$\therefore \cos\phi_t = \frac{\sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}}{N} \quad (2.8.1-8)$$

ここで、 S 偏光、 P 偏光における反射光、屈折光の振幅の入射光の振幅に対する比を以下のようにおく。

$$r_S = E_r^\perp / E_i^\perp \quad (2.8.1-9)$$

$$t_S = E_t^\perp / E_i^\perp \quad (2.8.1-10)$$

$$r_P = E_r^\parallel / E_i^\parallel \quad (2.8.1-11)$$

$$t_P = E_t^\parallel / E_i^\parallel \quad (2.8.1-12)$$

(2.8.1-3)と(2.8.1-5)より(2.8.1-14) が成立し、(2.8.1-4), (2.8.1-6),より(2.8.1-15)が得られ(2.8.1-8)により(2.8.1-16) が成立する。

$$E_i^\parallel + E_r^\parallel = N E_t^\parallel \quad (2.8.1-13)$$

$$\therefore 1 + r_P = N t_P \quad (2.8.1-14)$$

$$E_i^\perp \cos\phi_i + E_r^\perp \cos\phi_i = E_t^\perp \cos\phi_t \quad (2.8.1-15)$$

$$\therefore \cos\phi_i + r_S \cos\phi_i = t_S \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i} \quad (2.8.1-16)$$

(2.8.1-1), (2.8.1-16)より、 r_S, t_S はそれぞれ以下のように求まる。

$$r_S = \frac{\sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i} - \cos\phi_i}{\cos\phi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}} \quad (2.8.1-17)$$

$$t_S = \frac{2\cos\phi_i}{\cos\phi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}} \quad (2.8.1-18)$$

同様に(2.8.1-2), (2.8.1-14)から r_P, t_P はそれぞれ以下のように求まる。

$$r_P = \frac{N^2 \cos\phi_i - \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}}{N^2 \cos\phi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}} \quad (2.8.1-19)$$

$$t_P = \frac{2N \cos\phi_i}{N^2 \cos\phi_i + \sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i}} \quad (2.8.1-20)$$

金属では $N^2 = n^2 + k^2 \gg 1$ が成立するため、 $\sqrt{N^2 - \sin^2\phi_i} \approx N$ と近似できる。複素誘電率の値は例えば Au では 1954 cm^{-1} の赤外光に対しては $n: 8.67, k: 48.6[4]$ である。 N^2 が大きいいため、(2.8.1-18), (2.8.1-20)より屈折成分は極めて小さく、ほとんどの成分が反射することがわかる。(2.8.1-17), (2.8.1-19)から

$\sec \phi = 1/\cos \phi$ であることに留意すると以下のように反射光強度の割合が求まる[14]。

$$r_p^2 = \frac{(n - \sec \phi)^2 + k^2}{(n + \sec \phi)^2 + k^2} \quad (2.8.1-21)$$

$$r_s^2 = \frac{(n - \cos \phi)^2 + k^2}{(n + \cos \phi)^2 + k^2} \quad (2.8.1-22)$$

$\cos \phi \in [-1, 1]$ であることと $n^2 + k^2 \gg 1$ から、 S 偏光における強度比は入射角によらず 1 に近いことがわかる。一方、 P 偏光における強度比は入射角が小さい場合は 1 に近いが、 $\sec \phi$ が $\pm 90^\circ$ で無限大へと発散するため入射角の増加とともに r_p^2 は減少し、 90° 付近で急速に 1 へと増加する[15]。

続いて、入射光と反射光の和からなる電場を考える。入射光の任意の位相を θ とし、 S 偏光での位相シフトを δ_s とすると基板水平方向の電場は以下となる。

$$E_s = E_s^i \{ \sin \theta + r_s \sin(\theta + \delta_s) \} \quad (2.8.1-23)$$

図 2-9(d)には δ_s 、 δ_p の入射角依存性を示している(図中では $\delta_s = \delta_\perp$, $\delta_p = \delta_\parallel$)[16]。 S 偏光では入射角 ϕ によらず反射率は 1 に近い値を示すことに加え、図 2-9(d)から明らかなように δ_s は -180° に近い値をとることがわかる。したがって、(2.8.1-23)式の第 1 項に対して第 2 項は絶対値がほぼ等しく符号が異なるため、 S 偏光では入射光と反射光は相殺しあう。このことは基板表面に吸着した分子の振動の内、遷移モーメントが基板水平方向のモードはわずかにしか赤外光を吸収しないことを示している。

P 偏光に関しては基板垂直方向の成分 E_p^\perp と水平方向の成分 E_p^\parallel にわけて議論する。図 2-9(a)を参考にすると E_p^\perp と E_p^\parallel は、それぞれ以下のように表される。

$$E_p^\parallel = E_p^i \cos \phi \{ \sin \theta - r_p \sin(\theta + \delta_p) \} \quad (2.8.1-24)$$

$$E_p^\perp = E_p^i \sin \phi \{ \sin \theta + r_p \sin(\theta + \delta_p) \} \quad (2.8.1-25)$$

E_p^\parallel は第 1 項と第 2 項が逆符号であり、入射角が小さい場合は、 r_p^2 が 1 に近いことと図 2-9(d)から δ_p が 0° に近いことから打ち消しあっている。入射角が 90° へと近づくと、 δ_p は -180° へと近づき、逆位相となるため強め合うが、 $\cos \phi$ が 0 に近づくと E_p^\parallel は総じて小さい値となる。一方、 E_p^\perp では同符号であり入射光と反射光は強め合っていることがわかる。 E_p^\perp は基板すれすれの入射角で最

大値となり、90°で急峻に 0 となることが知られている[14]。したがって、赤外光の電場が基板垂直方向にのみ増強されることから、基板表面の分子の振動は振動における遷移モーメントの内、基板垂直成分が IRAS 活性となる。一方、基板平行方向の遷移モーメントしかもたない振動は IRAS 不活性となり、スペクトルに現れないという選択側がある。このことから分子の配向性に関する情報が得られる。

2.8.2 IRAS 装置

本論文の第 4 章での IRAS 測定に使用した装置の概略を図 2-10 に示す。フーリエ変換赤外分光光度計(IFS 66v/S, BRUKER)より放出された赤外光は、放物面鏡で反射され、KBr 窓を介して基板上へ集光され、約 80°の入射角で照射される。基板表面で反射された光は KBr 窓を通過し、楕円面鏡で反射して液体窒素で冷却された MCT(Mercury-Cadmium-Tellurium)検出器で検出される。大気中の分子による吸収を極力抑えることと吸水による KBr 窓の劣化を防ぐために、赤外光の光路はすべて真空にした。試料導入部のチャンバーはターボ分子ポンプ 2 台(PT1500, 三菱重工株式会社および TMH 064, PFEIFFER Vacuum)を直列に接続し、補助ポンプとしてスクロールポンプ(ISP-500B, アネスト岩田株式会社)を用いて排気するとともに、液体窒素トラップを導入することで $\sim 10^{-10}$ Torr の真空度で測定を行った。赤外分光光度計、放物面鏡のチャンバー、MCT 検出器のチャンバーは、スクロールポンプ(ISP-250C, アネスト岩田株式会社)で排気した。排気系に用いるポンプを全てオイルフリーなポンプとすることで、蒸気圧のある排気系のオイルがチャンバー内へと逆流して試料表面が汚染されることを防いだ。実際、オイルを用いるロータリーポンプなどを用いると、低温においてオイル分子に由来する吸収が観測され、約 140 K 以下の正確な評価ができなくなる。

測定試料は図 2-10 に示すマイクロセラミックヒーター(MS-1, 坂口電熱株式会社)付きの試料ホルダへと取り付け、熱電対を試料固定板との間に挟むことで基板表面に直接押し当てた。熱電対が触れる部分は、試料固定板からの熱の放出を防ぐためにカプトンシートを熱電対と試料固定板の間に挟んだ。試料ホルダ

は図 2-10 に示す通り真空層内にねじ止めし、熱電対線及びヒーター加熱用の導線はハーメチックコネクタにより真空チャンバーの外側の温度計、およびスライダックにそれぞれ接続した。測定では、検出信号が最大となるように、試料ホルダの位置を基板に垂直な面内方向、および高さ方向、および角度について、各ステージのマイクロメーターの調節によって行った。

2.9 気相ナノクラスター合成装置

気相中での金属・半導体元素から成るナノクラスター(NC)の合成では、初めに原子あるいはイオンを生成し、それらを不活性ガス中で凝集させる手法と、バルク固体から NC を直接叩き出す手法がある。後者の代表的な手法として、CORDIS(Cold Reflex Discharge Ion Source)[17]によるイオンスパッタリング法が挙げられる。数十 keV に加速されたクリプトン(Kr)や Xe などの重原子を試料板(ターゲット)へと照射することで、NC イオンを得る手法[18,19]であるが、一般に数量体程度の小さいサイズの生成に限られる。前者のアプローチによるクラスター生成に関して、以下に概要を示す。

まず、融点の低い金属ではるつぼなどを加熱することで蒸発させ、原子を生成するガス中蒸発法が適用できる[20]。この手法はナトリウムなど適用できる元素が限られていることと、得られる NC が中性種であるため質量分析などを行う場合には、イオン化のためのセットアップが必要となる短所がある。

より汎用性の高い方法として Smalley らが開発したレーザー蒸発法[21]があり、金属の板や棒にレーザー光をパルス照射することで原子あるいはイオンを生成する手法である。なお、この手法は Smalley らと同じ時期に Bondybey ら[22]も独立に報告している。2 種類の金属の棒を独立にレーザー照射することで 2 成分 NC の合成も可能となる[23,24]。本手法により、ほとんど全ての金属・半導体、さらにはそれらの複合 NC の合成が可能となり、NC のサイズ、構成元素に依存した物性の解明が飛躍的に進んだが、多くの場合生成される量は高感度な質量スペクトルで検出できる程度であった。1996 年のノーベル化学賞に輝いた C₆₀ フラーレンに関してもレーザー蒸発法による発見であった[25]が Krättschmer をはじめとする大量合成法の確立[26,27]抜きでは、その後の発展は期待できな

かったと言える。

2.9.1 マグネトロンスパッタリング法

本論文では気相合成されたナノクラスターの集積薄膜を作製することを目的としているため、大量合成が不可欠となる。レーザー蒸発と比較してより多く生成できる手法としてスパッタリング法が挙げられる。希ガスなどの不活性ガスを導入し、試料ターゲット板へと負の電荷を印加することで放電を起し、電離した不活性ガスのイオンがターゲットへと衝突することで、原子あるいはイオンが叩き出される現象(スパッタリング)を利用した手法である。ターゲットの裏側に永久磁石を配置することで電子がサイクロトロン運動し、ターゲット近傍の不活性ガスイオンの密度が高くなることで、効率的にスパッタリングが行われる。この手法はマグネトロンスパッタリング法(MSP 法)と呼ばれ、Haberland らによって NC 合成への応用が開発された[28]。MSP 法には電源として直流(DC)電源、パルス電源あるいは高周波(RF)電源を用いる。RF 電源を用いる手法では絶縁体を含む幅広い材料に適用可能であるが得られる収量は低く、典型的には他の電源では困難な絶縁体において使用される。金属や半導体のターゲットでは DC 電源あるいはパルス電源が用いられる。パルス電源を用いた MSP では、短い時間に大電力を放出することで高密度のプラズマを作り出し、生成するイオン種の割合が高いことが特徴である[29]。電力を供給している時間の割合を表すデューティ比は数から数十%程度であるが、瞬間的に大電力を放出するため、直流(DC)電源を用いた場合と比較して平均的な出力は同じであるにもかかわらず、イオン種の生成効率の良い手法である [30]。上記の特徴から高出力インパルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering)とよばれ、学術的関心に加え、製膜技術として産業面での関心ももたれている。HiPIMS では大電力を放出する際に急峻に電位を変化させるとアーク放電が生じる。しかしながら、MSP 法では 2 次電子による安定な放電であるグロー放電が望ましい。そこで、段階的に電圧を上げるようパルス波形を制御する手法が用いられている[31]。大電力放出の前に準備段階として、緩やかに電圧を上げることで安定した放電が可能となる。次節では、

本論文の第 5 章で用いた高強度 NC イオン源について述べる。

2.9.2 HiPIMS に基づく気相高強度 NC イオン源

本論文では HiPIMS 法に基づく NC の精密大量合成を、高強度ナノクラスターイオン源 nanojima[®](NAP-01, 株式会社アヤボ)[32,33]によって行った。図 2-11 に模式的に示す通り、本装置は差動排気により圧力の異なる NC 生成部と選別蒸着部に分かれており、両者は八重極イオンガイド(OPIG; OctuPole Ion Guide)によって連結されている。生成部チャンバーではドライポンプ(Neodry 36C, 榎山工業株式会社)をバックアップポンプとして、ターボ分子ポンプ(FT-2300W, 株式会社島津製作所)により真空引きを行っている。選別蒸着部はスクロールポンプ(nXDS 6i, エドワーズ株式会社)をバックアップポンプとし、2 台のターボ分子ポンプ(Turbo-V301, アジレント・テクノロジー株式会社)を並列に接続することで 10^{-6} Pa 以下の真空度とした。ガス(Ar, He)導入時の典型的な圧力は凝集セル内部が 20 Pa 程度であり、選別蒸着部が 10^{-3} Pa 程度である。HiPIMS によりターゲットから原子とイオンを生成し、液体窒素で冷却されたヘリウム(He)ガスの気流によって NC へと成長する。NC イオンは OPIG によって選別蒸着部へ導かれ、四極子イオン偏向器によって正イオンあるいは負イオンのみを質量選別器(QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)へと導き、質量選択的にステージ上の基板へと蒸着する。蒸着時に NC イオンが中和される際に流れるイオンカレントを計測することで、蒸着量の見積もりが可能となる。作製した試料はロードロック機構による嫌気下での搬送が可能で、大気暴露による試料の変化を防ぐことができる。装置の各部の詳細に関して以下に記す。

2.9.2.1 マグネトロンカソードと HiPIMS 電源

マグネトロンカソードは Angstrom Sciences 社の ONYX 2"-MAGII を使用し、永久磁石を配したカソード部分にターゲットを取り付けた。ターゲット近傍の 4 か所から Ar ガスを導入できるアノードカバーを取り付け、変調パルス電源 (AXIA[™]-3X, Zpulsar LLC)を用いた HiPIMS による原子・イオン生成を行った。パルス波形はデジタルオシロスコープ(Wave runner 64Xi-A, Teledyne LeCroy)により観測し、電流波形に関してはクランプメータ(3275, 日置電機株式会社)によ

り計測を行いオシロスコープで表示した。図 2-12 に典型的なパルス波形を示す。マイクロパルスが集合したマクロパルスを形成しており、初期段階では on/off 比の小さい準備段階を設けることで、緩やかに電位と電流を上昇させ、その後 on/off 比を高めて高出力領域へとつなげた。最大出力はターゲットによって異なるが 5 族金属とケイ素の混合ターゲット(混合比は 5.2.1 項を参照)では 350~450 V, 1.2~2.0 A, 400~900 W 程度である。HiPIMS ではデジタルマスフローコントローラ(QMC-V、アズビル株式会社)による Ar ガスの流量の制御に加え、パルス発振における出力コンデンサの充電電圧(DCV)とマクロパルスの繰り返し周波数(Rep. rate)をパラメータとして調整した。典型的には Ar ガスの流量: 0.08~0.13 L/min, DCV: 120~160 V, Rep. rate: 110~160 Hz 程度とした。また、マグネトロンカソードは 10°C 程度の冷却水を循環させることで、HiPIMS による温度上昇に伴うターゲットの溶解や永久磁石が磁気を失うことを防いだ。

2.9.2.2 凝集セル

生成した高温の原子・イオンは凝集セル内でヘリウムガスとの衝突を繰り返すことで冷却され、凝集することで様々なサイズの NC へと成長する。凝集セルは 2 重円筒状になっており、外側に液体窒素を満たす。ヘリウムガスはポンプからデジタルマスフローコントローラ(QMC-V、アズビル株式会社)により流量を制御しながら、凝集セル外側に満たされた液体窒素中にらせん状に巻かれた配管を通過した後、凝集セル内のマグネトロンよりわずかに上流の位置から放出する。典型的な He の流量は 0.2~0.4 L/min である。成長セルでの反応の素過程は、図 2-13 であることが知られており[34,35]、NC と原子の融合による成長、NC 同士の融合による成長、負イオンと正イオンの融合による中性クラスターの生成などがある。いずれの成長反応も発熱反応であるため、余剰なエネルギーの担い手が必要であり、He との 3 体衝突により進行する。内部温度が高い場合は図 2-13 の(4)の過程のように原子の放出や分裂が生じる。このような NC 生成において特に安定に生成されるクラスターサイズは、魔法数と呼ばれている。魔法数的挙動には、周囲のサイズと比較して選択的に多く生成していることや、サイズが 1 つ多い NC の生成量が極端に小さい場合が該当する。魔

法数 NC は安定であるため、原子や NC が付着・脱離しにくいことや、大きいサイズからの脱離・崩壊によって生成しやすいなどの機構がある。MSP 法では生成する NC の温度が比較的低いため、レーザー蒸発法やイオンスパッタリング法とは異なり、熱力学的に安定なものが選択的にできる挙動は一般的には見られにくい。図 2-14 は本装置(HiPIMS)により得られた Ag NC 正イオンの質量スペクトルであり、魔法数的な挙動は見られずおおむね 2 項分布に従っている。一方、イオンスパッタリングにより得られた Ag NC 正イオンの質量スペクトル [36]では、生成される NC イオンの内部エネルギーが大きいため、安定種ができやすく閉殻の電子構造をもつ奇数量体の NC 正イオンが偶数量体よりも多く生成する偶奇性が観測されている。このことは HiPIMS に基づく本装置では内部温度の比較的低いイオンの生成に加え、He との衝突によって十分に冷却されていることがわかる。

2.9.2.3 八重極イオンガイド

八重極イオンガイド(OPIG)は、 $\phi 3$ のステンレス(SUS304)の円柱 8 本が中心を $\phi 12$ の同心円状に 45° ずつずらして配置している。直流安定化電源(PMC18-5, 株式会社菊水電子工業)を独自に製作した高周波発信回路[37]により 600 kHz の周波数の交流電圧を発生させ、ポールに印加する。1 つおきに 4 本のポールが等電位となるように電圧を印加しており、残りの 4 本には逆位相の交流電圧が印加される。また、別の直流安定化電源(LXO18-2A, 株式会社高砂製作所)により 8 本のポールにオフセット電圧を印加することもできる。凝集セルから放出したイオンは OPIG によって選別蒸着部へと導かれる。生成部と選別蒸着部は OPIG を介して空間的に分けることで、凝集セル内をガスで満たし($\sim 10^0$ Pa)つつ、高電圧を印加する選別部の圧力を抑えた($\sim 10^{-3}$ Pa)作動排気が可能となる。OPIG では、2.9.2.5 に記す質量選別器における DC 成分を印加しない RF only モードに対応するため、広い質量電荷比のイオンの損失を抑えて通過させることができる。

2.9.2.4 四極子イオン偏向器

四極子イオン偏向器では、カチオン種あるいはアニオン種を選択的に曲げる

ことで、電荷状態を選択して質量選別器へと導く。図 2-15 のように中心角 90° の扇形の棒を 4 本向かい合わせに配置し、各面に板状の電極を設けている。図 2-15 に異なる色で区別したように 4 つの電圧を独立に印加することで形成される静電場によってイオンの軌道が変化する。例えば、カチオン種を通過させる場合は入口電極、インナー電極、出口電極に負の電位を印加して引き込み、アウター電極に正の電位を印加することで軌道を曲げることができる。このとき中性種は静電場の影響を受けないため直進して取り除かれ、負イオンは入り口電極で斥力を感じて反跳されることで取り除かれる。4 つの電圧は独自に作製した回路によって独立に印加する[37]。

2.9.2.5 四重極質量分析器

イオン偏向器によってイオン種が選択された NC イオンビームは四重極質量分析器(QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)に導かれる。QMS は図 2-16 に示すように、中心部の 4 本の Q-ポールと呼ばれる部分の上下にそれぞれプレフィルター、ポストフィルターと呼ばれる短いポールがあり、さらにその上下に入口レンズと出口レンズがある。プレフィルター、ポストフィルター、入口レンズ、出口レンズは直流電圧のみが印加されるのに対し、Q-pole では、図 2-16(b)に示すように向かい合う電極が等電位、隣り合う電極が逆符号となるように直流成分 U と交流成分 $V\cos\omega t$ を印加する。図 2-16(b)のように x 軸と y 軸を定めると以下の運動方程式が成立する。

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V\cos\omega t)x = 0 \quad (2.9.2.5-1)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V\cos\omega t)y = 0 \quad (2.9.2.5-2)$$

この形の微分方程式は Mathieu 方程式として知られており、特定の質量電荷比 ($m_i = m/z$) のイオンが通過するための U, V の条件が与えられる[38]。横軸を V 、縦軸を U とした際にイオンが通過できる点の集合を安定領域と呼び、Q-MS においては図 2-16(c)の形状をしている。質量スペクトルを得る際は U と V の比を一定に保ちながら両者の値を掃引し、Q-MS を通過したイオンを計測する。例えば、図 2-16(c)のように 3 つの質量電荷比のみが Q-MS に入射することを想定

し、紫の点線上に電位の掃引を行うと、図 2-16(d)のような質量スペクトルが得られる。掃引する直線の傾きと切片を調整することができ、分解能を制御できる。各質量電荷比における安定領域の頂点を通るように掃引した場合に分解能が最大となるが、透過するイオン量は少なくなる。一方、傾きや切片が小さくなるほど透過率は上がるものの、近接する別の電荷比のイオンも同時に通過できる条件となるため、分解能が低下する。直流成分が 0 の場合($U = 0$)は横軸方向の掃引に等しく、最も安定領域の広い掃引となる。2.9.2.3 で記した OPIG で多くのイオンを通過できるのは交流成分のみを印加するためである。

NC イオン源では 1.2 MHz の高周波を利用した MAX2000 (Extrell CMS LCC) を用いた。

2.9.2.6 蒸着ステージ

蒸着ステージは無酸素銅製であり、xyz ステージ(KSM-152, 株式会社北野精機)上に、絶縁ワッシャーとシェイパルというセラミックスでできた絶縁スペーサーを介して電氣的に浮かせて設置されている。ウォーブルスティック(WMG40, FerroVac GmbH)により基板を蒸着ステージに導入することができ、蒸着後はウォーブルスティックを介した嫌気搬送が可能である。ステージにはピコアンメータ(6517B, KEITHLEY)と接続する端子がついており、ピコアンメータによってバイアス電圧を印加することができる。また、蒸着したイオンが中性化される際に流れる電流(イオンカレント)によってイオン量を評価できる。イオンカレントの計測に際しては、ピコアンメータからの出力は印加した電圧分のベースの変化が生じるため、独自に作製した絶縁アンプ(動作の主体となる集積回路は AD215, Analog Devices Inc.)を介してイオンカレントによる成分のみを抽出した。絶縁アンプの出力は、質量分析時は質量分析器へ接続し、蒸着時はデータロガー(midi logger GL240, グラフテック株式会社)へと接続することで、イオンカレントの時間変化を記録した。絶縁アンプのゲインは 1 未満であり、出力電位とイオンカレントの関係から、補正を行った。蒸着ステージはマイクロメーターによって面内方向、高さ方向(x,y,z)にステージを移動することができ、蒸着位置を制御することができる。

2.10 DFT 計算

密度汎関数法(Density Functional Theory, DFT)による量子化学計算は Gaussian 09 プログラムパッケージ[39]を利用した。第 4 章ではチオール分子である $C_{12}H_{25}SH$ および PhC_2H_4SH を汎関数に B3LYP[40,41]、基底関数に 6-311G**[42] を用いて、調和振動子近似による振動スペクトルのシミュレーションを行った。各振動モードの波数は文献[43]に従って、スケーリングファクターとして 0.96 を乗じ、振動モードの可視化は Avogadro[44]で実行した。

第 5 章では 5 族金属内包シリコン cage 超原子($M^V@Si_{16}$: $M^V = V, Nb, Ta$)の電子構造のシミュレーションを行った。初期構造は、 $M^V@Si_{16}$ の構造として提唱されている 2 つの異性体である Frank-Kasper(FK)構造、あるいはフラーレン様の D_{4d} 構造を初期構造[45]として構造最適化を行った。汎関数は既報[45]に従い、FK 構造では PBEPBE[46]を用い、 D_{4d} 構造では B3LYP[40,41]を用いた。基底関数はいずれの場合も def2-TZVP[47]を用いた。Kohn-Sham(KS)軌道における等電子密度面の可視化は Avogadro[44]を用いた。

参考文献

- (1) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- (2) Blodgett, K. B. Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- (3) Jasper, J. J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, *1*, 841.
- (4) 日本化学会公益社団法人. 化学便覧 基礎編 改定 6 版; 丸善出版, 2021.
- (5) Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*; Cambridge University Press, 1996.
- (6) Langmuir, I.; Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1351–1360.
- (7) Hirata, N.; Sato, M.; Tsunemi, E.; Watanabe, Y.; Tsunoyama, H.; Nakaya, M.; Eguchi, T.; Negishi, Y.; Nakajima, A. Fabrication and Characterization of Floating Memory Devices Based on Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10638–10644.
- (8) Shi, Y.; Saito, K.; Ishikuro, H.; Hiramoto, T. Effects of Traps on Charge Storage Characteristics in Metal-Oxide-Semiconductor Memory Structures Based on Silicon Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2358–2360.
- (9) Normand, P.; Kapetanakis, E.; Dimitrakis, P.; Tsoukalas, D.; Beltsios, K.; Cherkashin, N.; Bonafos, C.; Benassayag, G.; Coffin, H.; Claverie, A.; Soncini, V.; Agarwal, A.; Ameen, M. Effect of Annealing Environment on the Memory Properties of Thin Oxides with Embedded Si Nanocrystals Obtained by Low-Energy Ion-Beam Synthesis. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 168–170.
- (10) Miura, A.; Uraoka, Y.; Fuyuki, T.; Yoshii, S.; Yamashita, I. Floating Nanodot Gate Memory Fabrication with Biomineralized Nanodot as Charge Storage Node. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 074503.
- (11) Han, S.-T.; Zhou, Y.; Roy, V. A. L. Towards the Development of Flexible Non-Volatile Memories. *Adv Mater* **2013**, *25*, 5425–5449.
- (12) Azuma, Y.; Sakamoto, M.; Teranishi, T.; Majima, Y. Memory Operations in Au Nanoparticle Single-Electron Transistors with Floating Gate Electrodes. *Appl. Phys.*

Lett. **2016**, *109*, 223106.

- (13) Debe, M. K. Extracting Physical Structure Information from Thin Organic Films with Reflection Absorption Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354–3366.
- (14) Yates, J. T. J.; Madey, E. T. *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*; Plenum Press: New York, 1987.
- (15) Greenler, R. G. Reflection Method for Obtaining the Infrared Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1963–1968.
- (16) Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.
- (17) Keller, R.; Nöhmayer, F.; Spädtke, P.; Schönenberg, M. H. CORDIS-an Improved High-Current Ion Source for Gases. *Vacuum* **1984**, *34*, 31–35.
- (18) Harbich, W.; Fedrigo, S.; Meyer, F.; Lindsay, D. M.; Lignieres, J.; Rivoal, J. C.; Kreisle, D. Deposition of Mass Selected Silver Clusters in Rare Gas Matrices. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8535–8543.
- (19) Bernhardt, T. M. Gas-Phase Kinetics and Catalytic Reactions of Small Silver and Gold Clusters. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 1–29.
- (20) Sattler, K.; Mühlbach, J.; Recknagel, E. Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 821–824.
- (21) Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. E. Laser Production of Supersonic Metal Cluster Beams. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511–6512.
- (22) Bondybey, V. E.; English, J. H. Laser Induced Fluorescence of Metal Clusters Produced by Laser Vaporization: Gas Phase Spectrum of Pb₂. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6978–6979.
- (23) Nonose, S.; Sone, Y.; Onodera, K.; Sudo, S.; Kaya, K. Structure and Reactivity of Bimetallic Co_nV_m Clusters. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2744–2746.
- (24) Bouwen, W.; Thoen, P.; Vanhoutte, F.; Bouckaert, S.; Despa, F.; Weidele, H.; Silverans, R. E.; Lievens, P. Production of Bimetallic Clusters by a Dual-Target Dual-Laser Vaporization Source. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 54–58.
- (25) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- (26) Krätschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. The Infrared and

Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-Produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of the C₆₀ Molecule. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167–170.

(27) Krätshmer, W.; Lamb, D. L.; Fostiropoulos, K.; Huffman, R. D. Solid C₆₀: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347*, 354–358.

(28) Haberland, H.; Karrais, M.; Mall, M.; Thurner, Y. Thin Films from Energetic Cluster Impact: A Feasibility Study. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1992**, *10*, 3266–3271.

(29) Gudmundsson, J. T.; Brenning, N.; Lundin, D.; Helmersson, U. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2012**, *30*, 030801.

(30) Hála, M.; Čapek, J.; Zabeida, O.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Martinu, L. Pulse Management in High Power Pulsed Magnetron Sputtering of Niobium. *Surf. Coatings Technol.* **2012**, *206*, 4186–4193.

(31) Lin, J.; Moore, J. J.; Sproul, W. D.; Mishra, B.; Rees, J. A.; Wu, Z.; Chistyakov, R.; Abraham, B. Ion Energy and Mass Distributions of the Plasma during Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, *203*, 3676–3685.

(32) Tsunoyama, H.; Zhang, C.; Akatsuka, H.; Sekiya, H.; Nagase, T.; Nakajima, A. Development of High-Flux Ion Source for Size-Selected Nanocluster Ions Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 857–859.

(33) Zhang, C.; Tsunoyama, H.; Akatsuka, H.; Sekiya, H.; Nagase, T.; Nakajima, A. Advanced Nanocluster Ion Source Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Time-Resolved Measurements of Nanocluster Formation. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10211–10217.

(34) Tsunoyama, H.; Shibuta, M.; Nakaya, M.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1735–1745.

(35) Zhang, C.; Tsunoyama, H.; Feng, Y.; Nakajima, A. Extended Smoluchowski Model for the Formation of Size-Selected Silver Nanoclusters Generated via Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5667–5672.

(36) Katakuse, I.; Ichihara, T.; Fujita, Y.; Matsuo, T.; Sakurai, T.; Matsuda, H. Mass Distributions of Copper, Silver and Gold Clusters and Electronic Shell Structure. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **1985**, *67*, 229–236.

- (37) 関屋洋希 修士論文 慶應義塾大学 2013 年度
- (38) Dawson, P. H. Quadrupole Mass Analyzers: Performance, Design and Some Recent Applications. *Mass Spectrom. Rev.* **1986**, *5*, 1–37.
- (39) Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision E. 01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013).
- (40) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (41) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (42) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z = 11-18$. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- (43) Irikura, K. K.; Johnson, R. D.; Kacker, R. N. Uncertainties in Scaling Factors for Ab Initio Vibrational Frequencies. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8430–8437.
- (44) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- (45) Tsunoyama, H.; Akatsuka, H.; Shibuta, M.; Iwasa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nakajima, A. Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of $M@Si_{16}$ ($M = Ti$ and Ta). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20507–20516.
- (46) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (47) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

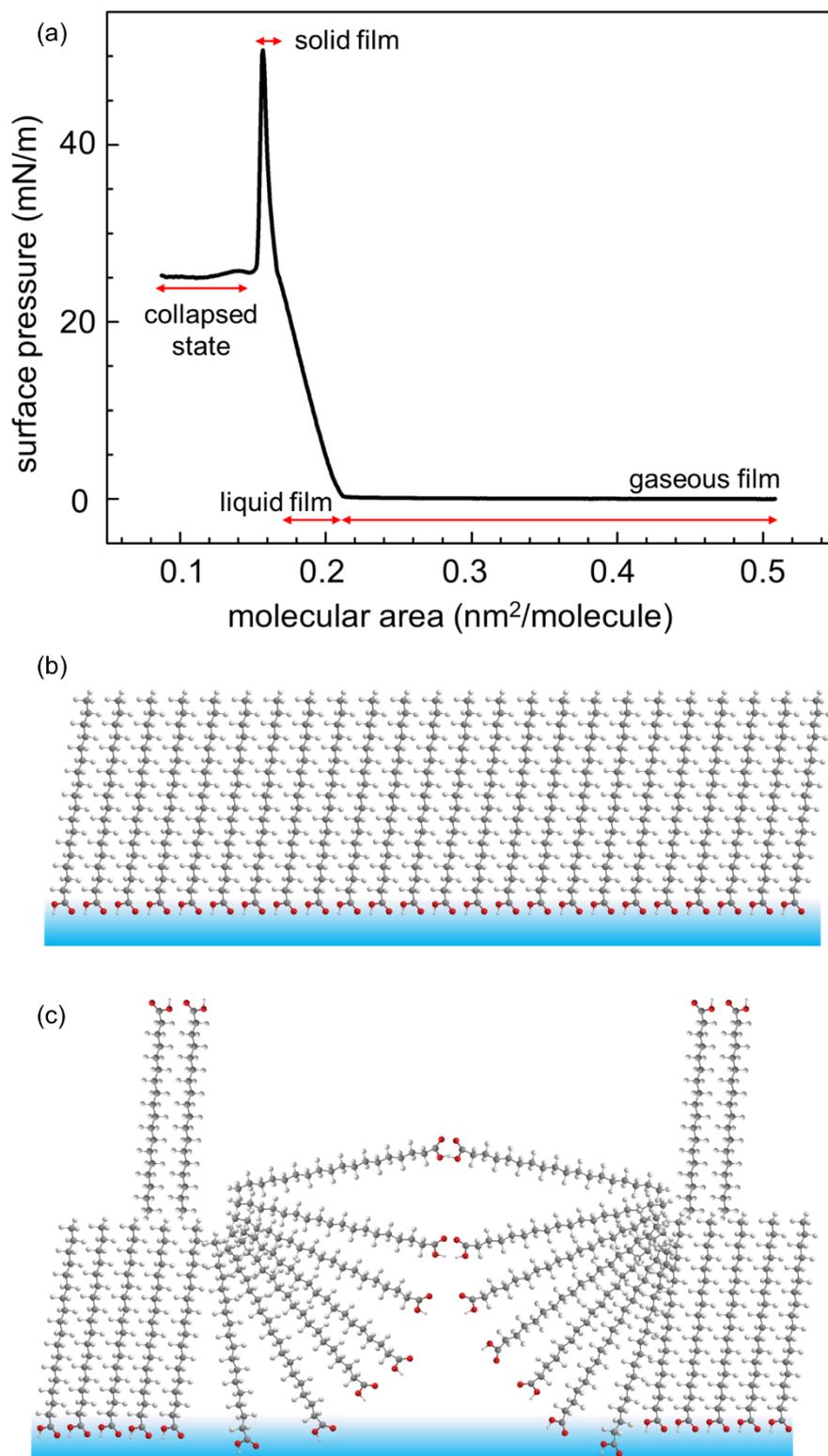


図 2-1 ステアリン酸の Langmuir 膜における(a) π -A 曲線と(b)最密な膜(c)崩壊膜の模式図。

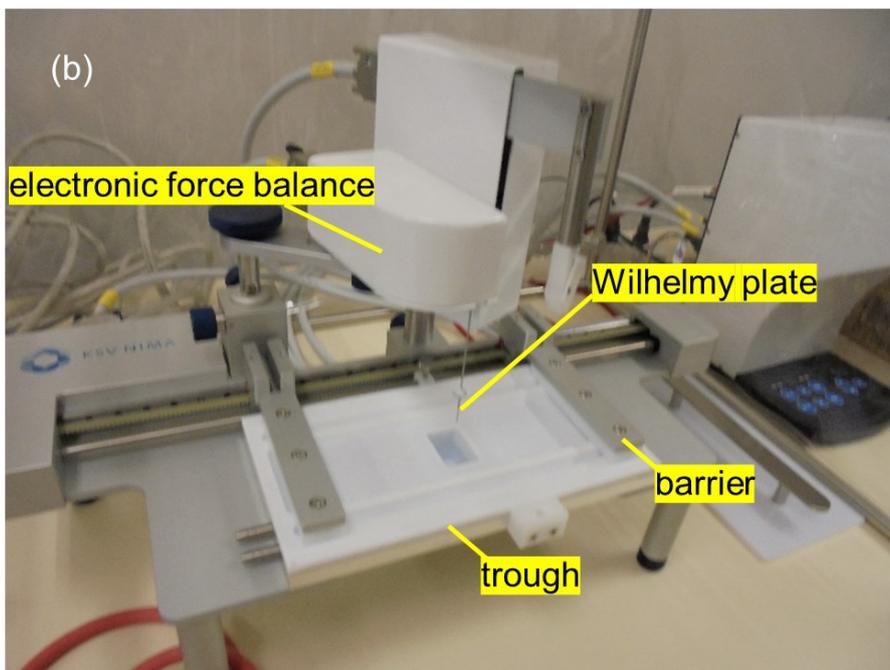
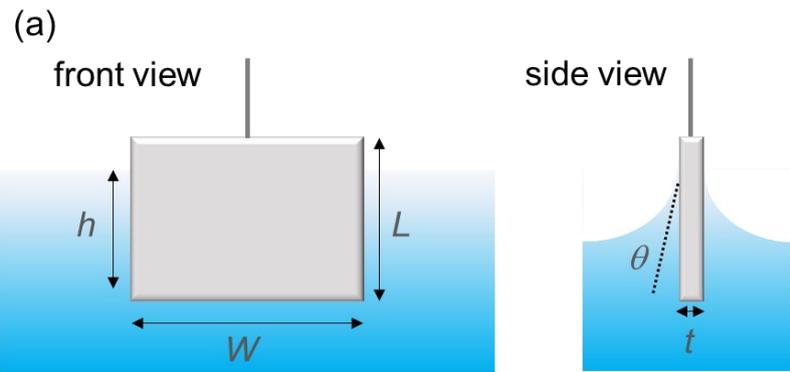


図 2-2 (a)Wilhelmy プレートの模式図と(b)Langmuir 膜作製装置の写真。

(a)

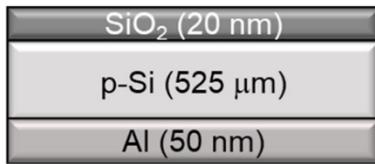


図 2-3 熱酸化膜付き Si 基板の(a)断面模式図と(b)超音波洗浄後および(c)UV/オゾンクリーニング後の表面の超純水に対する接触角。

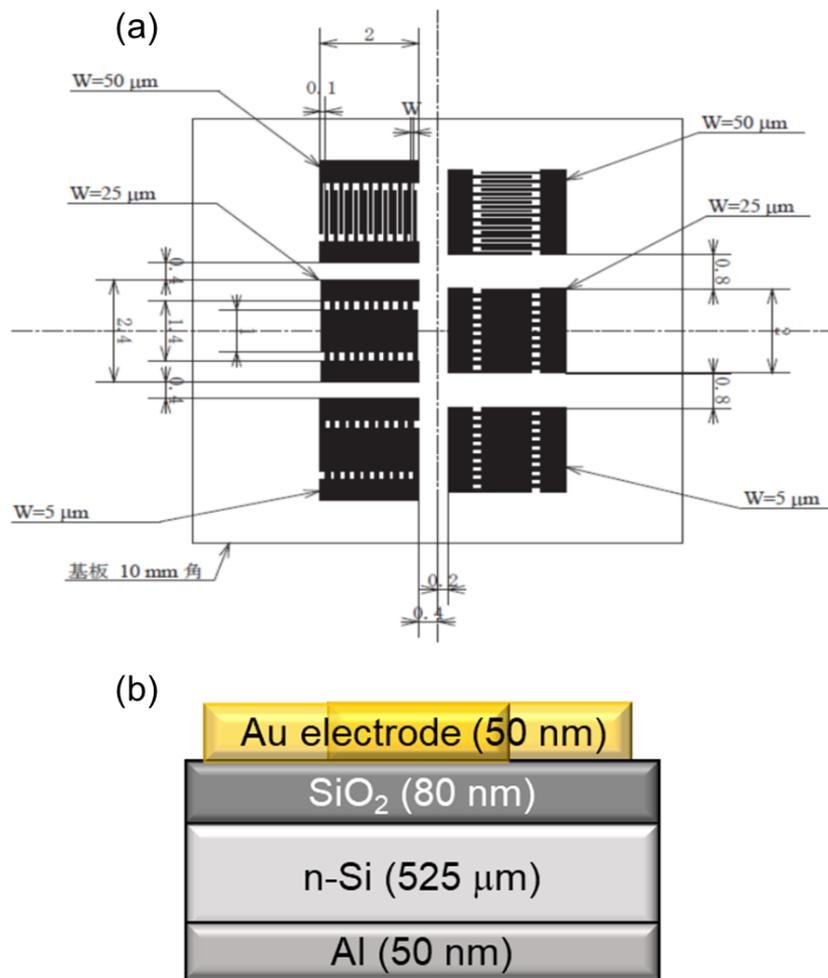


図 2-4 Au くし形電極パターン付き Si 基板の(a)電極パターンと(b)断面模式図。

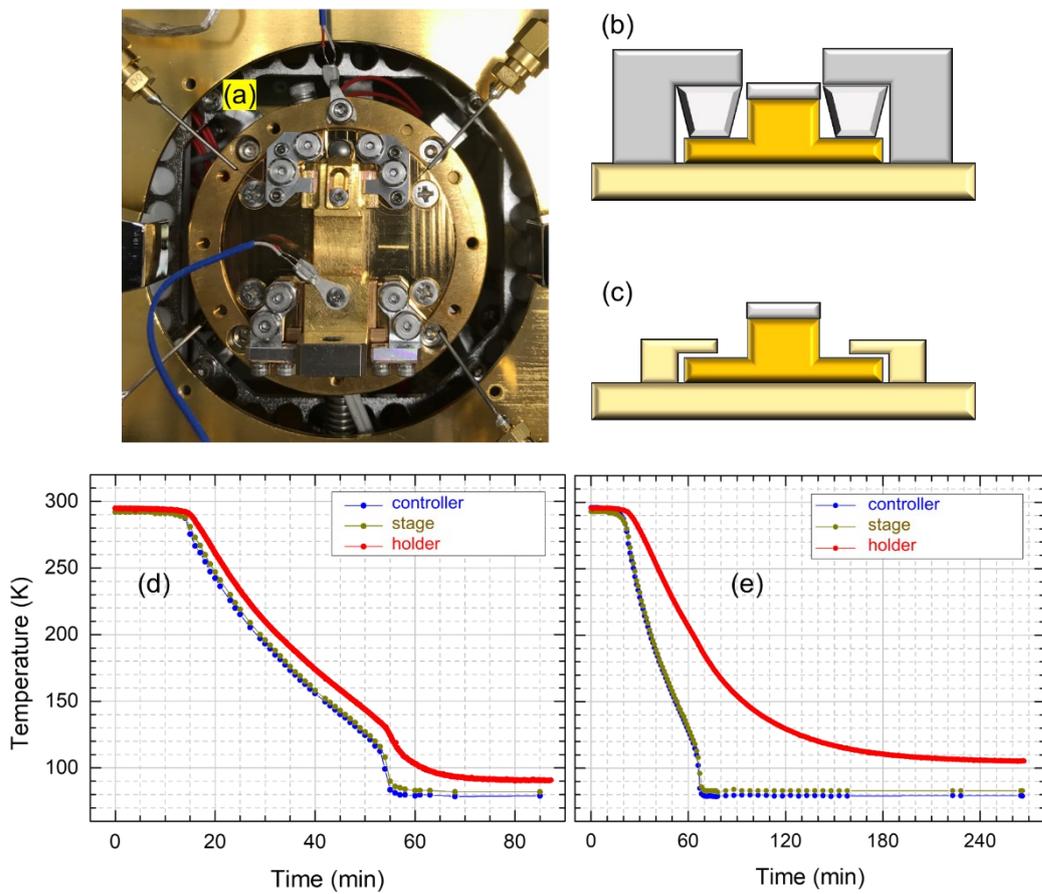


図 2-5 (a)真空低温プローバー内部のステージと試料ホルダの写真。試料ホルダは4か所の足の部分を板バネで押さえられており、ステージと試料ホルダにはそれぞれ熱電対が取り付けられている。(b)板バネおよび(c)簡易的な固定治具の模式図。(d)板バネを使用した時と(e)簡易的な固定治具を使用した際に液体窒素による冷却を行った時のコントローラ温度、ステージ温度および試料ホルダ温度の経時変化。

