

Title	分子層堆積法を用いた橋かけ多層薄膜の合成
Author(s)	MD. ABU, RASHED
Citation	
Issue Date	2016-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13812">http://hdl.handle.net/10119/13812</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	MD. ABU RASHED		
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 413 号		
学位授与年月日	平成 28 年 9 月 23 日		
論文題目	Synthesis of Cross-linked Multilayer Thin Films using 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
		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 research of cross-linked organic thin films garnered much attention for its many conventional applications like organic thin film transistors, purification membranes and so on. However, the synthesis of thin films with nanometer scale is very challenging. One of the simple and versatile techniques to prepare nanometer scale cross-linked multilayer thin films is solution based molecular layer deposition (MLD). However, to fabricate organic thin films with MLD technique need to deal with several parameters: solid surface properties, self-assembled monolayer, monomers symmetrical combination, as well as optimized reaction condition. Any of the above mentioned parameters can make significance influences of films physical and chemical properties. In this research, I focused a unique monomers combination on fabricating thin films with 3D molecular networks.

In this thesis, synthesis of urea (bonded) cross-linked multilayer thin film was demonstrated by sequential deposition of bifunctional 1,3-phenylene diisocyanate (PDI) and tetrafunctional tetrakis(4-aminophenyl)methane (TAPM) molecular building blocks over Si/SiO<sub>2</sub> surface. Multilayer growth as a function of deposition cycles was inspected using UV-vis absorption spectroscopy. From infrared spectroscopy results, three characteristic infrared bands confirmed the formation of polyurea networks. X-ray photoelectron studies also unveiled the formation of polyurea networks. From X-ray reflectivity (XRR) density investigation, constant mass density was not observed with a number of deposition cycles. This difference in packing density might derive from the different degrees of cross-linking among layers proximate to the substrate surface and extending away from the substrate surface. Moreover, grazing incidence small-angle X-ray scattering (GI-SAXS) studies demonstrated the improvement of structural ordering with deposition cycles or film thickness.

However, by changing Si substrate surface characteristic by chemical etching and followed by oxygen plasma activation, a significant variation was observed in polyurea films mass density property,

even though films show non-linear mass density behavior. This may happen due to the formation of the dense packed amine-terminate self-assembled monolayer (SAM), which is formed prior to the layer deposition. This dense packed self-assembled monolayer, reduced the initial or buffer layers packing density by forming a significant number of double reactions between surface attached amine groups and initial deposited 1,3-phenylene diisocyanate (PDI) monomer. However, film mass density is successively increased with layers deposition. This phenomenon resulted due to the presence of multi-functional TAPM monomer, which can laterally extend the molecular networks using multiple reactive sites. This result suggests not only the degree of cross-linking but also particular monomer combination is responsible for getting variable density property in multilayer thin films.

**Keywords:** Polyurea, Covalent linkage, Self-assembled monolayer, Layer-by-Layer, Mass density

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、室温・無触媒下で生成可能な尿素結合に着目し、分子を基板上に1分子層ずつ積層させることで共有結合性の薄膜を新規に合成することで、薄膜の質量密度や構造周期性が積層回数に依存することが明らかにされた。

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の高次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交互に積層することで薄膜が得られることは数例報告されていたが、積層回数に応じてどのようなネットワーク構造ができているかについては不明な点が数多くあった。

本論文の前半(第2章)では、シリコン及び石英基板表面にアミノ基末端のシランカップリング剤を修飾させた後、室温下で1,3-phenylene diisocyanateとTetrakis(4-aminophenyl)methaneの溶液に交互に浸漬させることで積層薄膜が得られた。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。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ることが明らかにされた。構造周期性について検討された結果、10回積層した薄膜では構造周期性が低く、30層積層した薄膜では構造周期性が向上したことを示す散乱が得られることが新たな知見として見出された。さらに10回積層した薄膜では膜の質量密度は均一であったのに対して、それ以上の積層回数の薄膜においては、質量密度は薄膜内で均一ではなく、少なくとも2つの質量密度からなる薄膜であることが明らかにされた。

本論文の後半(第3章)では、基板表面上の基板の表面状態が薄膜の質量密度に与える影響について議論がなされた。シリコン基板表面をバッファードフッ酸で洗浄したのち、酸素プラズマによって表面処理を行うと、シランカップリングによるアミノ基末端の化学修飾の密度が変わることで、前章とは全く異なる質量密度プロファイルを有する薄膜が得られることが明らかにさ

れた。

以上、本論文は、尿素結合による共有結合性の薄膜について、積層回数に対して薄膜の質量密度や構造周期性が異なるという新しい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。