

氏 名	ほし の あき たか 星 野 聡 孝
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1823 号
学位授与の日付	平 成 9 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	走査型トンネル顕微鏡法による有機エピタキシャル超薄膜界面構造の研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 小 林 隆 史 教 授 佐 藤 直 樹 助 教 授 磯 田 正 二

論 文 内 容 の 要 旨

ある単結晶基板上に他種の結晶が成長する際、エピタキシーと呼ばれる現象がしばしば生ずる。これは、基板結晶表面に対してある特定の軸方位関係(配向)を持った結晶のみが成長する現象である。本論文は、有機エピタキシャル超薄膜の界面構造を走査型トンネル顕微鏡法を用いて調べ、その界面における格子整合性とエピタキシーにおける配向性発現との関係について研究したものである。

申請者は、perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA), 1,4-dithioketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrole (DTPP) などの有機分子をグラファイト劈開面上に真空蒸着して単分子層エピタキシャル膜を作製し、これを走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察した。この時、作製した何れのエピタキシャル膜の STM 像にも、1次元のかつ長周期の変調コントラストが共通して現れることを見出した。この変調コントラストは、基板表面格子とその上に成長した有機単分子層膜の2次元格子との間に生ずるある種のモワレとみなせることを指摘し、さらに、このモワレの1次元性や周期性などを考察することにより、エピタキシャル界面における配向関係を精密に決定する方法を考案した。これにより、申請者は有機単分子層膜/グラファイト基板界面における特殊な格子整合様式を見いだした。すなわち、これらのエピタキシャル界面は2次元的には不整合であるものの、有機単分子層膜2次元格子の全ての格子点が基板表面格子の(01)格子線上に必ず位置するような配向関係が実現されていることを見出した。そして、申請者はこの格子整合関係を、その幾何学的関係から point-on-line coincidence と名付けた。

point-on-line coincidence による格子整合が界面エネルギーの安定化に寄与することを示すために、申請者は2次元界面エネルギーのモデルを考察した。すなわち、分子-基板間のポテンシャルエネルギーを2次元フーリエ級数に展開し、グラファイト基板ではこの1次の項まででポテンシャルエネルギーが近似できると仮定した。この上に完全に周期的な2次元格子を置いてエネルギーが極小になる条件を考察し、界面エネルギー的に最も安定となるのは界面が2次元的に整合した commensurate な場合であり、2番目に安定な格子整合様式として point-on-line coincidence を結論づけ、界面エネルギーの安定化に寄与する

格子整合様式としての理論的背景を示した。実際の系では、最も安定と考えられる commensurate な整合界面が実現されていないが、申請者は、有機単分子層膜内の分子-分子間相互作用の影響を考慮に入れることにより、この食い違いを説明している。つまり、一般的には、完全に整合した界面を形成するためには、point-on-line coincidence 整合の界面を形成する場合に比べて、有機単分子層膜内の歪みがより大きくなる。そのため、界面だけでなく薄膜内の分子-分子間相互作用を含めた系全体のエネルギーを考慮すれば、point-on-line coincidence 整合の方が最も安定である可能性が大きいことを指摘している。

申請者はさらに、この point-on-line coincidence 整合様式に基づき、配向方位を事前に予測する方法を提案している。これは、point-on-line coincidence の幾何学的関係が、基板格子と有機単分子層膜格子との間のある面間隔の一致として捉えられることに着目したものである。有機エピタキシーの場合には、基板との間で格子定数が大きく異なることから、従来のミスフィットの定義に曖昧さが残されていたが、この幾何学的関係を用いることにより有機エピタキシーの場合にもミスフィットを明確に定義することが可能となり、ミスフィットが小さくなる方位が予測される配向方位となる。この方法を、bis-1, 2, 5-thiadiazolo- tetracyano- quinodimethan (BTDA-TCNQ), bis-1, 2, 5-selenadiazolo- tetracyano- quinodimethan (BSDA-TCNQ) の二つの分子の場合に適用し、予測される方位と実際に観察された方位とを比較することにより、実際に、予測された方位が現れていることを確認している。

