

Title	ポルフィリン配位結合性高分子薄膜における分子配列のための表面誘起集積法
Author(s)	SALINTHIP, LAOKROEKKIAT
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13811">http://hdl.handle.net/10119/13811</a>
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	SALINTHIP LAOKROEKKIAT		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 412 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Surface-Induced Assembly for Molecular Arrangement in Thin Film based on Porphyrin Coordination Networks		
論文審査委員	主査	長尾 祐樹	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		海老谷 幸喜	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		江 東 林	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		松 見 紀 佳	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		西 村 達 也	金沢大学 准教授

### 論文の内容の要旨

The development in nanostructural materials has been continuously pursued due to the higher efficiency than that of conventional materials. In recent, the engineering of nanomaterials onto the surface for device applications has been progressively promoted through the concept of coordination chemistry and surface science. In aspect of material performance, not only the molecular components but also molecular ordering and alignment direction play significant impact on it. The strategy to control the architectures is extremely important to achieve the desired properties. Surface-Induced Assembly (SIA) is considered for this achievement. The sequential immobilization between metal ions and organic building units on the surface can promote huge variety of coordination structures with controllable manner. The stepwise growth phenomena using SIA approach differs from the bulk system. The novel structures on surface can be possibly discovered by this method.

In this research, the oriented porphyrin-based multilayer thin films on amine-terminated surface substrates were synthesized using cobalt(II) ions and porphyrin building blocks via SIA approach at room temperature. The multilayer thin films exhibited the stepwise growth with compact packing and homogeneous surface morphology which were characterized by UV-Vis, AFM, IR, and XPS studies. The studies on XRR and GI-SAXS revealed that the mass density of film was almost constant throughout the multilayer formation along with the existence of periodic structure in in-plane (IP) direction. These results indicated a well-organized structure of film growth. The alignment of the porphyrin macrocycle plane in the framework has been proposed as a hexagonal packed model using single-anchor binding with tilting of approximately  $60^\circ$  relative to the surface substrate. This result suggested that structural arrangement on the surface can be efficiently controlled by SIA technique. The structure of the synthesized thin film was distinct from the bulk synthesis, which suggests a significant role of the surface and SIA approach for the coordination network formation.

This report of our research provides insight into the ordered porphyrin-based metal-organic coordination network thin films. The design of metal-organic coordination network thin film with controllable growth behavior represents as an important challenge that must be addressed to promote these solid state phenomena for nanoscale device. The interior perspective for the molecular growth behavior is highly necessary to elucidate the growth mechanisms along with the development of material properties for specific applications.

**Keyword** : Surface-Induced Assembly (SIA), Thin Film, Porphyrin, Metal-Organic, Coordination Networks

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、錯体化学と表面化学の融合を試みることで、従来の溶液を混合する反応では制御が難しかった分子同士の結合による高分子化のプロセスと分子の配列・パッキングのプロセスを制御可能な表面誘起集積法(Surface-Induced Assembly, SIA)の概念を確立することに成功した。

これまで、溶液を単に混合する従来の合成法では、機能性を高めるための分子の配列や配向制御に関して制御の自由度に限界があることがわかっていた。本論文では基板を反応の足場にすることで、機能性分子やイオンを精密に1分子層ずつ並べて反応させる SIA という新しい合成法の概念を提案した。SIA を利用することで、分子やイオンの構成要素が同じであったとしても、溶液を混合することで合成された物質とは異なる構造が得られることが予想された。また、SIA では段階的に反応を進めることが出来るために、本論文で求めた構造設計のための新しい自由度や機能性分子を集積する新しい合成法の確立が期待された。

本論文では、機能性ポルフィリン分子をシリコン及び石英基板上に配列させた後、正に帯電するコバルトイオンによって負に帯電させたポルフィリンを結合させるプロセスを1周期の積層として、必要な回数積層が試みられた。紫外可視分光、X線反射率、原子間力顕微鏡、赤外分光、X線光電子分光、微小角入射 X線小角散乱の各種測定を行い、積層した構造について評価が行われた。その結果、1回あたりの積層で膜厚が約1nm増加することが明らかにされた。また散乱角等の評価により、ポルフィリン環は基板平面に対して完全に寝ている状態ではなく、基板から約30°傾いた状態でヘキサゴナル状にパッキングしていることが明らかにされた。この結果は分子同士の結合を段階的に制御するための知見を与えた。

本論文では SIA のさらなる有用性を調べるために、別途溶液を混合することで合成された粉末試料の構造と SIA のアプローチによって合成された構造の比較がなされ、両者の構造は全く異なることが明らかにされた。これらの結果から、本論文で提案がなされた SIA の概念が従来の構造設計法に対して新しい自由度を与える合成法となることが証明された。

以上、本論文は、錯体化学と表面化学の融合により、溶液の混合だけでは構造制御に限界があった課題について新しい合成法の概念を与えたものであり、学術的に貢献するところが大きい。

よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。