

氏 名	ふく ま たけ し 福 間 剛 士
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2227 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 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	工学研究科電子物性工学専攻
学位論文題目	Applications of Dynamic Force Microscopy to Molecular-Scale Investigations on Organic Ultrathin Films (有機超薄膜の分子スケール評価へのダイナミックモード AFM の応用)
論文調査委員	(主 査) 教授 松 重 和 美 教授 伊 藤 紳 三 郎 教授 酒 井 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機超薄膜の分子スケール構造および物性評価へのダイナミックモード原子間力顕微鏡 (DFM) の応用を進展させることを目的として行われた一連の研究の成果を取りまとめたものであり、以下に示す 7 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の背景、目的および構成について述べている。

第 2 章では、DFM の基本原理と装置構成について述べている。まず、種々の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の中での DFM の位置付けを説明するために、SPM 技術の発展の歴史を述べている。次に、振幅検出法を用いた DFM (AM-DFM) と周波数検出法を用いた DFM (FM-DFM) のそれぞれについて、その基本原理と装置構成を説明している。さらに、カンチレバー振動エネルギーの散逸量を測定するエネルギー散逸測定技術や、表面電位計測技術といった DFM の派生技術について、その基本原理と装置構成を説明している。

第 3 章では、強誘電性ポリマー薄膜の熱相転移過程に伴う構造および物性の変化を、温度可変型 AM-DFM を用いてナノスケールの実空間分解能で“その場”観察した結果について述べている。ここでは温度可変型 AM-DFM を用いて強誘電的相転移過程に伴う構造変化を直接観察すること、および温度可変型ケルビン表面力顕微鏡 (KFM) を用いて強誘電的相転移過程に伴う表面電位変化を直接観察することに世界で初めて成功しており、温度可変型 AM-DFM がポリマー薄膜の熱相転移現象に関する研究に有用であることを実験的に示している。また、探針 - 試料間相互作用力の大きさを適切に設定することで、最表面の構造だけでなく、表面アモルファス層の下にある微結晶の構造など、表面下の構造をも可視化できることも示されている。

第 4 章では、FM-DFM を用いた絶縁性有機超薄膜の分子スケール構造観察の可能性と問題点について調べている。ここでは、絶縁性基板上の有機薄膜や、膜厚が 2nm 以上の比較的厚い有機薄膜などの STM では観察が不可能な絶縁性有機薄膜の分子分解能観察に世界で初めて成功しており、FM-DFM により試料の導電性に関わらず分子分解能観察が可能であることを実験的に示している。その一方で、FM-DFM による分子分解能観察が困難な系も見出されている。ここでは、絶縁性基板と有機薄膜の界面第一分子層においては、探針 - 試料間静電相互作用の影響により高分解能観察が困難な場合があること、および分子薄膜が構造的に不安定な場合、探針 - 試料間相互作用によって生じる分子の揺動の影響により高分解能観察が困難な場合があることを指摘している。

第 5 章では、有機超薄膜の FM-DFM 観察時に生じるカンチレバー振動エネルギーの散逸機構を、いくつかのモデル分子系に関して調べている。探針 - 試料間の電気的相互作用により生じる散逸エネルギーの大きさは、探針 - 試料間電位差の二乗に比例して増大することが知られているが、その大きさは試料や探針表面の電気抵抗によって生じるジュール損失や自励発振回路の位相フィードバックエラーの影響などから予測される値よりもはるかに大きく、定量的な理解のためには新たな散逸機構の考案が必要であることを指摘している。また、探針の状態によっては、散逸 - バイアス電圧曲線が、上記の二次曲線とは大きく異なる形を示す場合があることを明らかにし、その起源として探針に働く力のポテンシャルのバイアス電

