

氏名	よしだ かなめ 吉 田 要
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2325号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	一次元的電子系を有する配向性有機薄膜の構造と積層化

論文調査委員 (主査) 教授 佐藤直樹 教授 齋藤軍治 教授 小林隆史

論文内容の要旨

性質の異なる異種の機能性材料を交互に積層化した多層膜は、単に両者の機能を兼ね備えるだけではなく、量子サイズ効果に起因する電子準位を利用する事などにより、新たな機能の発現も期待される。最近、有機多層膜についても、精密に組成・構造制御しようという試みなども行なわれてきている。本研究では機能性材料としても期待される一次元的電子系を有する材料を用い、真空蒸着法によりそれぞれの材料の配向性単層膜および異種分子の組み合わせによる二層積層膜を作製し、構造や形態について顕微鏡学的手法により分析し、一次元的電子系材料の成長機構について解析を行なった。このような真空蒸着法を用いた異種材料の多層化における一つの問題点として、有機物においては一様な薄膜の作成が困難であることが挙げられる。そこで本研究では、その解決法の一つとして異種有機材料間での選択的重畳結晶成長と呼ぶ成長様式に注目した。選択的重畳結晶成長とは作製した二層膜においては、第二層が第一層下地結晶上にもみ成長する様式である。このような成長様式では、超格子構造の作成が実現できるものと考えられる。本研究では、真空蒸着法によりアルカリハライド単結晶基板上に一次元的電子系有機材料の配向性二層膜を作成し、その成長様式を分類するとともに、成長における選択的重畳結晶成長様式の発現機構について考察を行なっている。さらにその他の成長様式として、第二層結晶の成長サイトに選択性が見られないランダム結晶成長、第二層結晶が第一層結晶端にもみ成長する選択的サイド結晶成長を見いだして実例と共に示した。

試料としては、5種類の有機金属錯体および2種類のベンゾキノン誘導体を用い、それぞれの単層薄膜およびこれらの分子の組み合わせによる二層積層薄膜を作製し、成長様式の変化がどのようにして引き起こされるかの検討を行なった。薄膜作成法として真空蒸着法を用い、4種類のアルカリハライド単結晶(001)劈開面を基板とし、第一層および第二層を蒸着した。作製した薄膜の結晶構造については透過型電子顕微鏡による高分解能電子顕微鏡像および電子線回折像から構造と配向性の解析を行なった。またその積層形態については原子間力顕微鏡像および電子エネルギー損失スペクトルによる元素マッピングにより調べた。

はじめにそれぞれの材料について単層薄膜を作成したが、一次元カラム構造の期待される分子系についても、基板や蒸着条件により多様な多形構造が出現する事が明らかになり、電子顕微鏡法によりこれらの構造を解析した。作成した単層膜の形態を原子間力顕微鏡により観察し、いくつかの材料において、基板との組み合わせやその他の蒸着条件を選択、制御する事で多層化における第一層膜として適した平滑な表面を持った板状結晶を得る事ができた。電子顕微鏡によりこれら板状結晶の構造を観察したところ、その内部は非常に高い結晶性を示し、エピタキシーによりその配向が制御されている事が確認された。

次にこの板状形態を有する材料を第一層材料とし、更に異なる有機材料の蒸着により積層化し、異種材料間での二層薄膜を作成した。作成した二層膜を原子間力顕微鏡および電子エネルギー損失スペクトルによる元素マッピング法により解析したところ、積層する材料の組み合わせ、積層順序、基板温度等の条件に依存して、予想された選択的重畳結晶成長、ランダ

ム結晶成長、選択的サイド結晶成長の三種類の成長様式を確認できた。ランダム結晶成長は第二層の核生成位置がランダムで、アルカリハライド基板上と第一層の上に均等に第二層結晶成長がみられ、選択的サイド結晶成長は第一層の結晶端に第二層分子が選択的に結晶成長していた。特に、新規に見いだされた選択的重畳結晶成長について、格子整合性、蒸着速度、基板温度および第一層の表面形態について詳細な研究を系統的に行ない、選択的重畳成長の機構解明を行なった。

透過型電子顕微鏡による詳細な構造と配向の解析および原子間力顕微鏡による第一層表面の精密な測定を行なった。その結果、選択的重畳結晶成長の起こる場合には、二層間での高い格子整合性・良好な配向性が存在することが電子顕微鏡で明らかにされ、更に第一層有機結晶表面にはナノメートル程度の凹凸が存在することが原子間力顕微鏡で見いだされ表面のトポロジカルな効果が関与すると結論された。積層順序の逆転において、選択的重畳結晶成長から選択的サイド結晶成長への変化が起こることから、格子整合性は二義的な要因であり表面のトポロジカルな効果が第一義的に重要であるとの明確な結論が得られた。つまり、本研究で用いた一次元カラム構造を強固に有する結晶ではカラム単位で結晶成長が起こり、表面にはナノメートルオーダーの凹凸が形成される。その結果、第一層表面に生じた細かな凹凸の差が、第二層分子の吸着安定化の違いを引き起こし、第一層結晶上において選択的に第二層結晶の核形成が起こっていることが明らかになった。更に選択的重畳結晶成長がみられる分子の組み合わせでも、蒸着速度を速くすることで選択性が低下し、選択的重畳結晶成長は速度論的な因子にも支配されていることが示された。このような異種物質間での選択的結晶成長は、第一層表面処理により超格子構造の作成が容易に行なえる可能性を示唆していて、今後さまざまな応用展開が期待できる。