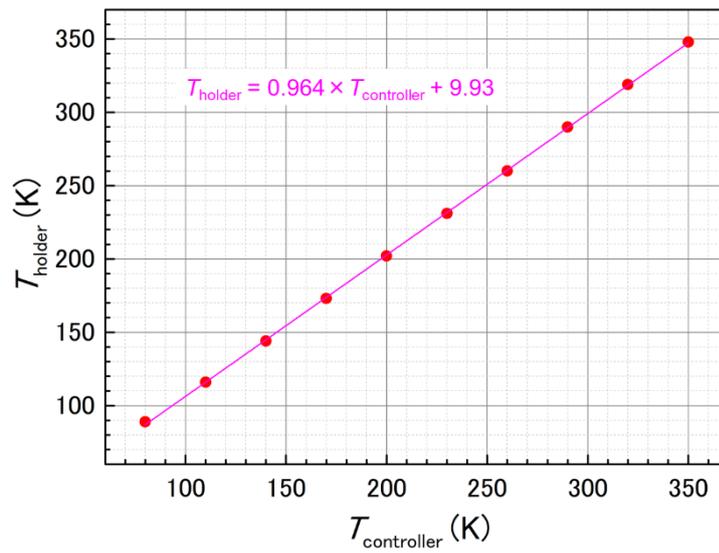


図 2-6 コントローラ温度($T_{\text{controller}}$)と試料ホルダ温度(T_{holder})の関係。

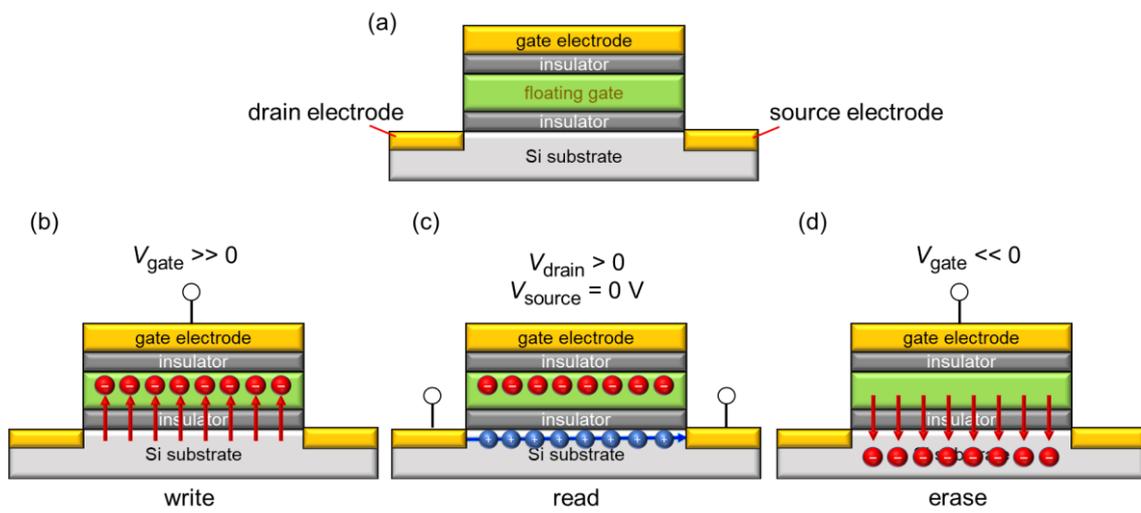


図 2-7 (a)浮遊ゲートメモリデバイスの一般的な模式図と(b)書き込み(c)読み出し(d)消去の各動作の概略図。

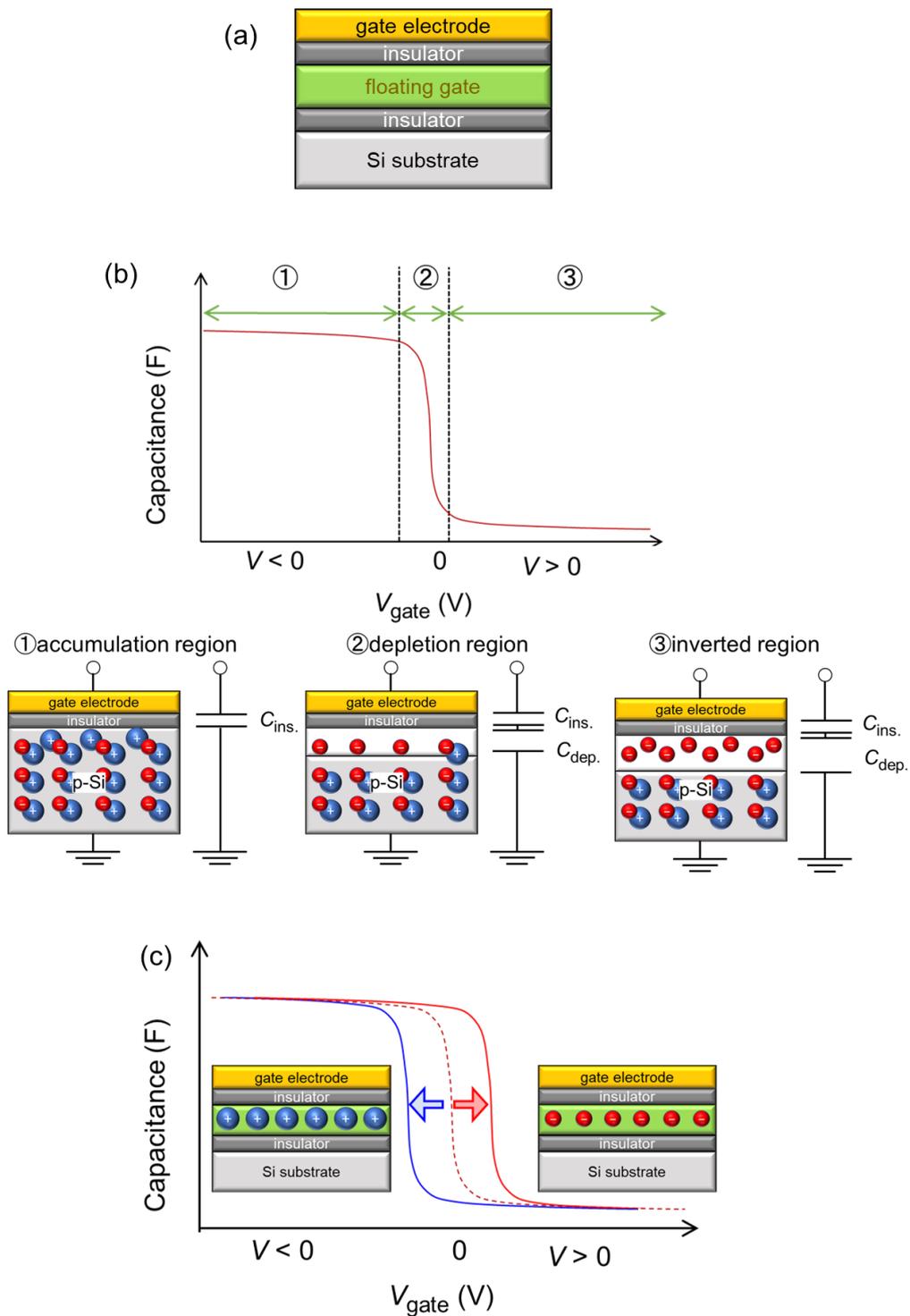


図 2-8 (a)キャパシタ型の浮遊ゲートメモリデバイスの断面模式図。(b) MOS キャパシタにおける $C-V_{gate}$ 曲線の模式図と各領域での p-Si 表面の電荷の様子。(c) 浮遊ゲートへの電荷注入に伴う $C-V_{gate}$ 曲線のシフト。

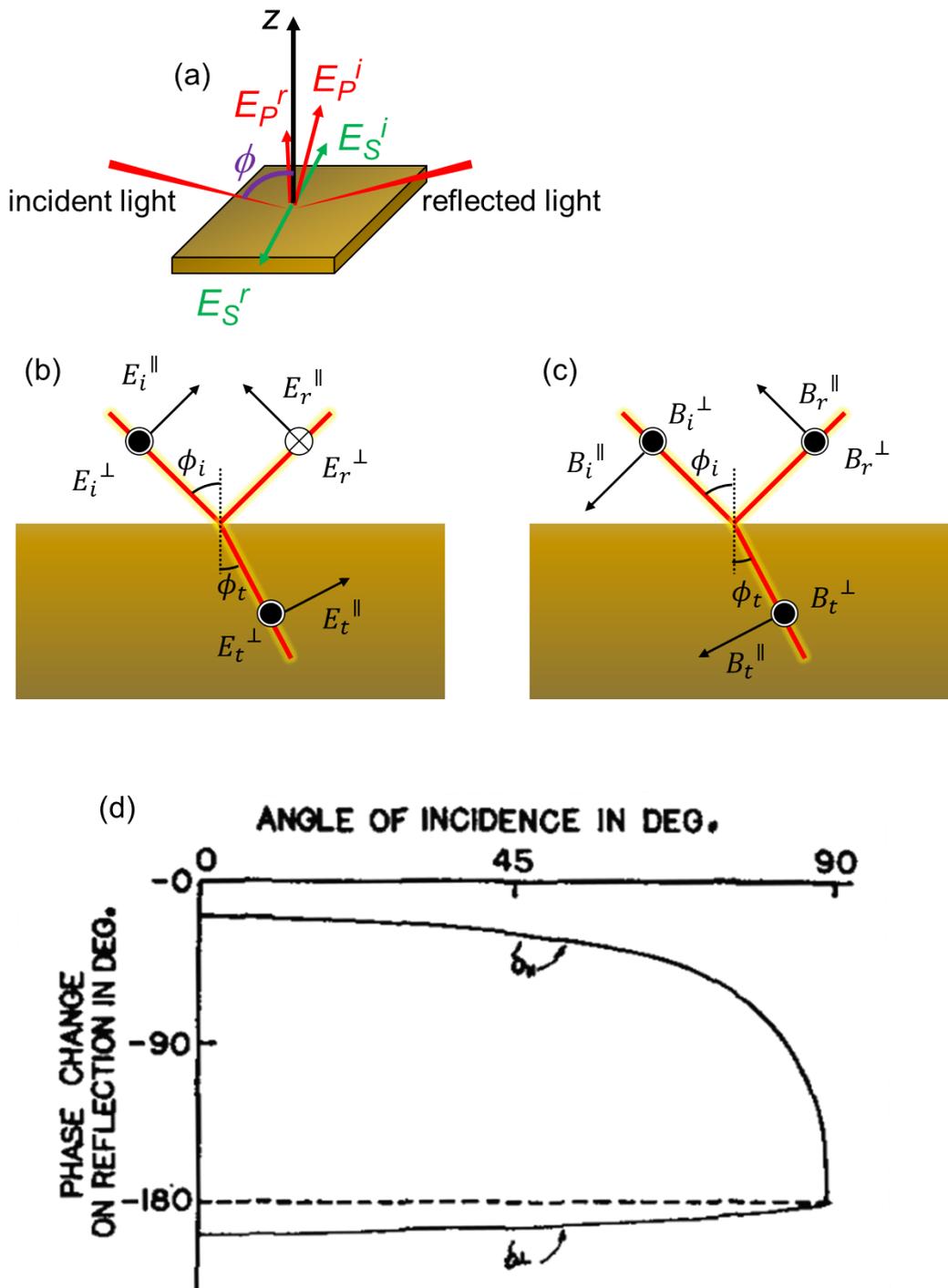


図 2-9 (a)金属表面における入射波と反射波の S 偏光成分と P 偏光成分。(b)入射光、屈折光、反射光における(b)振動電場と(c)磁束密度の面内成分と紙面垂直成分。(d)反射に際しての S 偏光と P 偏光における位相シフト(δ_{\perp} , δ_{\parallel})の入射角依存性。Reprinted from *J. Chem. Phys.* **1966** 44, 310-315. with the permission of AIP publishing.

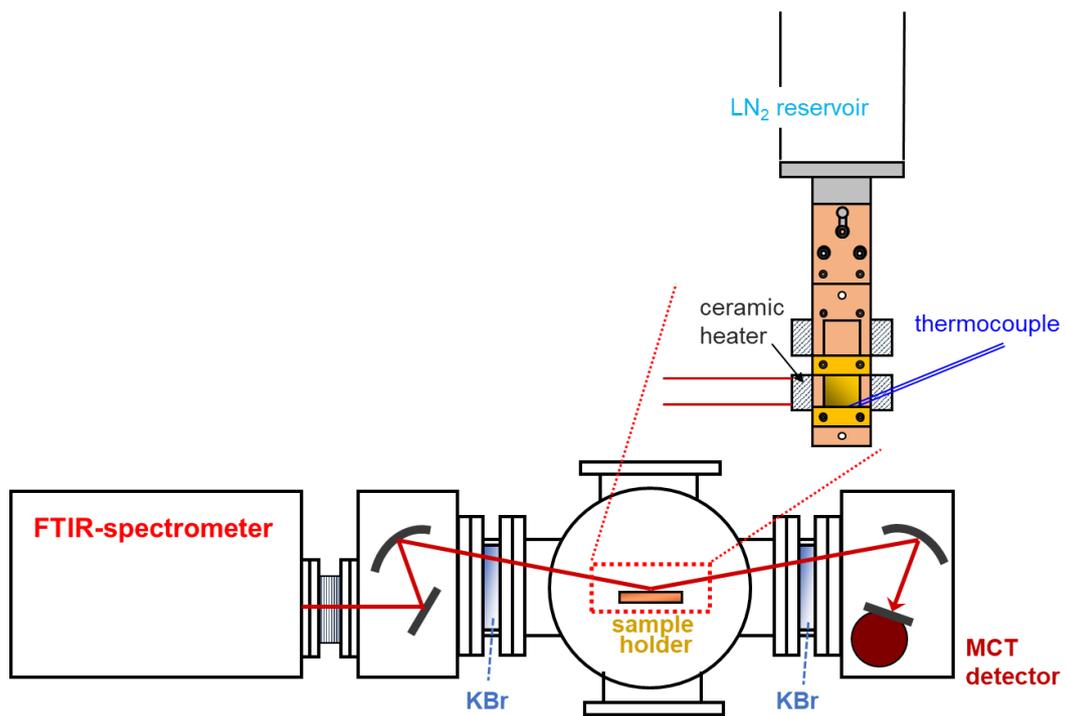


図 2-10 赤外反射吸収分光装置と温度可変試料ホルダの模式図。

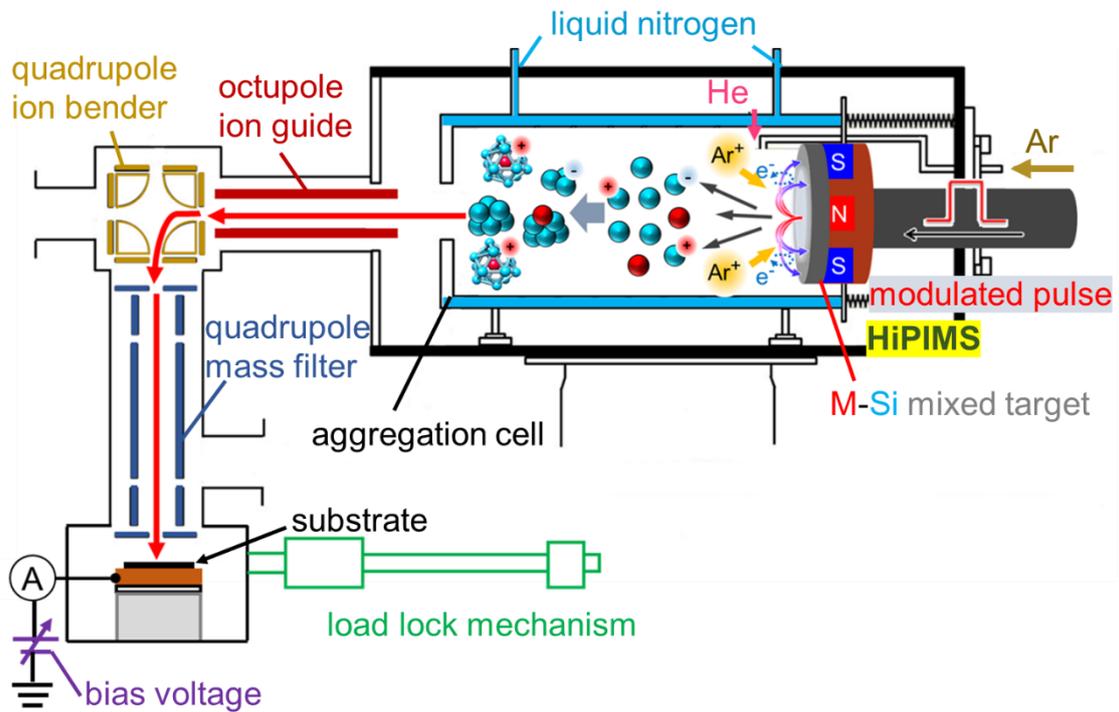


図 2-11 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法に基づく気相高強度ナノクラスターイオン源の模式図。

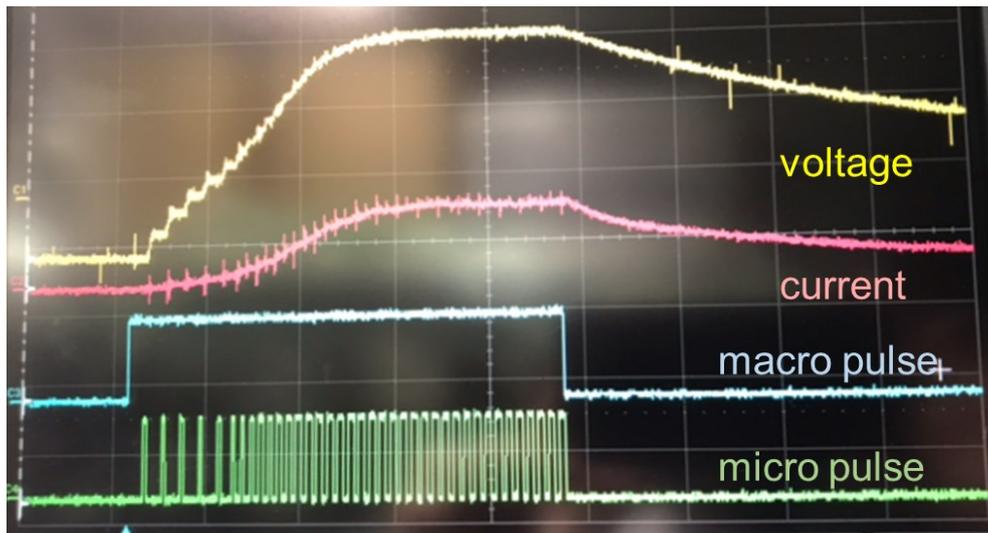


図 2-12 典型的なパルス放電波形。黄線は電圧、赤線は電流、青線はマクロパルスの on/off、緑線はマイクロパルスの on/off を表す。

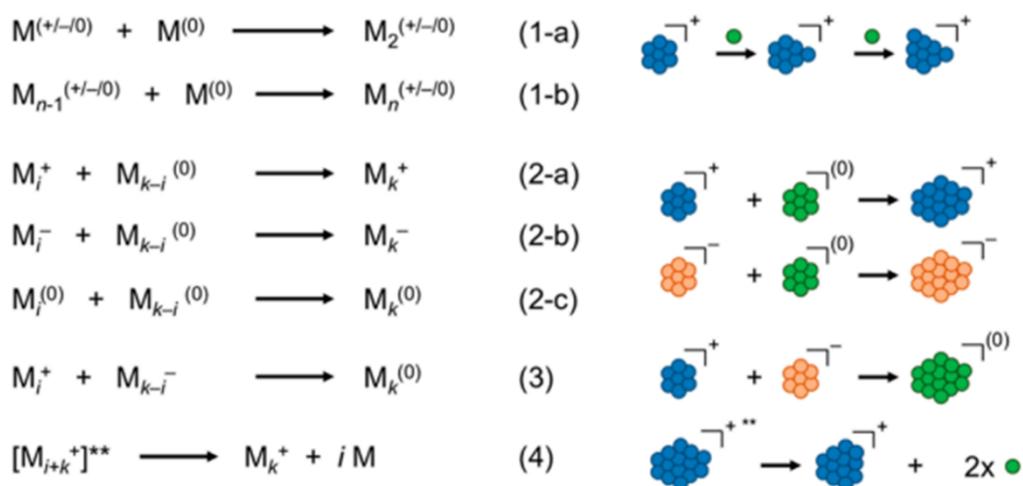


図 2-13 ナノクラスター生成反応の素過程。Reprinted from *Acc. Chem. Res.* **2018** *51*, 3 1735-1745. with the permission of American Chemical Society.

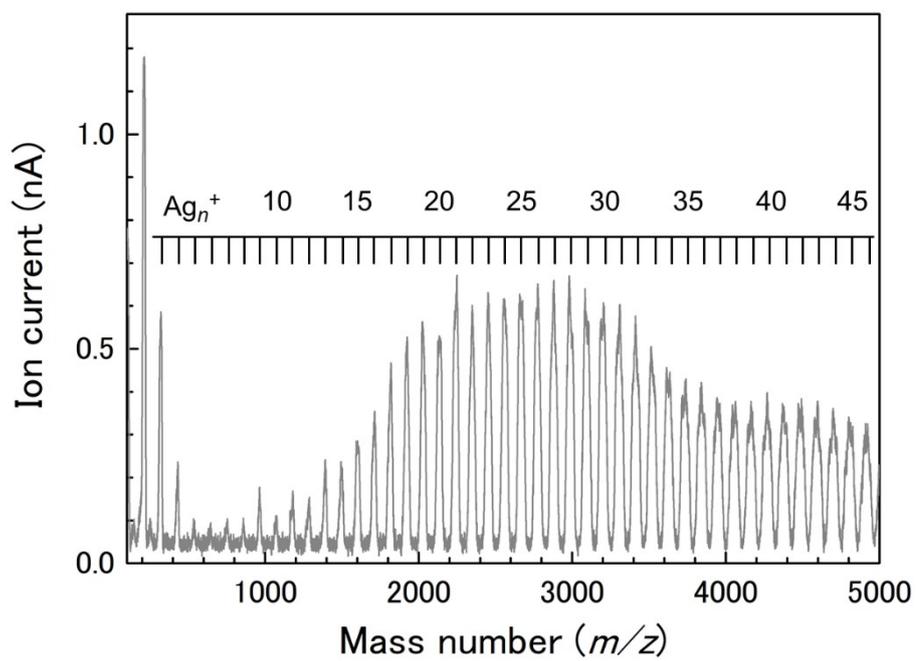


図 2-14 HiPIMS により生成した銀ナノクラスター正イオン(Ag_n^+)の質量スペクトル。

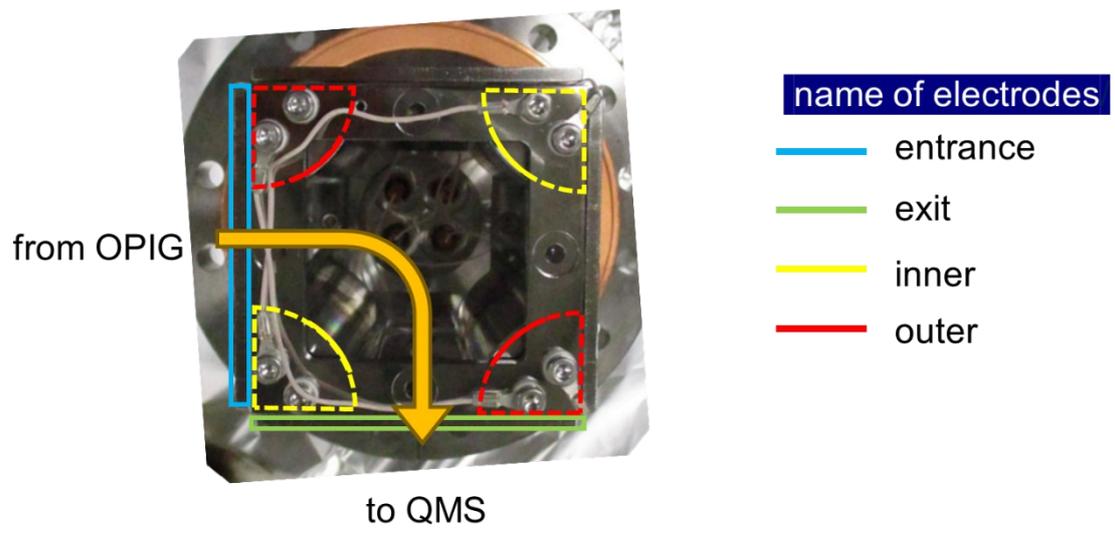


図 2-15 四極子イオン偏向器の写真と各電極の名称、およびイオンの軌跡。

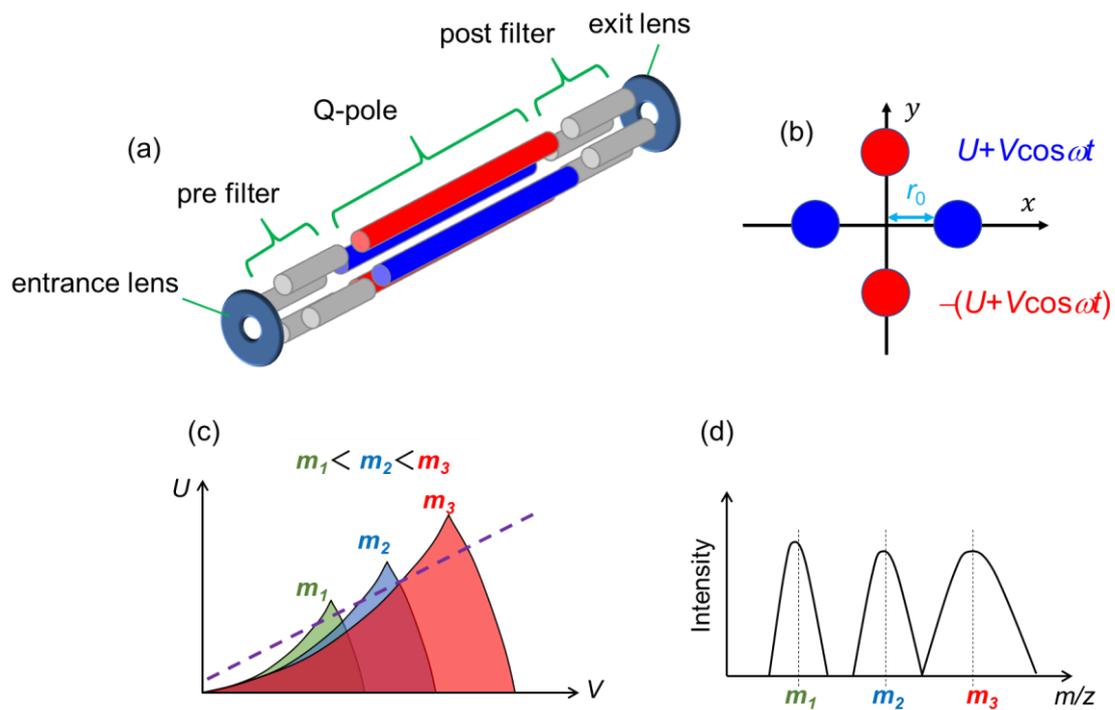


図 2-16 (a)四重極質量分析器の模式図、(b)Q-pole の断面模式図と座標系の定義、(c)3 つの異なる質量電荷比における安定領域、(d)得られる質量スペクトルの模式図。

第3章

チオラート保護金属ナノクラスター単層膜の 作製と浮遊ゲートメモリデバイスの特性評価

3.1 序

浮遊ゲートメモリは、フラッシュメモリなどに用いられる重要な不揮発メモリの 1 種である。絶縁層で挟まれた「浮遊ゲート」と呼ばれる層に電荷を注入している状態、あるいは放出している状態をデジタル情報として識別することを動作の基本としている。浮遊ゲート層には窒化シリコンや多結晶シリコンといった板状の物質が用いられているが、ナノ粒子などのドットを浮遊ゲート層として用いた浮遊ゲートメモリの研究が盛んに行われている[1-3]。従来の板状の物質を浮遊ゲート層に用いた場合に比べ、ナノ粒子とすることで絶縁破壊に対する動作の安定性に優れている、記憶の高密度化が達成できるなどの利点がある[4,5]。ナノ粒子をさらに微細化し、原子レベルで精密に合成されたナノクラスター(NC)は分子のような電子準位を有し、個々の粒子が固有の電子準位をもつこととなる。この特徴はメモリデバイスにおいて、動作電圧の制御や低消費電力化を実現できる可能性がある。NC のもつ均一な電子準位をデバイス動作に活かすためには NC をできるだけ均一な環境(ポテンシャル)に置くことが重要である。

以上の点を踏まえ本章ではサイズ、合金組成が厳密に規定された配位子保護金属 NC の単層膜を浮遊ゲート層として用いた浮遊ゲートメモリデバイスの作製と、浮遊ゲート層への電荷注入特性の評価を行った。Langmuir-Blodgett 法による単層膜の作製において直径 1 nm 前後の NC では NC 間の相互作用が小さく圧縮に際しての表面圧の上昇が緩やかなため、単層膜の完成とみなす領域がかならずしも明確ではなかった。そこで、表面圧と面積の等温曲線(π - A 曲線)において、2 階微分の極小点を指標とすることで再現性良く作製することができることを透過型電子顕微鏡(TEM)像から見出した。作製した水面上の単層膜(Langmuir 膜)を基板上に転写する方法を最適化し、薄膜積層のメモリデバイス構造体を作製した。デバイス特性評価では、メモリ動作において最も重要となる、浮遊ゲート層への電荷注入の特性において、適切に参照曲線の評価することで、容量-電圧曲線におけるヒステリシス挙動における電子の寄与とホール寄与を精密に評価し、NC の電子準位との相関を明らかにした。

3.2 実験方法

3.2.1 配位子保護金属ナノクラスター単層膜の作製

本節では、有機配位子で保護された金または金-パラジウム合金ナノクラスター($Au_n(SR)_m$)の Langmuir-Blodgett 法に基づく単層膜作製手法について記す。有機配位子はドデカンチオール($R = C_{12}H_{25}$)またはフェニルエタンチオール($R = C_2H_4Ph$)とした NC を使用し、本章で示す $Au_n(SR)_m$ は、 $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$, $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$, $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$, $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$, $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$, $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ および $Au_{333}(SC_{12}H_{25})_{79}$ である。 $Au_{25}(SR)_{18}$ に関しては 0 価または-1 価のクラスターを用いた。-1 価の $Au_{25}(SR)_{18}$ はカウンターカチオンとしてテトラオクチルアンモニウムカチオン(TOA^+)を 1:1 の割合で含む[6]。2.1.4 項に記した手順で Langmuir 膜作製のトラフとバリアを洗浄した後、以下の手順で $Au_n(SR)_m$ の表面圧と面積の等温曲線(π - A 曲線)の測定および Langmuir 膜の作製を行った。

約 0.2 mg/mL に調製した $Au_n(SR)_m$ のクロロホルム溶液を、典型的には約 150 μ L をマイクロシリンジで測り取り、水面上に 1 滴ずつ展開した。この際、同じ場所で展開するのではなく、様々な場所で展開することで $Au_n(SR)_m$ を水面上に分散させた。滴下量が少なすぎると、単層膜の完成が狭い面積で起きるため基板への転写が困難となる一方、滴下量が多すぎると、表面圧が圧縮開始と共に増加し、圧縮する前の段階から分子間に相互作用が働くくらい密になっていたことを表しており、単層膜作製上好ましくない。滴下終了から 10 分静置してクロロホルムを気化させたのち、表面圧をゼロ設定してからバリアの圧縮を 5 mm/min の速度で行うことで π - A 曲線を得た。得られた π - A 曲線を 3.3.1 項に記載する手法で解析し、単層膜の完成とみなす面積を決めた。トラフとバリアを洗浄した後、同様の手順で $Au_n(SR)_m$ のクロロホルム溶液を展開し、所定の面積にて圧縮を停止することで単層膜を作製した。

3.2.2 配位子保護金属ナノクラスター単層膜の形態観察

作製した単層膜の形態観察は透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)により行った。TEM グリッド(コロジオン膜貼付メッシュ(200 メッ

シュ Cu)、日新 EM 株式会社)のコロジオン膜のある面を $Au_n(SR)_m$ 単層膜に水平に付着させて転写した。TEM(FEI TECHNAI SPIRIT)を用いて電子線の加速電圧は 120 keV で観察した。

3.2.3 配位子保護金属ナノクラスター単層膜を活性層とした浮遊ゲートメモリデバイスの作製

熱酸化膜付き Si 基板を 2.4.1 項に記載の方法で洗浄した後、図 3-1 に示す概略図に従い、浮遊ゲートメモリデバイスを作製した。初めに、 $Au_n(SR)_m$ の Langmuir 膜を Langmuir-Schaefer 法に基づき基板へと転写した。基板の隅をピンセットでつかみ Langmuir 膜へ静かに付着させ、引き上げたのち、キムワイプで水滴を除去してからグローブボックスへと搬入した。グローブボックス内で基板をスピナー(SC2005, 株式会社アイデン)に取り付け、絶縁層としてフッ素樹脂である CYTOP®(CTL-809M, AGC 株式会社)を CT-solv180 と混合することで 9.1 wt%溶液として調製し、20 μ L を基板上に滴下した。スピナーリングの条件は 500 rpm で 10 秒、続いて 2000 rpm で 20 秒間回転させることで製膜を行った。溶媒が乾燥するまで静置してから基板をホットプレート(CHPS-170DN, AS ONE)上に移した。溶媒の揮発と CYTOP®の密着性を高めることを目的として、段階的な加熱処理を 50°C で 30 分、90°C で 30 分、120°C で 30 分間行った。続いて、基板を真空蒸着装置用の基板ホルダーに、 $\phi 3$ の穴が 4 か所に開いたシャドーマスクをかぶせてグローブボックスに付属している真空蒸着装置へと嫌気下で搬送した。2.3 節に記載の条件で Au ゲート電極を 40 nm 製膜した。作製した浮遊ゲートメモリデバイスの断面図は 2.7 節に記載の手法で集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)加工による試料の薄片化と、TEM により断面構造の観察を行った。また、基板上に転写した $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ 単層膜の形態を原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)で観察した。

3.2.4 浮遊ゲートメモリデバイスの電荷注入特性評価方法

作製した浮遊ゲートメモリはロードロック機構により嫌気下で真空低温プローバ装置(Grail10-LOGOS01S-4, ナガセテクノエンジニアリング株式会社)に導入した。1 つの探針をゲート電極に接触させ、別の探針を試料ホルダーへと接

触させ、半導体アナライザ(B1500A, Agilent Technologies Inc)を用いて容量-電圧 ($C-V$)特性評価を行った。基板ホルダーに接触させている探針をグラウンドとし、ゲート電極に印加する直流電圧成分を掃引しながら、100 mV の交流成分を印加した際の電荷の変化によって静電容量を計測することで $C-V$ 曲線を得た。典型的には+10 V \rightarrow -10 V \rightarrow +10 V の掃引を 0.1 V の間隔で 50 mV/s の掃引速度で行い、静電容量計測のための交流電圧の周波数は 1 MHz とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 配位子保護金属ナノクラスターの $\pi-A$ 曲線および単層膜の形態観察

本項では $Au_n(SR)_m$ の $\pi-A$ 曲線のサイズ依存性と透過型電子顕微鏡による形態観察に関して述べる。

図 3-2 に $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ における $\pi-A$ 曲線、および、その 1 階微分と 2 階微分を示す。 $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ は金コアの粒径が小さい(直径 0.9 nm)[7]ため NC 間の相互作用が小さいことに加え、柔軟性の高いドデカンチオールが周囲を覆っているため、液体膜や固体膜の境界が明確でなく $\pi-A$ 曲線から転移点を明確に指摘することは困難である。図 3-2 では、圧縮に際して表面圧は増加するが、面積の小さい領域では増加率が緩やかになっている。面積変化に対する表面圧の増加率を定量するために、 $\pi-A$ 曲線をもとに表面圧の面積に対する 1 階微分と 2 階微分を行った。粒径の大きい(2 nm 以上)ナノ粒子においては、 $\pi-A$ 曲線が折れ曲がる点において固体膜の崩壊が起きる[8,9]とされており、変曲点、すなわち 2 階微分が 0 となる点が指標となる[10]との報告がある。しかしながら、変曲点では $\pi-A$ 曲線の傾きが最も大きい点であるため、図 3-2 からみられるとおり曲線の折れ曲がりよりも広い面積である。そこで、折れ曲がりの点を定量的に判断する指標として 2 階微分の極小点に着目した。 $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ では約 34 mN/m に対応し、この点で TEM グリッドへと転写し TEM 観察を行った結果を図 3-3 に示す。広域の観察を行った図 3-3(a)ではコントラストの異なる領域がいくつか観測された。拡大した像をもとにそれぞれ、図中に記載の通り単層の領域、多層の領域、 $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ が存在しない領域と特定した。単層の領域では(b)のように $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$ のコアの粒径(0.9 nm)と同等の粒子が観

測されている。一方、(a)において色の濃い領域は(c)のように粒径が大きいものや扁平な粒子が観測された。これは多層になった $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ が電子線照射により融合して大きくなった粒子や、多層の粒子が重なって見えたため扁平に見えるといった理由が挙げられ、多層膜となっている領域である。多層の領域はおおむね3割ほどの面積で観測されたものの、単層の領域が数百 nm スケールで広がっていることが確認された。単層の領域のクラスターの数も800個以上数えて密度を算出したところ、 0.092 nm^{-2} となった。最密充填構造を仮定して粒子間の平均距離を算出すると3.5 nmであり、コアの直径0.9 nmとドデカンチオール分子の *all trans* のコンフォメーションでの長さ1.4 nmを考えると、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ の配位子を含めた大きさと対応している。単層膜における粒子の配列に規則性はないが、このことは粒子間の相互作用が小さいことを考えると妥当であるといえる。上記結果から、 π -A 曲線の変曲点は単層膜作製における指標となり得ることが示された。

図 3-4 に価数の異なる $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ である $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の π -A 曲線を示す。TOA はテトラオクチルアンモニウムを指し、合成時に相間移動試薬として用いたものがカウンターカチオンとして $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-1}$ と 1:1 の割合で混合している。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と比較すると、同程度の面積で2階微分の極小点を迎えているにもかかわらず、面積の大きい領域から緩やかに表面圧が増加している。このような広い面積から表面圧が増加する様子はイオン性界面活性剤においてもみられ、イオン間のクーロン反発に由来する[11]。従って、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-1}$ においてもクーロン反発によって、このような π -A 曲線の挙動が見られたと考えられる。0 価の場合と同様に明確な転移点は観測されないものの、 π -A 曲線の変曲点を指標とすることで単層膜が作製でき、図 3-5 に示す通り 0 価の場合と同等の単層膜が作製できていることが確認できた。このことから価数の違い、およびカウンターカチオンの共存下においても、数百 nm 四方程度に広がった単層膜が作製できることがわかった。

図 3-6 に $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の π -A 曲線とその1階微分と2階微分を示す。 π -A 曲線は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と類似しており、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は金属コアの中央原

子が Pd へと置換された構造[12]であることを考えると、クラスター間の相互作用は類似していると考えられ、妥当な結果といえる。Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ 膜に対し、 π -A 曲線の変曲点において TEM グリッドへ転写し TEM 観察を行った。変曲点での面積は 2 階微分の極小点より 10%程度疎であり、図 3-7(a)のようにクラスターの存在しない領域が比較的大きく観測された一方で、多層化している領域も観測された。変曲点において既に多層の領域が観測されていることは、2 階微分の極小点まで圧縮することで、NC のない領域が小さくなることが多層化よりも優先的に起こることがわかる。単層の領域を拡大すると図 3-7(b)のように[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ と同等の素性の単層膜が形成されていることがわかる。実際、Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ の数を 800 個以上数えて密度を算出したところ、0.11 nm⁻² と求まり、[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ と同等の密度であることが確かめられた。

