

表面 X 線散乱法による異種金属修飾 Au 単結晶表面上での  
自己組織化単分子構造のその場追跡  
**In-situ Structural Study of Self-assembled Monolayer (SAM) Formed  
on an Au Single Crystal Electrode Modified with Underpotentially  
Deposited Metal Layers by Surface X-ray Scattering (SXS) Technique**

魚崎浩平<sup>a</sup>、高草木 達<sup>a</sup>、近藤敏啓<sup>b</sup>、田村和久<sup>c</sup>、高橋正光<sup>c</sup>、水木純一郎<sup>c</sup>  
Kohei Uosaki<sup>a</sup>, Satoru Takakusagi<sup>a</sup>, Toshihiro Kondo<sup>b</sup>, Kazuhisa Tamura<sup>c</sup>, Msamitsu Takahashi<sup>c</sup>,  
and Jun-ichiro Mizuki<sup>c</sup>

<sup>a</sup>北海道大学、<sup>b</sup>お茶の水女子大学、<sup>c</sup>日本原子力研究所  
<sup>a</sup>Hokkaido University, <sup>b</sup>Ochanomizu University, <sup>c</sup>JASRI

表面 X 線散乱法により、Au(111)単結晶表面に電析した Ag UPD 層上におけるチオール SAM の電気化学的形成過程をヘキサントチオール (C6SH) を含む KOH エタノール溶液中でその場構造追跡した。チオールの吸着しない電位 (-1.4 V vs. Ag/AgCl) において、下地の Au(111)表面は再配列構造をとらず、(1x1)構造を保持していることがわかった。

Electrochemical formation processes of self-assembled monolayer of hexanethiol (C6SH) on an Au(111) electrode modified with underpotentially deposited Ag layers were structurally studied in a C6SH ethanol solution containing KOH using in-situ surface X-ray scattering (SXS) technique. It was found that the underlying Au(111) substrate maintained (1x1) surface structure even at the negative potential (-1.4 V vs. Ag/AgCl), where adsorption of C6SH does not occur.

## 背景と研究目的

固体表面に高い配向性を持つ分子層を構築することは、分子エレクトロニクスや高感度バイオアレイ等、ナノテクノロジーにおける重要な課題の一つである。中でも金と硫黄の親和性を用いた Au 表面上チオール自己組織化単分子層 (SAM) は、ウェットプロセスで簡便に高配向な分子層を形成できることか

ら、多くの研究例が報告されている。最近 Au 基板にアンダーポテンシャル析出 (upd) により異種金属修飾した表面上での SAM 形成についても研究がなされており、Au 表面に Ag を数原子層 upd 修飾した表面上では Au 表面や Ag 表面の SAM とは異なる結果 (分子配列構造の相違、Au 表面で観察される構造欠陥 (vacancy islands, missing row)の有無) が走査

プローブ顕微鏡(SPM)による表面観察から報告されている[1、2]。次世代の超高機能・高密度化分子デバイスの達成には、より高い配向性を持ち、欠陥構造を可能な限り少なく制御した分子層形成法の確立が望まれ、そのためには SAM の分子配列構造とそのときの表面原子配列、欠陥のサイズ・密度の関係を詳細に明らかにする必要があるが、SPM では最表面の情報しか得られない。分子層の構造、欠陥密度等は、分子吸着に伴う下地原子の mobility や表面原子の再配列等ダイナミックな挙動に依存すると考えられ、界面構造を高い分解能でその場追跡できる表面 X 線散乱法(SXS 法)は強力な手法となると考えられる。本研究では、SAM 形成における異種金属修飾による効果を明らかにすることを目的とし、SAM 形成前後による下地表面原子配列の構造変化を SXS によりその場追跡することを試みた。

## 実験

Au(111)上に Ag を 2 層、UPD させた基板[3]を SXS その場観察用電気化学セル[4]にセットし、 $100\ \mu\text{M}$  のヘキサチオール( $\text{C}_6\text{SH}$ )を含む  $20\ \text{mM}$  KOH エタノール溶液中に、電位をチオールの吸着しない  $-1.4\ \text{V}$  (vs. Ag/AgCl) で浸漬し、SPRING-8 BL14B1 の  $\kappa$  型六軸回折計に装着して SXS 測定を行った。用いた X 線の波長は下地金基板の蛍光の影響が少ない  $1.100\ \text{\AA}$  とした。

