

課題番号 : F-16-TT-0002  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : プローブ顕微鏡を用いた表面科学計測およびナノ構造作製  
Program Title (English) : Surface study using scanning probe microscopy and nanostructure fabrication  
利用者名(日本語) : 岡田有史, 中田陽平, 美濃宏亮  
Username (English) : A. Okada, Y. Nakata, K. Minou  
所属名(日本語) : 京都工芸繊維大学 材料化学系  
Affiliation (English) : Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

## 1. 概要(Summary)

本研究は金属表面(Au(111))に有機分子からなるネットワーク構造を作製し、低次元材料の前駆体とすると共に、新機能の付与の可能性を探るものである。分子ネットワークは窒素を豊富に含むメラミンをベースに選定し、水素結合および共有結合を介して構築することを目的とした。作製された分子配列構造には2種の分子が混合しないドメイン構造が多く見られた。このことは、多く報告されているネットワーク構造が実験パラメータや溶媒の種類に大きく影響されることを示唆している。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

走査型プローブ顕微鏡

### 【実験方法】

Au(111)基板は $2\text{-}3 \times 10^{-4}$  Paにおいて $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ のへき開マイカにAuを蒸着し、裏面をフレームアニールすることで作製した。この表面に、種々の分子(メラミン, 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(PTCDI), テレフタルアルデヒド(TPA)等)の溶液(0.1 ~ 10 mM程度)を滴下乾燥させた。溶液の溶媒は超純水またはジメチルスルホキシド(DMSO)とした。溶液は混合または逐次滴下とし、加熱はホットプレートで行った。蒸発時の温度は $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。この試料を、大気中および超高真空(UHV)中において走査型プローブ顕微鏡で観察した。STMの探針にはPt-Ir(80/20)またはWを用い、観察時の温度は室温とした。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

DMSOを溶媒としたメラミン・PTCDI系の大気中観察では、混合溶液滴下、逐次滴下いずれの場合も、分子の真空蒸着を行った文献でしばしば報告されている両者が

水素結合でネットワーク化した構造ではなく、単一種類の分子からなるドメインに分相する様子が観察された。また、メラミン相において、探針・試料電圧に依存して分子面が表面と平行になったり垂直になったりする様子が観察された。これらの観察結果の原因として、溶媒DMSOが試料分子間に入り込み、水素結合に影響を及ぼす可能性が考えられた。

水を溶媒としたメラミン・TPA系では、大気中観察において、同様の系での大気中での報告例と類似したオリゴマーが観察されたが、UHV中での観察ではメラミン相と、報告例のなかったTPA相に分離する様子が観察された。この原因は現時点では明らかではない。TPA相はFig. 1に示すようにUHV中において時間と共にオーダー・ディスオーダー転移を示した。ディスオーダー相では分子の数密度が低いと考えられる。オリゴマーも何らかの原因で低密度の相になっていて、観察されなかった可能性が考えられる。

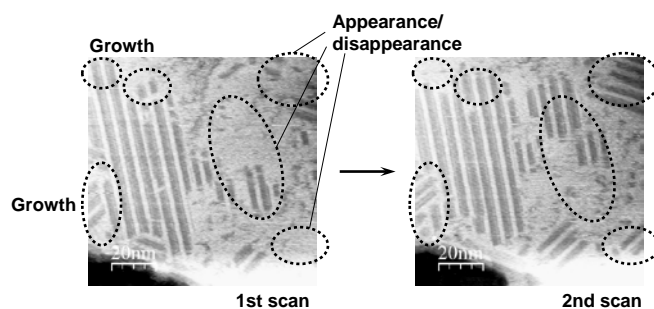


Fig. 1 Consecutively obtained STM image of TPA phase formed on melamine-TPA/Au(111) surface (melamine  $\rightarrow$  TPA sequential deposition).  $V_s = +0.2$  V,  $I_t = 0.2$  nA,  $\sim 20$  min/image.

## 4. その他・特記事項(Others)

なし。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) A. Okada, Y. Nakata, K. Minou, M. Yoshimura,

and K. Kadono, “Effect of solvent evaporation temperature on the structure of two-dimensional melamine networks on Au(111)”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 125001 (2016).

- (2) A. Okada, U. Toyota, K. Minou, M. Yoshimura, and K. Kadono, “Covalent-bonded low-dimensional molecular networks on Au(111) prepared by solution method”, *Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-*, 24th Jan, 2017, Kyoto, PS-103 (Poster Presentation).
- (2) A. Okada, K. Minou, U. Toyota, Y. Nakata, M. Yoshimura, and K. Kadono, “Covalently Bonded 2D Molecular Structure on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy”, *The 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy*, 14th Dec, 2016, Hawaii, S4-1 (Poster Presentation).
- (3) 中田陽平, 岡田有史, 吉村雅満, 角野広平, “Au(111)表面における溶媒蒸発を用いた分子ナノ構造の作製”, 2016年真空・表面科学合同講演会, 2016年11月29日, 名古屋市, 1PB34(ポスター).
- (4) 豊田麗, 美濃宏亮, 岡田有史, 吉村雅満, 角野広平, “Au(111)面上におけるオリゴマーの作製とナノレベル観察”, 2016年真空・表面科学合同講演会, 2016年11月29日, 名古屋市, 1PB35(ポスター).
- (5) 美濃宏亮, 岡田有史, 豊田麗, 吉村雅満, 角野広平, “溶媒蒸発法を用いた Au(111)上における分子ナノ複合体の作製”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月15日, 新潟市, 15p - P4 - 12(ポスター).

## 6. 関連特許(Patent)

なし。