

Title	溶液を用いた分子層堆積(MLD)法によるポルフィリン含有ポリ尿素薄膜の作成
Author(s)	Uddin, S. M. Nizam
Citation	
Issue Date	2017-12
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15078
Rights	
Description	Supervisor:長尾 祐樹, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	UDDIN, S M Nizam		
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 440 号		
学位授与年月日	平成 29 年 12 月 22 日		
論文題目	Fabrication of Porphyrin-based Polyurea Thin Film by Solution-based Molecular Layer Deposition (MLD) Technique		
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
		江東林	同 教授
		松見紀佳	同 教授
		谷池俊明	同 准教授
		西村達也	金沢大学 准教授

論文の内容の要旨

Synthesis of organic thin film materials on solid surfaces is important for prospective applications in many research fields today. One of the simple and versatile techniques to prepare nanometer scale multilayer thin films is solution based molecular layer deposition (MLD). Organic thin film growth depends on several factors such as solid surface properties, self-assembled monolayer, as well as optimized reaction condition.

First part of this research was focused on the study of aminnosilane self-assembled monolayer formation on Si/SiO₂ surfaces. A major problem of aminosilane-modified surface is their chemical stability. To examine the issue of losing surface functionality, I prepared the self-assembled monolayer of one and three alkoxy group containing 3-aminopropyldimethyl ethoxysilane (APDMES) and 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) on SiO₂ substrates respectively. Silanization condition of APDMES was investigated in four different solvents under various reaction conditions. APDMES layer prepared at both RT and high temperature (70 °C) in toluene for 3 hr shows the highest N-at. % along with highest free amine %. In contrast, APTMS-modified SiO₂ substrate was prepared in ethanol at RT for 1, 2, 3hr of silanization and found that 1 hr silanization is enough for APTMS-modification on SiO₂. The chemical stability of APDMES and APTMS-modified SiO₂ substrates were also investigated after 7 hr immersion into H₂O and 0.1 M HClO₄ solution at 40 °C and RT respectively. Contact angle and XPS analysis showed that 22.4 % APDMES and 6.7 % APTMS were removed from the surface when the modified substrates were immersed into H₂O at 40 °C for 7 hr. On the other hand, 38.7 % APDMES and 14.9 % APTMS were removed from the surface when the modified substrates were immersed into 0.1 M HClO₄ (aq) solution at RT for 7 hr. Thus Indicating, three alkoxy groups containing APTMS is more chemically stable (in hot H₂O and HClO₄) than one alkoxy group containing APDMES.

In the second part of this article, I demonstrated a solution-based molecular layer deposition (MLD) approach to prepare porphyrin-based covalent molecular networks on APTMS modified substrate surface using the urea coupling reaction between 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-PDI) and 5,10,15,20-tetrakis-(4-aminophenyl)porphyrin (H₂TAPP) at room temperature. Multilayer growth was investigated under different relative humidity (RH) conditions. Sequential molecular growth at low relative humidity ($\leq 10\%$ RH) was observed using UV-vis absorption spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The high-RH condition shows limited film growth. Infrared spectroscopy (IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the polyurea bond formation in sequential multilayer thin films, demonstrating that stepwise multilayer film growth was achieved using the urea coupling reaction.

Keywords: Self-assembled monolayer, Molecular layer deposition, Porphyrin, Polyurea, Covalent linkage, Thin film.

論文審査の結果の要旨

本論文では、基板上への共有結合性高分子ネットワークの構築手法の開発のために、室温・無触媒下で生成可能な尿素結合に着目し、湿度制御下で1分子層ずつ積層が制御されたナノ薄膜が合成され、湿度が薄膜成長に与える影響が明らかにされた。

分子修飾や高分子塗布による材料表面の濡れ性、帯電性、防汚性等の高性能化は重要な課題の1つであり、修飾された分子構造や高分子構造と機能の関係を明らかにすることは、基礎・応用の双方の観点から重要である。これまでに2種類の機能性分子を共有結合により交互に積層した薄膜の合成例が数例報告されているが、薄膜成長への湿度の影響を含め薄膜成長に関して不明な点が数多く残されている。

論文の前半(第2章)では、シリコン及び石英基板表面をアミノ基末端で修飾した基板の温水や酸への化学的安定性を調べるためにアルコキシ基数が異なるシランカップリング剤についてX線光電子分光および接触角測定等を用いて評価が行われた。その結果、用いた溶媒や温度によって表面の化学的状態が異なることや三官能基の3-アミノプロピルトリメトキシシランで修飾された基板は温水や酸に対して比較的高い安定性を示すことが明らかにされた。

論文の後半(第3章)では、分子層堆積(MLD)法をもとに、機能性分子である四官能基の末端がアミノ基修飾されたポルフィリンの溶液および二官能基のジイソシアネート溶液が用いられ、溶媒の種類、溶液濃度および浸漬時間等の積層最適化が行われ、得られたナノ薄膜が紫外可視分光、赤外分光、X線光電子分光、原子間力顕微鏡、白色干渉顕微鏡等により評価された。まず、室温・無触媒下で尿素結合が形成される反応が確認され、分子のネットワーク構造が得られたことが明らかにされた。用いたイソシアネート基は水と容易に

反応することから湿度制御可能な分子層堆積(MLD)法用の反応チャンバーが制作され、薄膜の成長過程に湿度が与える影響が評価された。その結果30%および10%の湿度下で反応させた場合は薄膜成長が全く異なることが新たに見出された。予想に反し一部のアミノ基は完全にはイソシアネート基とは反応しないことが各種分光測定から明らかにされた。さらに、薄膜成長を阻害する1つの理由として、イソシアネート基の自己キャッピング反応の仮説が提案され、各種分光測定によってその仮説が裏付けられた。

以上、本論文は、尿素結合による共有結合性薄膜について新しい知見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。