より大きいサイズの Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄, Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀ および Au₃₃₃(SC₁₂H₂₅)₇₉ の π -A 曲線とその 1 階微分と 2 階微分を図 3-8 に示す。曲線の折れ曲がりの点は Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ や Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈ と比較して明瞭に確認できる。また、1 階微分および 2 階微分における曲線の幅はクラスターサイズの増加に伴い狭くなっていることがわかる。このことは圧縮における表面圧の上昇と相転移(単層→多層)が急峻に起きていることを示唆しており、粒径の増加に伴う相互作用の増大と対応している。図 3-9 に Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄, Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀, Au₃₃₃(SC₁₂H₂₅)₇₉ 膜の 2 階微分の極小点における TEM 像を示している。Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄ や Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀ では粒子の配列に規則性が見られないことと対照的に、Au₃₃₃(SC₁₂H₂₅)₇₉ では 6 回対称性の最密充填となっている領域が観測された。このことは粒径増加(Au₃₃₃(SR)₇₉ のコアの粒径は 2.2 nm[13])に伴う相互作用の増大によって、自己組織化による最密構造の形成が可能となったことを示唆している。

以上、Au_n(SC₁₂H₂₅)_m の π -A 曲線のサイズ依存性から、曲線の折れ曲がる点はサイズが大きいほど観測されやすく、サイズが小さいと明瞭ではなくなるが、二階微分の極小点が単層膜作製における良い指標となることがわかった。面積の広い領域からの圧縮では、水面における Au_n(SC₁₂H₂₅)_m の被覆率が増加するに

従って、表面圧が増加するが、多層化に際しては被覆率は変化しないため、表面圧の増加は緩やかとなる。したがって、 π -A 曲線の折れ曲がる点は単層膜作製の指標となり、大きいサイズでは明確に観測されている。一方で小さいサイズでは粒径が小さいことによって粒子間の相互作用が小さいことに加え、粒径と同程度、あるいはそれ以上の長さの配位子が配位しているため、自己集合的に密な単層膜は形成されにくい。実際に、小さいサイズでは、圧縮に際して $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ の存在しない領域を埋める過程と多層化する過程とが拮抗するが、 π -A 曲線の 2 階微分を指標とすることで、作製した単層膜では 3 割程度の多層膜ができるものの、数百 nm 以上の領域にわたる単層膜の作製ができることを明らかにした。クラスターサイズが増加すると NC 間の相互作用が大きくなり、 π -A 曲線の増加率の急峻な変化がみられるとともに、 $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ では、TEM 観察から 6 回対称性をもつ領域を含む密な膜を形成することがわかった。

続いて、配位子としてフェニルエタンチオールを用いた $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ の π -A 曲線と TEM 像を議論する。図 3-10 は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の π -A 曲線であり、ドデカンチオール保護の場合と比較して上昇率の変化が乏しい。10 mN/m で圧縮を停止し、TEM 観察を行ったところ、図 3-11(a)のように網目状になっており連続した膜は形成されていないことがわかった。粒子が存在する領域を拡大したところ、図 3-11(b)のように $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ のサイズ(コアの粒径 0.9 nm)よりも粒径の大きい粒子が観測されており、粒子が凝集していることを示唆している。粒子の凝集によるサイズの増加は電子線の照射により生じたと考えられるが、観察前の時点で $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ が多層に集合していたと考えられる。同様の挙動は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ においても観測された。図 3-12 は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の π -A 曲線であり、いずれも明確な折れ曲がりもなく増加し続けている。図 3-13 は $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の 5 mN/m での TEM 像であり、一様に広がった膜ではなく網目状になっている様子が確認できる。図 3-13(b)に示す拡大した像からは凝集したとみられる本来の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ より大きい粒径の粒子が観測されるものの、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ と比較すると、もとの粒径を保っている粒子も観測さ

れている。このように、フェニルエタンチオールで配位された $Au_n(SR)_m$ は水面上で集まりやすく、連続的な単層膜が形成されないことがわかった。 $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ や $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$ は単結晶が得られている[6,14]ことからわかるように結晶化しやすい NC であり、水面上に展開した際に疎水性相互作用で NC 同士が集まったのだと考えられる。凝集の程度は $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^{-1}[TOA]^+$ が $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$ と比較してより広範に起きていたことは、結晶化のしやすさの違いを反映していると考えられる。

3.3.2 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ を活性層としたメモリデバイスの電荷注入特性評価

本項では分子様の電子準位をもつ $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$, $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$, $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$ に関して、それらの単層膜を浮遊ゲートとしたメモリデバイスの電荷注入特性と個々の NC の電子準位との相関を議論する。

図 3-14 に、 $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}]^0$, $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18}$, $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$ 単層膜を活性層とした浮遊ゲートメモリデバイスの容量-電圧($C-V_{gate}$)曲線を参照曲線とともに示す。いずれのデバイスにおいても明瞭なヒステリシスが観測され、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ への電荷注入に基づくメモリデバイス動作が観測された。参照曲線は浮遊ゲート層に電荷が注入されない狭い電位範囲の掃引で得た $C-V_{gate}$ 曲線であり、デバイスごとに最初の測定で評価を行った。参照曲線からの負のシフトは浮遊ゲート層にホールが注入されていることを意味し、正のシフトは電子の注入を意味する。シフト量は電荷の注入量に比例し、(2.6.2-1)の関係がある。デバイスごとに参照曲線における電位の位置が異なるため、ヒステリシス挙動における負のシフトと正のシフト量を正確に評価するためには、それぞれのデバイスで参照曲線の測定を行う必要がある。また、一度浮遊ゲートに電荷が注入されると浮遊ゲートに電荷が保持され、曲線がシフトした状態になるため参照曲線の評価は初めに行う必要がある。図 3-14 のように $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ を浮遊ゲートとしたメモリデバイスの $C-V_{gate}$ 曲線では時計回りのヒステリシスが明瞭に観測され、参照曲線に対して負のシフトと正のシフトがいずれのサイズ、組成においても観測された。ヒステリシスが時計回りに観測されたことから電荷の注入はゲート電極から生じ、正の V_{gate} を印加することでホールが注入され負

の V_{gate} を印加することで電子が注入されることがわかる。浮遊ゲート層がないデバイス構造体(Au/CYTOP[®]/SiO₂/p-Si/Al)における C - V_{gate} 曲線は図 3-15 であり、ヒステリシスは観測されていないことから、 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ 層を有する場合に観測されるヒステリシス挙動は $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ への電荷注入に基づくと結論される。図 3-14 では各デバイスで蓄積領域の静電容量の値が異なっている。これは絶縁層である SiO₂ とポリマーの厚みのばらつきや、 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ 膜の多層化の程度の違いに由来すると考えられる。一方で、参照曲線からのシフト量は同じ $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ であれば異なるデバイスにおいても再現しているため、静電容量の絶対値の違いによらず、電位シフトからデバイス特性を評価することは可能であると考えられる。また、掃引する電位の範囲を徐々に増やして C - V 測定を行った際の電位シフトは図 3-16 に示す通りであり、正のシフト量と負のシフト量の比は、大きい掃引電位ではほぼ一定となることがわかる。以下では±10 V の掃引での曲線における、参照曲線からのシフト量を基に、浮遊ゲート層への電荷注入特性を議論する。

参照曲線に対する負のシフトと正のシフトを、+10 V と-10 V における静電容量の値の平均値での V_{gate} をもとに評価したところ、図 3-17 となった。図中のエラーバーは 2 つ以上の異なるデバイスでの標準誤差、あるいは単純誤差を意味している。 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ のサイズ、合金組成によって電位シフトが異なることがわかる。(2.6.2-1)式を用いて、注入された電荷の密度をシフト量から算出すると表 3-1 のようになる。したがって、注入された電子の数に対するホール数の比 ($N_{\text{hole}}/N_{\text{electron}}$) は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ で 1.4, $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ で 2.1, $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ で 3.0 である。 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ 単層膜への電荷注入は $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ の金属コアにおける酸化(ホール注入)あるいは還元(電子注入)に由来する。分子様の電子準位を有するこれら $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ の超原子コアは酸化還元電位が報告されている。図 3-18 には、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ における既報の酸化還元電位[15]に基づいて図示したエネルギーダイヤグラムである。図中の E_F は電圧を印加していない場合の金電極のフェルミ準位を表しており、標準水素電極電位が真空準位に対して 4.44 eV であるこ

とと[16]、金の仕事関数が 5.3 eV であること[17]に基づいている。第一酸化電位(+1/0)は 0.1 eV 程度の差しかないが、第二酸化電位(+2/+1)は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の方が $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比較して、0.5 V 程度正である。金電極のフェルミ準位 (E_F)はゲート電圧を印加していない状態では図 3-18 に示す通り、第一酸化電位よりも正であることから、ホールの注入に関しては第二酸化電位を比較することが妥当であると考えられる。電子の注入に関して考えると、第一酸化還元電位(0/-1)は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の方が $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比較して正である。以上のことは、同じ電位範囲で掃引を行った場合は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の方が $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ と比較して電子を注入しやすく、ホールを注入しにくいということを表している。この傾向は $N_{\text{hole}}/N_{\text{electron}}$ が $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と比較して $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の方が大きいという C - V_{gate} 測定の結果と対応している。同様に、酸化還元電位に基づいて合金クラスターにおける特性変化も説明できる。既報の $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ および $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ の酸化還元電位[18]に基づいたエネルギーダイヤグラムを図 3-19 に示す。配位子の長さが異なるが、NC 間の定性的な比較としては指標となり得る。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の比較と同様で、第一酸化電位(+1/0)は同等の値を示すことに対し、第二酸化電位(+1/+2)は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ の方が、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ と比較して有意に正である。また、第一還元電位(0/-1)は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ の方が $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ と比較して有意に正であり、以上のことから、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ の方が $\text{Au}_{38}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{24}$ と比較して電子を注入しやすく、ホールを注入しにくいということを表している。このことは、 $N_{\text{hole}}/N_{\text{electron}}$ が $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と比較して $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の方が大きい、という C - V_{gate} 測定の結果と対応している。

上述のように、 $\text{Au}_m(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ が浮遊ゲート層としてメモリデバイス動作をすることが明らかとなり、電荷注入特性は個々の超原子コアの酸化還元電位と相関していることを見出した。

3.3.3 メモリデバイスの顕微観察と Langmuir 膜転写法について

本項では基板上に転写した単層膜の形態観察と作製したデバイスの断面 TEM 観察による積層構造の評価に関して述べる。さらに、サイズの大きい

$\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ において基板の親水性・疎水性を変えて転写を行った結果から、基板表面と $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の親水性・疎水性の相性を最適化することで転写率が向上することを示す。

図 3-20(a)は基板上に転写した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ 単層膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像であり、青線上の高さプロファイルを図 3-20(b)に示す。基板のほぼすべての領域が膜で覆われており、1 層当りの高さは 3.5 nm であるため $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ のサイズ(金コア:0.9 nm の上下にドデカンチオール: all *trans* のコンフォメーションで 1.4 nm ずつ)と対応している。したがって、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ では、水面上に作製した単層膜を Langmuir-Schaefer による転写を行うことで、基板上に単層膜を堆積できることが確認できた。

図 3-21(a)は、本章で議論した浮遊ゲートメモリデバイスの断面模式図を示しており、(b)には 2.7 節に記した手法により薄片化した、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ を浮遊ゲートとしたデバイスの断面 TEM 像を示す。集束イオンビーム(FIB)加工によるダメージによって粒子は本来のサイズよりも大きく観察されているものの、(a)に示す積層構造体が想定通り作製できていることが確認できる。

最後に、 $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ に基づくデバイスの作製に関して述べる。 $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ では Langmuir 膜がわずかに紫色を呈しているが、2.4.1 項に記す通常の手順で清浄化を行った基板に Langmuir-Schaefer 法による転写を試みると、基板が付着した部分も水面上に色が残っており、転写が十分になされていないことが示唆された。実際、デバイス構造を作製し、 $C-V_{\text{gate}}$ 曲線を評価すると図 3-22(a)となり、ヒステリシス幅は 0.25 V と小さかった。ドデカンチオール保護金クラスターはサイズの増加とともに疎水性となることが知られており [19]、親水性の SiO_2 表面との相互作用が小さく、転写率が低いのではないかと推察した。そこで、基板表面を適度に疎水性にするために、清浄化の手順において超音波洗浄のみを行い、UV/オゾンクリーニングを行っていない基板を用いた。図 2-3 の通り UV/オゾンクリーニング後の基板の超純水に対する接触角は $\sim 38^\circ$ であるのに対し、超音波洗浄のみを行った基板では $\sim 85^\circ$ となり疎水的であることがわかる。本基板で同様に $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ 膜の転写を行ったところ、

水面の色が基板を付着した部分のみ白抜け、となる様子が観察された。メモリデバイスを作製したところ、図 3-22(b)のようにヒステリシス幅が 0.66 eV と増加し、転写率の向上が示唆された。以上のことから、Langmuir-Schaefer 法による基板への転写に際しては、転写する物質と基板との親和性が転写率に大きく影響することがわかった。

3.4 結論

本章では浮遊ゲートメモリデバイスの特性を精密に制御することを目的として、従来型の粒径制御のナノ粒子をさらに微細化し、原子レベルで精密に合成されたナノクラスター(NC)を浮遊ゲートとして活用した研究に関して論じた。精密合成された NC の均一性をデバイス動作にできるだけ反映させるために、単層膜を浮遊ゲートとし、容量-電圧測定によって浮遊ゲートへの電荷注入特性を評価することで動作原理の理解を目指した。

配位子保護金属 NC($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)の単層膜は Langmuir-Blodgett 法に基づき、表面圧と面積の等温曲線と透過型電子顕微鏡による形態観察を解析することで精度よく作製する手法を確立することができた。さらに、基板上へ転写してメモリデバイス構造体を作製し、電荷注入特性評価法を検討することで浮遊ゲートメモリデバイスの評価手法を構築することができた。

分子様の電子準位を有する $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$, $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$, $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ の単層膜を浮遊ゲート層とした際の電荷注入特性は、 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ の酸化還元電位と相関していることがわかった。本結果は、クラスターサイズ、合金組成による電子準位の設計を行うことで、メモリデバイス特性の制御が可能であることを実証したものであると位置づけられる。

参考文献

- (1) Tiwari, S.; Rana, F.; Hanafi, H.; Hartstein, A.; Crabbé, E. F.; Chan, K. A. Silicon Nanocrystals Based Memory. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *68*, 1377.
- (2) Normand, P.; Kapetanakis, E.; Dimitrakis, P.; Tsoukalas, D.; Beltsios, K.; Cherkashin, N.; Bonafos, C.; Benassayag, G.; Coffin, H.; Claverie, A.; Soncini, V.; Agarwal, A.; Ameen, M. Effect of Annealing Environment on the Memory Properties of Thin Oxides with Embedded Si Nanocrystals Obtained by Low-Energy Ion-Beam Synthesis. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 168–170.
- (3) Shi, Y.; Saito, K.; Ishikuro, H.; Hiramoto, T. Effects of Traps on Charge Storage Characteristics in Metal-Oxide-Semiconductor Memory Structures Based on Silicon Nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2358–2360.
- (4) Hanafi, H. I.; Tiwari, S.; Khan, I. Fast and Long Retention-Time Nano-Crystal Memory. *IEEE Trans. Electron Devices* **1996**, *43*, 1553–1558.
- (5) Yun, M.; Mueller, D. W.; Hossain, M.; Misra, V.; Gangopadhyay, S. Sub-2 nm Size-Tunable High-Density Pt Nanoparticle Embedded Nonvolatile Memory. *IEEE Electron Device Lett.* **2009**, *30*, 1362–1364.
- (6) Zhu, M.; Aikens, C. M.; Hollander, F. J.; Schatz, George C. Correlating the Crystal Structure of A Thiol-Protected Au₂₅ Cluster and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885.
- (7) Zhu, M.; Eckenhoff, W. T.; Pintauer, T.; Jin, R. Conversion of Anionic [Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈]⁻ Cluster to Charge Neutral Cluster via Air Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14221–14224.
- (8) Comeau, K. D.; Meli, M. V. Effect of Alkanethiol Chain Length on Gold Nanoparticle Monolayers at the Air-Water Interface. *Langmuir* **2012**, *28*, 377–381.
- (9) Bresme, F.; Oettel, M. Nanoparticles at Fluid Interfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 413101.
- (10) Heath, J. R.; Knobler, C. M.; Leff, D. V. Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 189–197.
- (11) 北原文雄. 界面・コロイド化学の基礎, 講談社, 1994.

- (12) Negishi, Y.; Kurashige, W.; Niihori, Y.; Iwasa, T.; Nobusada, K. Isolation, Structure, and Stability of a Dodecanethiolate-Protected Pd₁Au₂₄ Cluster. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219–6225.
- (13) Qian, H.; Zhu, Y.; Jin, R. Atomically Precise Gold Nanocrystal Molecules with Surface Plasmon Resonance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 696–700.
- (14) Qian, H.; Eckenhoff, W. T.; Zhu, Y.; Pintauer, T.; Jin, R. Total Structure Determination of Thiolate-Protected Au₃₈ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280–8281.
- (15) Chaki, N. K.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Shichibu, Y. Ubiquitous 8 and 29 kDa Gold : Alkanethiolate Cluster Compounds : Mass- Spectrometric Determination of Molecular Formulas and Structural Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608–8610.
- (16) Trasatti, S. The Absolute Electrode Potential : An Explanatory Note. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955–966.
- (17) Sachtler, W. M. H.; Dorgelo, G. J. H.; Holscher, A. A. The Work Function of Gold. *Surf. Sci.* **1966**, *5* (1), 221–229.
- (18) Kwak, K.; Tang, Q.; Kim, M.; Jiang, D. E.; Lee, D. Interconversion between Superatomic 6-Electron and 8-Electron Configurations of M@Au₂₄(SR)₁₈ Clusters (M = Pd, Pt). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10833–10840.
- (19) Negishi, Y.; Nakazaki, T.; Malola, S.; Takano, S.; Niihori, Y.; Kurashige, W.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T.; Häkkinen, H. A Critical Size for Emergence of Nonbulk Electronic and Geometric Structures in Dodecanethiolate-Protected Au Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1206–1212.

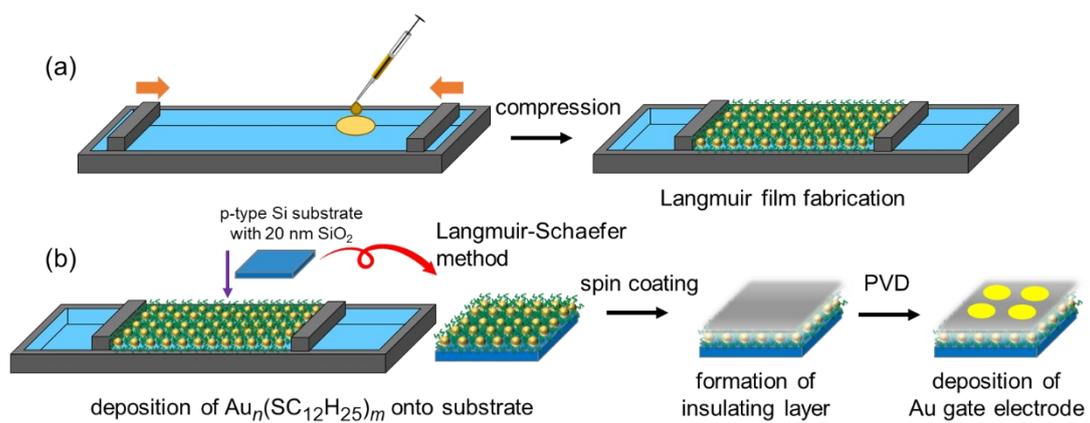


図 3-1 (a)Langmuir-Blodgett 法に基づく単層膜の作製と(b)浮遊ゲートメモリデバイスの作製手法の模式図。

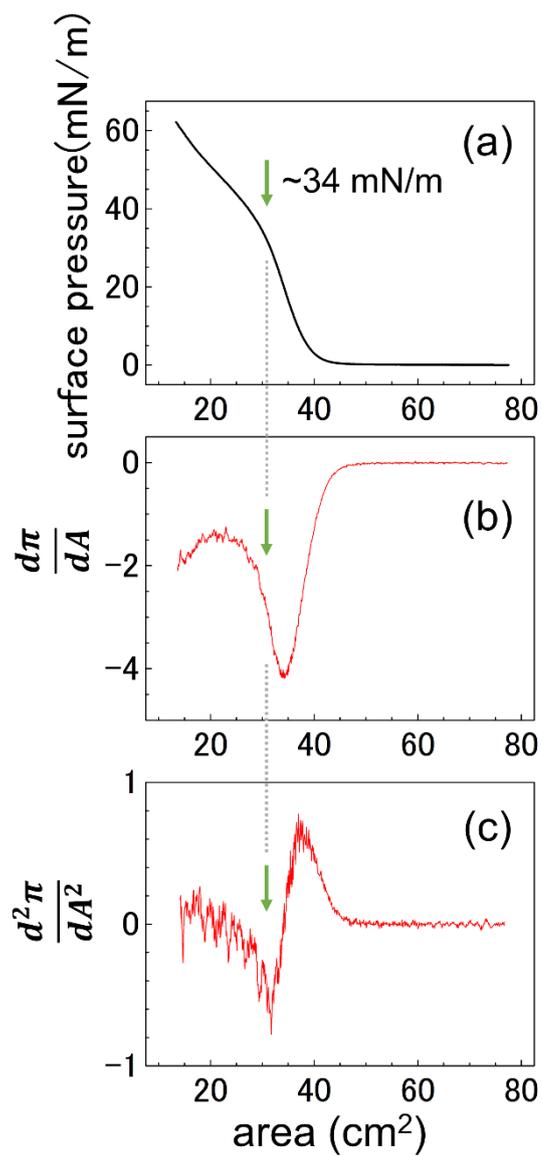


図 3-2 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ の(a) π - A 曲線とその(b)1 階微分と(c)2 階微分。矢印は π - A 曲線における 2 階微分が極小となる点を表す。

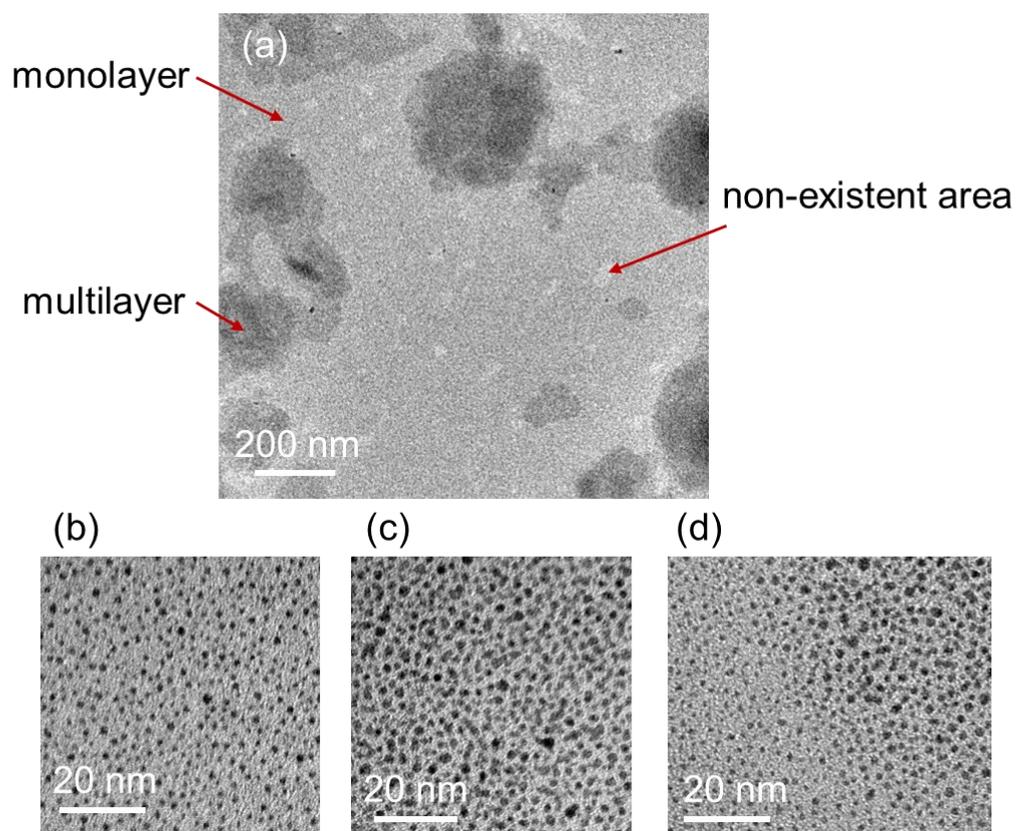


図 3-3 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ の π - A 曲線における 2 階微分の極小点での TEM 像。(a) 広域の像 (b) 単層の領域 (c) 多層の領域 (d) 単層と多層の境界を拡大して観察した像

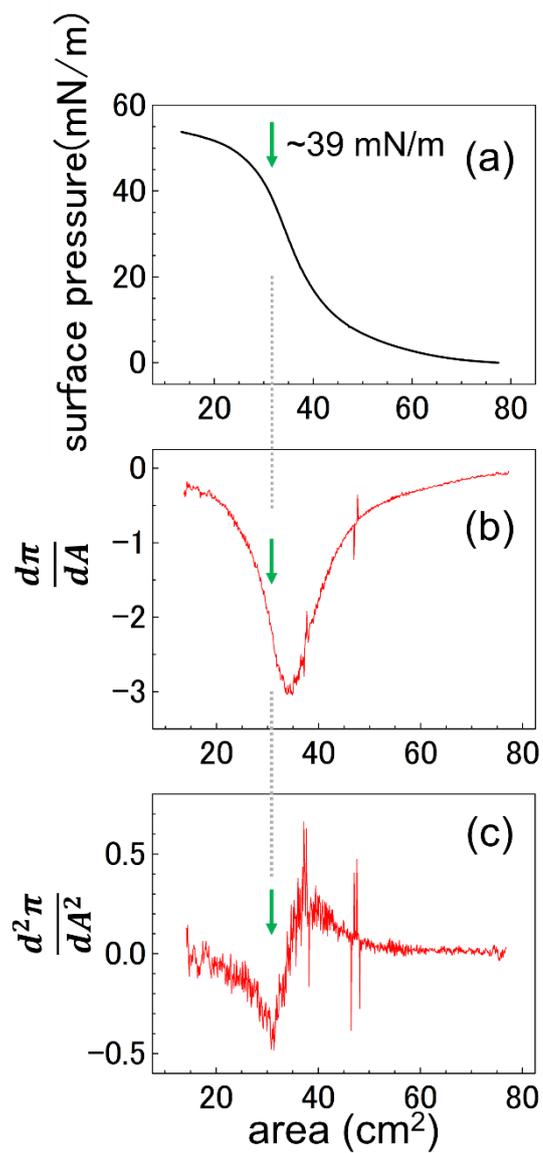


図 3-4 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の(a) π - A 曲線とその(b)1 階微分と(c)2 階微分。矢印は π - A 曲線における 2 階微分が極小となる点を表す。

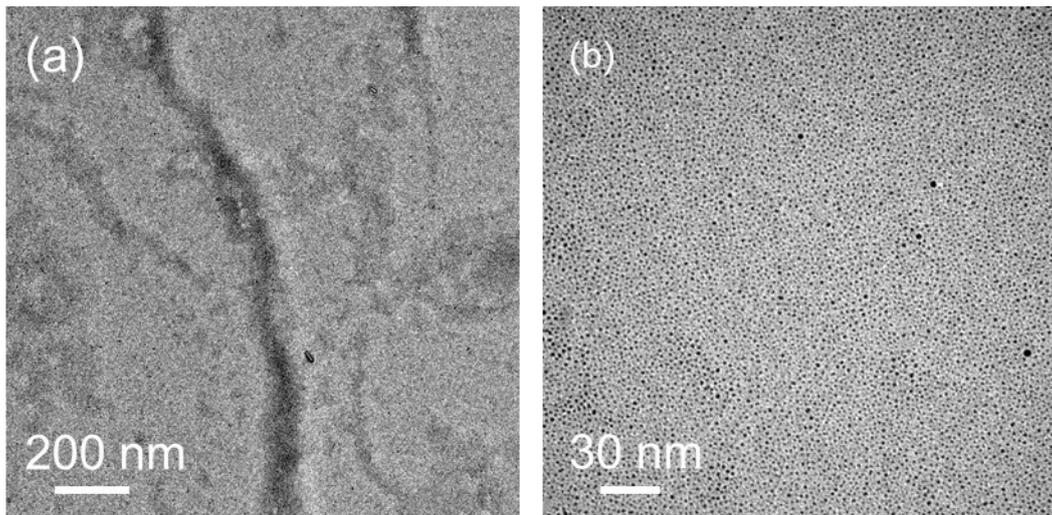


図 3-5 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の π - A 曲線における 2 階微分の極小点での TEM 像。(a)広域の像(b)単層の領域を拡大した像。

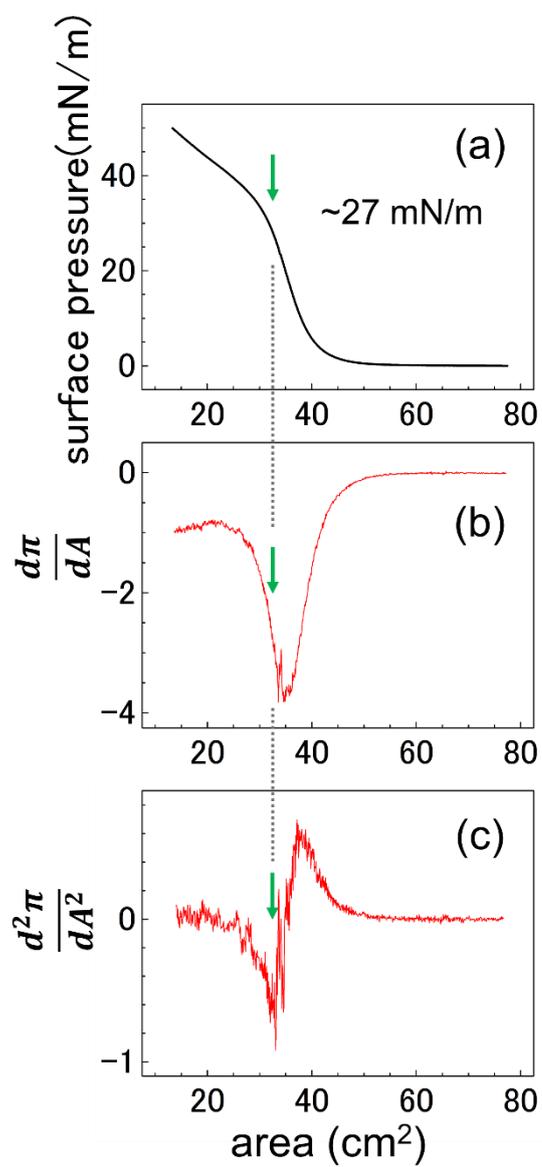


図 3-6 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の(a) π - A 曲線とその(b)1 階微分と(c)2 階微分。矢印は π - A 曲線における 2 階微分が極小となる点を表す。

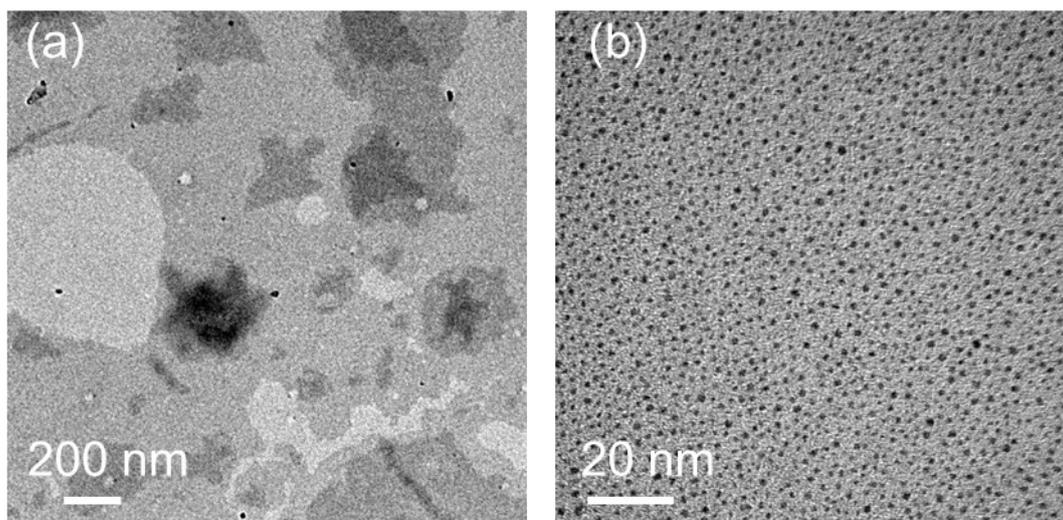


図 3-7 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の π - A 曲線における変曲点での TEM 像。(a)広域の像(b)単層の領域を拡大した像。

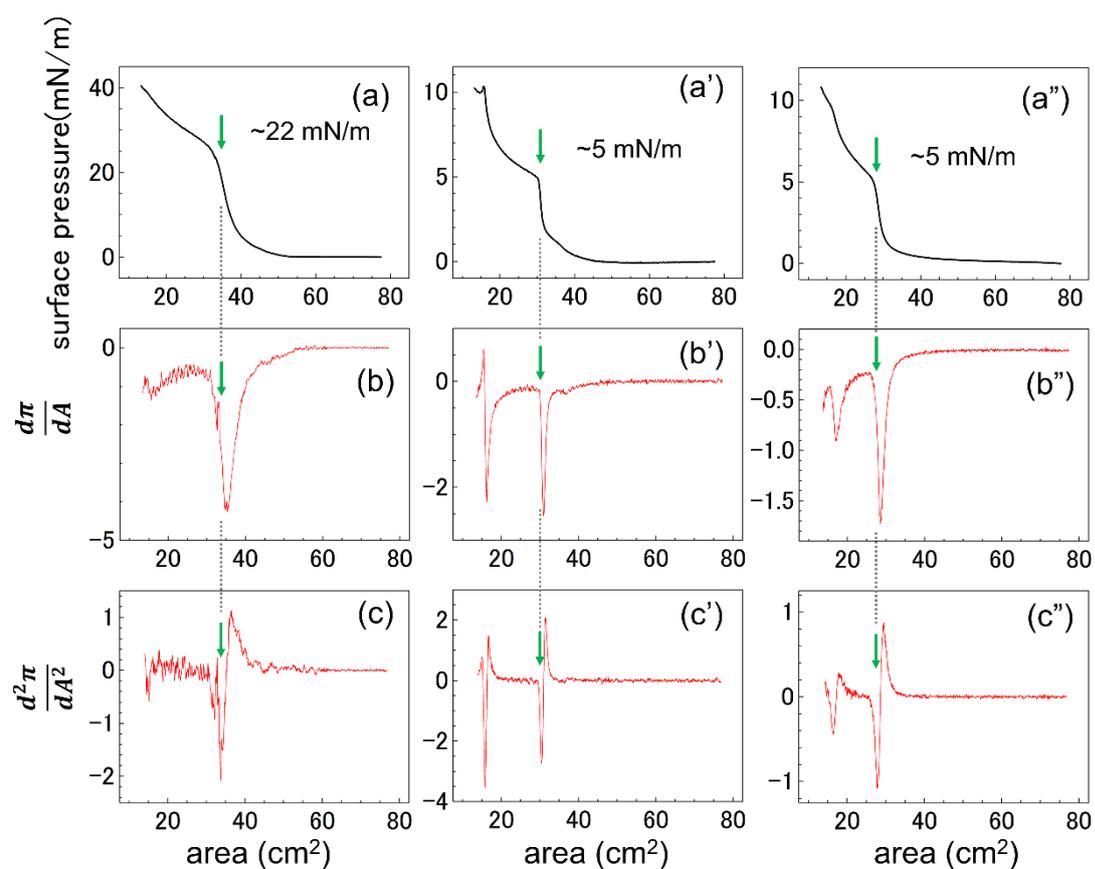


図 3-8 (a-c)Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₁₈, (a'-c')Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀, (a''-c'')Au₃₃₃(SC₁₂H₂₅)₇₉ の π - A 曲線とその 1 階微分と 2 階微分。矢印は π - A 曲線における 2 階微分が極小となる点を表す。

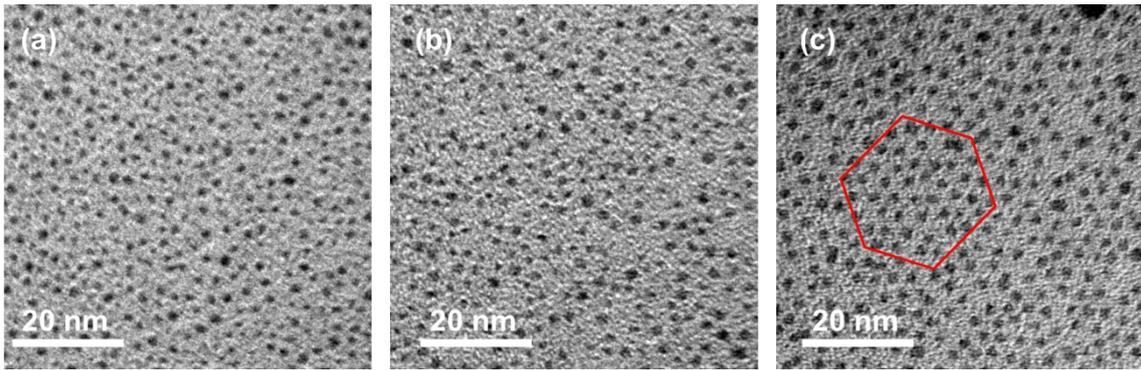


図 3-9 (a) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$, (b) $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$, (c) $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ 単層膜の TEM 像。(c)の赤線部分は最密充填であることを記している。

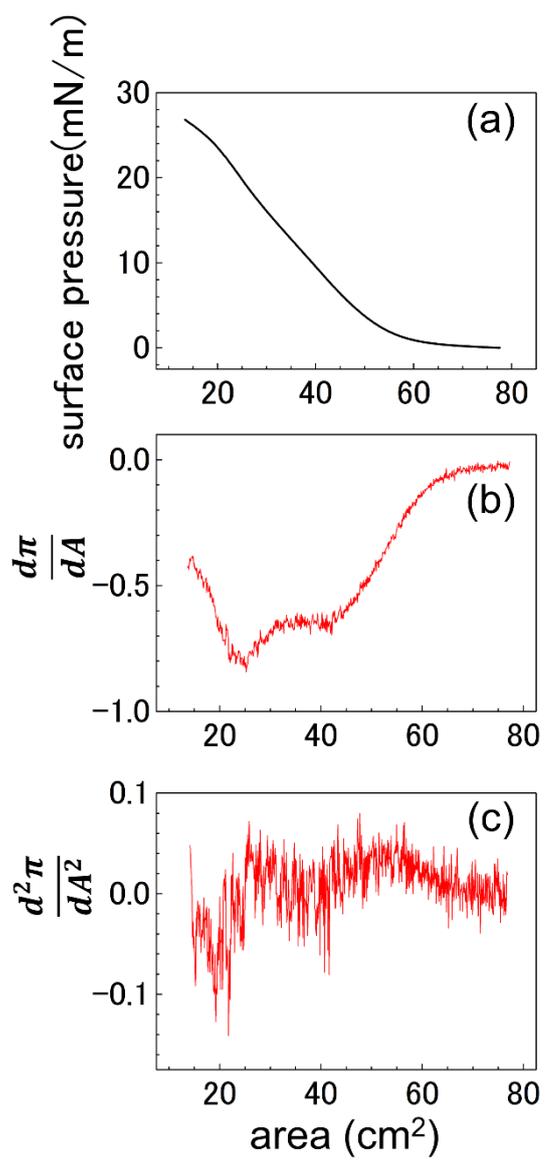


図 3-10 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の (a) π - A 曲線とその (b) 1 階微分と (c) 2 階微分。

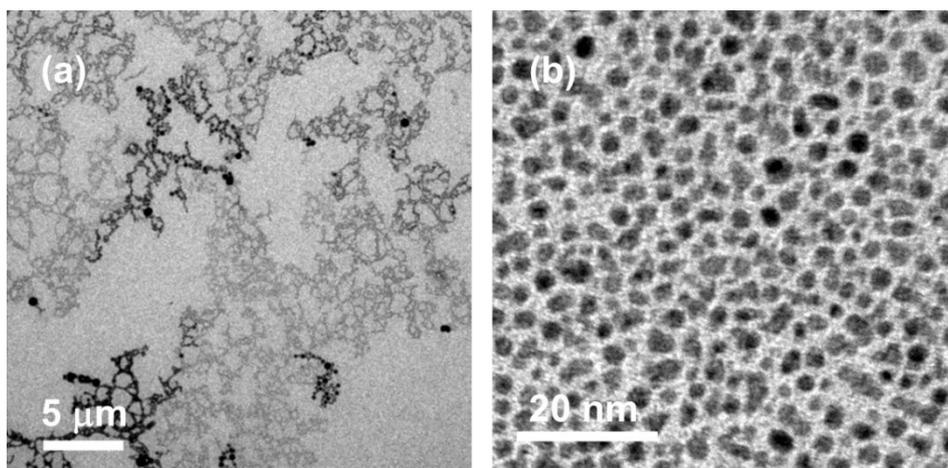


図 3-11 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^{-1}[\text{TOA}]^{+}$ の 10 mN/m での TEM 像。(a)広域の像(b)拡大した像。

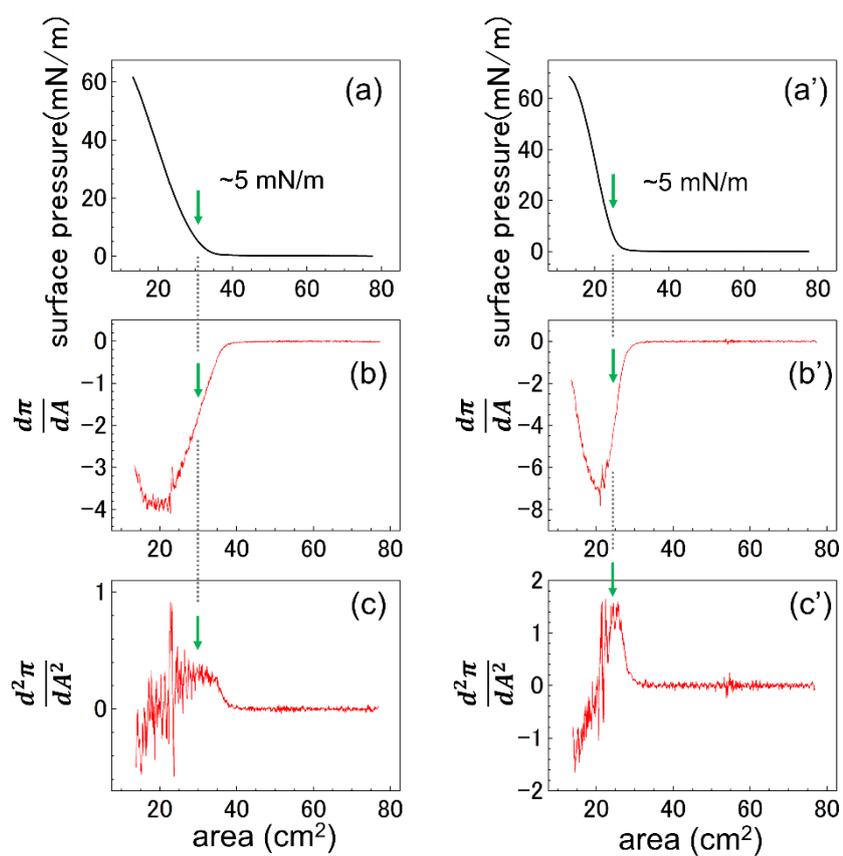


図 3-12 (a-c)[Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁰, (a'-c')Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ の π - A 曲線とその 1 階微分と 2 階微分。矢印は π - A 曲線における 2 階微分が極大となる点を表す。