圧依存性の影響を指摘している。さらに、バイアス回路とカンチレバーの励振回路の間に存在する寄生容量の影響で散逸像や散逸 - バイアス電圧曲線がバイアス回路中の直列抵抗成分に対して依存性を示すことを明らかにしている。一方、分子薄膜内に構造的な不安定性がある場合には、分子揺動の影響でカンチレバーの振動エネルギーが散逸する可能性があることを明らかにしている。また、その分子揺動が室温におけるブラウン運動である可能性とともに、分子揺動の運動エネルギーが探針 - 試料間に働く散逸力を通してカンチレバーから分子へと供給される可能性についても言及している。

第6章では、FM-DFMによって得られる表面形状像と散逸像における分子スケールコントラストの形成メカニズムを、いくつかのモデル分子系に関して調べている。ここでは、FM-DFMにより π 電子共役系分子を分子内分解能観察することに世界で初めて成功し、表面形状像におけるサブ分子スケールのコントラストが分子のフロンティア軌道（HOMO, LUMO 軌道）の空間分布の影響を受ける場合があることを明らかにしている。この結果から、表面形状像における分子スケールコントラストは表面の凹凸だけでなく、表面の化学的性質の影響を受ける場合があることを指摘している。一方、散逸像における分子スケールのコントラストは、探針 - 試料間相互作用によって誘起される分子揺動の大きさを反映していることを明らかにした。このような分子揺動の大きさは、個々の分子の探針 - 試料間相互作用力に対する力学的安定性に依存するため、散逸像における分子スケールコントラストから表面の力学物性を分子スケールで評価できる可能性を指摘している。また、有機薄膜を構成する分子の大きさが探針を構成する原子の大きさに比べて十分大きい場合、探針と相互作用する分子の数が、探針と薄膜の相対的な位置関係に依存して変化するため、それがサブ分子スケールの散逸コントラストに影響を与えることを実験的に示している。

第7章では、本論文の結論を述べ、さらに今後の研究課題を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ダイナミックモード原子間力顕微鏡（DFM）を用いた有機超薄膜の構造および物性評価に関する一連の成果を取りまとめたものである。本論文により得られた主な研究成果は、以下の通りである。

- (1) 強誘電性ポリマー薄膜の熱相転移過程に伴う構造および物性の変化を、温度可変型 DFM を用いてナノスケールの実空間分解能で“その場”観察した。これにより、温度可変型 DFM が熱相転移現象に関する挙動を解明するのに有用であることを明らかにした。また、探針 - 試料間相互作用力の大きさを適切に設定することで、最表面の構造だけでなく、表面アモルファス層の下にある微結晶の構造など、表面下の構造をも可視化できることを示した。
- (2) 絶縁性基板上的有機薄膜や比較的膜厚の厚い有機薄膜などの、STM では観察が不可能な絶縁性有機薄膜表面における分子分解能 DFM 観察に初めて成功した。この結果から、DFM を用いることで試料の導電性に関わらず分子分解能観察が可能であることを示した。一方、探針 - 試料間静電相互作用や有機薄膜の構造的不安定性の影響により、分子分解能観察が困難な場合があることも指摘した。
- (3) 有機超薄膜の DFM 観察時に生じるカンチレバー振動エネルギーの散逸機構を、いくつかのモデル分子系に関して調べた。その結果、電気的探針 - 試料間相互作用によって生じる散逸には、散逸力によって生じる「真の散逸」以外に、保存力によって生じる「みかけの散逸」が含まれる可能性があることを指摘した。また、分子薄膜内に構造的な不安定性がある場合には、分子の揺動の影響でカンチレバーの振動エネルギーが散逸する可能性があることを明らかにした。
- (4) DFM により得られる表面形状像と散逸像における分子スケールコントラストの形成メカニズムを、いくつかのモデル分子系に関して調べた。その結果から、表面形状像における分子スケールコントラストは表面形状だけでなく表面の化学的性質の影響を受ける場合があることを指摘した。一方、散逸像における分子スケールコントラストには、探針 - 試料間相互作用によって生じる分子揺動の大きさが関係していることを明らかにした。

以上、本論文は、DFM が有機超薄膜の分子スケール構造および物性評価技術として非常に有用であることを実験的に示すとともに、DFM の観察メカニズムに関して多くの新たな知見を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。