## 結果および考察

図 1(a)は我々が以前測定した、bare Au(111)電極上での結果である。チオールの吸着しない電位 ( $-1.05\ \text{V}$  vs. Ag/AgCl) で表面 X 線回折

測定をおこなったところ、 $q_r = 0$  および  $q_r = 0.038$  にピークが観察された。これらのピークは  $(1\times 1)$  構造及び再配列構造に帰属される。STM の結果から[5]、この電位では表面は再配列構造をとっていることが確認されているため、 $q_r = 0$  のピークは表面第二層以下からの寄与によるものと考えられる。また電極電位をより正電位側に保持して測定すると  $(1\times 1)$  ピーク強度の増大、再配列ピークの減少及びピークシフトが観察され、SAM の形成に伴いリフティングが起こることがわかっている。一方 Au(111)上に Ag を 2 層 upd させた基板では、図 1 (b) に示したようにチオールの吸着しない電位 ( $-1.4\ \text{V}$  vs. Ag/AgCl) において再配列構造は観察されず、下地の Au(111)基板は  $(1\times 1)$  構造を保持していることがわかった。より正電位側における SAM 形成時の表面 X 線回折測定については、今後測定を行う予定である。

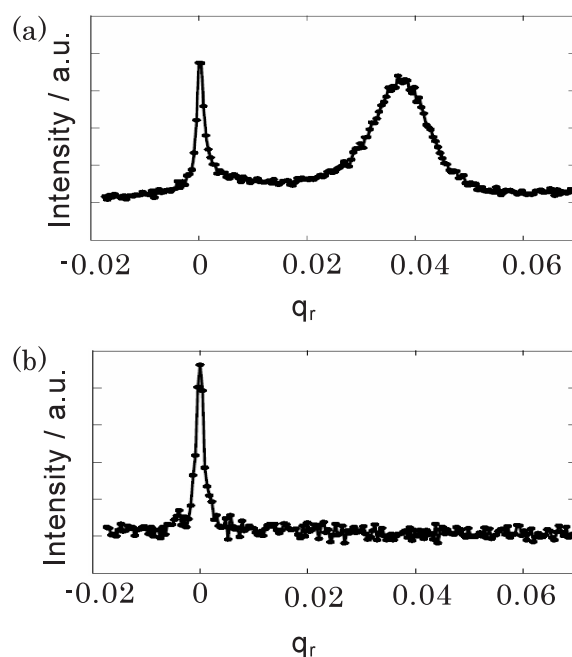


Figure.1 In-plane X-ray scattering intensity along  $q_r$  axis measured in  $100\ \mu\text{M}$   $\text{C}_6\text{SH}$  ethanol solution containing  $20\ \text{mM}$  KOH; (a) Au (111) electrode at  $-1.05\ \text{V}$  (vs. Ag/AgCl), (b) 2 ML Ag/Au(111) electrode at  $-1.4\ \text{V}$  (vs. Ag/AgCl).

## 今後の展開

SAM 形成時の面内回折測定を行い、SAM 形成前後に伴う面内構造変化を明らかにする。また SAM 形成後、再び電極電位を負電位側に掃引し電気化学的に脱離させることで、Ag 原子の一部がストリッピングされることが前期 (2004B) の反射率測定からわかっている。この脱離過程における面内回折測定についても検討を行う。

## 参考文献

- [1] M. Fonticelli, O. Azzaroni, G. Benitez, M. E. Martins, P. Carro, and R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 1898.
- [2] M. -H. Hsieh and C. -h. Chen, *Langmuir* **16** (2000) 1729.
- [3] T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532** (2002) 210.
- [4] T. Kondo, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K Uosaki, *Electrochim. Acta.*, **47** (2002) 30.
- [5] H. Wano and K Uosaki, *Langmuir*, **21** (2005) 4024.

## 論文発表状況

- [1] 高草木 達他、2005 年電気化学会春季大会 (口頭発表)