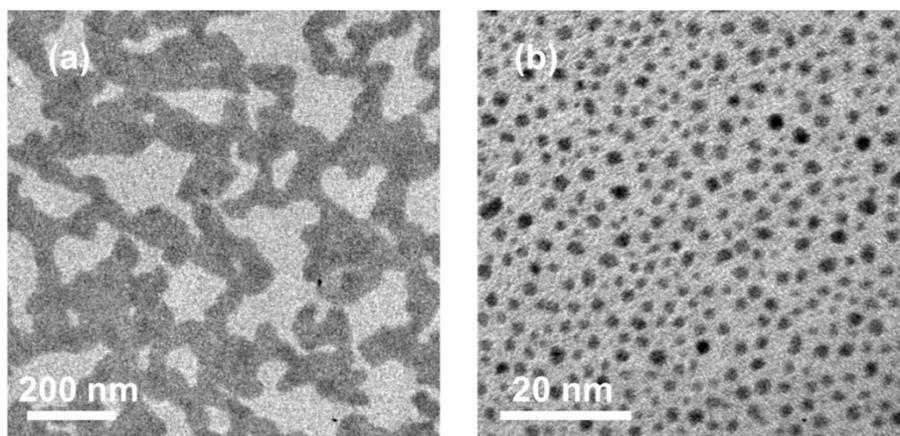


図 3-13 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}^+$ の 5 mN/m での TEM 像。(a)広域の像(b)拡大した像。

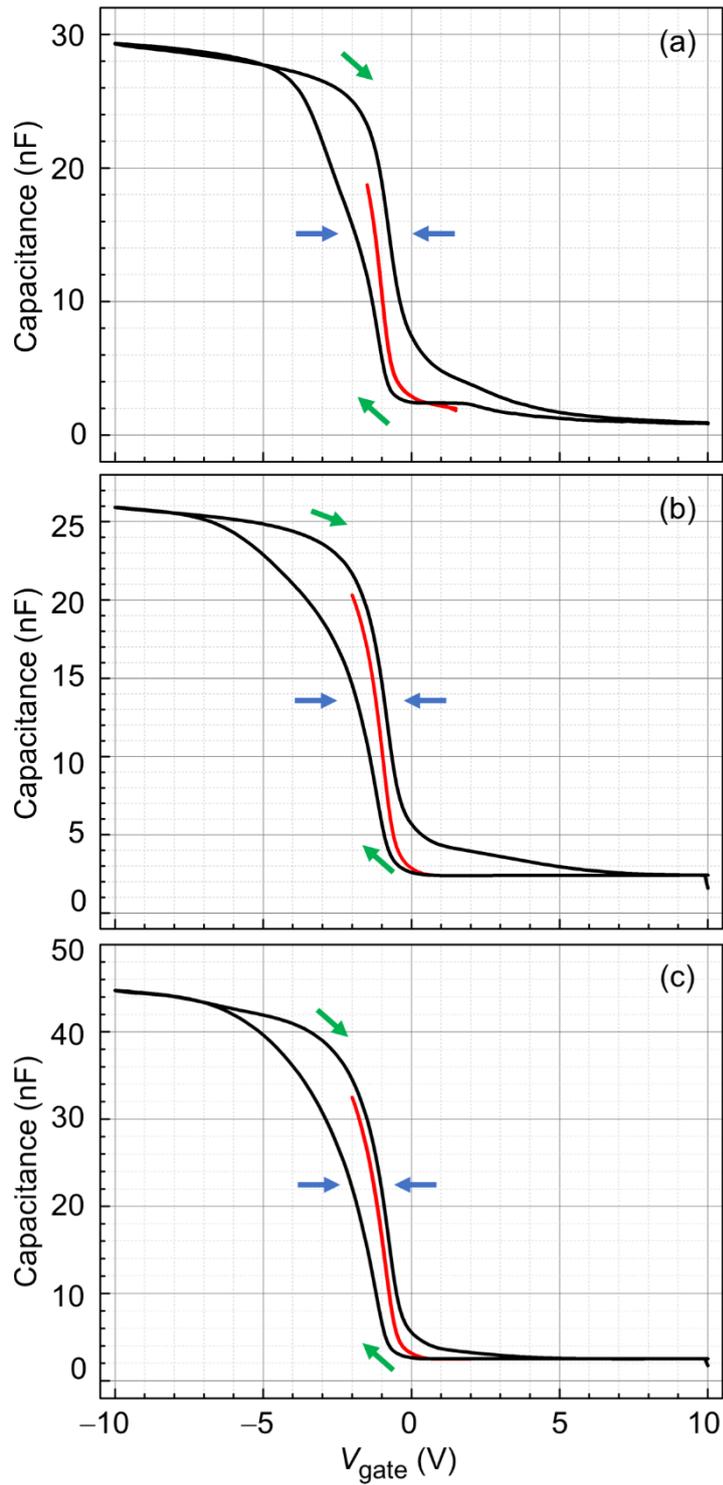


図 3-14 (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$, (b) $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$, (c) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 単層膜を活性層とした浮遊ゲートメモリデバイスの C - V_{gate} 曲線。(赤線は参照曲線)

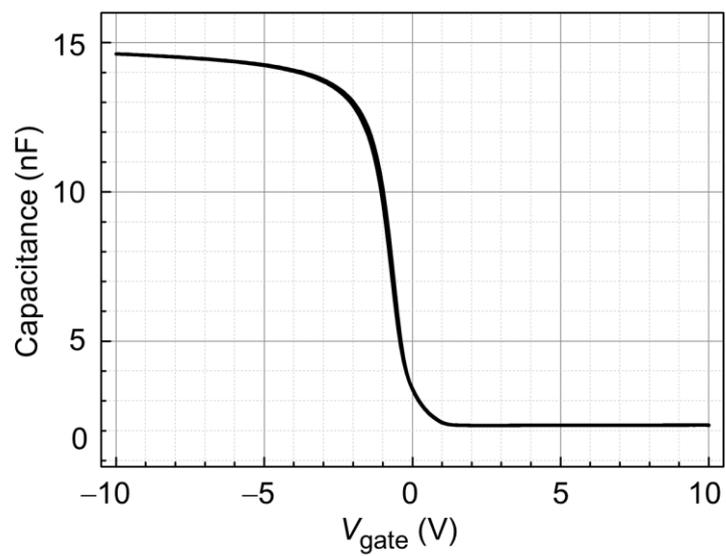


図 3-15 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ の転写を行っていないデバイス構造体における C - V_{gate} 曲線。

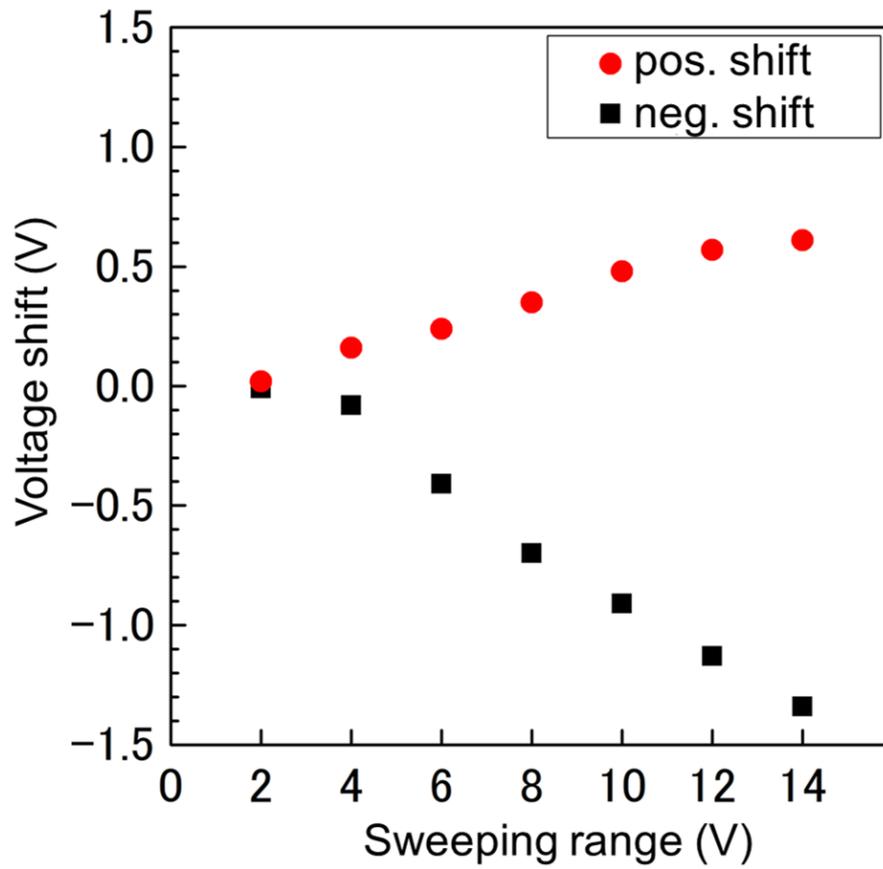


図 3-16 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ を浮遊ゲートとしたデバイスの $C-V$ 曲線における正のシフトと負のシフトの掃引電圧依存性

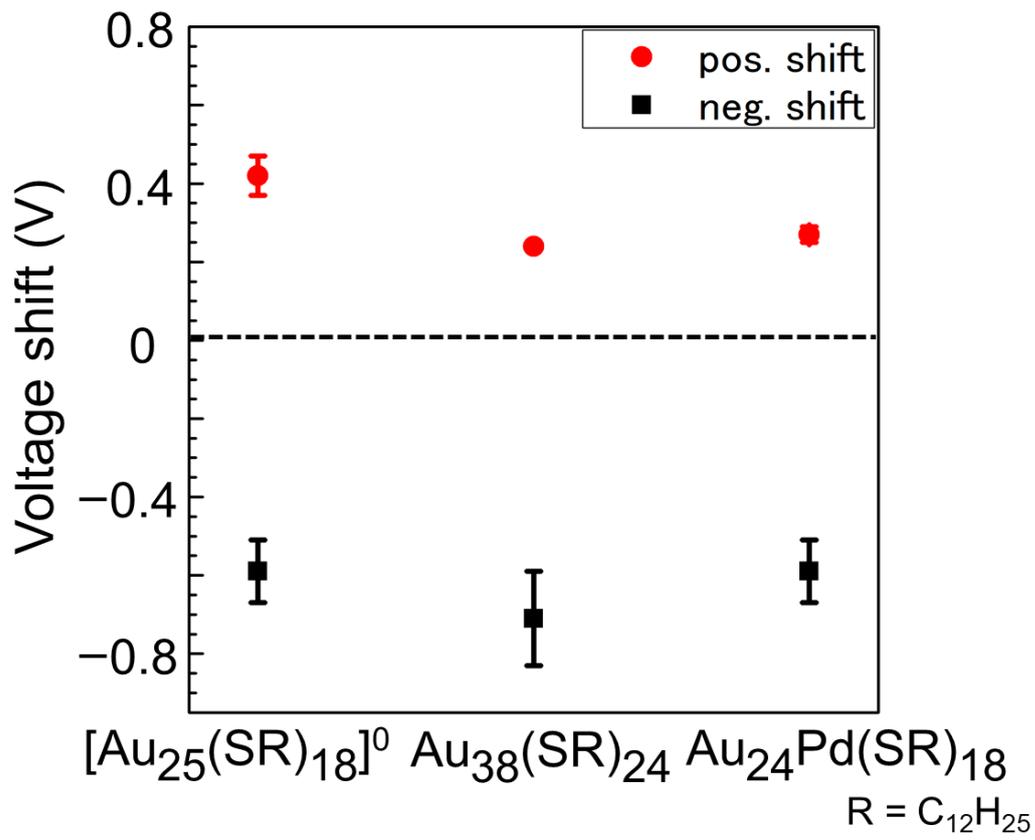


図 3-17 [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰, Au₂₄Pd(SC₁₂H₂₅)₁₈, Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄を活性層とした浮遊ゲートメモリデバイスの $C-V_{\text{gate}}$ 曲線における参照曲線からのシフト。

表 3-1 $C-V_{\text{gate}}$ 曲線の電位シフトから見積もられた $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ 単層膜へ注入されたホールおよび電子の密度

	hole density (cm^{-2})	electron density (cm^{-2})
$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	6.2×10^{11}	4.4×10^{11}
$\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$	6.2×10^{11}	2.8×10^{11}
$\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$	7.5×10^{11}	2.5×10^{11}

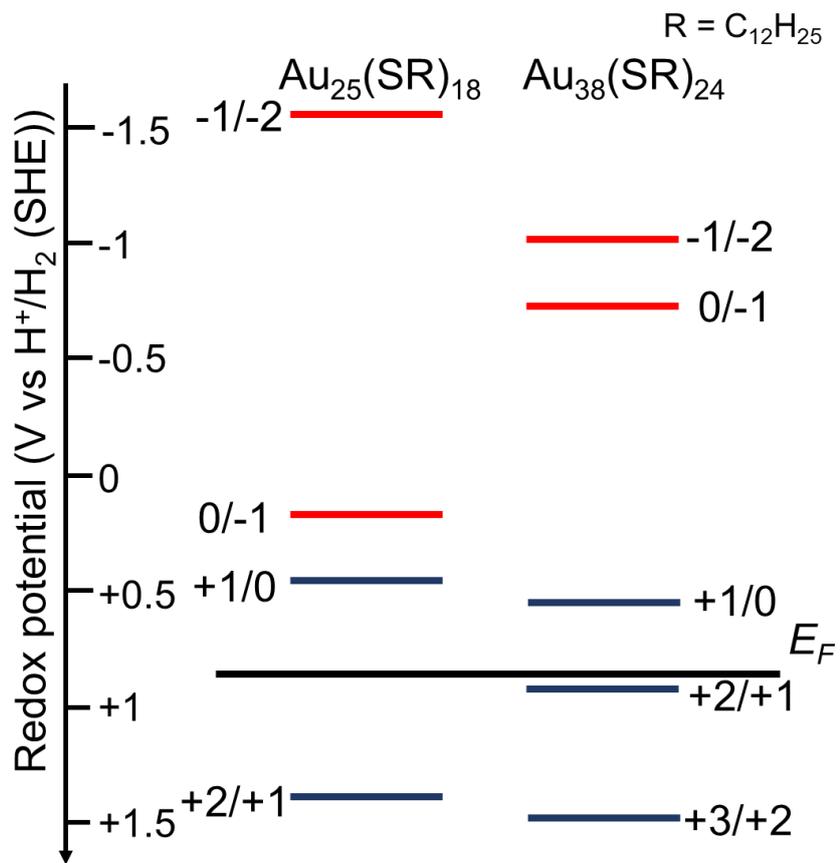


図 3-18 Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ および Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄ の酸化還元電位。E_Fはゲート電圧を印加していない場合の金電極のフェルミ準位を表している。

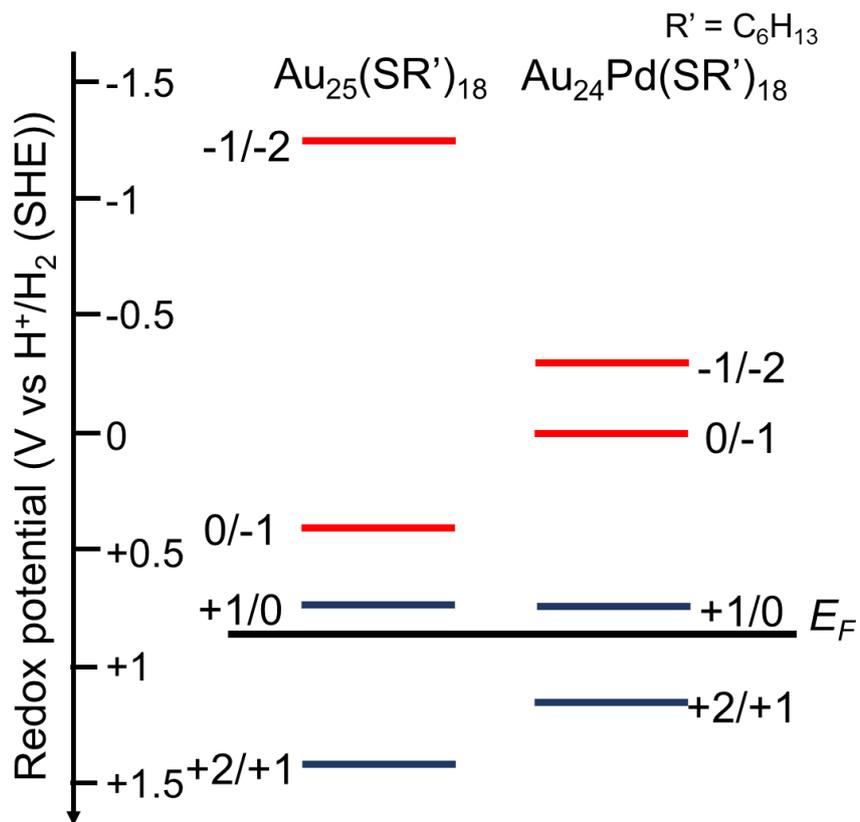


図 3-19 Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈ および Au₂₄Pd(SC₆H₁₃)₁₈ の酸化還元電位。E_Fはゲート電圧を印加していない場合の金電極のフェルミ準位を表している。

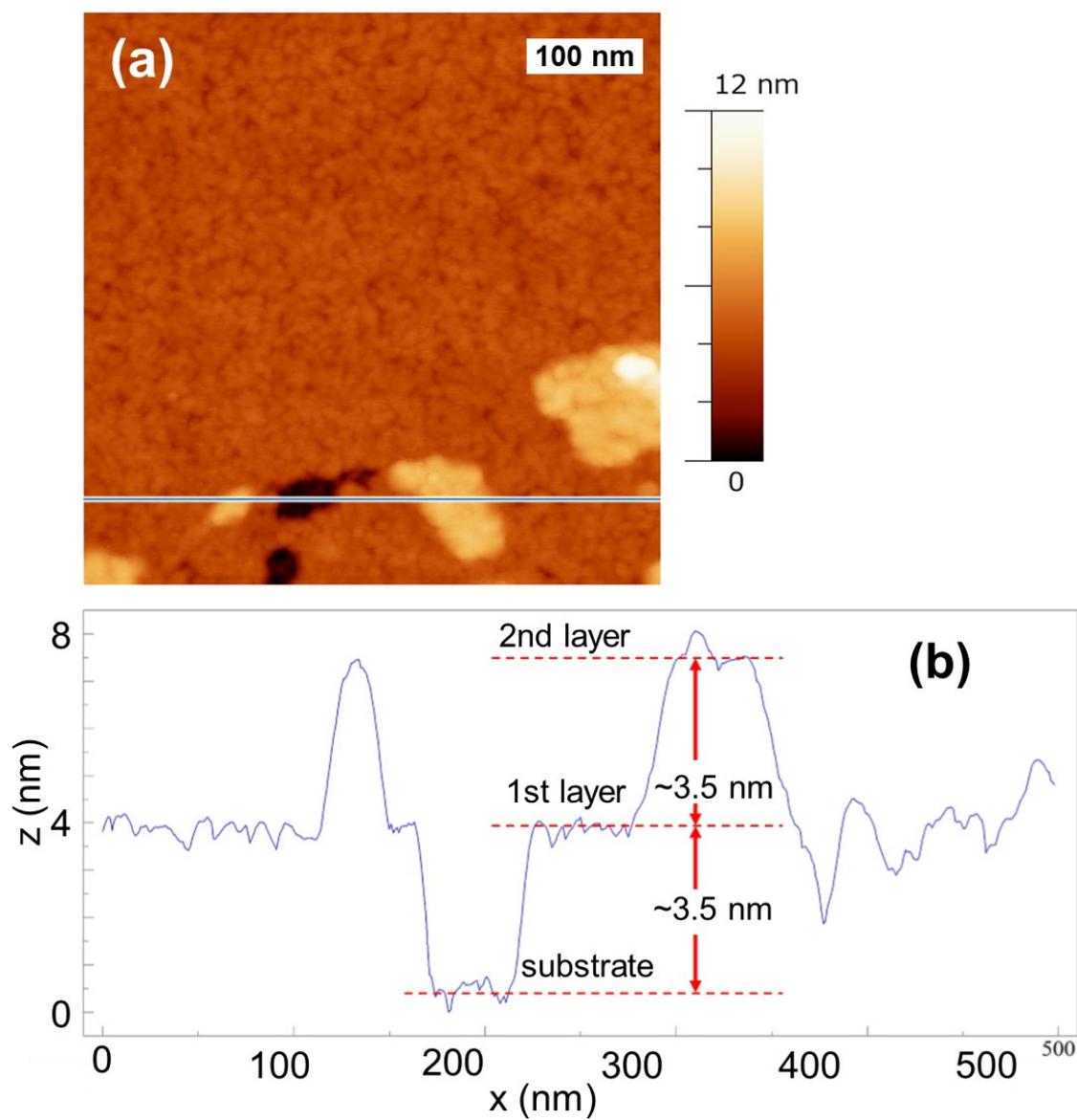


図 3-20 熱酸化膜付き Si 基板に転写した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ 単層膜の(a)AFM 像と (b)青線上の高さプロファイル。

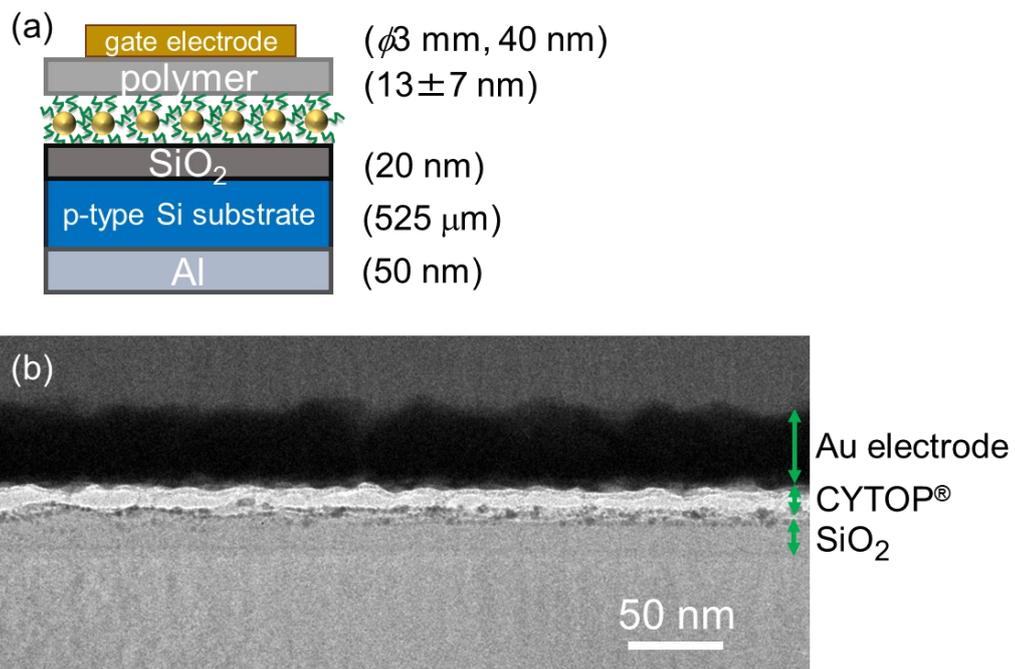


図 3-21 浮遊ゲートメモリデバイスの(a)断面模式図と(b)FIB加工により薄片化した、Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄単層膜を浮遊ゲートとしたデバイスの断面 TEM 像。

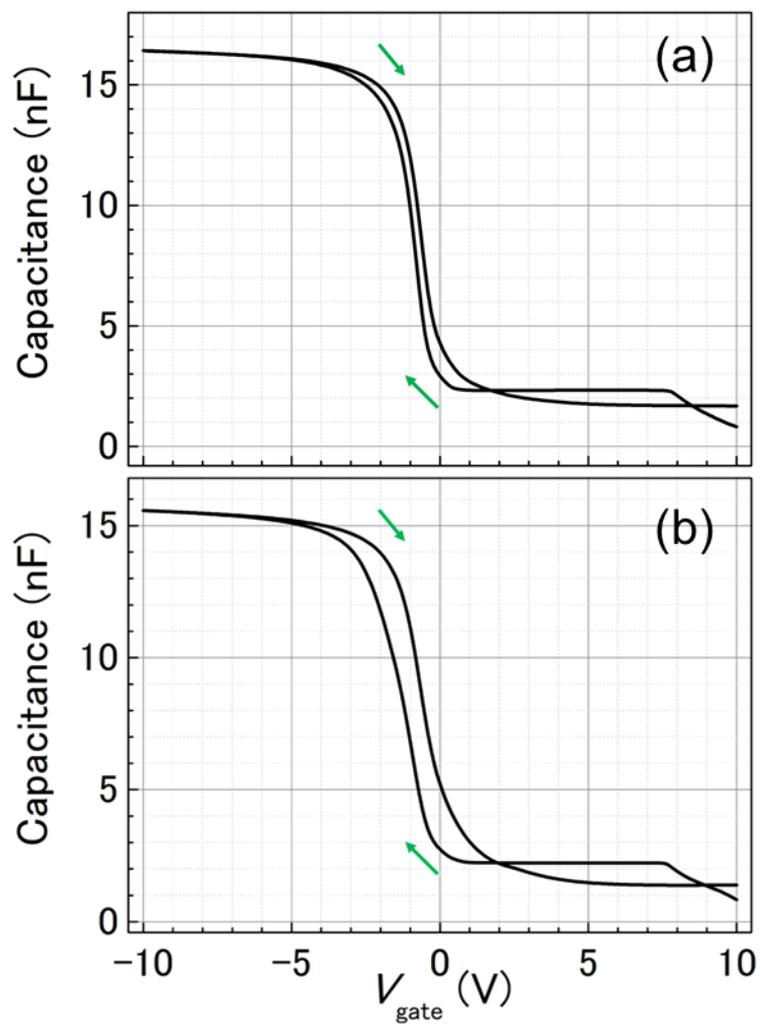


図 3-22 $\text{Au}_{333}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{79}$ 単層膜を(a)UV/オゾンクリーニングにより清浄化した基板へ転写した場合と、(b)UV/オゾンクリーニングによる清浄化を行っていない基板へと転写した場合に、それぞれ作製した浮遊ゲートメモリデバイスにおける C - V_{gate} 曲線。

第4章

赤外反射吸収分光による

チオラート保護金ナノクラスターにおける

配位子の配向性と秩序性の評価

4.1 序

配位子保護金属ナノクラスター($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)は、金属コアの離散的な電子準位を活用した機能発現が可能となる。第 3 章で論じたように金属コアの酸化還元を利用したメモリ機能[1,2]に加え、光触媒機能の報告[3]など幅広い応用展開が期待できる。金属コアからの電子の授受には金属コアの電子準位に加え、コアを取り囲む保護配位子の影響も無視できない。多くの保護配位子は絶縁性であるため、電荷移動に際しては障壁として作用することとなる。チオール分子のコンフォメーションの変化は絶縁層の実効的な厚みを変化させることと対応しており、酸化還元の数値定数が変化することにつながる。実際、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_{18}$ において電荷移動定数はアルキル鎖の長さ n に加え、配位子のコンフォメーションにも依存することが、電気化学測定による速度定数の評価と分子動力学シミュレーションによる配位子のコンフォメーション評価の結果明らかとなった[4]。配位子のコンフォメーションは絶縁層の実効的な厚みの制御に加えて、金属コアの電子状態への作用という観点でも重要である。根岸らはアゾベンゼンを修飾したチオールで保護された Au_{25} 量体ナノクラスターにおいて、光照射によるアゾベンゼンのコンフォメーション変化に伴うダイポールの変化によって金属コアの酸化還元電位がシフトすることを報告している[5]。上述のように、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の機能を理解するためにはコアの電子状態のみならず、配位子の幾何構造も重要である。配位子の幾何構造の評価は従来固体や溶液において行われてきた。固体では単結晶 X 線構造解析による幾何構造の決定による配位子の最安定なコンフォメーションが明らかにできる。しかしながら、得られる構造情報では配位子は留まっていると考えられ、時間変化する配位子構造の動的な側面は考慮されていない。また、単結晶が得られる $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の配位子の種類には限りがあり、アルキル鎖などの柔軟性の高い分子を有する配位子では結晶が作製できない。ゲル浸透クロマトグラフィーは溶液中での $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の流体力学直径が評価でき、コンフォメーションにおいて *gauche* 配座の存在を明らかにできる[6,7]。この手法では溶媒の存在下での評価となるため溶媒分子との相互作用がある条件での評価となる。 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を活性物質とした電子デバ

イスや、光触媒の動作における配位子の影響を理解するためには、基板表面に担持された状態で評価することが重要である。また、多くの場合担持される $Au_n(SR)_m$ は極微量であるため、表面に敏感な分析手法が求められる。

本章では、赤外反射吸収分光により、基板に担持した $Au_n(SR)_m$ の振動スペクトルを温度、クラスターサイズを変化させて取得した。保護配位子としてドデカンチオール ($R = C_{12}H_{25}$) を用いた場合には、配位子のコンフォメーションが温度、クラスターサイズで、どのように変化するかを明らかにし、空間密度の観点から考察を行った。配位子が *all trans* のときを秩序性が高いとみなし、クラスターサイズの低下または温度上昇に伴い *gauche* 配座へと秩序性が低下する様子を観測した。配位子に π 共役系をもつフェニルエタンチオール ($R = C_2H_4Ph$) とした場合には、対応する自己組織化単分子膜では *lying-down* 構造になることとは対照的に、配位子が金コア上で *standing up* 構造をとっていることがわかった。上記 2 つの事柄から、配位子の配向性・秩序性にはコアの曲率が重要な要因であることを明らかにした。

4.2 実験方法

4.2.1 $Au_n(SR)_m$ の Au(111) への担持

本章では、いずれも 0 価の $Au_n(SR)_m$ を用いた。3.3.1 項で議論した内容に基づき、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ [$(n,m) = (25,18), (38, 24), (144, 60)$] の単層膜(Langmuir 膜)を Langmuir-Blodgett 法により作製した。単層膜の作製は表面圧と面積の等温曲線 (π - A 曲線) における 2 階微分の極小点を指標とし、Au(111) 単結晶基板の表面を水平に Langmuir 膜に付着させることで転写した。Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ 単層膜を転写した Au(111) 基板を原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) で観察を行うことで転写した膜の形態を評価した。Au_n(SC₂H₄Ph)_m [$(n,m) = (25,18), (38, 24)$] は表面圧が 5 mN/m となるまで圧縮を行い、Au(111) 基板へと転写した。Au_n(SR)_m を転写した基板は、キムワイプで水滴を取り除いたのち、赤外反射吸収分光 (IRAS) 用の試料ホルダへと取り付けた。

4.2.2 自己組織化単分子膜の作製

自己組織化単分子膜 (SAM: Self Assembled Monolayer) はチオールの溶液に

Au(111)基板を浸漬させ、室温にて振蕩させることで作製した。溶媒の種類、濃度、浸漬時間は、ドデカンチオール SAM(C12-SAM)では 0.5 mmol/L エタノール溶液に 20 時間浸漬し、フェニルアルカンチオール SAM($\text{HSC}_n\text{H}_{2n}\text{Ph}$; $n = 1,2,3$)SAM($\text{C}_n\text{Ph-SAM}$)では、1 mmol/L ジクロロエタン溶液に 24 時間浸漬した。フッ素置換を施したアルカンチオールとして $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ を用いた SAM(F-SAM)は、0.68 mmol/L エタノール溶液に 24 時間浸漬することで作製した。浸漬した基板は溶媒で十分に洗い流すことで表面に付着している遊離のチオールを除去したのち、窒素ガスでブローすることで乾燥させ IRAS 測定用の試料ホルダへと取り付けた。

4.2.3 赤外反射吸収分光測定

作製した試料は 2.8.2 項に記載の赤外反射吸収分光(IRAS)装置の温度可変試料ホルダへと固定した。IRAS スペクトルは、真空下(10^{-9} Torr)にて温度を 100 K から 350 K まで変化させて取得した。光源の分解能は 2 cm^{-1} でスペクトルは 500 回積算した。バックグラウンドスペクトルは、特段の記載がない場合は何も堆積していない Au(111)基板に対して、室温で取得したスペクトルを用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 Au(111)に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の形態観察

Au(111)基板に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の形態を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した結果を図 4-1(a)に示す。水面上の L 膜の約 20%のみが Au(111)に転写されていることがわかり、転写率が低いことは疎水性のアルキル鎖で保護された $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に対し親水性の Au(111)基板を付着させているためである、と考えられる。図 4-1(a)の青線における高さプロファイルを図 4-1(b)に示しており、3~3.5 nm の層が形成されていることがわかる。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は Au コアの直径が 0.9 nm であり[8]、配位子であるドデカンチオールが *all trans* のコンフォメーションで 1.4 nm であることを考えると、1 層あたりの高さは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の大きさと同程度である。このことは、転写に際して $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の崩壊が起きていないことを表している。先行研究において、金基板を $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ あるいは $\text{Au}_{144}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{60}$ のジクロロメタン溶液に浸漬

させることで $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を基板上に堆積させようとする、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の崩壊が起き、金の単原子層とその周りにチオール分子が *lying down* 構造で存在していることが走査型トンネル顕微鏡から明らかとなっている[9]。溶液中では $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ のチオール分子が NC 間で交換するなど、Au-S 結合が動的に組み変わることが起きていることが知られており[10,11]、このことから Au 基板においても溶媒の存在下ではチオール分子が Au 基板へと結合が組み変わり、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の崩壊が起きると考えられる。一方、LB 法は溶媒が存在しない状態で基板上に付着させるため、崩壊を起こすことなく基板表面に担持できたと考えられる。このことは、次節以降に示す IRAS スペクトルが、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に配位したチオール分子由来のスペクトルであることを保証している。

4.3.2 ドデカンチオール保護金ナノクラスターの IRAS スペクトル

4.3.2.1 100 K での $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ および C12-SAM の IRAS スペクトルとその帰属

図 4-2 は、 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ およびドデカンチオール自己組織化単分子膜(C12-SAM)の 100 K での IRAS スペクトルを、*all trans* のコンフォメーションのドデカンチオール分子の DFT 計算による IR スペクトルのシミュレーションとともに示している。DFT 計算により得られたドデカンチオール分子の基準振動モードとその波数は図 4-3 にまとめている。各ピークの帰属は表 4-1 に示しており、 $2700\text{-}3065\text{ cm}^{-1}$ の領域では、C-H 伸縮振動に帰属される比較的強い吸収が観測され、 $1200\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ の領域では、変角振動が観測されている。チオール分子の末端にエステル基などの極性基が存在するとそれが CH_2 wagging モードを増強する働きをして $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ にピークが生じることが知られている[12]が、直鎖のアルキル鎖では振動子強度が小さくピークが観測されないことが報告されており[13]、本研究で得られたスペクトルにおいても $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ にピークは観測されていない。 $1460\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されている 2 本のピークは以下に記す根拠から C12-SAM と $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ では異なる振動に由来していると考えられる。図 4-3 に示すドデカンチオール分子の DFT 計算によるシミュレーションでは、当該波数領域に CH_2 scissor モード(δ_{sc})と CH_3 def.モード(δ_{as})の 2

つがあることがわかる。CH₃ def.モードは遷移モーメントが分子軸に垂直であり、C12-SAM においては遷移モーメントが基板水平方向であるため IRAS の選択則から CH₃ def.モードは IRAS 不活性であり、C12-SAM の IRAS スペクトルにおいては、CH₃ def.モードに由来するピークは観測されないこととなる。しかしながら、図 4-2 の通り C12-SAM においてもピークが 1460-1470 cm⁻¹ 付近に 2 本のピークが観測されていることは CH₂ scissor モードが結晶中で分裂することから説明できる[14]。実際、単斜晶系の *n*-パラフィンにおいて CH₂ scissor モードがアルキル鎖間の相互作用により 13 cm⁻¹ 分裂することが知られており、観測されている C12-SAM の分裂幅と良い一致を示す[15]。したがって C12-SAM では 1460 cm⁻¹ と 1473 cm⁻¹ の 2 本のピークは CH₂ scissor モードの分裂と帰属される。一方、Au_{*n*}(SC₁₂H₂₅)_{*m*} ではアルキル鎖は結晶のような周期性のある環境にはないため、CH₂ scissor の分裂は起こらない。ドデカンチオール分子は C12-SAM とは異なり、Au_{*n*}(SC₁₂H₂₅)_{*m*} では球面上に等方的に配位しているため IRAS の表面選択則によらずピークが観測される。このことから、低波数側のピークは Au_{*n*}(SC₁₂H₂₅)_{*m*} においては表 4-1 の通り CH₃ def.モードと帰属される。以上から、1200-1650 cm⁻¹、および 2700-3065 cm⁻¹ の領域で観測される IRAS スペクトルが、いずれも配位子であるドデカンチオールの振動に由来することが示された。C12-SAM では 1505 cm⁻¹ 付近にもう 1 本ピークが観測されている。このピークは DFT 計算では予想されていないが、先行研究でも観測されており、rocking モード(750 cm⁻¹)の倍音吸収である可能性が示唆されている[14]。2700-3065 cm⁻¹ の領域では CH₂ および CH₃ の伸縮振動に帰属されるピークが観測されている。クラスターサイズによるスペクトルの変化として、アルキル鎖の末端である CH₃ 基に由来する振動が挙げられる。例えば、5 番のピークは CH₃ 対称伸縮振動に帰属され、クラスターサイズの低下に伴いピークがブロードになっている。また、1,2 番のピークはいずれも CH₃ 反対称伸縮振動に帰属されるがその強度比はクラスターサイズによって変化していることがわかる。次節では CH₃ 伸縮振動のピークがクラスターサイズおよび温度に対して、どのように変化するかを示し、その変化がアルキル鎖のコンフォメーションの変化に由来

していることを論じる。

4.3.2.2 $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ および C12-SAM の IRAS スペクトルの温度依存性

図 4-4 は $\text{Au}_n(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_m$ [(n, m) = (25, 18), (38, 24), (144, 60)] および C12-SAM に おいて、100 K から 350 K まで昇温した際の 2700-3065 cm^{-1} の範囲での IRAS スペクトルを 60 K 刻みで示している。この温度依存性の傾向は、図 4-5 に示すように 350 K から 100 K に変化させた場合も同様であることから、可逆的な変化である。特に、1 番のピークと 2 番のピークの強度の比に着目すると、温度またはクラスターサイズによって大きく変化していることがわかる。1 番のピークは CH_3 基の面内(in plane)の反対称伸縮振動であり、2 番のピークは面外(out of plane)の反対称伸縮振動であり、以降ではそれぞれ ip モード, op モードという略称を用いる。温度、クラスターサイズによって変化する ip モード, op モードの強度比を定量するために、2960 cm^{-1} 付近のピークを 2 成分のガウス関数でフィッティングを行った。ガウス関数は半値全幅(FWHM)をそれぞれのサイズで固定し、ip モード, op モードともに同じ値をすべての温度において用いた。FWHM は、単成分のピークである 1380 cm^{-1} に観測される CH_3 def.モードをガウス関数でフィットした際に得られる値を用いた。フィッティング結果の例として図 4-6 に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の結果を示しており、フィッティングにより得られた op モードの強度に対する ip モードの強度である $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ を合わせて記している。 $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ の値を、それぞれのサイズにおいて 30 K ごとに解析した結果を図 4-7 に示す。図中のエラーバーはガウス関数の FWHM を $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 変化させたときの $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ を意味する。100 K からの温度上昇に伴い $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ は増加するが、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ では約 300 K で極大を迎えることに対して、 $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$ と C12-SAM では単調に増加していることがわかる。着目しているピークが CH_3 基の振動に由来していることを考えると、 $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ の変化はアルキル鎖の末端部分のコンフォメーションの変化を反映していると推察できる。そこで、DFT 計算により、配位子であるドデカンチオールコンフォメーションを変化させた 14 種類の配座異性体に関して $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ のシミュレーションを行ったところ、 $I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$ は末端のコンフォメーションにのみ依存していることがわかつ

た。図 4-8 に代表としてエネルギー的に安定な 4 つの配座異性体の構造を示しており、表 4-2 にそれらの I_{ip} と I_{op} および I_{ip}/I_{op} の DFT 計算により求めた理論値を示している。ここで、 C_n-C_{n+1} *gauche* という表記はチオール側から n 番目の C と $n+1$ 番目の C からなる結合軸から見た際に *gauche* 配座となっていることを意味している。表 4-2 からわかるように末端部分が *trans* 配座である場合は I_{ip}/I_{op} は約 0.6 であり、*gauche* 配座の場合は I_{ip}/I_{op} は約 1.0 であることがわかる。このことから、ドデカンチオール分子の末端のコンフォメーションが *trans* から *gauche* へと変化すると I_{ip}/I_{op} が増加し、*gauche* から *trans* へと変化すると I_{ip}/I_{op} が減少すると推察できる。最安定なコンフォマーは *all trans* であることを考えると、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ における 100 K から昇温した際の I_{ip}/I_{op} の上昇は末端のコンフォメーションが *gauche* となる割合が増加していると解釈できる。 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ では 220 K 付近まで I_{ip}/I_{op} の増加が緩やかであるため、コンフォメーションの変化は抑制されていると考えられるが、220 K 以上となると I_{ip}/I_{op} が大きく上昇するため、末端のコンフォメーションが *gauche* 配座へと変化していると考えられる。このことは、粒径の比較的大きい $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ ではドデカンチオールが配位する金コアの曲率が小さく、アルキル鎖の空間密度が大きいため、アルキル鎖間の相互作用によってコンフォメーションの変化が 220 K 以下では抑制されていることを示唆している。一方、サイズの小さい $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ と $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$ では 100 K の段階から I_{ip}/I_{op} の増加が見られ、約 300 K で最大値を迎えた後に減少傾向へと転じる。このことは、ドデカンチオール分子の末端のコンフォメーションが *gauche* となる割合が、100 K からの温度上昇とともに増加し、300 K 以上では末端が再び *trans* へと変化する傾向が示唆されている。このときの変化はエネルギー的に不安定な、末端から 2 番目の位置が *gauche* となり、末端が *trans* となる変化(図 4-8 における B→C の変化)である、と考えられる。したがって、クラスターサイズが大きい $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$ に比べて $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ と $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$ は配位子のコンフォメーション変化が温度に対して敏感に生じ、配位子が乱れやすいことが明らかとなった。この違いは、配位するコアの曲率の違いを反映していると考えられ