以上の点から、申請者は有機エピタキシーにおいて、point-on-line coincidence 整合による界面エネルギーの安定化が配向発現に重要な役割を担っていること、新たに定義したミスフィットの導入により配向方位の予測が可能であることを結論づけている。

論文審査の結果の要旨

エピタキシー現象は、半導体の分野を中心に、デバイス作製プロセスの基礎原理の一つとして重要なものである。近年では、有機物を用いたデバイスの可能性が盛んに議論され、ここでもエピタキシー現象の利用が試みられている。申請論文は、この有機物におけるエピタキシーにおいて、界面での格子整合の重要性を走査型トンネル顕微鏡による詳細な研究から明らかにしたものであり、将来にわたる応用を見据えた上での基礎的研究としての側面を持ち合わせている。

有機エピタキシー研究における問題点の一つは、基板と大きく格子定数が異なり、しかも対称性が異なる有機結晶の場合でもエピタキシーが生じるのはなぜかという点である。有機エピタキシーの配向性を説明するために、結晶成長初期の1分子ないし少数クラスターの安定化方位といった可能性が議論されてはきたが、この場合に格子整合が重要な役割を果たすか否かについては、十分な議論がなされてこなかった。そこで、格子整合の役割を明らかにするためには、エピタキシャル界面構造を明確にする必要があるが、これまでの研究では、実験手段の精度などから、その構造が十分に明らかにされたとは言いがたい状況にあった。申請者は、この困難を解決するための手がかりをSTMによる実験から見出された1次元的、かつ長周期的な変調コントラストに求め、このコントラストを利用した精密な配向関係決定法を考案し、配向関係を精密に求めることに成功している。この方法は、他の分野でもしばしば用いられるある種のモワレ法といえるが、2次元系において1次元的なコントラストが現れている点に注目し、さらに、これが意

味する格子整合様式 (point-on-line coincidence) を明らかにした点で評価される。

また、申請者は、この格子整合様式を見出すにとどまらず、それがなぜエピタキシーにとって重要であるのかを、2次元界面のモデルを考察することから明らかにしている。すなわち、2次元的には不整合であっても、point-on-line coincidence 整合界面が形成されていれば、エネルギー的な利得が生じることを指摘している。ここで考察されたモデルはグラファイト以外の基板に対しても容易に拡張できることから、point-on-line coincidence が単にグラファイト基板に特有のものでなく、より広い基板に対しても適用できる概念であることは明らかである。この意味において、point-on-line coincidence 整合様式を明らかにしたことは高く評価される。

さらに、この格子整合様式に着目し、無機単結晶基板上における有機エピタキシーの場合のように、格子定数・対称性が大きく異なるような場合においても従来のエピタキシーの説明で用いられてきたミスフィットを明確に定義できることを示し、これが配向を予測する上での拠り所になることを示した。予測された配向と実際に観測された配向との間に見られる良い一致は、この格子整合様式の重要性を示すものであり、有機エピタキシーにおける格子整合性の役割をより明確にすることにつながったものとして評価できる。また、この配向予測は、分子の形状や分子-基板間相互作用などの詳細に立ち入ることなく単純な幾何学的関係のみに基づいて行える点で、有用であるといえる。

以上のように、申請者は有機エピタキシャル超薄膜のSTMによる研究から、界面における1次元的な格子整合様式 (point-on-line coincidence) を発見し、その界面安定化への寄与を説明することに成功している。これは、有機エピタキシーにおける界面の整合性と配向性との関係を明らかにした点で評価され、この分野への重要な貢献といえる。

従って、本申請論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値を有するものと認める。なお、主論文に報告されている研究業績を中心に、参考論文内容、ならびにこれらに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。