選択的サイド成長は第一層結晶端が第二層の核生成に有利であるため起こるが、他の例について総合的に考慮する事で、サイド成長様式は成長方向、成長方位の観察から更に細かな分類ができる事が明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

有機分子材料の構造化過程に関する研究は、分子間相互作用についての基礎的な探求の場であると同時に、新規機能発現や機能の高度化を目指した機能材料の構築に欠かせない作業指針を与える点においても重要なものである。例えば、特性の異なる機能性材料を積層化した多層膜は単に両者の機能を兼備するだけではなく、量子サイズ効果に起因する特異な電子準位を利用する事などにより新たな機能の発現も期待される。このような概念をもとに作製される構造は超格子構造とも呼ばれ、一般に層状構造の積層によって構成され、その点では二次元構造を基本としている。超格子構造という概念はこれまで無機半導体や金属系が主役となっているが、近年では有機化合物にも応用され、応用展開も視野に入れた構造化過程の基礎的な研究が要求されている。しかし、高次構造の制御による物性の最適化という観点からは、必ずしも十分な理解が進んでいるとはいえず、更なる高度な次元での構造・組成制御が求められている状況から本研究は時宜を得た独創的な研究であるといえる。

最近、一次元的電子系を有する有機材料において、精密に組成や構造を制御しようという試みも行なわれている。一次元的電子系材料とは、分子がスタックした分子カラム内において、分子間の軌道の重なりによりカラム内に非局在化電子が存在するような材料をさしている。申請者は機能性材料としても期待される一次元的電子系を有する材料を用い、真空蒸着法によりそれぞれの材料の配向性単層膜および二層積層膜を作製し、積層化過程の素過程の解明を試みた。作製した薄膜の構造や形態について顕微鏡学的手法により観察し、一次元的電子系材料の成長構造化機構について解析を行なった。ここでは、電子顕微鏡法や走査プローブ顕微鏡法、更には電子エネルギー損失スペクトル法による元素マッピング法等を用いた複合的な解析を行ない、丹念な成長様式の分類をもとに、成長素過程を明らかにした。

試料として有機金属錯体やベンゾキノ誘導体を用い、それぞれの単層薄膜および二層積層薄膜を真空蒸着法によりアルカリハライド単結晶劈開面を基板とし、第一層および第二層を作成した。はじめにそれぞれの材料について単独で蒸着を行ない、単層薄膜を作成し、構造や配向性について解析を行なった。本来一次元カラム構造の期待される分子系についても、基板種や蒸着条件により多様な多形構造が出現する事が明らかにされ、申請者はこれらの構造を解析し基板との関連を確定し、多形構造出現の原因を究明した。また、顕微鏡法により結晶の構造を解析することで、その内部は非常に高い結晶性を示し、エピタキシーによりその配向が制御されているとの結論を得た。

第一層上に、更に別種の有機材料を蒸着することにより積層化し、異種材料間での二層薄膜を作成し、その二層膜につい

での測定結果から、積層する材料の組み合わせ・積層順序・基板温度等の条件に依存して、三種類の成長様式に大別されることが明確に示された。つまり、選択的重畳結晶成長、第二層結晶の成長位置に選択性が見られないランダム結晶成長、第二層結晶が第一層結晶端にのみ成長する選択的サイド結晶成長がみられることが明らかにされた。選択的重畳結晶成長とは作製した二層膜においては、第二層が第一層下地結晶上にのみ成長する様式であり、本研究において見いだされた特殊な成長様式である。このような成長様式では、交互積層膜の成長が期待され、超格子構造の作成が実現できることが本研究によって初めて指摘された。更に申請者は選択的重畳結晶成長の機構解明のために、詳細な構造と配向の解析および第一層表面の詳細な観察を行ない、その結果、選択的重畳結晶成長の起こる原因としては、二層間での高い格子整合性に加えて下地有機結晶表面のトポロジカルな効果が重要であるとの結論に至った。すなわち、一次元カラム構造に起因する第一層表面に生じた細かな凹凸の差異が、第二層分子の吸着安定化の違いを引き起こし、第一層結晶上において選択的に第二層結晶の核形成が起こっていることを明らかにした。これまで真空蒸着法を用いた異種有機材料の多層化における一つの問題点として、有機物においては一様な薄膜の作成が困難であるために、超格子構造の構築もまた困難であるということが挙げられる。しかし、申請者はその解決法の一つとして異種有機材料間での選択的重畳結晶成長を利用することで、交互積層膜の作成が可能であるとの斬新な提案を行なっている。このような異種物質間での選択的結晶成長は、第一層表面の物理的また化学的処理により超格子構造の作成が容易に行なえる可能性を示唆していて、今後の応用展開が期待できる。また、選択的サイド成長は第一層結晶端が第二層の核生成に有利であるために引き起こされるものであるが、さまざまな例について精密な実験を行ない総合的に結果を考察することで、核形成の位置と結晶成長方向の観点から、サイド成長様式が更に細かな成長過程に分類できる事も明らかにされた。これらの結果は、解明されていなかった有機多層膜構造化過程に数多くの画期的な情報を提供した点でその業績は高く評価される。

このように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認められる。さらに、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心に、これらに関連した口頭試問を行なった結果、合格と認めた。