る。コアのサイズが小さく曲率が大きい場合は、配位子の末端部分における空間密度は相対的に小さくなる。したがって、1つの配位子が占める自由体積が増加し、コンフォメーション変化が起こりやすくなっていることを示唆している。Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈はAu₁₃コアに配位子が配位しており、Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄では2つのAu₁₃が3つのAu原子からなる面を共有したAu₂₃がコアとなっており、どちらもAu₁₃を共通にもつためドデカンチオールが配位する面の曲率は同じであり、 I_{ip}/I_{op} の温度依存性の結果も同様の傾向を示すと考えられる。上述のように、クラスターサイズ、温度に対して保護配位子の秩序性が変化する様子が、IRASスペクトルのipモードとopモードの強度比に鋭敏に反映されることが明らかとなった。

C12-SAMにおいても I_{ip}/I_{op} は温度上昇に伴い単調に増加するが、Au_n(SC₁₂H₂₅)_mのように球面上に配位している場合と異なり、ドデカンチオールは基板垂直方向に配向性をもって配位しているため、IRASの表面選択則による議論が必要となる。図4-9のようにSAMは一般的に温度上昇に伴い傾き角が低下することが知られている[14]。ipモードとopモードの遷移モーメントの向きを同図に記しており、傾き角が減少するとipの基板垂直成分が増加することがわかる。図4-9ではopモードも傾き角の減少とともに、基板垂直方向の成分が増加しているように見えるが、実際にはopモードは紙面鉛直方向に多くの成分を有するため、傾き角の減少による基板垂直方向の成分の増加はipの方が顕著である。このことは I_{ip}/I_{op} の温度依存性の傾向と一致している。SAMにおいては温度上昇に対する変化として傾き角に加え、末端が*gauche*配座となる、*gauche*欠陥の存在が指摘されている[16]。*gauche*欠陥ではipモードの基板垂直成分は減少し、opモードは増加するため、 I_{ip}/I_{op} は減少する。したがって、C12-SAMにおける I_{ip}/I_{op} の温度依存性では傾き角による増加と、*gauche*欠陥の生成による現象とが拮抗していると考えられる。100 Kから340 Kの範囲では単調増加しているため、傾き角の増加による寄与が大きいことを示唆している。以上、C12-SAMにおいても I_{ip}/I_{op} の温度依存性をSAMの構造変化によって説明することができた。

4.3.3 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜上への Au₂₅(SR)₁₈の担持

Au(111)上に転写した Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈は AFM 観察の結果、崩壊が起きていないことを確認したが、この点をより明確にするために、SAM 膜を Au(111)上に形成し、その上に Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈を転写した。Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈が Au(111)表面に接触しないため、崩壊が起きないことが担保される。IRAS スペクトルを得る際に、配位子による吸収と SAM による吸収が重ならないように、CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SH を用いたフッ化アルカンチオール SAM(F-SAM)を作製した。

4.3.3.1 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜の IRAS スペクトル

F-SAM の 100 K での IRAS スペクトルとその帰属[17-19]を、それぞれ図 4-10 と表 4-3 に示す。CH₂基は根元の 2つしか存在しないため、Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈の配位子による吸収が強く観測される 2700-3065 cm⁻¹には、弱いピークしか観測されていない。1,2 および 3 番のピークは 6 番のピークと比較して強く、前者が分子軸に平行方向に遷移モーメントをもつことと、後者の遷移モーメントが分子軸に垂直な方向であること[18,20]を考慮すると、表面選択則から standing up 構造の密な F-SAM が作製できていることを示唆している。F-SAM の CF₂基、および CF₃基の振動による吸収が観測される 980-1500 cm⁻¹における IRAS スペクトルの 100 - 280 K の範囲での温度依存性を図 4-11 に示す。1 番、3 番、5 番のピークにおいて、温度上昇に伴いピークが低波数側にシフトしていることがわかる。このことは、以下の議論から、F-SAM の秩序性の低下を示唆している。同様のシフトが先行研究において、CH₂の本数を長くして F-SAM の IRAS スペクトルを室温で得た際に観測されている[20]。CH₂の本数を長くすると CH₂鎖の相互作用が大きくなり、(CF₂)_n-CF₃領域の秩序性が低下することが知られている[21]。このことから、フッ素置換したアルカンチオール部分の秩序性が低下すると低波数シフトが生じるため、F-SAM で観測されたシフトは温度上昇に伴い秩序性が低下していることを示唆している。

4.3.3.2 フッ化アルカンチオール自己組織化単分子膜上に担持した Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈の IRAS スペクトル

F-SAM/Au(111)基板に対し、LB 法により作製した Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ 単層膜を

LS 法により転写を行い、再び IRAS 装置へと導入した。図 4-12 は 2700-3065 cm^{-1} における F-SAM 上の $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の IRAS スペクトルを 100 K から 340 K の範囲で示している。図 4-10 の通り、F-SAM 由来のピークはこの領域においてほとんど観測されないため、図 4-12 のピークは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の配位子に由来している。IRAS スペクトルは、Au(111)上に担持した場合と比較してブロードであるなどのわずかな差は確認できるが、おおむね同様のスペクトルが得られており、このことから Au(111)に直接堆積した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ においてもクラスターの崩壊を起こしていないことが確認できた。配位子の秩序性を反映した 1 番と 2 番のピークの強度比(I_{ip}/I_{op})は、温度に対して変化がほとんど見られない。実際、Au(111)上に担持した場合に行った解析と同様の手法でフィッティングを行い、 I_{ip}/I_{op} を温度ごとにプロットした結果が図 4-13 であり、Au(111)に転写した場合と比較して、温度依存性が乏しいことがわかる。また、その値はおおむね Au(111)上における室温付近での値と一致している。このことから、F-SAM 上に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ では室温で転写した際の構造が保持していると考えられる。その要因として F-SAM と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の相互作用によるコンフォメーション変化の阻害が挙げられる。このことは低波数側のスペクトルからも確認できる。図 4-14 は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ /F-SAM における 100 K での IRAS スペクトルと $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ を担持していない F-SAM での IRAS スペクトルを比較している。バックグラウンドスペクトルとして、(a)では F-SAM の IRAS スペクトル、(b)では Au(111)での IRAS スペクトルを用いた。1460 cm^{-1} 付近のピークは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の CH_2 scissor モード、および CH_3 def.モードに由来するピークであり、1380 cm^{-1} 付近は CH_3 def.モードに由来するピークに F-SAM 由来のピークが上方向に観測されている。上向きのピークは F-SAM における吸収強度の減少を意味しており、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ /F-SAM では F-SAM 由来のピークが全体的に上方向であるが、このことは F-SAM および $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ /F-SAM を測定したときの赤外光源の強度、検出器の感度の違いによるものと考えられる。しかしながら、1342 cm^{-1} の上方向のピークの低端数側、1339 cm^{-1} に下方向のピークが観測されている。このことは、100 K における $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ /F-

SAMのIRASスペクトルにおいて、F-SAMのIRASスペクトルと比較して有意に吸収強度の大きい成分が存在することを意味している。1340 cm^{-1} 付近のピークは図 4-11 に示す通り温度上昇に際して低波数シフトするピークである。したがって、上記 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ /F-SAM における低波数シフトは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ が F-SAM の上に存在することで F-SAM が、100 K に温度低下した場合においても室温での構造を保持していることを示唆している。上記結果から、F-SAM に $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 膜を転写すると両者の相互作用によって両方の分子の動きが阻害され、室温での構造が保たれることを示唆する結果が得られた。

4.3.3.3 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の転写率に関して

Au(111)上に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜は 4.3.1 に記載の通り 20%程度と低かった。このことは親水性の Au(111) (水の接触角 0°)と疎水性のドデカンチオールでは相互作用が小さいためと考えられる。しかしながら、疎水性の F-SAM(水の接触角 112°)[18]上に転写した場合でも IRAS スペクトルの強度に変化が見られなかったため、転写率に差異は見られなかった。3.3.1 項に記載の通り $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 膜は SiO_2 表面(水の接触角 38°)に転写するとほぼ 100%転写できたため、基板上への膜の転写は親水性、疎水性の基づく適切な接触角があることを示唆している。

4.3.4 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ とフェニルアルカンチオール自己組織化単分子膜における配位子の配向性

本節では配位子に芳香環を有するチオラート保護金ナノクラスターとして、 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ [(n,m) = (25,18), (38,24)]の IRAS スペクトルを測定し、Au(111)上の自己組織化単分子膜と比較して配位子の配向性を評価した。

図 4-15 は、 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ [(n,m) = (25,18), (38,24)]およびフェニルエタンチオール SAM(C2Ph-SAM)における 100 K での IRAS スペクトルを示しており、各ピークの帰属[22]を表 4-4 に示す。図 4-15 には、DFT 計算により得られたフェニルエタンチオール分子($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$)の IR スペクトルのシミュレーションを合わせて記しており、各振動モードを図 4-16 に示す。 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ では、2700-3065 cm^{-1} の領域では CH_2 基の振動に由来するピークに加え、芳香環の C-H 伸

縮振動に由来するピークが観測されており、1200-1650 cm^{-1} の領域では CH_2 基に由来するピークに加え、芳香環の変角振動に由来するピークが観測されている。一方、C2Ph-SAM では芳香環に由来するピーク(1,5,6,10 番)が選択的に観測されておらず、7 番に関してはわずかにピークが観測されるが、 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ と比較すると強度は大幅に小さくなっている。これらのピークは、いずれも芳香環の面内に平行な方向に遷移モーメントをもつことから、IRAS の選択則により SAM では芳香環が基板平行方向を向いていることを示唆している。したがって、SAM の構造は基板垂直方向を向いた **standing-up** 構造ではなく、基板水平方向を向いた **lying down** 構造であることを示唆しており、Au(111)表面の d 電子と芳香環の π 電子との π - d 相互作用に由来するものであると考えられる。図 4-17 に SAM 形成時のエネルギーダイヤグラムを反応座標系で記した。

初めに、溶液中に遊離したフェニルエタンチオールは Au(111)へと化学吸着し、 π - d 相互作用による安定化のため芳香環を基板表面に向けた **lying-down** 構造となる。**standing-up** 構造となるためには、 π - d 相互作用による活性化障壁を超える必要がある。この活性化障壁は、ベンゼンの Au(111)からの脱離に必要なエネルギーを指標とすると 0.68 eV[23]程度であると見積もることができる。**standing-up** 構造ではチオールと金の共有結合による 1.95 eV の安定化[24]に加え、芳香環同士の π - π 相互作用によるエネルギーの利得があるため、熱力学的には **standing-up** 構造が安定であるが、上述の活性化障壁の存在によって速度論的に **lying-down** 構造となっていると考えられる。同様の **lying-down** 構造はアルキル鎖の長さを変えたフェニルメタンチオール(PhCH_2SH)の SAM(C1Ph-SAM)およびフェニルプロパンチオール($\text{PhC}_3\text{H}_6\text{SH}$)の SAM(C3Ph-SAM)においても形成されることがわかった。図 4-18 に $\text{C}_n\text{Ph-SAM}$ ($n = 1-3$)の 100 K での IRAS スペクトルを示しており、C1Ph-SAM および C3Ph-SAM においても 3030 cm^{-1} などに芳香環の振動に由来するピークが観測されておらず、**lying-down** 構造であることを示唆している。アルキル鎖の偶奇によらず **lying-down** 構造が共通に観測されたことは $\text{C}_n\text{Ph-SAM}$ では π - d 相互作用が配向性を決める要因であることを示唆している。チオールの末端をアントラセン(Ant)とした C11Ant-SAM では

IRAS スペクトルにおいて芳香環の振動に由来するピークが観測されており、standing-up 構造であることが明らかとなっている[25]。このことはアルキル鎖の長さを長くすることで standing-up 構造となる可能性を示唆している。

$Au_n(SC_2H_4Ph)_m$ の IRAS スペクトルでは芳香環の振動に由来するピークも観測されている。したがって、配位子はコアから standing-up 構造で存在していることがわかる。このことは、単結晶 X 線構造解析で明らかとなっている幾何構造 [8,26] と対応しており、曲率の大きい面に配位する場合は standing-up 構造となることに対し、SAM のように平面上に配位する場合は、2 座配位の lying-down 構造となることがわかった。

4.4 結論

配位子保護金ナノクラスター $Au_n(SR)_m$ 単層膜を Langmuir-Blodgett 法により作製し、Au(111)基板へと転写することで赤外反射吸収分光(IRAS)による配位子の振動スペクトルを得た。 $Au_n(SR)_m$ 単層膜は Langmuir-Schaefer 法による転写では親水性の Au(111)表面に対する転写率が小さかったものの、溶媒のない環境での転写を行うことで $Au_n(SR)_m$ の崩壊を起こすことなく基板上に堆積させることができた。また、柔軟性の高いアルキル鎖であるドデカンチオールを配位した $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$ における配位子の秩序性評価を、従来の固相や溶液中での評価とは異なりデバイスの活性層や担持触媒に近い系である基板上の薄膜として評価することができた。クラスターサイズ、温度に対する IRAS スペクトルの変化を系統的に評価することで、配位子の末端のメチル基に由来するピークが顕著に変化することを見出し、DFT 計算によるシミュレーションと照らし合わせることで、配位子のコンフォメーションの変化に起因していることがわかった。したがって、配位子の秩序性がメチル基の伸縮振動のピークに反映されることを特定し、温度に対する変化はクラスターサイズの低下に伴い顕著になることがわかった。このことはコアの曲率の違いによって配位子の末端部分の空間密度という幾何構造の観点から合理的に説明できる。配位子に芳香環を有するフェニルエタンチオールとした場合は、 $Au_n(SC_2H_4Ph)_m$ では芳香環の振動に由来するピークが観測されたことに対し、自己組織化単分子膜ではメチル基の個数

によらず lying-down 構造であることがわかった。このことは、 π - d 相互作用による活性化障壁によって速度論的に lying-down 構造となっており、一方、 $\text{Au}_n(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_m$ ではコアの曲率が大きいためにコアと配位子の相互作用が十分に生じず、standing-up 構造となることを示唆している。以上、IRAS による $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の振動スペクトルから、配位子の配向性・秩序性が配位する面の曲率によって支配されていることを見出した。 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を活性層とした浮遊ゲートメモリでは温度上昇に伴いヒステリシス幅が増加することが報告されており、デバイス動作に対する保護配位子のコンフォメーションの変化の影響が示唆されている[1]。実際のメモリデバイスでは絶縁層で挟まれた構造をしており、上下の層による影響が無視できないが、本章で記した手法をよりデバイスの系の近い状態で適応することでデバイス動作における保護配位子の配向性・秩序性との対応が明らかにできると考えられる。

参考文献

- (1) Hirata, N.; Sato, M.; Tsunemi, E.; Watanabe, Y.; Tsunoyama, H.; Nakaya, M.; Eguchi, T.; Negishi, Y.; Nakajima, A. Fabrication and Characterization of Floating Memory Devices Based on Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10638–10644.
- (2) Yokoyama, T.; Hirata, N.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Nakajima, A. Characterization of Floating-Gate Memory Device with Thiolate-Protected Gold and Gold-Palladium Nanoclusters. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 065002.
- (3) Li, G.; Jin, R. Atomically Precise Gold Nanoclusters as New Model Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749–1758.
- (4) Antonello, S.; Arrigoni, G.; Dainese, T.; De Nardi, M.; Parisio, G.; Perotti, L.; René, A.; Venzo, A.; Maran, F. Electron Transfer through 3D Monolayers on Au₂₅ Clusters. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2788–2795.
- (5) Negishi, Y.; Kamimura, U.; Ide, M.; Hirayama, M. A Photoresponsive Au₂₅ Nanocluster Protected by Azobenzene Derivative Thiolates. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4263–4268.
- (6) Murayama, H.; Narushima, T.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. Structures and Stabilities of Alkanethiolate Monolayers on Palladium Clusters As Studied by Gel Permeation Chromatography. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3496–3503.
- (7) Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. Chromatographic Isolation of “Missing” Au₅₅ Clusters Protected by Alkanethiolates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6036–6037.
- (8) Zhu, M.; Eckenhoff, W. T.; Pintauer, T.; Jin, R. Conversion of Anionic [Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈]⁻ Cluster to Charge Neutral Cluster via Air Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14221–14224.
- (9) Pensa, E.; Albrecht, T. Controlling the Dynamic Instability of Capped Metal Nanoparticles on Metallic Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 57–62.
- (10) Krishnadas, K. R.; Baksi, A.; Ghosh, A.; Natarajan, G.; Pradeep, T. Manifestation of Geometric and Electronic Shell Structures of Metal Clusters in Intercluster Reactions. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6015–6023.
- (11) Salassa, G.; Sels, A.; Mancin, F.; Bürgi, T. Dynamic Nature of Thiolate

- Monolayer in Au₂₅(SR)₁₈ Nanoclusters. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12609–12614.
- (12) Hirata, N.; Suga, S.; Noguchi, Y.; Shibuta, M.; Tsunoyama, H.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Carboxy- and Ester-Terminated Alkanethiols on Au(111): Infrared Absorption and Hyperthermal-Deposition Experiments with Cr(Benzene)₂ Ions. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6736–6746.
- (13) Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L. Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces. 1. Formation and Structural Characterization of a Self-Consistent Series of Polyfunctional Organic Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558–569.
- (14) Nuzzo, R. G.; Korenic, E. M.; Dubois, L. H. Studies of the Temperature-Dependent Phase Behavior of Long Chain *n*-Alkyl Thiol Monolayers on Gold. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767–773.
- (15) Snyder, R. G. Vibrational Spectra of Crystalline *n*-Paraffins II. Intermolecular Effects. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *7*, 116–144.
- (16) Himmelhaus, M.; Eisert, F.; Buck, M.; Grunze, M. Self-Assembly of *n*-Alkanethiol Monolayers. A Study by IR–Visible Sum Frequency Spectroscopy (SFG). *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 576–584.
- (17) Tsao, M.-W.; Hoffmann, C. L.; Rabolt, J. F.; Johnson, H. E.; Castner, D. G.; Erdelen, C.; Ringsdorf, H. Studies of Molecular Orientation and Order in Self-Assembled Semifluorinated *n*-Alkanethiols: Single and Dual Component Mixtures. *Langmuir* **1997**, *13*, 4317–4322.
- (18) Nagaoka, S.; Ikemoto, K.; Matsumoto, T.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Soft-Landing Isolation of Gas-Phase-Synthesized Transition Metal-Benzene Complexes into a Fluorinated Self-Assembled Monolayer Matrix. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15824–15831.
- (19) Naselli, C.; Swalen, J. D.; Rabolt, J. F. Order-Disorder Transitions in Langmuir-Blodgett Films. IV. Structure of [F(CF₂)₈(CH₂)₁₀COO⁻]₂Cd²⁺ Multilayers at Ambient and Elevated Temperatures. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3855–3860.
- (20) Fukushima, H.; Seki, S.; Nishikawa, T.; Takiguchi, H.; Tamada, K.; Abe, K.; Colorado, R.; Graupe, M.; Shmakova, O. E.; Lee, T. R. Microstructure, Wettability, and Thermal Stability of Semifluorinated Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold. *J.*

Phys. Chem. B **2000**, *104*, 7417–7423.

(21) Frey, S.; Shaporenko, A.; Zharnikov, M.; Harder, P.; Allara, D. L. Self-Assembled Monolayers of Nitrile-Functionalized Alkanethiols on Gold and Silver Substrates. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7716–7725.

(22) Badawi, H. M. Vibrational Spectra and Assignments of 2-Phenylethanol and 2-Phenoxyethanol. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *82*, 63–68.

(23) Maaß, F.; Jiang, Y.; Liu, W.; Tkatchenko, A.; Tegeder, P. Binding Energies of Benzene on Coinage Metal Surfaces: Equal Stability on Different Metals. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 214703.

(24) Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; DuBois, L. H. Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733–740.

(25) Shibuta, M.; Hirata, N.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Photoexcited State Confinement in Two-Dimensional Crystalline Anthracene Monolayer at Room Temperature. *ACS Nano* **2017**, *11*, 4307–4314.

(26) Qian, H.; Eckenhoff, W. T.; Zhu, Y.; Pintauer, T.; Jin, R. Total Structure Determination of Thiolate-Protected Au₃₈ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280–8281.

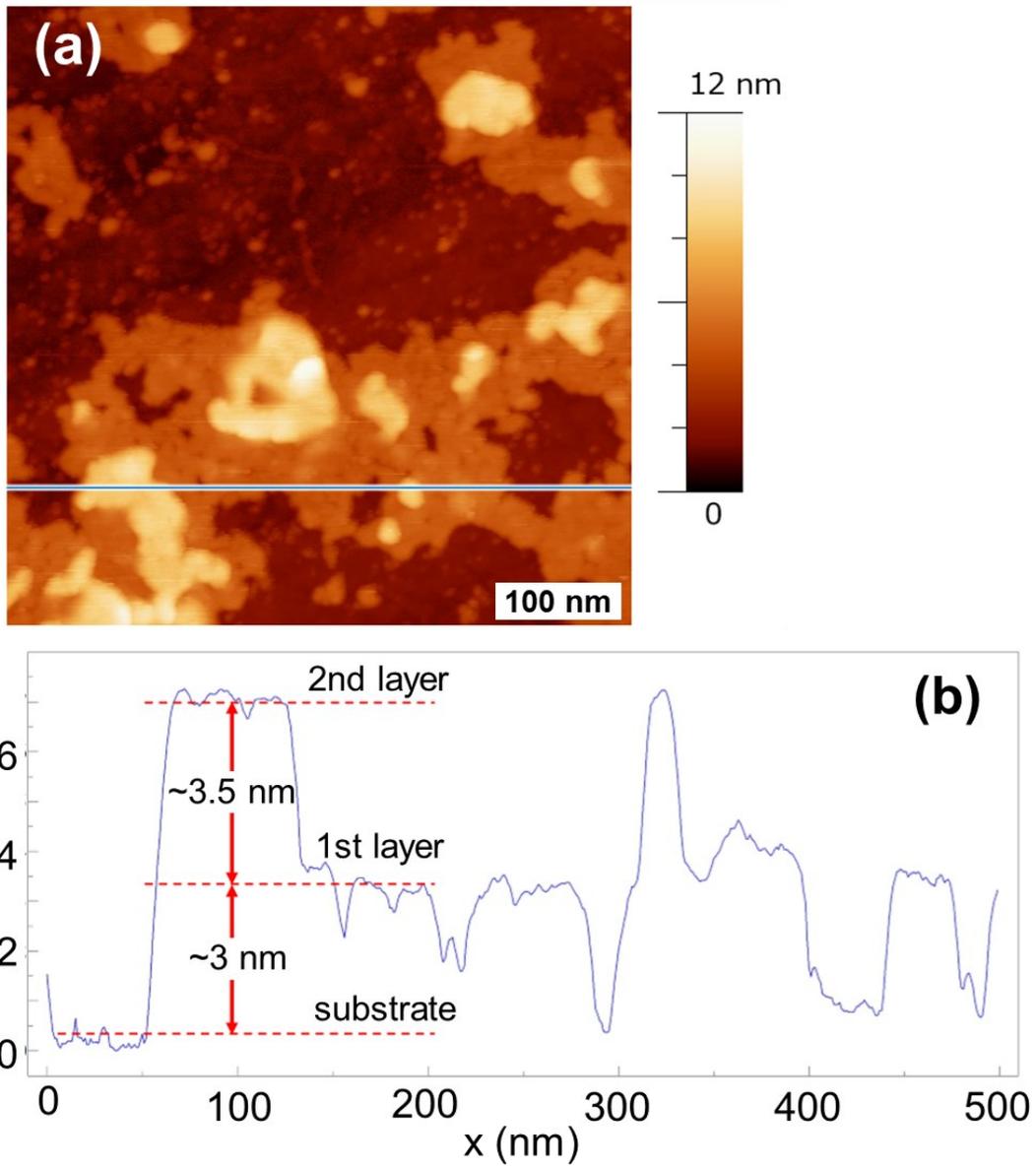


図 4-1 Au(111)基板に転写した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜の(a)AFM 像と(b)青線上の高さプロファイル。

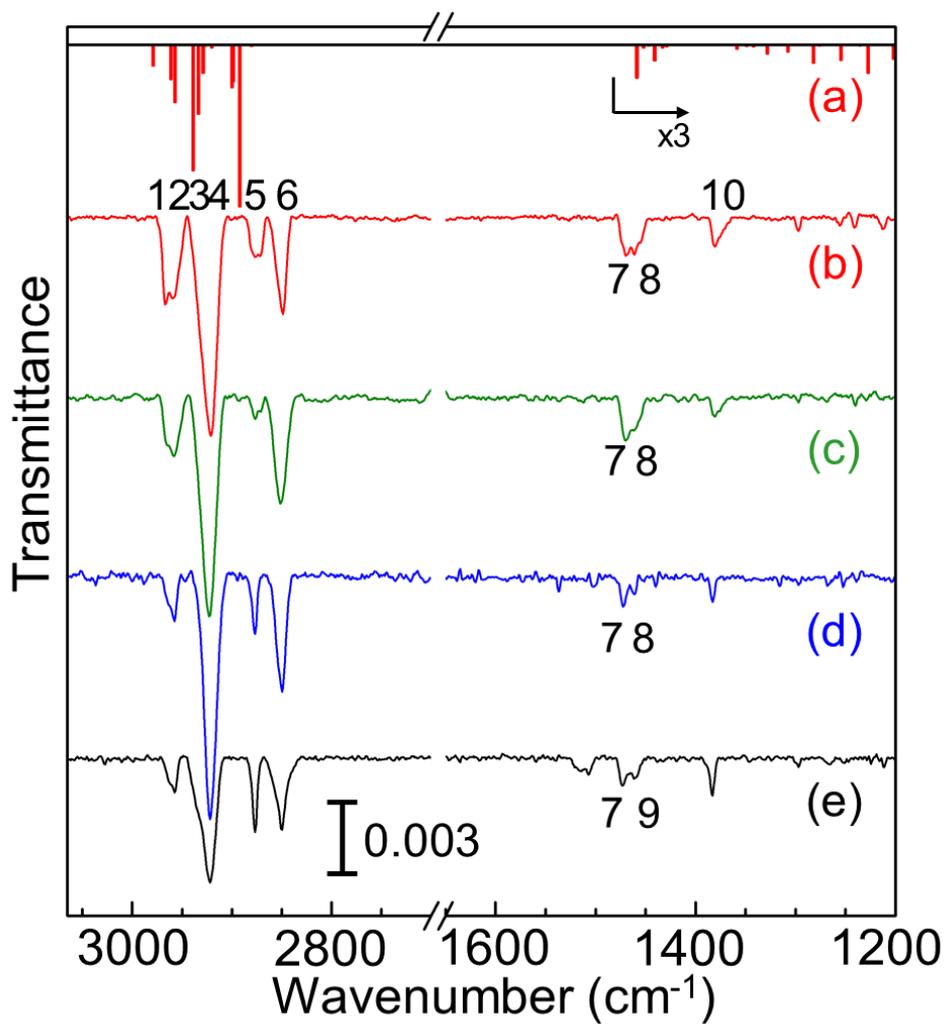


図 4-2 (a)all *trans* のコンフォメーションでのドデカンチオール分子の IR スペクトルのシミュレーション (b)Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈, (c) Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄, (d) Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀, (e)C12-SAM の 100 K での IRAS スペクトル

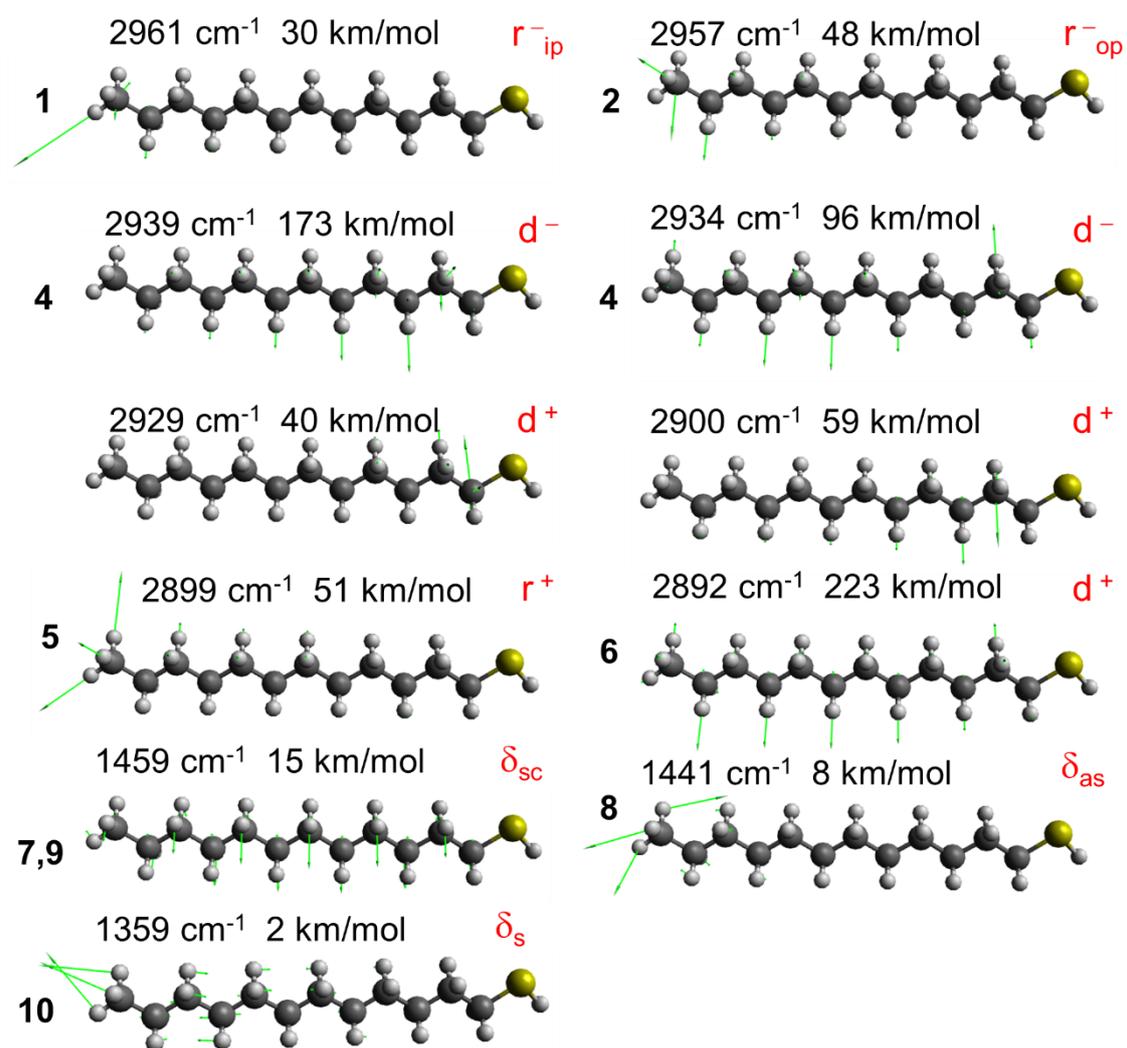


図 4-3 DFT 計算により得られたドデカンチオール分子の基準振動モードとその波数(cm^{-1})および吸収強度(km/mol)。各モードの左に記す番号は図 4-2 および表 4-1 の帰属と対応している。

表 4-1 図 4-2 における IRAS スペクトルの帰属。

Peak No. ^{a)}	$\nu_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1})$				Mode ^{b)}
	Au ₂₅ (SC ₁₂ H ₂₅) ₁₈	Au ₃₈ (SC ₁₂ H ₂₅) ₂₄	Au ₁₄₄ (SC ₁₂ H ₂₅) ₆₀	C12-SAM	
1	2967	2966	2964	2962	CH ₃ asym. str. in-plane (r_{ip})
2	2957	2957	2957	2957	CH ₃ asym. str. out-of-plane (r_{op})
3	2933	2933	2933	2936	CH ₃ sym. str. Fermi Resonance (r_{FR}^+)
4	2920	2923	2923	2921	CH ₂ asym. str. (d^-)
5	2873	2876	2877	2877	CH ₃ sym. str. (r^+)
6	2850	2852	2852	2850	CH ₂ sym. str. (d^+)
7	1470	1470	1470	1473	CH ₂ scissors def. (δ_{sc})
8	1461	1460	1460	–	CH ₃ def. (asym.) (δ_{as})
9	–	–	–	1460	CH ₂ scissors def. (δ_{sc})
10	1381	1381	1383	1383	CH ₃ def. (sym.) (δ_{s})

a) Peak No.は図 4-2 の番号に対応している。

b) 略称: asym., asymmetric; str., stretching; sym., symmetric; def., deformation.

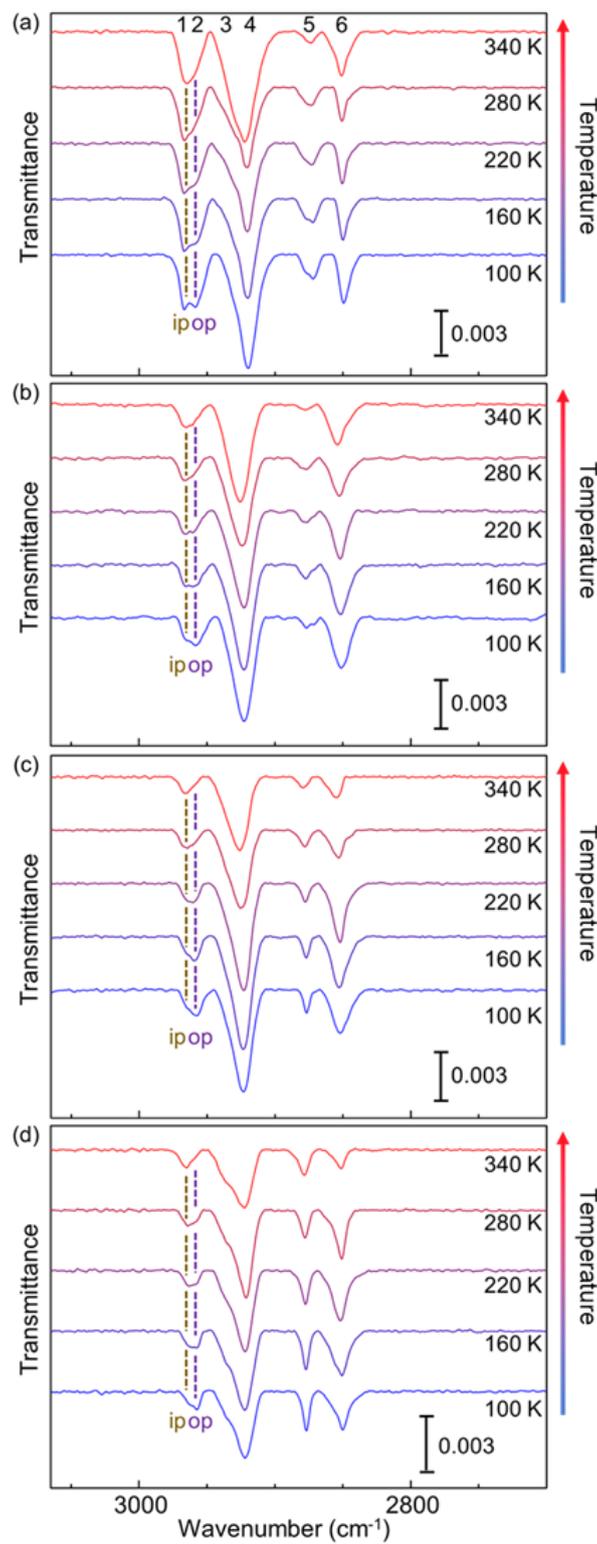


図 4-4 (a) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$, (b) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$, (c) $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{60}$, (d) C12-SAM の 100 K から 350 K まで昇温した際の IRAS スペクトル。

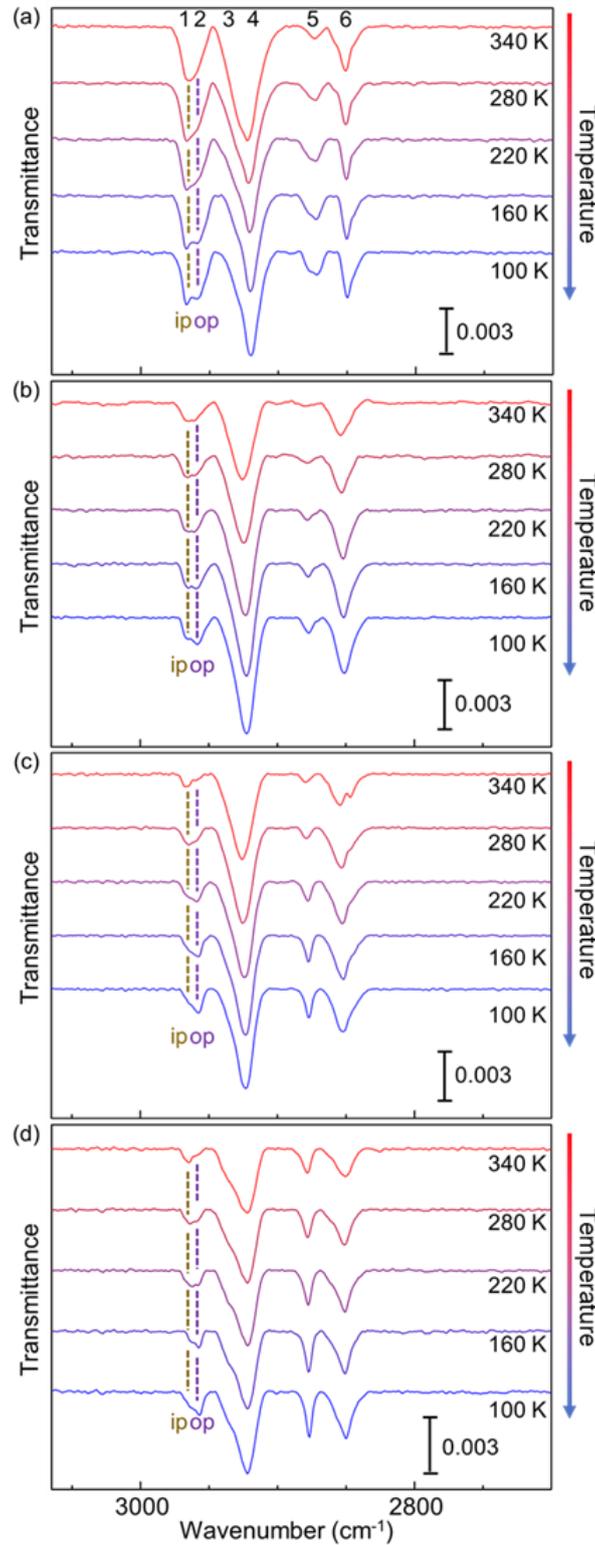


図 4-5 (a)Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈, (b)Au₃₈(SC₁₂H₂₅)₂₄, (c)Au₁₄₄(SC₁₂H₂₅)₆₀, (d) C12-SAM の 350 K から 100 K まで降温した際の IRAS スペクトル。

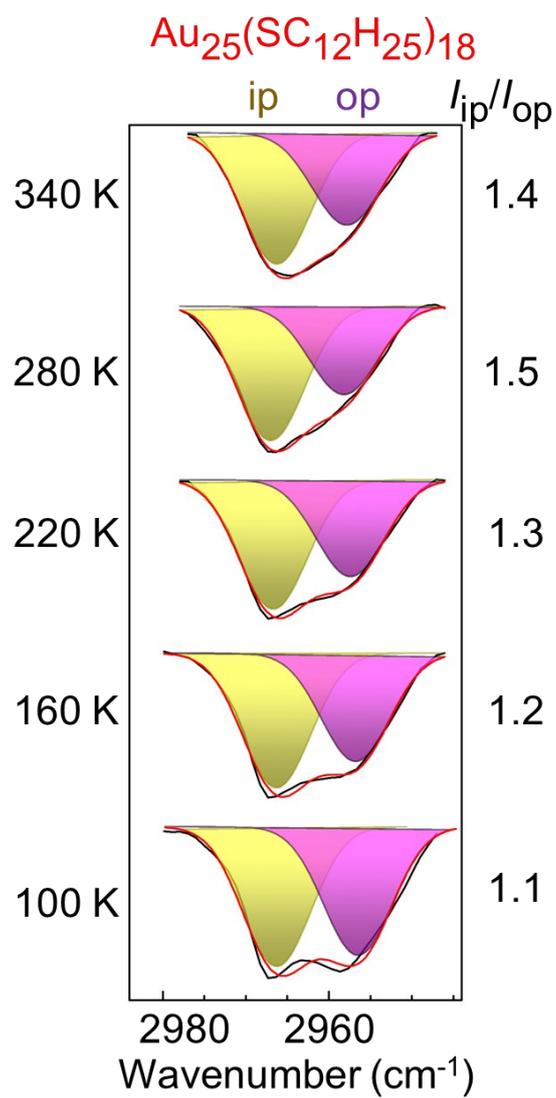


図 4-6 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ における ip モードと op モードの強度比($I_{\text{ip}}/I_{\text{op}}$)の抽出。

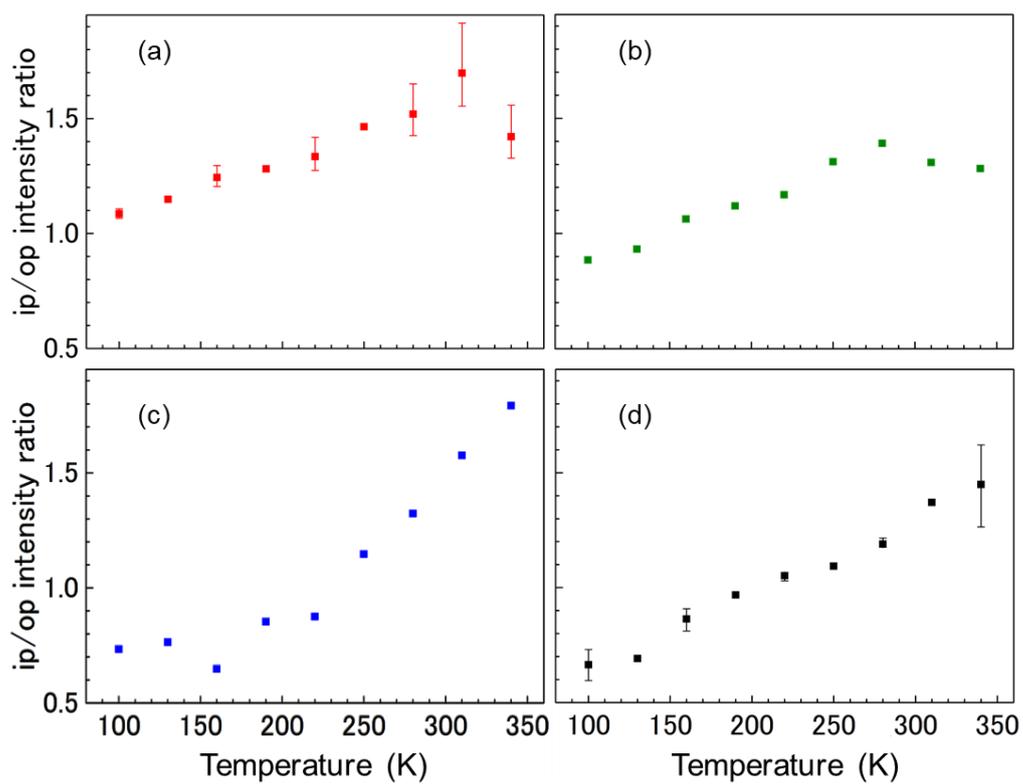


図 4-7 (a) $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$, (b) $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$, (c) $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$, (d) C12-SAM における I_{ip}/I_{op} の温度依存性。

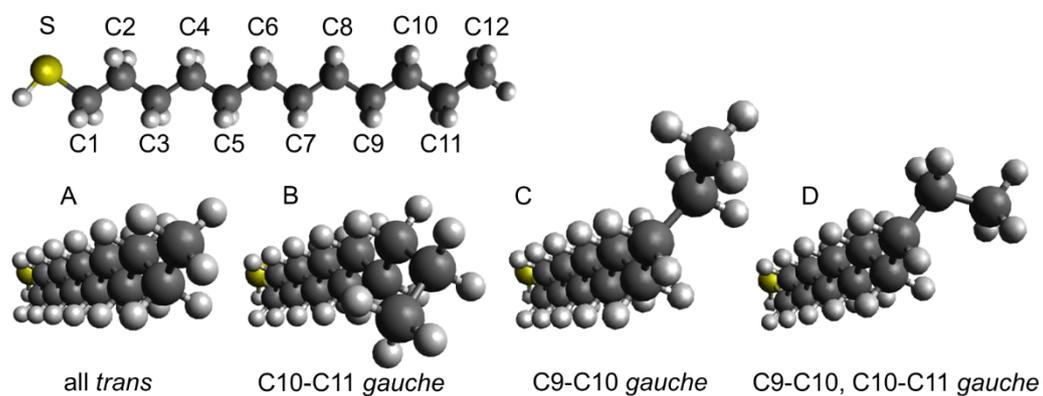


図 4-8 ドデカンチオール分子におけるエネルギー的に安定な 4 つの配座異性体。

表 4-2 図 4-8 で示す 4 つの配座異性体における DFT 計算による I_{ip}/I_{op} の理論値。

Entry	Conformation	predicted intensity (km/mol)		predicted I_{ip}/I_{op}
		I_{ip}	I_{op}	
A	<i>all trans</i>	48	80	0.6
B	<i>C10-C11 gauche</i>	58	53	1.1
C	<i>C9-C10 gauche</i>	48	75	1.6
D	<i>C9-C10 and C10-C11 gauche</i>	59	58	1.0

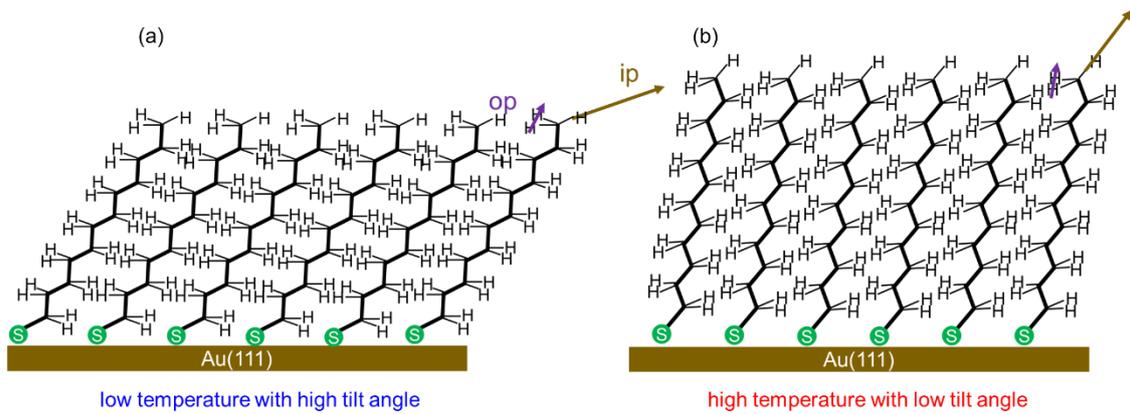


図 4-9 C12-SAM の all *trans* での ip モードおよび op モードの遷移モーメントの向き: (a)低温の傾き角が大きい状態と (b)高温の傾き角が小さい状態。

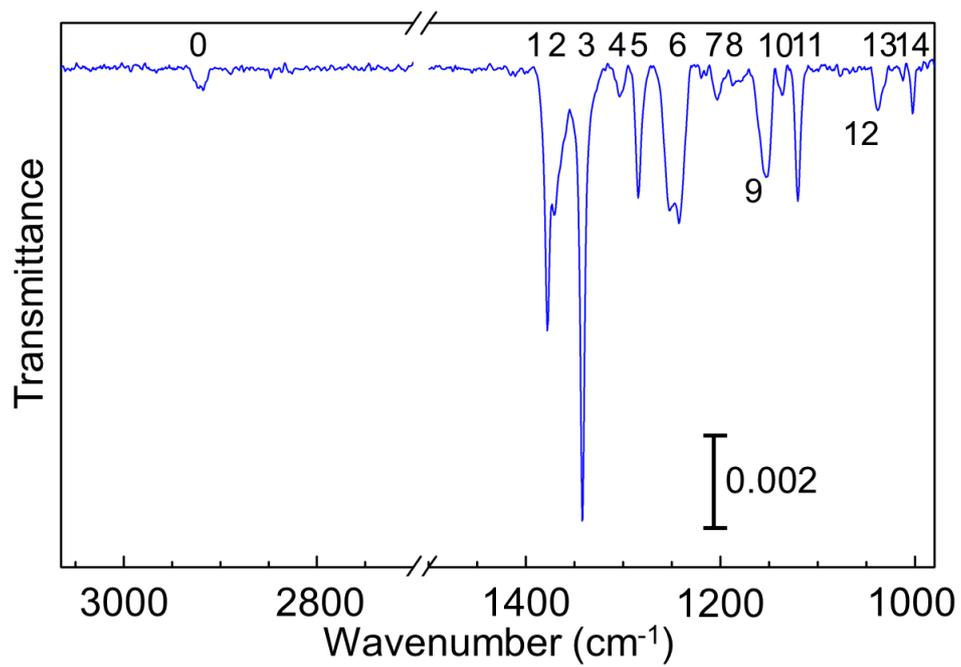


図 4-10 100 K での F-SAM の 980-1500 cm⁻¹ および 2700-3065 cm⁻¹ における IRAS スペクトル。

表 4-3 F-SAM の IRAS スペクトルにおけるピークの帰属。

Peak No. ^{a)}	ν_{obs} (cm ⁻¹) F-SAM	Mode ^{b)}
0	2920	CH ₂ asym. str.
1	1378	CF ₂ sym. str.
2	1370	CF ₂ sym. str.
3	1342 (1336 at RT)	CF ₂ sym. str.
4	1303	C-C str. + C-C-C bend.
5	1285 (1277 at RT)	CH ₂ wag. + CF ₂ rock.
6	1246	CF ₂ asym. str. + CF ₂ rock.
7	1216	C-C str. + C-C-C bend.
8	1202	CF ₂ asym. str. + CF ₃ asym. str.
9	1152	CF ₂ sym. str. + CF ₂ scissors def.
10	1136	unassigned
11	1121	C-C str.
12	1040	C-C str.
13	1029	unassigned
14	1003	CH ₂ rock.

a) Peak No.は図 4-10 の番号に対応している。

b) 略称: asym., asymmetric; str., stretching; sym., symmetric; bend., bending; wag., wagging; rock., rocking; def., deformation.

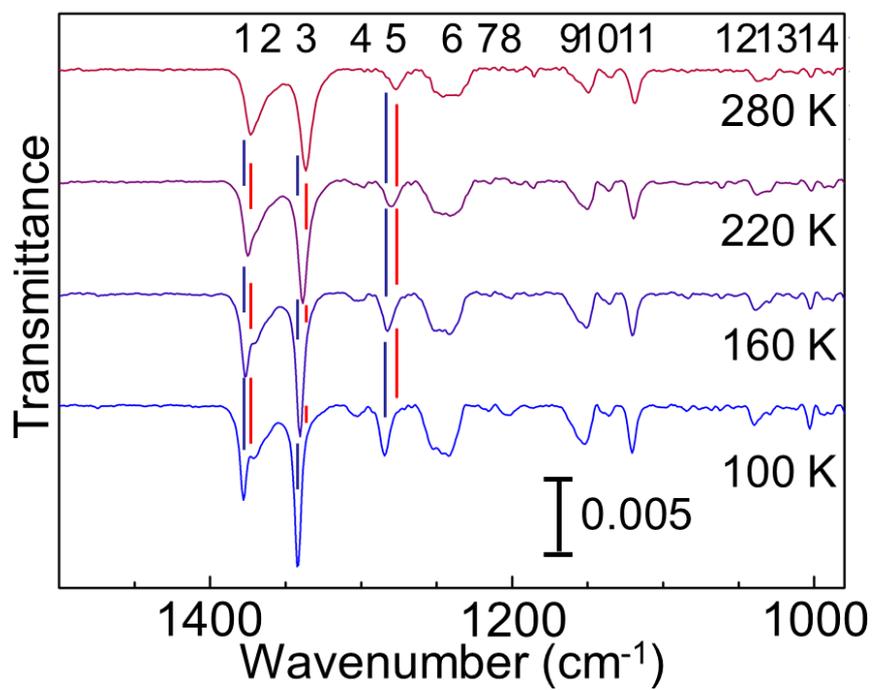


図 4-11 F-SAM の 980-1500 cm^{-1} における IRAS スペクトルの温度依存性。

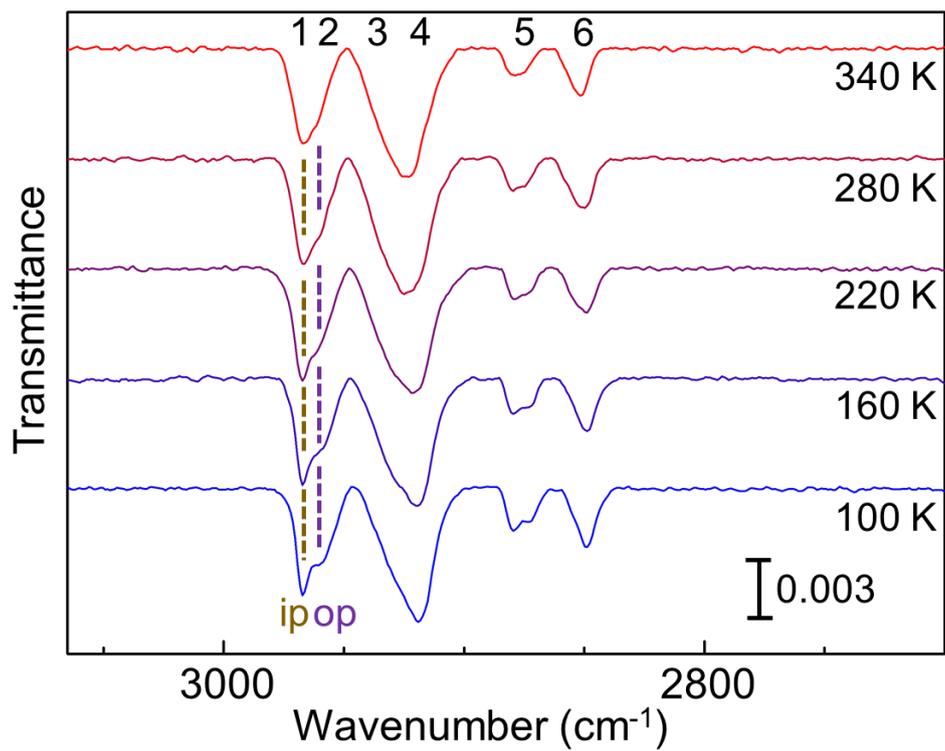


図 4-12 F-SAM 上に転写した Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ の 2700-3065 cm⁻¹における IRAS スペクトルの温度依存性。

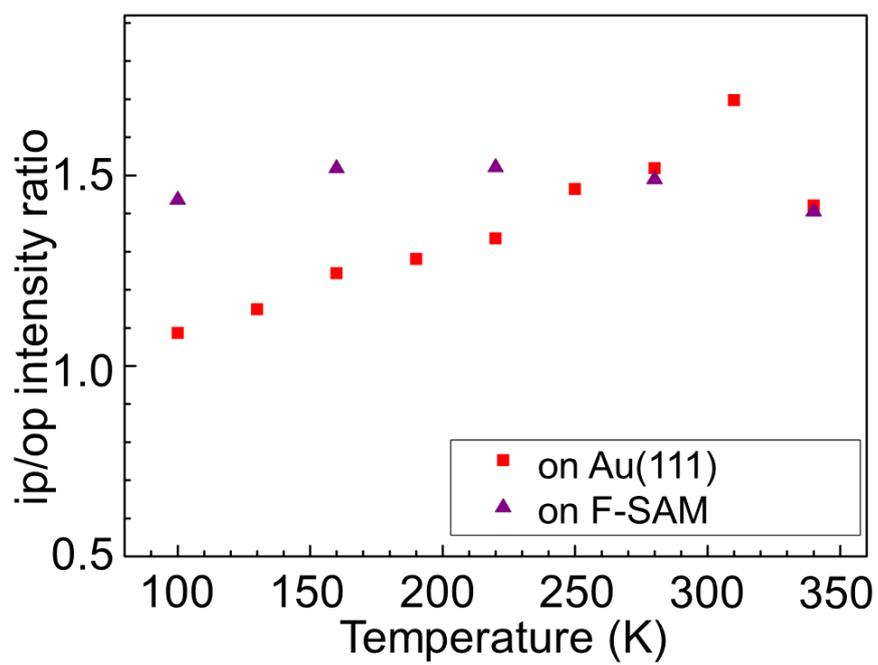


図 4-13 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 単層膜を Au(111)および F-SAM へ転写した際の I_{ip}/I_{op} の温度依存性。

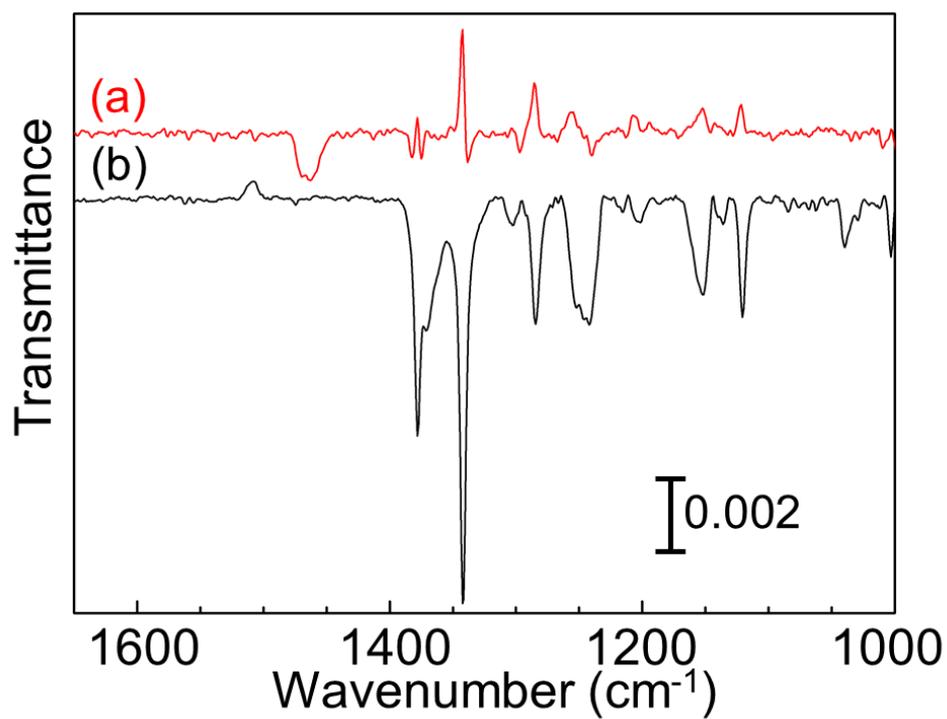


図 4-14 (a)Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈/F-SAM および(b)F-SAM の 100 K での IRAS スペクトル。それぞれのスペクトルにおけるバックグラウンドスペクトルは、100 K における(a)F-SAM, (b)Au(111)の IRAS スペクトルとした。

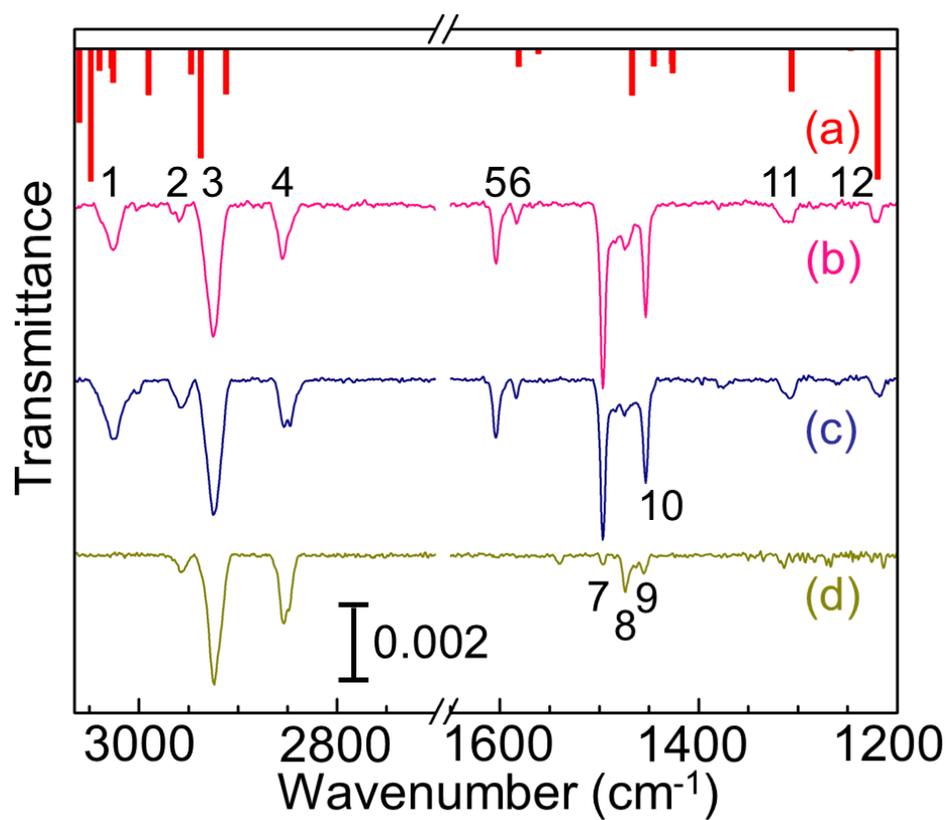


図 4-15 (a)フェニルエタンチオール分子の IR スペクトルのシミュレーション (b)Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈, (c) Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄, (d) C2Ph-SAM の 100 K での IRAS スペクトル。

表 4-4 図 4-15 における IRAS スペクトルの帰属。

Peak No. ^{a)}	$\nu_{\text{obs}} (\text{cm}^{-1})$			Mode ^{b)}
	$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$	$\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$	C2Ph SAM	
1	3026	3026	–	C-H (ring) str.
2	2960	2957	2958	asym. str. CH ₂
3	2925	2925	2924	sym. str. CH ₂ neighbor to Ph
4	2854	2854	2854	sym. str. CH ₂ neighbor to S
5	1604	1604	–	C-H (ring) bend. + ring def.
6	1583	1583	–	C-H (ring) bend. + ring def. + CH ₂ twist
7	1497	1497	1496	C-H (ring) bend. + ring def.
8	1474	1475	1474	CH ₂ scissors def.
9	–	–	1455	CH ₂ scissors def.
10	1453	1453	–	C-H(ring) bend. + ring def. + CH ₂ twist
11	1311	1310	–	CH ₂ wag.
12	1221	1218	–	CH ₂ wag.

a) Peak No.は図 4-15 の番号に対応している。

b) 略称: str., stretching; asym., asymmetric; sym., symmetric; bend., bending; def., deformation; wag., wagging.

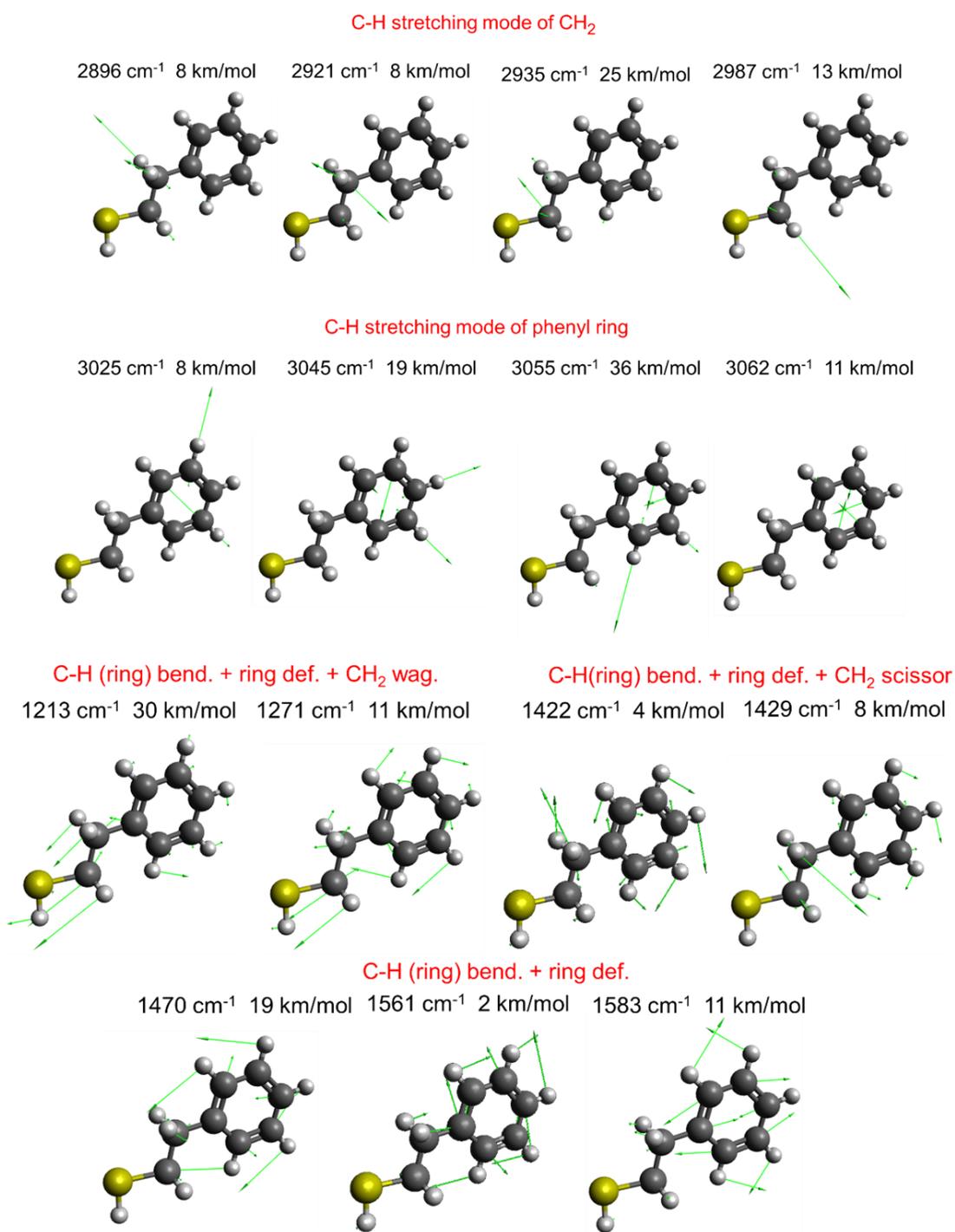


図 4-16 DFT 計算により得られたフェニルエタチオール分子の振動モードとその波数(cm⁻¹)および吸収強度(km/mol)。

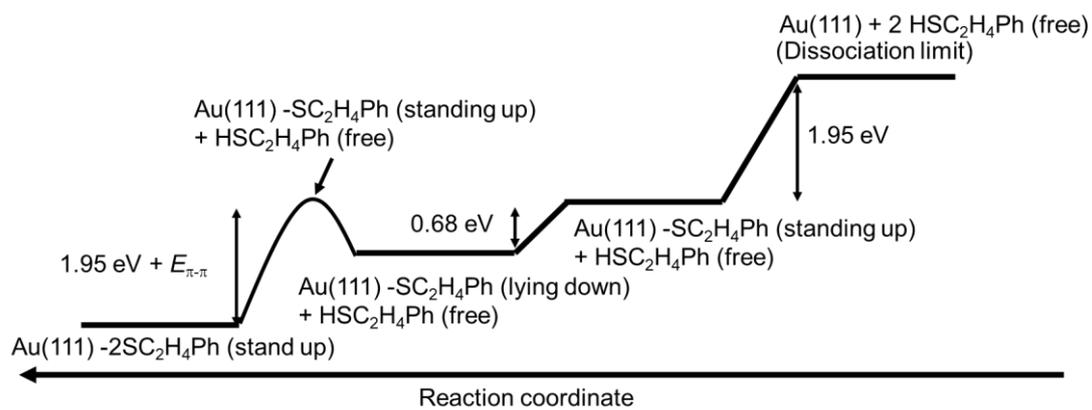


図 4-17 C2Ph-SAM の反応座標に沿ったエネルギーダイアグラム。

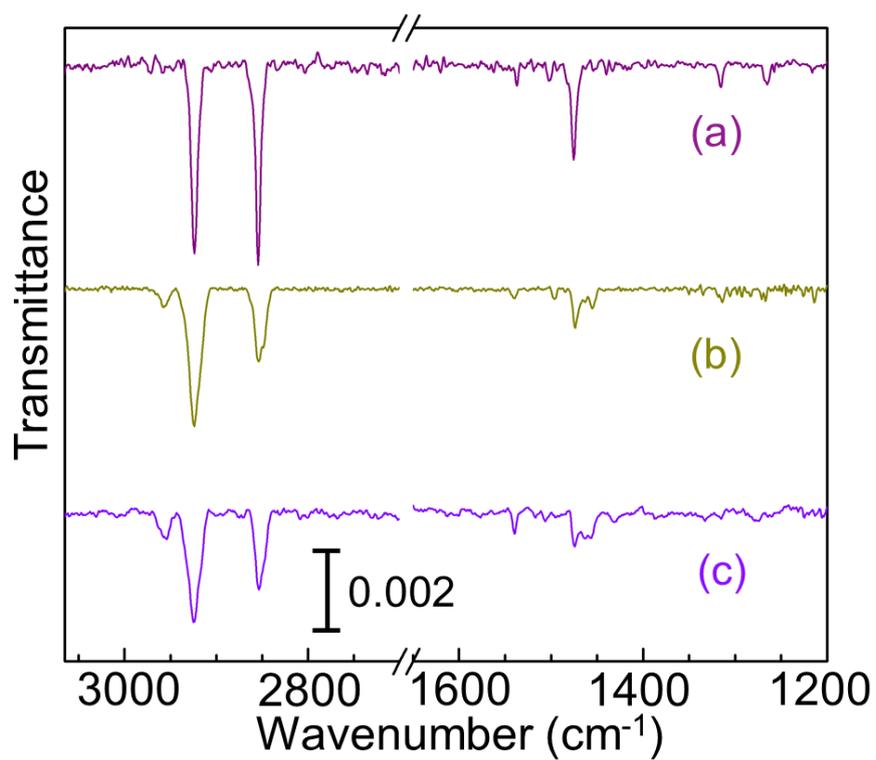


図 4-18 (a)C1Ph-SAM, (b)C2Ph-SAM, (c)C3Ph-SAM の 100 K での IRAS スペクトル。

第 5 章

金属内包シリコンケージ超原子の集積薄膜作製 とその電気伝導特性評価

5.1 序

超原子が直接接合した集積体は、超原子間の相互作用を個々の電子構造、幾何構造に基づいて制御したボトムアップ型の機能設計が可能となるため、新たな固体材料としての展開が期待できる。超原子を集積させる際に、個々の超原子の安定性が乏しいと、超原子同士が凝集して元のサイズを保たなくなり、超原子の個性に基づいた機能設計ができなくなる。そのため、超原子の凝集を抑制した集積体を作製することが望まれる[1]。超原子を安定化させる手法として、配位子で保護することはその 1 つであるが、個々の超原子が配位子によって空間的に分散して存在することとなるため、典型的には超原子間の相互作用を明らかにできないという制約がある。したがって、配位子で保護されていない超原子の集積体の作製とその物性評価は重要な課題であるが、大量合成と非破壊集積の両側面における困難さから、これまで達成されてこなかった。そこで、配位子で保護されていない安定な超原子として、金属内包シリコンケージ超原子 ($M@Si_{16}$)[2,3]に着目した。単成分ナノクラスター(NC)では表面に結合していない余剰な結合電子(ダングリングボンド)が存在することで反応性が高まるが、内包型ケージクラスターでは中心原子がダングリングボンドと作用することで安定性が向上する[4,5]。また、内包構造による対称性の高い幾何構造をとること[6]に加え、電子的な側面での安定性[7,8]も指摘されている。特に、金属原子とケイ素原子が 1:16 で混合した $M@Si_{16}$ は Si_{16} から成る対称性の高い多面体構造に金属原子が内包しており[9]、内包金属として多様な遷移金属を選択できるため幾何構造を保ったまま電子物性を制御できる[10,11]。 $M@Si_{16}$ は超原子とみなせる物質であり、内包金属の多様性から超原子を単位とした複合物質の機能設計として期待できる材料である。個々の $M@Si_{16}$ の安定性の高さにより、表面に蒸着して島状構造となった場合においても、個々のケージ構造は保たれていることが走査トンネル顕微鏡(STM)での研究により明らかにされており[12]、超原子同士が直接接合した超原子集積体の作製に適している。

本章では、5 族金属(M^V)であるバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)のいずれかを内包した $M^V@Si_{16}$ の集積薄膜の作製と、集合体物性としての電気伝導

特性評価を行った。 $M^V@Si_{16}$ は閉殻な電子構造に対して 1 電子余剰であるため、アルカリ金属様の超原子としてみなすことができる[13]。集積に際して、この余剰な 1 電子が、どのように集積体内で振舞うかを電気伝導度の温度依存性から明らかにした。

5.2 実験方法

5.2.1 $M^V@Si_{16}^+$ の気相精密大量合成

集合体物性の評価を行うためには、評価に耐えうる十分な膜厚の堆積が必要であるため、原子精度で精密に合成された $M^V@Si_{16}$ を大量に合成する必要がある。気相中での大量合成に際しては、2.9.2 項に記したように nanojima[®](NAP-01, 株式会社アヤボ)[14]を用い、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS)による高効率な原子、あるいはイオンの生成と、成長セルによる NC 成長により NC イオンを生成した。スパッタリングターゲットは M^V -Si 混合ターゲット(V: 5 wt%, Nb: 8 wt%, Ta: 15 wt%, バッキングプレート(Cu)付きアーク溶解ターゲット, 株式会社レアメタリック)を用いた。5 族金属内包 $M^V@Si_{16}$ は 1 電子放出することで電子閉殻となるため、正イオンにおいて特に安定な組成であり、他のサイズ、組成と比較して高選択的に合成される。合成したイオンの損失をできるだけ抑えて質量選別器に導き、 $M^V@Si_{16}^+$ のみを質量選択的に透過させて基板へと蒸着した。基板をステージに導入する前に、質量スペクトルを取得し、スパッタ電源電圧やガスの流量といった生成条件および、偏向器、質量選別器にかける電位の微調整を行うことで $M^V@Si_{16}^+$ が選択性良く合成でき、かつ、最も多く得られるよう条件を最適化した。蒸着時に $M^V@Si_{16}^+$ は中性化され、その際の電流値から蒸着量を見積もった。

5.2.2 基板へのワイヤーの接触によるチャージアップの低減

電気特性を評価するためには薄膜以外の経路で電流が流れることを防がなければならず、薄膜を絶縁性基板上に堆積する必要がある。しかしながら、気相精密大量合成で得られる $M^V@Si_{16}$ は正イオンとして得られるため、絶縁性基板への蒸着時に $M^V@Si_{16}^+$ が電荷を放出できずに基板がチャージアップする課題を抱えている。チャージアップは後続のイオンを反跳することで蒸着効率を悪く

するのみならず、大量の電荷が基板の絶縁膜に対して絶縁破壊を起こして中和されることにつながり、基板の絶縁性が保たれなくなる。本課題を克服するために、図 5-1(a)に示すように金のワイヤー($\phi 0.03$, 株式会社ニラコ)を、銀ペースト(Silver Paste Plus, Structure Probe, Inc.)をシンナー(05004-AB, Structure Probe, Inc.)で薄めながら使用して取り付け、無酸素銅製の試料プレートにつなげることで蒸着中に中性化ができるようにした。基板は 2.4.3 項に記載の Au くし形電極パターン基板を同項記載の手順でレジスト保護膜を除去してからワイヤー付けを行った。ワイヤー付けを行った基板は真空乾燥機(ADP300, ヤマト科学株式会社)にて、室温から $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のペースで 100°C まで昇温して 30 分間放置した後、 150°C に昇温し 150°C で 15 分間放置した。この加熱処理は Ag ペースト取り付け時に使用したシンナーの分子を揮発させることと、Ag ペーストに含まれる粒子同士の融合を促し電気伝導性を高めること、の 2 点を目的としている。ワイヤー付けした基板は図 5-1(b-d)に示す通り、ワイヤー付した電極同士は導通し、向かい合う電極間および電極-基板間は絶縁されていることを、真空低温プローバーにてあらかじめ確認した。ワイヤー付けを行った基板は無酸素銅製の試料固定板にカーボンテープで貼り付け、ワイヤーの另一端を Ag ペーストを用いて試料固定板に付けた(図 5-1(a))。試料固定板はウォールスティックによって蒸着ステージへと導入し、蒸着時はステージに -30 V の電圧を印加してイオンを引き込みながら蒸着を行い(図 5-1(e))、蒸着量は 46000 nC とした。

5.2.3 運動エネルギー分布の評価

イオンの蒸着におけるソフトランディングでは、イオンビームの運動エネルギー分布が小さいことが大切な要件となる。そこで、 $M^V@Si_{16}^+$ ビームの運動エネルギー分布を評価するために、蒸着ステージに印加する電圧を $\pm 30\text{ V}$ の範囲で変化させてイオンカレントを測定した。イオンカレントの印加電圧に対する 1 次微分から、運動エネルギー分布を評価した。

5.2.4 X 線光電子分光によるソフトランディング条件の確認

-30 V の引き込み電圧では基板蒸着時の衝突エネルギーは約 1.8 eV/atom 程度となり、基板到達時に $M^V@Si_{16}$ の崩壊が起こる可能性がある。そこで、

$M^V@Si_{16}$ を非破壊で蒸着できているかを確かめるために $Ta@Si_{16}$ 集積膜の X 線光電子分光(XPS)による評価を行った。蒸着試料は超高真空を保ったまま光電子分光用のチャンバー(2×10^{-8} Pa)へと搬送し、Mg $K\alpha$ 線(1253.6 eV)を基板に対し 45° の入射角で照射し、光電子を半球型アナライザ(R3000, VG Scienta)で分析した。電気特性評価用の基板と同様に SiO_2 上に蒸着すると XPS スペクトルにおける Si のピークにおいて、 $Ta@Si_{16}$ の Si に由来するピークと SiO_2 の Si に由来するピークが重なり解析が困難となるため、同じ酸化物基板であり、かつ伝導性をもつ STO 基板($SrTiO_3(100)$, STEP- $SrTiO_3$ IJ100, 株式会社信光社, 0.05 wt% Nb ドープ)を用いた。STO 基板上に蒸着すると界面の $Ta@Si_{16}$ は酸化されるため[15]、界面での酸化成分を適切に差し引いて評価する必要がある。そこで STO 基板にあらかじめ 2.7 層(ML; monolayer)蒸着を行い、XPS スペクトルを評価することで参照スペクトルとした。その後、 -30 V の印加電圧にて 5 ML まで蒸着を行い、得られたスペクトルから参照スペクトルを差し引くことで、 -30 V の引き込みで蒸着した成分由来のピークを抽出した。ベースラインは両者のスペクトルにおいてそれぞれ Shirley 法により差し引いた。抽出した Si $2p$ および Ta $4f$ のスペクトルは既報[16]の装置関数であるローレンツ関数の半値全幅(FWHM)を 0.56 eV、ガウス関数の FWHM を 0.75 eV とした Voigt 関数によるフィッティング解析を行った。既報のスピン軌道分裂の幅[17,18]である 0.608 eV および 1.915 eV を $Ta@Si_{16}$ 由来の Si $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ および Ta $4f_{5/2}$ と $4f_{7/2}$ で用い、強度比は $2J+1$ に基づき、1:2 および 3:4 に固定してフィッティングを行った。Ta $4f$ のピークは STO 基板に由来する Sr $4p$ および O $2s$ のピークが重なるため、Sr $4p_{1/2}$ と $4p_{3/2}$ は既報のスピン軌道分裂の幅である 0.7 eV[19]を用いて、ピークの幅は可変として解析を行った。

5.2.5 走査型電子顕微鏡による蒸着膜の形態観察

蒸着膜の形態観察を走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。作製した膜は 100 ML 程度の薄膜であるため、電子線の侵入深さが深いと膜の観察ができない。実際、SU-70(日立ハイテクノロジーズ)にて 5 keV の加速電圧で観察を行ったところ、基板表面のみが像として見られ膜の形態は見られなかった。そこで、

加速電圧を小さくするために Zeiss GeminiSEM 500 を 1 keV の加速電圧で観察を行った。SEM 観察は、電気特性評価を終えた試料を装置へと導入するために、一度大気に曝した試料に対して行った。

5.2.6 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の電気特性評価

作製した集積薄膜は、大気曝露による酸化を防ぐために、ロードロック機構を用いて真空封じ切りの状態で Ar パージグローブボックスへと搬送し、グローブボックス内で真空低温プローバー用の試料ホルダへと付け替えた。この際、試料プレートに取り付けていたワイヤーを切断することで基板表面は絶縁膜で絶縁された状態とした。試料ホルダはグローブボックス内でトランスファーベッセルに封じ切り、Ar 雰囲気下で低温プローバーへと搬送した。低温プローバーはトランスファーベッセルを取り付けたのちに、あらかじめ Ar 置換を行うことで試料を大気に曝すことなく試料台へと導入した。測定中の真空度は 10^{-2} Pa 程度である。 $M^V@Si_{16}$ 膜が蒸着されたくし形電極基板の向かい合う電極に探針を取り付け、半導体アナライザを用いて 2 端子法による電流-電圧(I - V)特性評価を行った。一方の探針をグラウンドとし、もう一方の電極には典型的には 0~100 mV を 5 mV の間隔で電圧を掃引し、各電圧における電流値を測定した。図 5-2 に 2 端子法による $M^V@Si_{16}$ 膜の I - V 特性評価の模式図を示す。プローバーのステージにつながっている板に液体窒素を吹きつけながら、極低温温度コントローラ(Model 32, Cryogenic Control Systems, Inc.)による温度制御を行い、基板温度を 87 K から 300 K の範囲で変化させ、 I - V 測定を行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 $M^V@Si_{16}^+$ の合成と作製した蒸着薄膜の評価

図 5-3 に M^V -Si ($M^V = V, Nb, Ta$) 2 成分ナノクラスター正イオンの質量スペクトルを示す。いずれの M^V においても高選択的に $M^V@Si_{16}^+$ が生成しており、 $M^V@Si_{16}^+$ が正イオンで閉殻の電子構造をとることによる電子的な安定性と対応している。マグネトロンスパッタリング法では生成されるイオンの内部温度は比較的低いいため、2.9.2.2 で議論したようにレーザー蒸発やイオンスパッタリングなどの他の NC 生成法とは異なり、安定種が生成分布に反映されることはま

れである。しかしながら、 $M^V@Si_{16}^+$ において高い選択性で生成していることは、 $M^V@Si_{16}^+$ の極めて高い安定性を支持している。 $M^V@Si_{16}^+$ の典型的なイオンカレントは 3 nA 程度であり、1 秒あたり 2×10^{10} 個の $M^V@Si_{16}$ を蒸着できることを意味する。図 5-4 には基板に蒸着しているときの $Nb@Si_{16}^+$ のイオンカレントの時間変化を示しており、安定的に 3 nA 程度のイオンカレントが得られていることがわかる。凝集セル内の温度を冷やし続けることでイオンカレントを維持するために、15 分に 1 回スパッタリングを止めて液体窒素を装置へ満たしている。スパッタリングを行っている時間として 4~5 時間程度の時間で図 5-5 に示すように目視で確認できるほどの薄膜を作製することができ、蒸着領域が $\phi 1.7$ であると仮定すると 120 ML に対応する。くし型電極間の SiO_2 上の領域に蒸着された $Ta@Si_{16}$ 膜の SEM 像を図 5-6(a) に示す。何も蒸着していない場合は、図 5-6(b) のように平坦であることに對し、 $Ta@Si_{16}$ 膜を蒸着した場合には凹凸のある連続的な膜が観察されている。したがって、5.3.3 項で議論する電気伝導性は $M^V@Si_{16}$ 膜の電気伝導に起因していると考えられる。一方で、 Ag_{20} を同量 (46000 nC) 蒸着した場合の SEM 像は図 5-6(c) となった。不連続な島構造が形成されていることがわかり、実際、 $I-V$ 特性評価を行ったところノイズレベル以上の電流は観測されず絶縁性 ($>10^{10} \Omega$) であることがわかった。このことは基板との親和性によって蒸着膜の形態が異なることを意味しており、 $M^V@Si_{16}$ では SiO_2 上で連続的な膜を形成できていることがわかった。

5.3.2 ソフトランディング条件の確認

本節では $M^V@Si_{16}^+$ ビームが狭い運動エネルギー分布であることと蒸着膜の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルの解析からケージ構造が崩壊していないことを論じる。

印加電圧を変化させながら $Ta@Si_{16}^+$ のイオンカレントを測定し、プロットした図が図 5-7(a) であり、その一次微分に対応する運動エネルギー分布が図 5-7(b) である。 $Ta@Si_{16}^+$ の運動エネルギー分布をローレンツ (Lorentz) 関数でフィッティングを行った際の半値全幅 (FWHM) は 6.2 eV と求まり、このように狭い分布はソフトランディング条件が保証されているという観点で重要である。

実際に蒸着された薄膜においてケージ構造が保たれているかを確認するために、XPS 測定を行った。5.2.4 項に記した理由から STO 基板上へと蒸着を行った。図 5-8 は Si 2*p* および Ta 4*f* 由来の光電子が観測される領域における XPS スペクトルを示している。Ta 4*f* 近傍に STO 基板由来のピークが負の方向に観測されているが、これは光電子の脱出深さが有限であるため、基板上に蒸着された Ta@Si₁₆ によって、基板由来の光電子の検出量が減少したためである。5.2.4 項に記載のようにフィッティング解析を行ったところ、Si 2*p*, Ta 4*f* ともに装置関数とスピン軌道分裂のみを考慮した 1 成分のピークで、スペクトルを再現できることがわかった。このことは、Ta, Si 原子が化学的に均一な環境にあることを示しており、対称性の高い内包ケージ構造であることを示唆している。ケージ構造を形成しない TaSi₈ ではピークはブロードとなり、装置関数とスピン軌道分裂のみを考慮した場合にスペクトルを再現できないことが報告されている[20]。したがって、-30 V の印加電圧で蒸着を行った集積薄膜においても M^V@Si₁₆ はケージ構造を保持していることが明らかとなった。

5.3.3 M^V@Si₁₆ 集積薄膜の電気伝導度の温度依存性と電気伝導機構の決定

図 5-9 に M^V@Si₁₆ (M^V = V, Nb, Ta) 集積薄膜における *I-V* 特性の温度依存性を 30 K 刻みで示している。*I-V* 直線の傾きは電気伝導度(*G*)に対応し、いずれも温度上昇に伴い *G* が上昇していることがわかる。このことから M^V@Si₁₆ 膜は半導体的な温度依存性を示すことがわかった。室温(RT)での *G* は表 5-1 に記す通り 10⁰-10¹ S の範囲でばらつきが大きい。このことは、くし形電極間に形成された膜の実効的な断面積が電流値に反映されるが、ビームの空間的なばらつきなどに由来して、蒸着膜が電極間に存在している割合が試料作製ごとに異なっているため、と考えられる。また、電極間に形成される膜の実効的な断面積が定量できていないため、電気抵抗率の算出は行っていない。したがって、M^V における電流の流しやすさ(電気伝導率)という観点で比較することはできないが、以下に論じるように *G* の温度依存性は M^V の種類によって再現性良く評価できる尺度がある。*G* の温度依存性から電気伝導機構の解明と、その電気伝導モデルに基づいた解析によって、M^V の周期による集積膜の電子状態の違いを議論

する。

半導体的温度依存性を示す電気伝導機構は、電子状態の違いに応じて、バンド伝導とホッピング伝導が可能性として挙げられる。バンド伝導は、分子間の相互作用によって形成されるバンド構造によって電子状態が膜全体に非局在化しており、電子は広がった波として振舞う。バンド伝導における G の温度依存性は、価電子帯の電子が伝導帯に励起することで生じるキャリアの数で決まり、価電子帯と伝導帯のギャップ E_g に対し、以下のアレニウスの式が成立する。

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (5-1)$$

ここで、 G_0 は定数、 E_g はバンドギャップ、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。式(5-1)の両辺に自然対数をとると、以下の式で表せられるため、バンド伝導では $\ln G$ が T^{-1} に比例する。

$$\ln G(T) = \ln G_0 - \frac{E_g}{kT} \quad (5-2)$$

一方、電子状態が局在している場合には、電荷は局在した電子準位を飛び移るようにして移動する。この伝導機構はホッピング伝導と呼ばれ、一般式は以下のようなになる。

$$G(T) = G_1 \exp\{- (T_0/T)^s\} \quad (5-3)$$

ここで G_1 と T_0 は定数である。非晶質薄膜では個々の分子のポテンシャルが異なるため、電子状態のエネルギーにばらつきが生じる。このばらつきは電荷(キャリア)移動に際しての活性化障壁として作用する。活性化障壁が熱エネルギー kT と比較して小さい場合にはキャリアは常に隣り合う準位を介して移動することができ、最近接ホッピングと呼ばれている。最近接ホッピングでは(5-3)式において $s = 1$ となり、両辺に対数をとることで、 $\ln G$ は T^{-1} に比例する。ここで、比例関係は偶然にもバンド伝導と同じであるため、 $\ln G$ が T^{-1} に比例する場合はどちらの伝導機構であるかについて、注意が必要である。エネルギーのばらつきが熱エネルギーよりも大きい場合には、最近接ではなく 2 番目、3 番目、あるいはより遠くにある電子状態でエネルギー差の小さいところへと移動する。この伝導機構は広域ホッピング(VRH: Variable Range Hopping)と呼ば

れている。広域ホッピングでは、電子相関が無視できるかどうかで 2 つの表式がある。電子相関が無視できない場合は Efros-Shklovskii の広域ホッピング(ES-VRH)[21]と呼ばれ、一般式は(5-3)式における $s = 1/2$ であり、両辺に対数をとることで $\ln G$ が $T^{-1/2}$ に比例することがわかる。電子相関が無視できる場合は Mott の広域ホッピング(Mott-VRH)[22]と呼ばれ、(5-3)式において $s = 1/4$ となるため $\ln G$ は $T^{-1/4}$ に比例する。以上のことから、ホッピング伝導では $\ln G$ を T^{-1} , $T^{-1/2}$, $T^{-1/4}$ に対してプロットすることで比例関係が成立している伝導機構を決めることができる。 $M^V@Si_{16}$ において、図 5-9 で得られた $I-V$ 直線の傾きから各温度での G を求め、各伝導モデルに基づいたプロットを行うと図 5-10 となる。 T^{-1} あるいは $T^{-1/4}$ を横軸とした場合はすべての温度領域で比例関係が成立しているわけではないことに対し、 $T^{-1/2}$ を横軸とした場合、いずれの $M^V@Si_{16}$ においても全温度(87-300 K)範囲において、よい直線関係が成立していることがわかる。 $\ln G$ が $T^{-1/2}$ に比例していることは Zabrodskii の解析[23]からも確かめられる。以下のように W を定義すると、(5-3)式から(5-5)式が成立する。

$$W(T) = \frac{d \ln G(T)}{d \ln T} \quad (5-4)$$

$$\ln W(T) = \ln s + s \ln T_0 - s \ln T \quad (5-5)$$

従って、 T の指数である $-s$ は $\ln W(T)$ vs $\ln T$ プロットの傾きに対応していることがわかる。図 5-11 には $M^V@Si_{16}$ 集積膜における $\ln W(T)$ vs $\ln T$ プロットの結果を示しており、傾きはいずれも -0.5 に近い値をとっている。表 5-1 に独立に作製した試料における $\ln W$ vs $\ln T$ プロットの傾きを記しており、 $\ln G \propto T^{-1/2}$ であることを支持している。以上のことから、 $M^V@Si_{16}$ 膜では M^V の種類によらず電気伝導機構は ES-VRH であることが明らかとなった。したがって、 $M^V@Si_{16}$ 集積膜では電子状態が局在していることと、キャリアの電子相関が強いことがわかった。孤立系での $M^V@Si_{16}$ の電子構造との対応を明らかにするために、 $M^V@Si_{16}$ の電子構造を DFT 計算によりシミュレーションした。図 5-12 は、 $V@Si_{16}^+$ のフロンティア軌道付近の電子準位を等電子密度面とともに示している。 $M^V@Si_{16}$ は、Frank-Kasper (FK) 構造[24,25]とフラーレン様の D_{4d} 構造($f-D_{4d}$)[26]の 2 つの異性体が構造の候補として提唱されており、図 5-12 はそれぞ

れの構造での結果を示している。正イオンでの計算結果であるため、図 5-12 における LUMO が中性での SOMO に対応する。したがって、 $M^V@Si_{16}$ 集積膜では孤立系における SOMO の 1 電子がキャリアになると推察できるため、図 5-12 の LUMO が集積薄膜における電気伝導を担う軌道として考えることができる。いずれの構造異性体においても LUMO は超原子 1H 軌道であることがわかる。1H 軌道は軌道角運動量が大きく、等電子密度面からも明らかなように節の多い構造をしている。したがって、隣り合う $M^V@Si_{16}$ の電子軌道間の重なりが小さく、電子状態は局在する傾向にあることから、電気伝導機構と対応している。また、電気伝導に際してはホッピングによって、狭い空間に電荷が閉じ込められることでクーロン反発が大きくなると推測でき、電子相関が大きいことも対応している。同様に $Nb@Si_{16}^+$ 、 $Ta@Si_{16}^+$ においても FK 構造、 D_{4d} 構造ともに DFT 計算による電子構造のシミュレーションを行ったところ、図 5-13 となった。いずれの場合においても正イオンにおける LUMO は超原子 1H 軌道であり、 M^V の種類によらず電気伝導機構が ES-VRH であることと符合している。

5.3.4 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の電子状態の M^V 依存性

前節では、電気伝導機構が M^V によらず ES-VRH であることを明らかにした。電気伝導機構は同じである一方で、図 5-10 に示す通り $\ln G$ vs $\ln T^{-1/2}$ プロットの傾きは M^V に依存していることがわかる。独立に作製した試料の傾きは表 5-1 に示しており、 $\ln G$ vs $T^{-1/2}$ プロットの傾きは M^V の種類でよく再現していることがわかる。この傾きの違いは集積膜の電子状態の違いを反映していると推察される。以下では、ES-VRH のモデルに基づいた解析を行い、 $M^V@Si_{16}$ 集積膜の電子状態の違いを定量的に論じる。

5.3.4.1 ES-VRH モデルの表式とパラメータの導出

VRH では局在した電子状態が、局在長 ξ と呼ばれる物理量で特徴づけられる s 軌道の形 $\exp\left(\frac{-r}{\xi}\right)$ をしていると仮定する (r は原点からの距離)。 G の表式として波動関数の重なりとエネルギー差の 2 つの要因を考慮し、典型的なホッピング距離を r_{ij} 、典型的な活性化障壁を E_0 とすると、 G は以下の比例関係が成立する。

$$G \propto \exp \left[-\frac{r_{ij}}{\xi} - \frac{E_0}{kT} \right] \quad (5-6)$$

右辺第 1 項は波動関数の重なりを反映しており、第 2 項はボルツマン因子を表している。VRH ではフェルミ準位とのエネルギー差 ε に関して $\varepsilon \in [-E_0, E_0]$ の準位のみホッピング伝導に寄与すると仮定する。

ここで、 r_{ij} が電子状態の数密度 $N(E_0)$ を用いて $\left\{ \frac{3}{4\pi N(E_0)} \right\}^{1/3}$ と表されることから、 G は(5-7)式の比例関係が成立し、 G は E_0 の関数とみなすことができる。

$$G \propto \exp \left[-\frac{3^{1/3}}{4^{1/3}\pi^{1/3}\{N(E_0)\}^{1/3}\xi} - \frac{E_0}{kT} \right] \quad (5-7)$$

$N(E_0)$ は、以下のように状態密度 $g(\varepsilon)$ を $\pm E_0$ の範囲で積分することで得られる。

$$N(E_0) = \int_{-E_0}^{E_0} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5-8)$$

$g(\varepsilon)$ は、電子相関が無視できる Mott-VRH ではフェルミ準位近傍では一定であるとする一方、電子相関の影響が顕著に表れる ES-VRH では、 $g(\varepsilon)$ が $\varepsilon = 0$ を中心に放物線状に分裂することが知られている[21]。そこで、電子相関によって $g(\varepsilon)$ が分裂する根拠と具体的な表式の導出を行う。

基底状態からの 1 電子移動を考える。図 5-14(a)のように、フェルミ準位以下の準位 ε_i からフェルミ準位以上の準位 ε_j へ電子が移動する場合に必要なエネルギー Δ_i^j は、(5-9)式のように表される。 κ は誘電率($4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0$)であり、 r_{ij} は準位間の距離を表す。第 3 項は電子移動後に生じる正孔と電子の間に働くクーロンポテンシャルを表す。基底状態からの電子移動であるため、必要なエネルギーは 0 より大きくなる。

$$\Delta_i^j = \varepsilon_j - \varepsilon_i - e^2/\kappa r_{ij} > 0 \quad (5-9)$$

(5-9)式を変形すると、(5-10)式となる。エネルギー差が小さいと 2 準位間の距離 r_{ij} が大きくなければならない。

$$r_{ij} > \frac{e^2}{\kappa(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (5-10)$$

ここで、状態密度 N (cm^{-3})を考える。半径 r_{ij} の球に含まれる準位の数を n とすると、(5-12)式を得る。

$$\frac{4}{3}\pi r_{ij}^3 N = n \quad (5-11)$$

$$\therefore r_{ij} = \left(\frac{3n}{4\pi N}\right)^{1/3} \quad (5-12)$$

(5-10)式に代入すると、以下のように状態密度 N (cm^{-3})における上限が設けられる。

$$\left(\frac{3n}{4\pi N}\right)^{1/3} > \frac{e^2}{\kappa(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (5-13)$$

$$\therefore N < \frac{3n\kappa^3(\varepsilon_j - \varepsilon_i)^3}{4\pi e^6} \quad (5-14)$$

図 5-14(a)のように、フェルミ準位(E_F)を基準とした際のエネルギーにおいて $-E_0 \sim E_0$ の範囲を考える。 E_0 は十分に小さく、フェルミ準位近傍のみを想定する。 $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ の上限は $2E_0$ であり、 $E_0 \rightarrow 0$ とすると、(5-14)式より、 $N \rightarrow 0$ となる。すなわち、 N は E_0^3 より速く(あるいは同程度の速度で)0へ収束することから、

$$N \propto \varepsilon^p \quad (5-15)$$

と仮定すると、以下の条件が課せられる。

$$p \geq 3 \quad (5-16)$$

続いて、状態密度 $g(\varepsilon)$ ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$)を考える。 $g(\varepsilon)$ ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$)と N (cm^{-3})は(5-8)の関係がある。したがって、(5-15)式より、以下が成立する。

$$g(\varepsilon) \propto \varepsilon^{p-1} \quad (5-17)$$

ここで、 $p > 3$ とすると、(5-9)式のクーロン項 $e^2/\kappa r_{ij}$ がエネルギー差 $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ と比較して十分に小さくなり、クーロン項を無視できるようになる。これでは電子相関がない場合と同様の結論になってしまうため、 $p > 3$ でないといえる。従って、(5-16)から、 $p = 3$ となり、 $g(\varepsilon)$ は以下の表式で表せられる。

$$g(\varepsilon) = g_2 \varepsilon^2 \quad (5-18)$$

$g(\varepsilon)$ を図示すると図 5-14(b)のようになり、フェルミエネルギーを中心として放物線状に分裂していることがわかる。 $|\varepsilon| \geq \Delta_c$ で電子相関による状態密度の分裂を考えない場合の状態密度 g_0 となり、 Δ_c は Coulomb gap と呼ばれている。

$g(\varepsilon)$ は具体的に以下のような表式で表されることが知られている[27]。

$$g(\varepsilon) = \frac{3^8 \pi^2 \varepsilon_r^3 \varepsilon_0^3}{2^5 e^6} \varepsilon^2 \quad (5-19)$$

ここで ε_r は比誘電率、 ε_0 は真空の誘電率、 e は電気素量を意味し、 ε はフェルミ準位とのエネルギー差を意味する。文献[27]には(5-19)式が記載されているもの

の、導出過程の記載はなく以下の注釈がなされているのみである。

“The numerical constants are obtained by requiring one empty and one filled state within distance r and with mean energy difference equal to the Coulomb term at the mean separation.” そこで、注釈を意識しつつ(5-19)の導出を以下で行う。

はじめに、注釈によると距離 r 内には空準位と占有準位が 1 つずつあるのみある、と記されており、どちらか一方を原点(例えば空準位が原点とする)とした半径 r の球の内部に、もう一方の準位(占有準位)があると考えればよい。状態の数密度を N とおけば、以下の式が成立する。

$$\frac{4}{3}\pi r^3 N = 2 \quad (5-20)$$

注釈によるとこれら空準位と占有準位のエネルギー差はクーロンポテンシャルと同じである。したがって、準位間のエネルギー差の期待値を E とすると、距離の期待値 R に対して以下の関係がある。

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 R} \quad (5-21)$$

期待値 R は、距離 \tilde{r} の位置での微小球殻が $4\pi\tilde{r}^2 d\tilde{r}$ であることを踏まえると以下のように求まる。

$$R = \frac{\int_0^r \tilde{r} \cdot 4\pi\tilde{r}^2 d\tilde{r}}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

$$\therefore R = \frac{3}{4}r \quad (5-22)$$

(5-21)より以下が成立する。

$$E = \frac{e^2}{3\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (5-23)$$

次に状態密度 $g(\epsilon)$ を考える。以下のように、放物線状の分裂をすることは(5-18)式の通り導出済みである。電荷移動に関与する準位が $-E_0$ から E_0 までのエネルギーに限られるとすると、状態の数密度 N とは以下の関係がある。

$$N = \int_{-E_0}^{E_0} g_2 \epsilon^2 d\epsilon$$

$$\therefore N = \frac{2}{3} g_2 E_0^3 \quad (5-24)$$

エネルギー差の期待値を(5-18)式から求める。空準位を $y \in [0, E_0]$ とし、占有準位を $x \in [-E_0, 0]$ とする。 $y - x$ の期待値を求めればよく、値が y となる確率が以下となる(x の場合も変数を y から x に変えたものと同じ結果となる)。

$$\frac{g_2 y^2 dy}{\int_{-E_0}^{E_0} g_2 y^2 dy} = \frac{3y^2 dy}{E_0^3}$$

従って、エネルギー差の期待値は以下のように表される。

$$\begin{aligned} E &= \int_{-E_0}^0 dx \int_0^{E_0} dy \frac{9x^2 y^2}{E_0^6} (y - x) \\ \therefore E &= \frac{3}{2} E_0 \end{aligned} \quad (5-25)$$

(5-23), (5-25)より、(5-26)式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{3\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} &= \frac{3}{2} E_0 \\ \therefore E_0 &= \frac{2e^2}{3^2\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \end{aligned} \quad (5-26)$$

(5-24), (5-26)から、以下が成立する。

$$\begin{aligned} N &= \frac{2}{3} g_2 \left(\frac{2e^2}{3^2\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \right)^3 \\ \therefore N &= \frac{2^4 g_2 e^6}{3^7 \pi^3 \epsilon_r^3 \epsilon_0^3 r^3} \end{aligned} \quad (5-27)$$

さらに、(5-20), (5-27)から、以下のように(5-19)の表式を導出できる。

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{2^4 g_2 e^6}{3^7 \pi^3 \epsilon_r^3 \epsilon_0^3 r^3} &= 2 \\ \therefore g_2 &= \frac{3^8 \pi^2 \epsilon_r^3 \epsilon_0^3}{2^5 e^6} \end{aligned} \quad (5-19)$$

上述のように状態密度の表式が導出できたため、(5-8)式から状態密度 $N(E_0)$ は以下のようになる。

$$N(E_0) = \frac{3^7 \pi^2 \epsilon_r^3 \epsilon_0^3}{2^4 e^6} E_0^3 \quad (5-28)$$

したがって、(5-7)式から G は以下のように E_0 の関数となる。

$$G \propto \exp \left[-\frac{2^{2/3} e^2}{3^2 \pi \epsilon_r \epsilon_0 \xi} \cdot \frac{1}{E_0} - \frac{E_0}{kT} \right] \quad (5-29)$$

この表式から明らかなように、ホッピングにおける典型的なエネルギー差が大きい場合、絶対値として第1項が小さくなり、第2項が大きくなる。すなわち、波動関数の重なりによる伝導度の増加はあるものの、活性化障壁が増加するこ

とで伝導度は小さくなる。逆に、典型的なエネルギー差が小さい場合、波動関数の重なりは小さいものの活性化障壁は低減する。以上のことは G が最大となる E_0 が存在することを意味し、そのような E_0 を最適エネルギー差と呼ぶ。(5-29)式から最適エネルギー差は、以下の表式であることがわかる。

$$E_0 = \frac{2^{1/3} e k^{1/2} T^{1/2}}{3\pi^{1/2} \epsilon_r^{1/2} \epsilon_0^{1/2} \xi^{1/2}} \quad (5-30)$$

$r_{ij} = \left\{ \frac{3}{4\pi N(E_0)} \right\}^{1/3}$ から、 G が最大となる r_{ij} を最適ホッピング距離 \tilde{r} とすると以下の表式で表される。

$$\tilde{r} = \frac{2^{1/3} e \xi^{1/2}}{3\pi^{1/2} \epsilon_r^{1/2} \epsilon_0^{1/2} k^{1/2} T^{1/2}} \quad (5-31)$$

ES-VRH は、①電子状態が局在していること、②電子相関が無視できないこと、の 2 つが満たされているときの伝導機構である。そのため、①に関しては(5-32)式、②に関しては(5-33)式が必要条件となる。①を満たさない場合は局在長がホッピング距離よりも長く不適であり、②を満たさない場合は状態密度の分裂が起きていない領域まで含めることとなり、電子相関の影響が顕著ではなくなる。

$$\xi < \tilde{r}_{ij} \quad (5-32)$$

$$E_0 < \Delta_c \quad (5-33)$$

(5-30)式を(5-29)式に代入することで以下の式が導出される。

$$G \propto \exp\left(-\sqrt{\frac{T_{ES}}{T}}\right) \quad (5-34)$$

$$T_{ES} = \frac{2^{8/3} e^2}{3^2 \pi \epsilon_r \epsilon_0 \xi k} \quad (5-35)$$

(5-34)式は ES-VRH の一般式であり、 $\ln G$ が $T^{-1/2}$ に比例することがわかる。したがって、 $\ln G$ vs $T^{-1/2}$ プロットの傾きは $\sqrt{T_{ES}}$ に対応することがわかる。続いて、ES-VRH モデルにおけるパラメータが T_{ES} の値から、どのように求まるかを示す。(5-35)式から明らかなように、 T_{ES} は局在長 ξ の関数であり、 ξ に関して式を変形すると以下のようになる。

$$\xi = \frac{2^{8/3} e^2}{3^2 \pi \epsilon_r \epsilon_0 k T_{ES}} \quad (5-36)$$

従って、実験的に T_{ES} を求めることができれば、 ξ を算出できる。(5-31)、(5-36)式から、最適ホッピング距離は(5-37)式のように温度 T と T_{ES} の関数となり、(5-30)、(5-36)式から最適エネルギー差に関しても(5-38)式のように温度 T と T_{ES} の関数であることがわかる。

$$\tilde{r}_{ij} = \frac{2^{5/3}e^2}{3^2\pi\epsilon_r\epsilon_0kT^{1/2}T_{ES}^{1/2}} \quad (5-37)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}kT^{1/2}T_{ES}^{1/2} \quad (5-38)$$

以上、ES-VRH モデルにおいて重要なパラメータとなる局在長(5-36)、最適ホッピング距離(5-37)、最適エネルギー差(5-38)が $\ln G$ vs $T^{-1/2}$ プロットの傾きの2乗に対応する T_{ES} という物理量によって求められることが示された。また、ES-VRH で満たすべき必要条件が、(5-32)と(5-33)であることを述べた。

5.3.4.2 $M^V@Si_{16}$ 集積膜における ES-VRH モデルのパラメータの算出と電子状態の M^V 依存性

$M^V@Si_{16}$ における T_{ES} は表 5-2 の通りである。(5-36), (5-37), (5-38)式をもとに、それぞれの $M^V@Si_{16}$ 集積膜においてパラメータを計算すると表 5-2 となる。このとき、 ϵ_r はバルク Si の値である 12 とした[28]。ES-VRH の①の必要条件である(5-32)式に関しては表 5-2 から明らかなおり 300 K においても満たしているため、 $M^V@Si_{16}$ 膜では I - V 特性評価を行った全温度領域(87-300 K)において妥当であるといえる。また、最適エネルギー差は熱エネルギー(kT ; $T = 90$ K のとき 7.8 meV、 $T = 300$ K のとき 26 meV)よりも大きく活性化障壁として妥当である。②の必要条件に関しては(5-19)式からクーロンギャップは Δ_c 以下の表式となる。

$$\frac{3^8\pi^2\epsilon_r^3\epsilon_0^3}{2^5e^6}\Delta_c^2 = g_0$$

$$\therefore \Delta_c = \frac{2^{5/2}e^3g_0^{1/2}}{3^4\pi\epsilon_r^{3/2}\epsilon_0^{3/2}} \quad (5-39)$$

従って、(5.33)の不等式を満たすためには以下の条件を満たしている必要がある。

$$\frac{1}{2}kT^{1/2}T_{ES}^{1/2} < \frac{2^{5/2}e^3g_0^{1/2}}{3^4\pi\epsilon_r^{3/2}\epsilon_0^{3/2}}$$

$$\therefore g_0 > \frac{3^8\pi^2\epsilon_r^3\epsilon_0^3k^2TT_{ES}}{2^7e^6} \quad (5-40)$$

$1 \text{ J}^{-1}\text{m}^{-3} = 1.6 \times 10^{-25} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ であることに留意すると、ES-VRH となるための

条件は以下のようになる。

$$g_0 \text{ (eV}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{)} > 2.20 \times 10^{15} T T_{\text{ES}} \quad (5-41)$$

$M^{\text{V}}@Si_{16}$ 薄膜では少なくとも 300 K まで ES-VRH となるため、(5-33)式において $T = 300 \text{ K}$ とし、それぞれの M^{V} における T_{ES} を代入すると、 g_0 が満たしているべき条件がわかる。

$$g_0^{\text{V}@Si_{16}} > 1.1 \times 10^{21} \text{ (eV}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{)} \quad (5-42)$$

$$g_0^{\text{Nb}@Si_{16}} > 1.7 \times 10^{21} \text{ (eV}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{)} \quad (5-43)$$

$$g_0^{\text{Ta}@Si_{16}} > 0.8 \times 10^{21} \text{ (eV}^{-1}\text{cm}^{-3}\text{)} \quad (5-44)$$

状態密度の評価は、集積膜の磁化率測定などを行うことで評価でき、今後、更なる物性評価が進むことで②の条件の妥当性は検証できるものと考えている。

以上のように、ES-VRH の解析からパラメータの算出行い、伝導機構として妥当であることが示された。 $M^{\text{V}}@Si_{16}$ 集積膜の電子状態を議論する上で重要な点として ξ の M^{V} 依存性が挙げられる。表 5-2 に示す通り ξ は $M^{\text{V}}@Si_{16}$ の半径である 0.45 nm [12]と比較して数倍程度大きい値を示している。このことは、電子状態が個々の $M^{\text{V}}@Si_{16}$ に局在しているのではなく、いくつかの $M^{\text{V}}@Si_{16}$ から成るドメインを形成していることを示唆している。したがって、 $M^{\text{V}}@Si_{16}$ 集積膜では M^{V} によってドメインの大きさが異なると考えられ、ドメイン内では電荷が非局在化していると考えられるため、隣接する $M^{\text{V}}@Si_{16}$ 間の相互作用の大きさは M^{V} に依存しており $Ta@Si_{16} > V@Si_{16} > Nb@Si_{16}$ の順番で大きいことがわかる。興味深いことに、大小関係は $M^{\text{V}}@Si_{16}^+$ の酸素分子に対する耐久性の傾向と一致している[20]。 $M^{\text{V}}@Si_{16}^+$ の酸素分子との反応性は中心金属の d 軌道が超原子軌道に混成する度合いが大きいほど活性となることが報告されている[20]。中心金属の d 軌道との混成は超原子軌道の局在性を高める作用をするため、混成の度合いが大きいほど隣り合う $M^{\text{V}}@Si_{16}$ との電子軌道の重なりが小さくなり、局在長は小さくなると考えられる。 $M^{\text{V}}@Si_{16}$ の幾何構造は M^{V} の種類によらず同じ内包ケージ構造であるため M^{V} の違いによる局在長の大小関係は電子的な要因によると考えることが妥当である。したがって、上述のように d 軌道の超原子軌道への混成の大小関係が、集積膜における電子状態の広がりを決める要

因であると考えられる。同じ族の金属を内包した超原子において集合体物性における電子状態に変化が見られたことは、超原子における集合体物性の周期律が見出された、と解釈できる。

5.4 結論

本章では、高出力インパルスマグネトロンスパッタリングに基づく気相精密大量合成とソフトランディング技術による非破壊蒸着を駆使して、5族金属を内包したシリコンケージ超原子($M^V@Si_{16}$)を単位とした集積薄膜の作製とその電気伝導特性の評価を達成した。作製した薄膜の形態観察や光電子分光による評価から個々の $M^V@Si_{16}$ のケージ構造が保持された連続膜であることを確認し、嫌気一貫システムを導入することで大気曝露による試料の劣化を防いで電気特性評価を行った。電気伝導度の温度依存性から半導体的な温度依存性を示すことがわかり、伝導機構は Efros-Shklovskii の広域ホッピングであることを解明した。この伝導機構は、電子状態の局在性と強い電子相関を特徴としており、DFT 計算による孤立系の $M^V@Si_{16}$ の電子構造と符合する結果であった。さらに、伝導モデルに基づく詳細な解析から電子状態が M^V によって異なることを定量的に評価する尺度を見出し、局在性が M^V に依存していることがわかった。局在性の違いは中心金属の d 軌道における超原子軌道への寄与で説明でき、内包する金属原子の族がいずれも 5族金属の $M^V@Si_{16}$ では伝導機構は同じであるが周期によって電子状態が異なる、という超原子の周期律を解明した。配位子で保護された超原子では、保護配位子によって超原子間の相互作用が阻害されるため、一般的には電気伝導度が著しく小さいため、伝導性を付与するためには配位子と超原子コアの相互作用を可能とする設計が必要となる[29]。一方、本章で示した配位子保護の無い超原子では、超原子そのものの電子構造が集合体物性に反映されるため、より直接的な機能設計が可能となる。本章の内容は、従来の孤立系や超薄膜での評価を越えて、超原子固体の機能設計への橋渡しとなる研究成果であると位置づけられる。

参考文献

- (1) Khanna, S. N.; Jena, P. Atomic Clusters: Building Blocks for a Class of Solids. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13705–13716.
- (2) Tsunoyama, H.; Shibuta, M.; Nakaya, M.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1735–1745.
- (3) Zhao, J.; Du, Q.; Zhou, S.; Kumar, V. Endohedrally Doped Cage Clusters. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 9021–9163.
- (4) Kumar, V. Alchemy at the Nanoscale: Magic Heteroatom Clusters and Assemblies. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 1–11.
- (5) Ohara, M.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. Geometric and Electronic Structures of Metal (M)-Doped Silicon Clusters (M = Ti, Hf, Mo and W). *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 490.
- (6) Kumar, V.; Kawazoe, Y. Metal-Encapsulated Fullerenelike and Cubic Caged Clusters of Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 045503.
- (7) Mingos, D. M. P. *The Chemical Bond I: 100 Years Old and Getting Stronger*; Springer International Publishing AG, 2016.
- (8) Ulises Reveles, J.; Khanna, S. N. Electronic Counting Rules for the Stability of Metal-Silicon Clusters. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 035435.
- (9) Tsunoyama, H.; Akatsuka, H.; Shibuta, M.; Iwasa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nakajima, A. Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of M@Si₁₆ (M = Ti and Ta). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 20507–20516.
- (10) Koyasu, K.; Akutsu, M.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Selective Formation of MSi₁₆ (M= Sc, Ti, and V). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4998–4999.
- (11) Koyasu, K.; Atobe, J.; Akutsu, M.; Mitsui, M.; Nakajima, A. Electronic and Geometric Stabilities of Clusters with Transition Metal Encapsulated by Silicon. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 42–49.
- (12) Nakaya, M.; Iwasa, T.; Tsunoyama, H.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Formation of a Superatom Monolayer Using Gas-Phase-Synthesized Ta@Si₁₆ Nanocluster Ions. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14702–14707.

- (13) Shibuta, M.; Ohta, T.; Nakaya, M.; Tsunoyama, H.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si₁₆ Cage. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14015–14018.
- (14) Tsunoyama, H.; Zhang, C.; Akatsuka, H.; Sekiya, H.; Nagase, T.; Nakajima, A. Development of High-Flux Ion Source for Size-Selected Nanocluster Ions Based on High-Power Impulse Magnetron Sputtering. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 857–859.
- (15) Shibuta, M.; Takano, R.; Nakajima, A. Interfacial Oxidation of Ta-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms (Ta@Si₁₆) on Strontium Titanate Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 28108–28115.
- (16) Ohta, T.; Shibuta, M.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Eguchi, T.; Nakajima, A. Size and Structure Dependence of Electronic States in Thiolate-Protected Gold Nanoclusters of Au₂₅(SR)₁₈, Au₃₈(SR)₂₄, and Au₁₄₄(SR)₆₀. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3674–3679.
- (17) Rangelov, G.; Fauster, T. Thermally-Induced Evolution of Codeposited Co-Si Layers on Si(100) Surfaces. *Surf. Sci.* **1996**, *365*, 403–410.
- (18) Riffe, D. M.; Wertheim, G. K. Ta(110) Surface and Subsurface Core-Level Shifts and 4f_{7/2} Line Shapes. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 6672–6679.
- (19) Nono Tchiomo, A. P.; Babu-Geetha, G.; Carleschi, E.; Ngabonziza, P.; Doyle, B. P. Surface Characterization of Clean SrTiO₃(100) Substrates by x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Surf. Sci. Spectra* **2018**, *25*, 024001.
- (20) Shibuta, M.; Kamoshida, T.; Ohta, T.; Tsunoyama, H.; Nakajima, A. Oxidative Reactivity of Alkali-like Superatoms of Group 5 Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Nanoclusters. *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 50.
- (21) Shklovskii, B. I.; Efros, A. L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*; Springer: Berlin, 1984.
- (22) Mott, N. F.; Davis, E. A. *Electronic Properties in Non-Crystalline Materials*; Clarendon Press; Oxford, U.K., 1971
- (23) Zabrodskii, A. G.; Zinov'eva, K. N. Low-Temperature Conductivity and Metal-Insulator Transition in Compensate *n*-Ge. *Sov. Phys. JETP* **1984**, *59*, 425–433.
- (24) Torres, M. B.; Fernández, E. M.; Balbás, L. C. Theoretical Study of Isoelectronic Si_{*n*}*M* Clusters (*M* = Sc⁻, Ti, V⁺; *n* = 14–18). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 205425.

- (25) Claes, P.; Janssens, E.; Ngan, V. T.; Gruene, P.; Lyon, J. T.; Harding, D. J.; Fielicke, A.; Nguyen, M. T.; Lievens, P. Structural Identification of Caged Vanadium Doped Silicon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 173401.
- (26) Liu, J.; Guo, P.; Zheng, J.; Zhao, P.; Jiang, Z.; Shen, L. Self-Assembly of a Two-Dimensional Sheet with Ta@Si₁₆ Superatoms and Its Magnetic and Photocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 6861–6870.
- (27) Adkins, C. J. Conduction in Granular Metals-Variable-Range Hopping in a Coulomb Gap? *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 1253-1259.
- (28) Dunlap, W. C. J.; Watters, R. L. Direct Measurement of the Dielectric Constants of Silicon and Germanium. *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 1396–1397.
- (29) Galchenko, M.; Black, A.; Heymann, L.; Klinke, C. Field Effect and Photoconduction in Au₂₅ Nanoclusters Films. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900684.

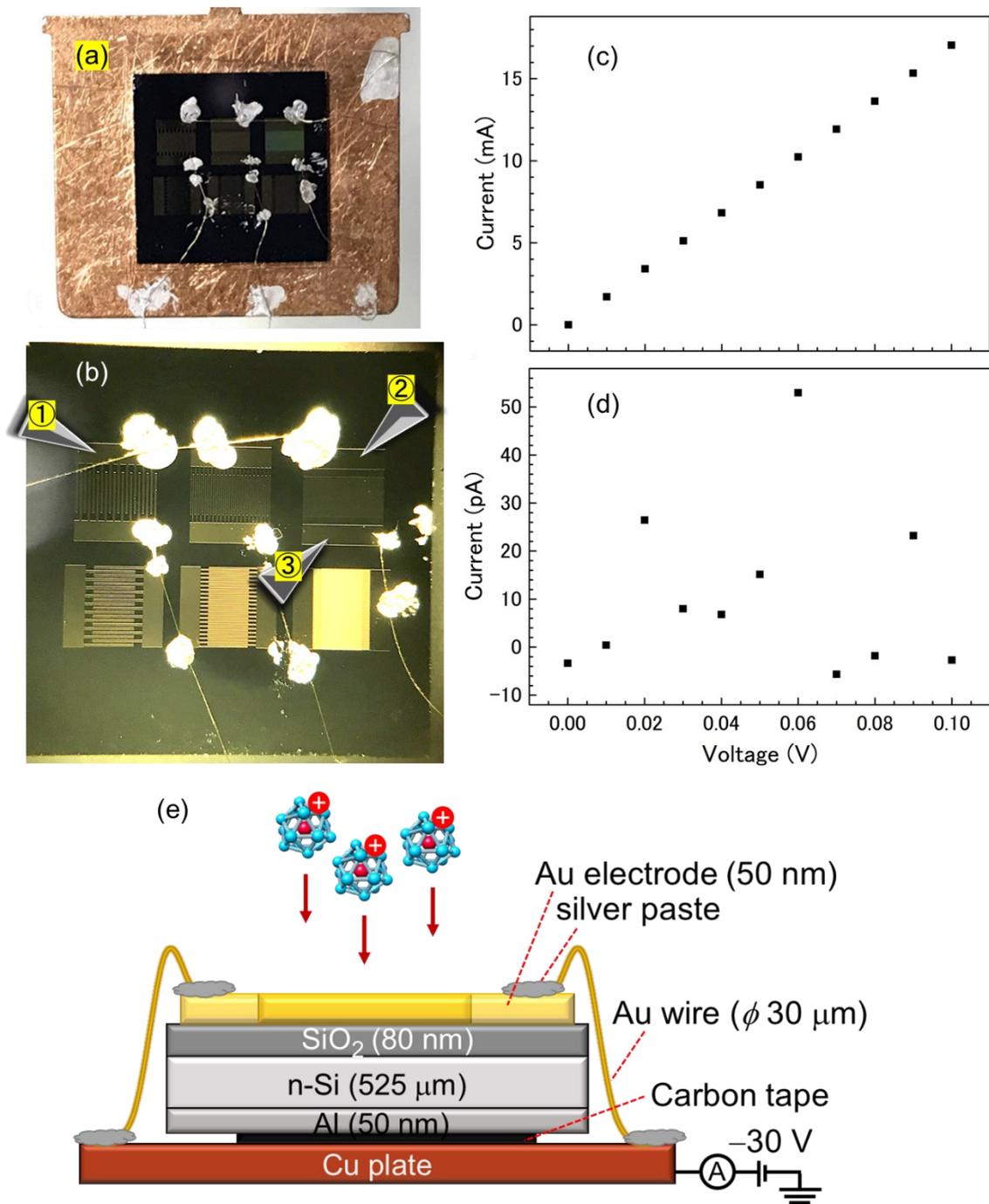


図 5-1 (a)ワイヤー付けを行った基板の試料プレートへの取り付け、(b)ワイヤー付けを行った基板の絶縁・導通確認における探針の取り付け、(c)①-②、(d)②-③に探針をつけた電極間での I - V 特性(e) $M^V@Si_{16}^+$ 蒸着の模式図。

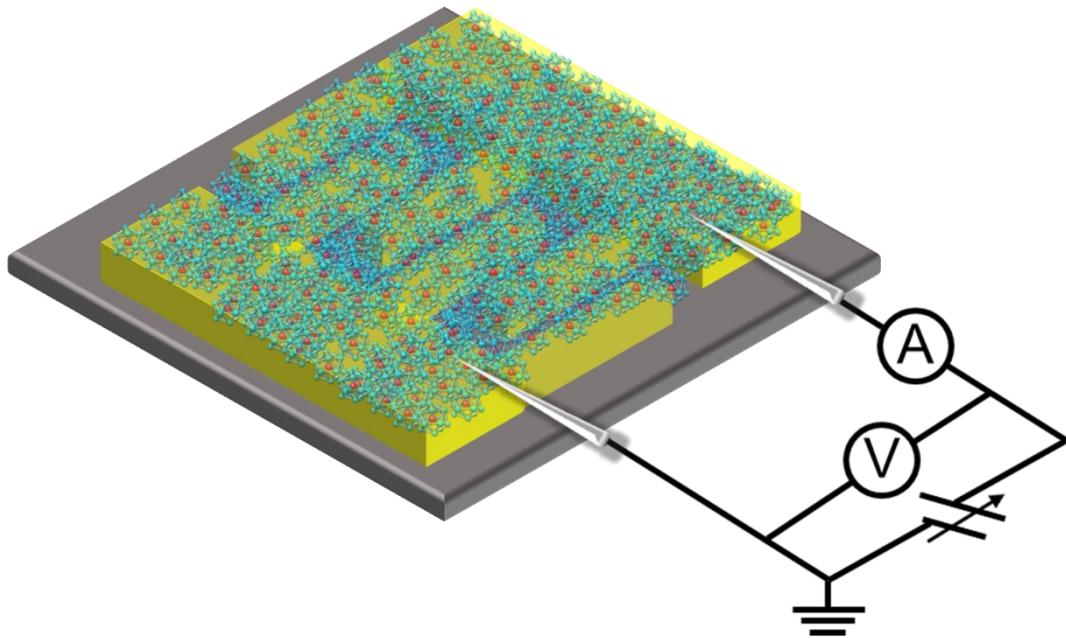


図 5-2 2 端子法による $M^V@Si_{16}$ 集積膜の I - V 特性評価の模式図。

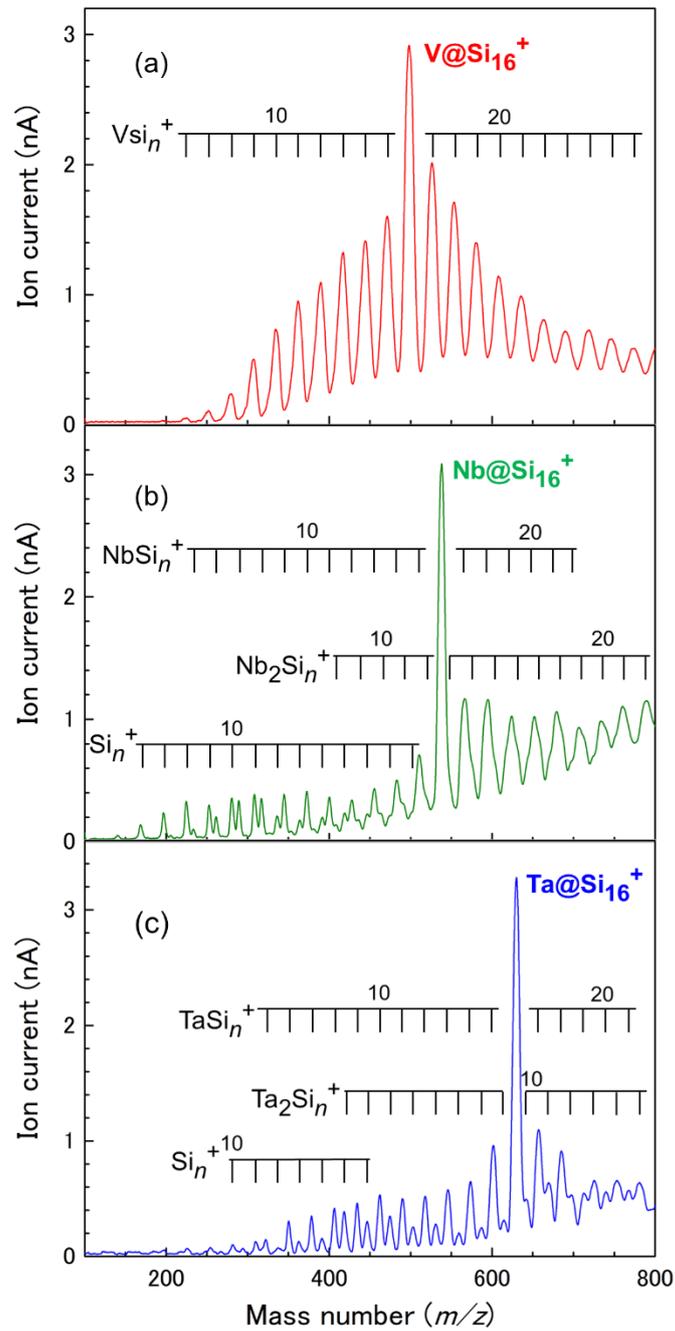


図 5-3 (a)V-Si, (b)Nb-Si, (c)Ta-Si 2 成分ナノクラスター正イオンにおける質量スペクトル。

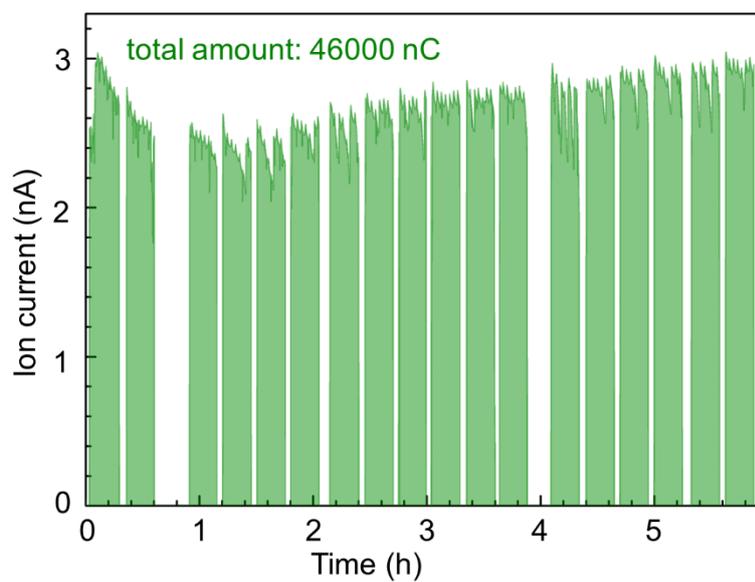


図 5-4 Nb@Si₁₆⁺の Au くし形電極基板への蒸着時のイオンカレントの時間変化。

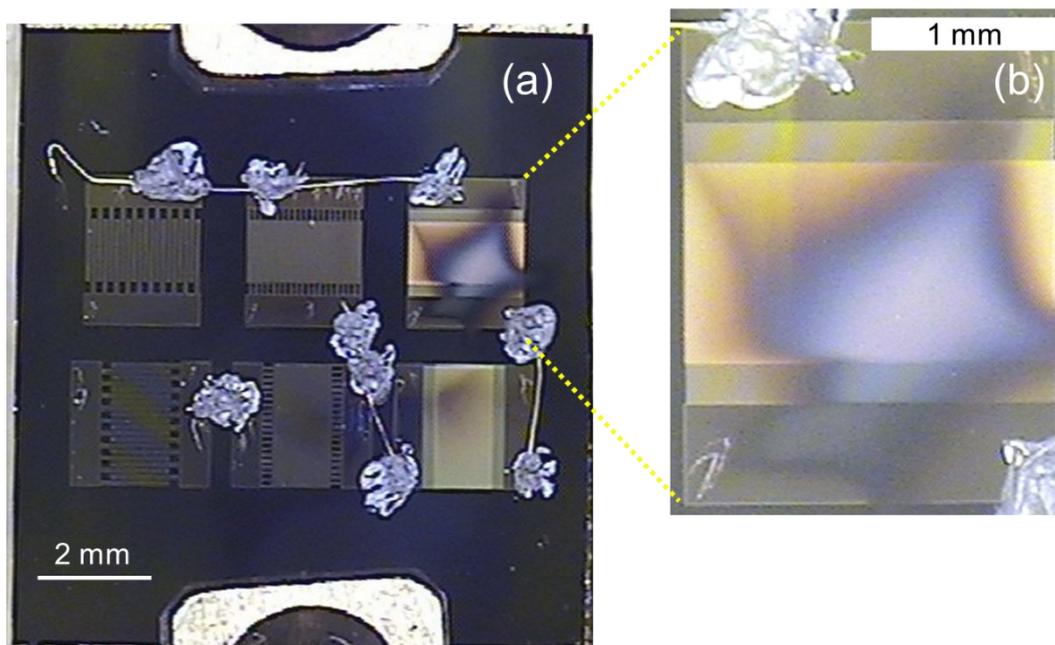


図 5-5 (a)Au くし形電極パターン付き Si 基板上に蒸着した Ta@Si₁₆集積膜の写真。(b)は蒸着中心を拡大した図。

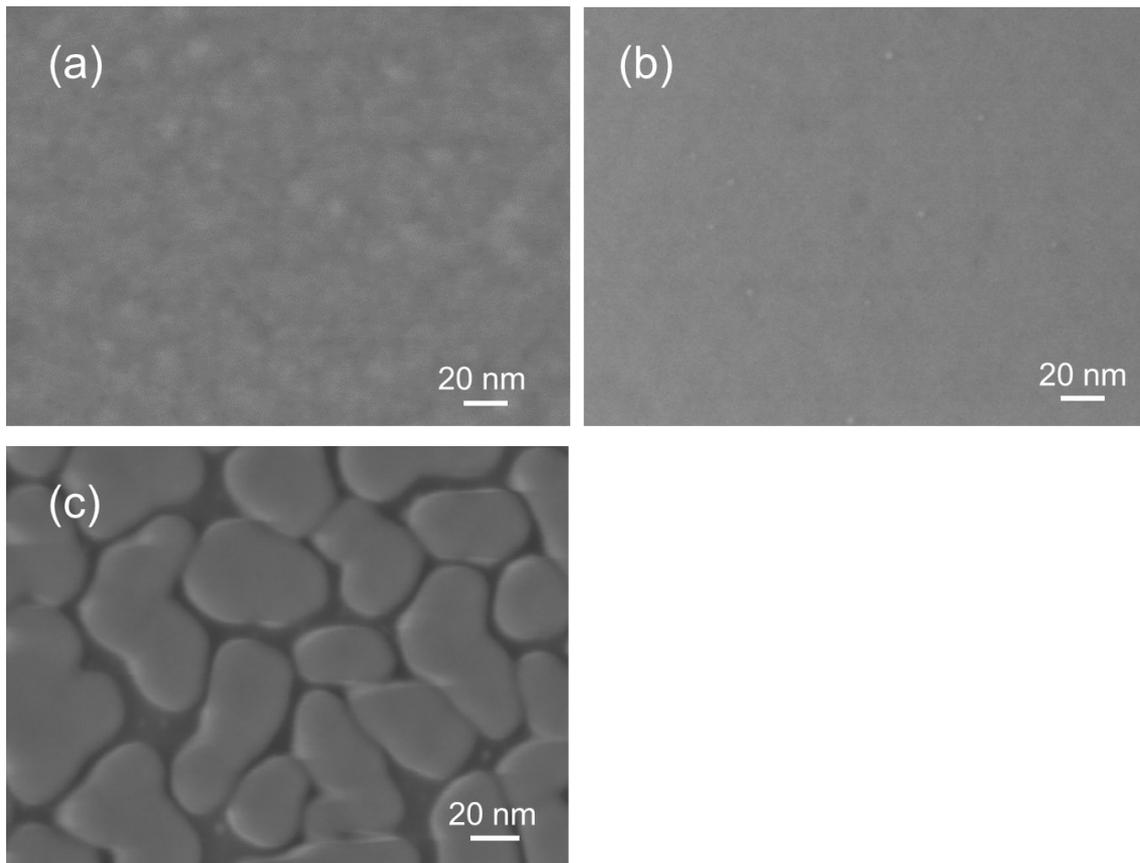


図 5-6 (a)SiO₂ 上の Ta@Si₁₆ 膜、(b)何も蒸着していない SiO₂、(c)Ag₂₀ を SiO₂ 上に Ta@Si₁₆ と同量蒸着した際の SEM 像。

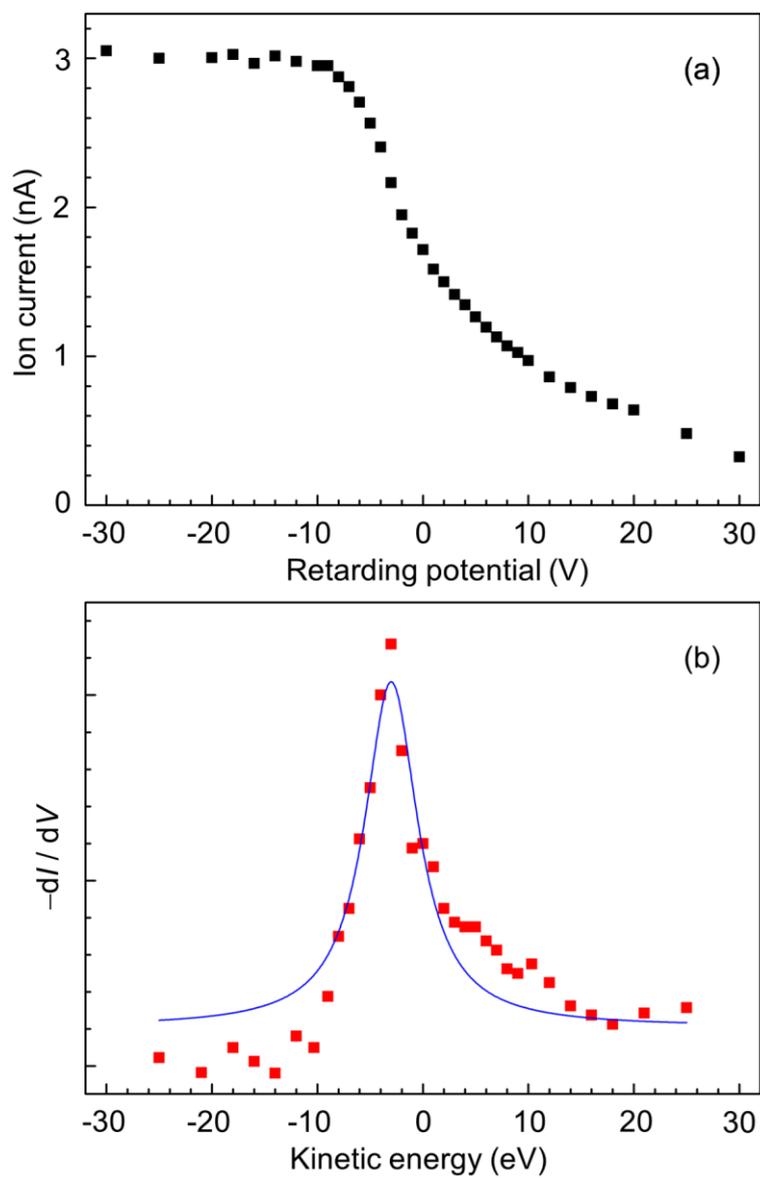


図 5-7 (a)印加電圧を変えた際の Ta@Si₁₆⁺のイオンカレント変化。(b)(a)の一次微分により得られた Ta@Si₁₆⁺の運動エネルギー分布。FWHM は 6.2 eV となった。

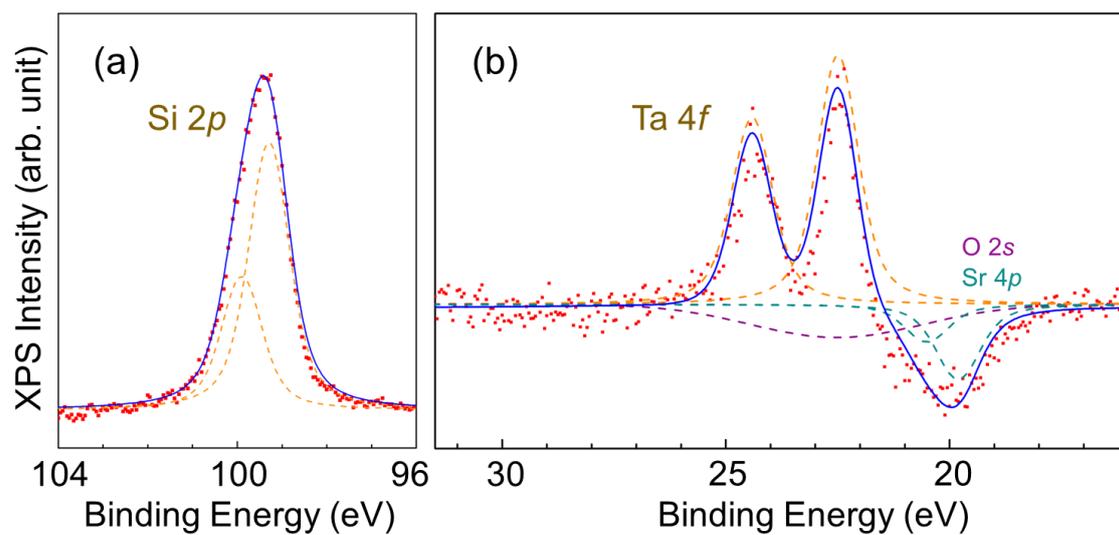


図 5-8 STO 基板に蒸着した Ta@Si₁₆ 膜における Si 2*p* および Ta 4*f* 近傍の XPS スペクトルとフィッティング解析。

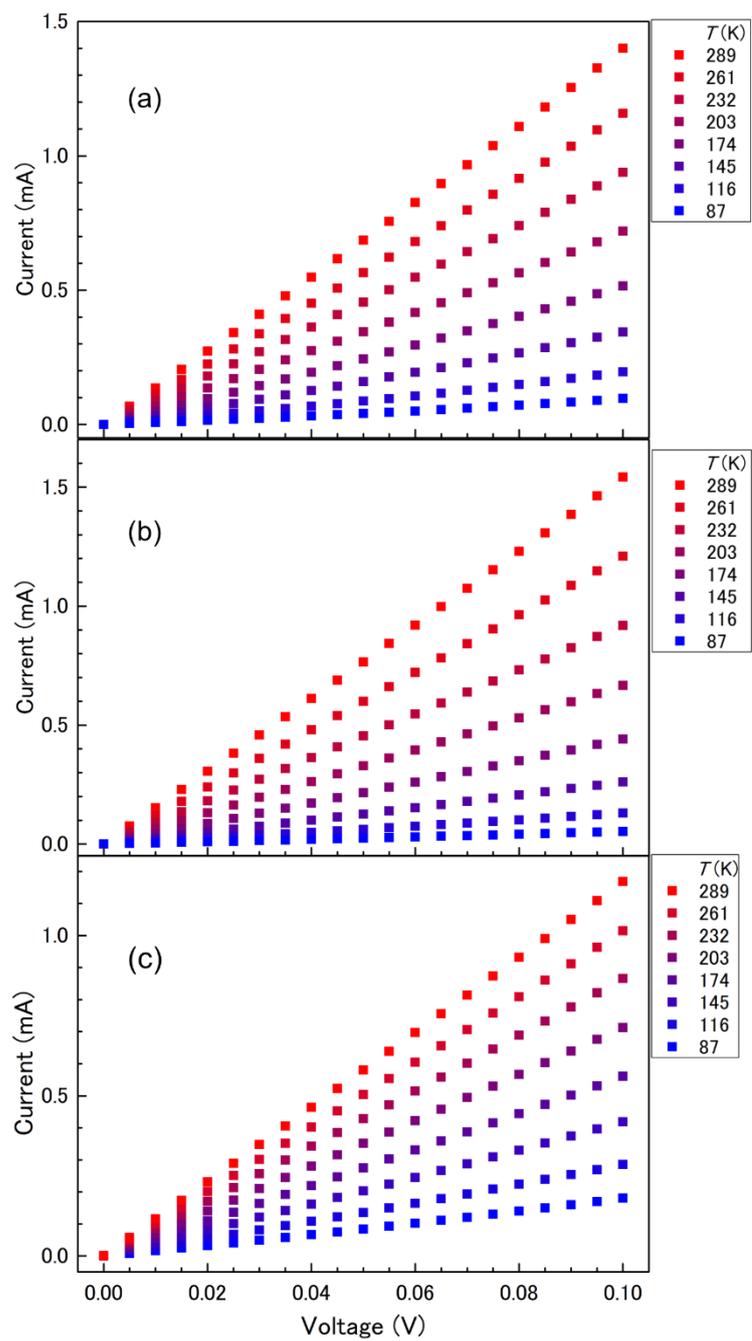


図 5-9 (a) $V@Si_{16}$, (b) $Nb@Si_{16}$, (c) $Ta@Si_{16}$ 集積膜における I - V 特性の温度依存性。

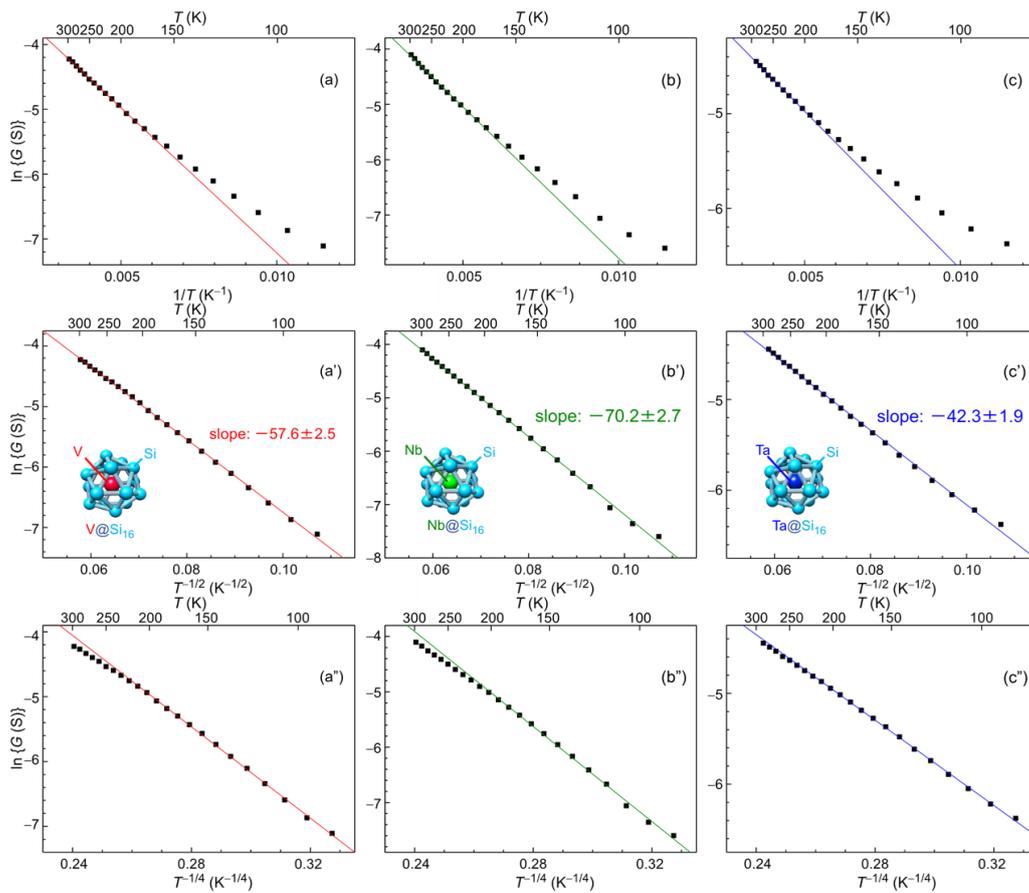


図 5-10 (a-a'')V@Si₁₆, (b-b'')Nb@Si₁₆, (c-c'')Ta@Si₁₆ 集積膜の伝導度のホッピング伝導モデルに基づくプロット。

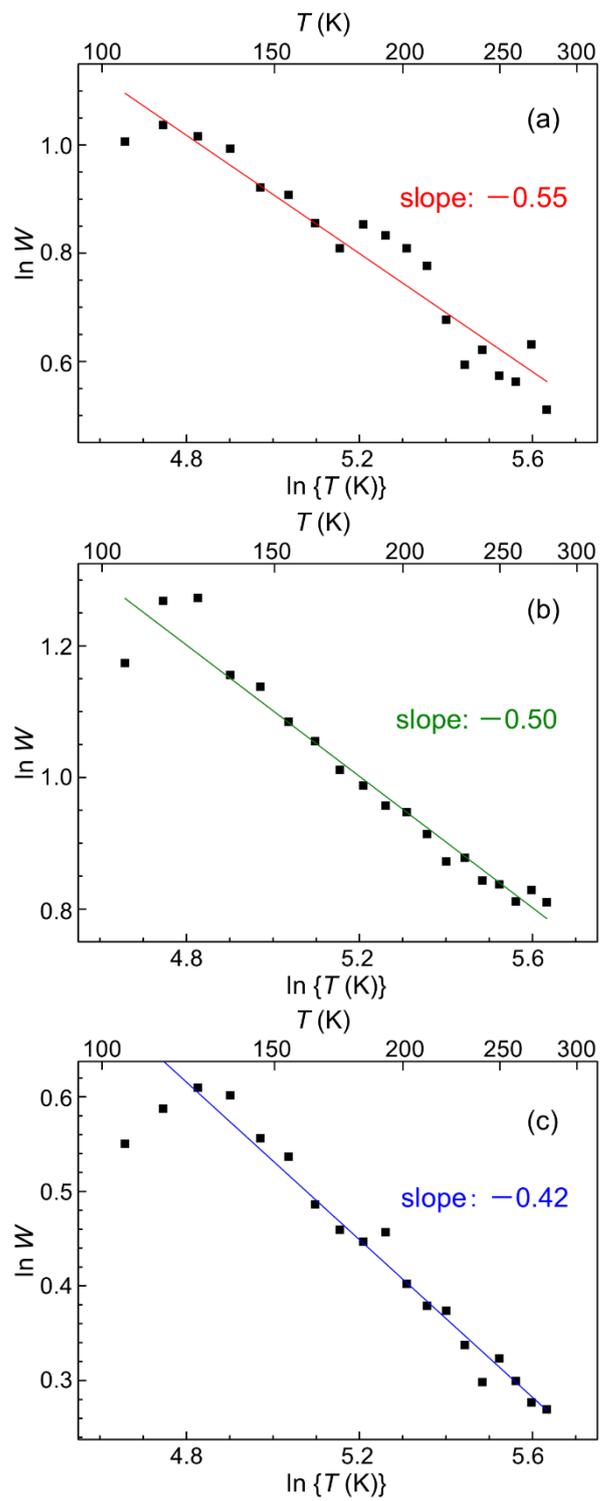


図 5-11 (a) $V@Si_{16}$, (b) $Nb@Si_{16}$, (c) $Ta@Si_{16}$ 集積膜における Zabrodskii の解析。

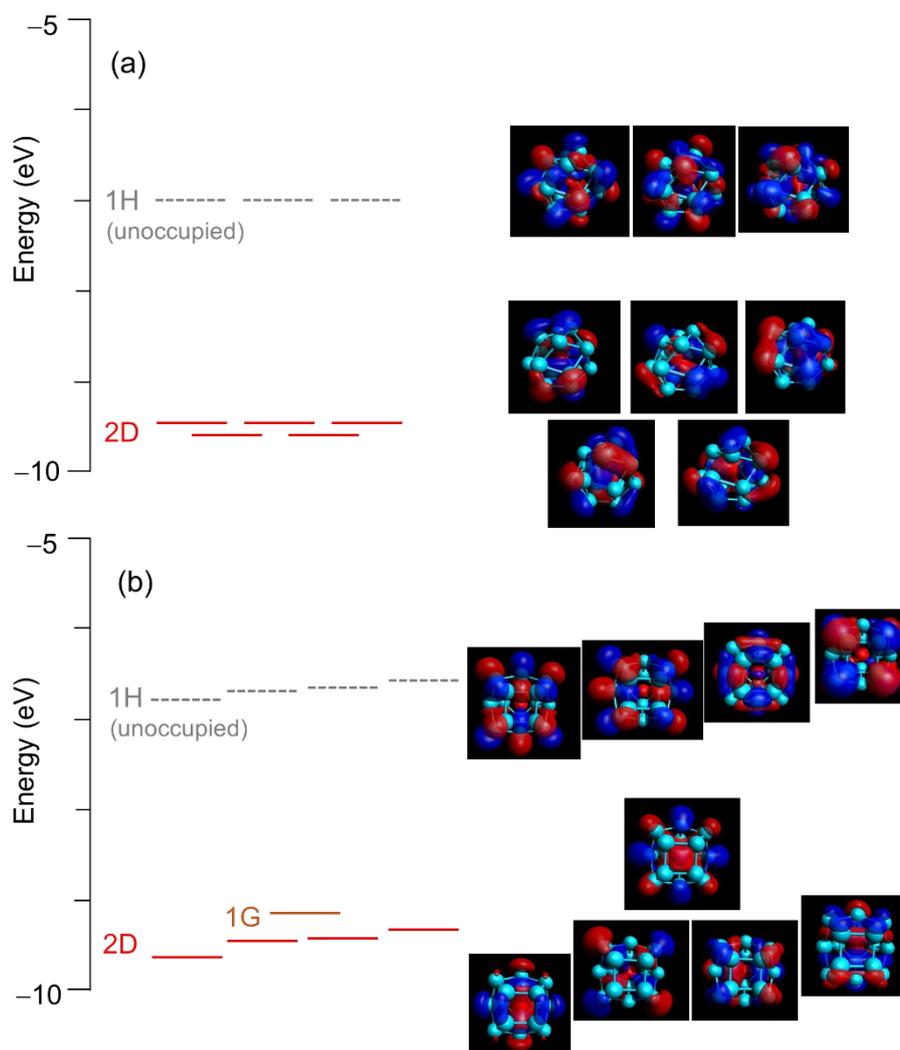


図 5-12 V@Si₁₆⁺の(a)FK 構造と(b) D_{4d}構造におけるフロンティア軌道付近の電子準位とその等電子密度面。

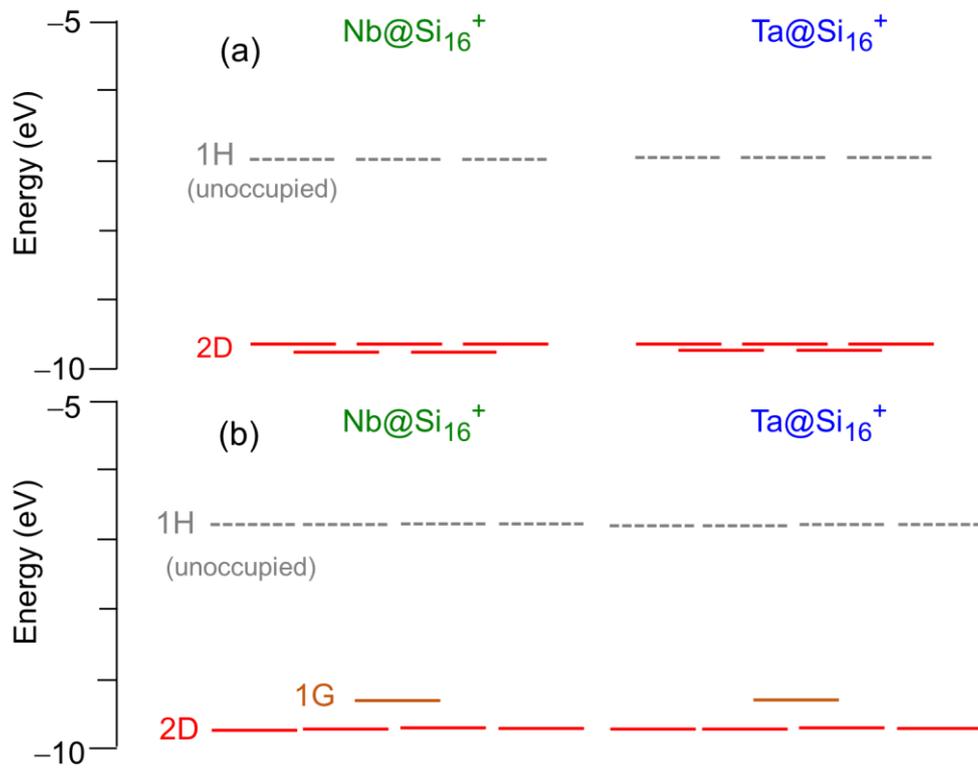


図 5-13 Nb@Si₁₆⁺および Ta@Si₁₆⁺における(a)FK 構造(b)D_{4d} 構造でのフロンティア軌道近傍の電子準位。

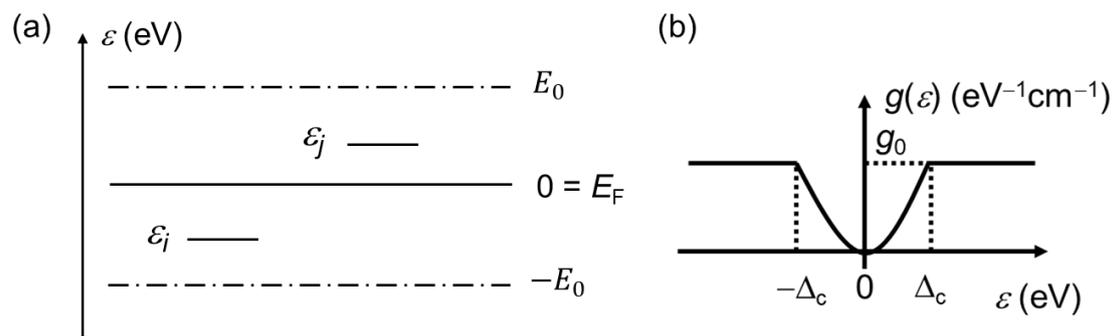


図 5-14 (a)フェルミ準位近傍の 2 準位, (b)ES-VRH モデルにおけるフェルミ準位近傍の状態密度。電子相関によって分裂している。

表 5-1 $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜の独立に作製した試料における室温(RT)での伝導度、 $\ln G$ vs $T^{-1/2}$ プロットの傾きおよび $\ln W$ vs $\ln T$ プロットの傾き。 G は電気伝導度(S)を表し、 W は(5-4)式に記載の通り、 $W(T) = \frac{d \ln G(T)}{d \ln T}$ で定義される。

	entry	conductance at RT (mS)	Slope of $\ln G$ vs $T^{-1/2}$ plot	Slope of $\ln W$ vs $\ln T$ plot
$V@Si_{16}$	1	15.1	-60.1	-0.55
	2	6.0	-55.1	-0.37
$Nb@Si_{16}$	1	16.5	-72.9	-0.50
	2	7.7	-67.5	-0.41
$Ta@Si_{16}$	1	12.3	-41.0	-0.42
	2	41.3	-41.4	-0.80
	3	33.8	-44.4	-0.51

表 5-2 電気伝導度の温度依存性から求めた $M^V@Si_{16}$ 集積薄膜における ES-VRH モデルのパラメータ。 ξ : 局在長, \tilde{r} : 最適ホッピング距離, E_0 : 最適ホッピングエネルギー

	T_{ES} (K)	ξ (nm)	\tilde{r} (nm) at 90 K	\tilde{r} (nm) at 300 K	E_0 (meV) at 90 K	E_0 (meV) at 300 K
$V@Si_{16}$	3318	1.2	3.6	2.0	24	43
$Nb@Si_{16}$	4928	0.80	2.9	1.6	29	52
$Ta@Si_{16}$	1789	2.2	4.9	2.7	17	32

第 6 章

結論

本論文では、原子レベルで精密に合成された超原子ナノクラスター(NC)の特異な幾何構造・電子構造に基づいた機能の発現を志向して、集積構造試料作製手法の開拓と機能物性評価法の構築を目指した。NCの精密大量合成に基づき、それらを集積させた高次の構造体作製を実現することで、個々のNCがもつ電子構造と超原子集積体の電子物性との相関を明らかにした。

第3章では、配位子で保護された金属NCにおいて2次元の集積構造体を作製する手法として、Langmuir-Blodgett法に基づく単層膜作製法を構築するとともに、基板への転写による浮遊ゲートメモリデバイス構造体の作製を行った。量子サイズ効果による電荷の閉じ込めができるドットを活用したメモリデバイスは動作電圧の制御による省エネルギー化、耐久性の向上といった観点で従来の板状物質に置き換わることが期待されているが、配位子保護金属NCは粒径数nmの従来型のドットより、さらに微細化した分子様の電子準位を有するという特徴があり、酸化還元電位とデバイス動作の相関が見出されたことは、離散的な準位を介した精密な制御につながるという点で意義があると考えられる。

第4章では、配位子保護金属NCにおける配位子の秩序性を基板に担持した系で評価した。配位子は絶縁体として作用する 경우가多々あり、その秩序性、配向性は金属コアにおける電荷の授受や分子との反応性を考えるうえで重要な要因である。配位子の構造評価は結晶や溶液中、あるいは分子動力学シミュレーションなどの理論的手法によって研究されてきたが、第3章の単層膜作製法を溶媒のない環境での基板上への堆積手法として応用することでNCの崩壊を起こすことなく堆積しデバイスに近い系での評価を可能とした。表面の分子種に感度の高い分析手法である赤外反射吸収分光法によって、配位子の振動スペクトルが温度、クラスターサイズによって変化することを明らかにし、末端部分のコンフォメーションの変化がクラスターサイズの低下と温度上昇によって生じることを見出した。

第5章では、気相中で精密大量合成された5族金属内包シリコンケージ超原子をソフトランディング技術によって、非破壊蒸着による超原子集積薄膜を作製した。集積膜の電気伝導度を2端子法による電流-電圧特性から評価し、その

温度依存性を解析することで電気伝導機構を解明した。伝導機構から電子状態が局在しており、電子相関が強い系であることが示唆され、孤立系での超原子において電気伝導を担う超原子軌道は、節が多く隣接する超原子間の電子軌道の重なりが小さいことと対応していることを見出した。さらに、局在した電子状態の 5 族金属の周期による差異を明らかにし、集合体物性における周期律を明らかにした。本成果は、配位子保護のない超原子の直接接合膜において集合体物性の評価が可能であることを実証した点で意義が深いと考えられ、周期律に基づく機能設計へとつながる点でも重要である。

本論文での成果は、超原子 NC の集積膜の集合体物性を評価し、孤立系での電子構造との相関を見出したところに意義がある。これまでの超原子 NC における安定種の探索、孤立系や超薄膜での基礎物性評価を踏まえて、固体材料としての機能設計につなげるうえで橋渡しとなる成果である。原子を集積させて多様な機能を創出する化学において、超原子を単位とした新たな周期律に基づく物質創製において重要な知見を得たと考えられる。

業績一覧

① 原著論文

- (1) T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, Y. Negishi, A. Nakajima, “Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected gold and gold-palladium nanoclusters”, *AIP Adv.*, Vol.8, pp. 065002(9 pages), (2018).
- (2) T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, T. Eguchi, Y. Negishi, A. Nakajima, “Vibrational Spectra of Thiolate-Protected Gold Nanocluster with Infrared Reflection Absorption Spectroscopy: Size- and Temperature-Dependent Ordering Behavior of Organic Monolayer”, *J. Phys. Chem. C*, Vol.124, pp. 363-371, (2020).
- (3) T. Yokoyama, T. Chiba, N. Hirata, M. Shibuta, A. Nakajima, “Electrical Conduction of Superatom Thin Films Composed of Group-V-Metal-Encapsulating Silicon-Cage Nanoclusters”, Accepted for publication.

② 国際学会発表

ポスター発表

- (1) T. Yokoyama, N. Hirata, Yuichi Negishi, H. Tsunoyama, A. Nakajima, “Characterizations of floating-gate memory devices based on thiolate-protected gold nanoclusters”, Gordon Research Conference Clusters and Nanostructures, South Hadley MA, USA, July 2017.
- (2) T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, Y. Negishi, A. Nakajima, “Characterization of floating-gate memory device with thiolate-protected gold and gold-palladium nanoclusters”, Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018, Tokyo, Japan, May 2018.
- (3) T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, T. Eguchi, Y. Negishi, A. Nakajima, “Structural characterization of organic thiolate ligands on gold nanoclusters with infrared reflection absorption spectroscopy”, Gordon Research Conference Clusters and Nanostructures, Les Diablerets, Switzerland, June 2019.
- (4) T. Yokoyama, N. Hirata, H. Tsunoyama, T. Eguchi, Y. Negishi, A. Nakajima, “Vibrational Spectra of Thiolate Protected Gold Nanoclusters with Infrared Reflection Absorption Spectroscopy”, The 76th Fujihara Seminar International Workshop on

Designer Nanocluster Materials – From Gas Phase to Condensed Phase –, Tomakomai, Japan, September 2019.

(5) T. Yokoyama, T. Chiba, N. Hirata, H. Tsunoyama, M. Shibuta, A. Nakajima, “Fabrication and Electrical Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Nanocluster Assembled Thin Films”, Symposium on Size Selected Clusters 2020, Davos, Switzerland, February 2020.

③ 国内学会発表

口頭発表

(1) 横山 高穂、平田 直之、角山 寛規、根岸 雄一、中嶋 敦 「チオラート保護金ナノクラスターを用いた浮遊ゲートメモリの作製と特性評価」 日本化学会第 97 春季年会(2017)、横浜、2017 年 3 月

(2) 横山 高穂、平田 直之、根岸 雄一、角山 寛規、中嶋 敦 「チオラート保護金ナノクラスターを用いた浮遊ゲートメモリの特性におけるクラスターサイズ依存性」 日本化学会第 98 春季年会(2018)、船橋、2018 年 3 月

(3) 横山 高穂、平田 直之、角山 寛規、根岸 雄一、中嶋 敦 「チオラート保護金ナノクラスターの振動スペクトルの温度変化: 有機単分子膜の秩序性のサイズ依存性」 第 12 回分子科学討論会 2018、福岡、2018 年 9 月

(4) 横山 高穂、千葉 竜弥、平田 直之、角山 寛規、渋田 昌弘、中嶋 敦 「遷移金属内包シリコンケージクラスター薄膜の電気伝導特性」 第 67 回応用物理学会春季学術講演会(予稿集公開による形式発表)、2020 年 2 月

(5) 横山 高穂、千葉 竜弥、平田 直之、渋田 昌弘、中嶋 敦 「気相精密大量合成とソフトランディング法による超原子ナノクラスター集積膜の作製とその電気特性評価」 日本化学会第 101 春季年会(2021)、オンライン開催、2021 年 3 月

ポスター発表

(1) 横山 高穂、平田 直之、根岸 雄一、角山 寛規、中嶋 敦 「魔法数金ナノクラスターを浮遊ゲートとするメモリデバイスの特性と構造相関」 第 11 回分子

科学討論会 2017、仙台、2017年9月

(2) 横山 高穂、平田 直之、角山 寛規、江口 豊明、根岸 雄一、中嶋 敦「赤外反射吸収分光による金ナノクラスターに配位したチオール誘導体分子の構造評価:配向秩序の空間次元・温度依存性」ナノ学会第17回大会、鹿児島、2019年5月

(3) 横山 高穂、平田 直之、角山 寛規、江口 豊明、根岸 雄一、中嶋 敦「赤外反射吸収分光による Au(111)表面に修飾した自己組織化単分子膜及び配位子保護金ナノクラスターの構造評価」第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019、昭島、2019年12月

④特許

(1) 中嶋 敦, 舘田 英加, 渡辺 義夫, 平田 直之, 根岸 雄一, 佐藤 実奈子, 角山 寛規, 横山 高穂、メモリデバイス、国際特許 PCT/JP2017/29923、2017年8月22日出願