

氏 名	ふじ 藤 原 栄 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2392 号
学位授与の日付	平成 13 年 7 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	有機単分子層膜の二次元分子充填率とエピタキシャル成長様式

(主 査)
論文調査委員 教授 時 任 宣 博 教授 佐 藤 直 樹 助教授 磯 田 正 二

論 文 内 容 の 要 旨

エピタキシャル成長した有機結晶膜と基板表面の整合様式として、コメンシュレート様式とインコメンシュレート様式、さらに有機エピタキシーにおいてはポイントオンライン整合様式が提案されている。しかし、分子種によって、何故これら三種の成長様式が発現するかについて明確な指針を見いだすには至っていなかった。そこで、本研究では置換基導入による分子間相互作用変調に基づくエピタキシャル成長変化を詳細に検討することで、有機エピタキシャル成長様式変化の原因を探索した。有機エピタキシーにおよぼす成長初期過程の重要性に鑑み、有機単分子層膜のエピタキシャル成長様式の変化を走査型プローブ顕微鏡法を用いて調べ、その成因についてこれまでの研究例を含めて総合的に考察を行った。

研究を進める過程で、単分子膜作成法や置換基・分子種の検討を行い、本研究を遂行するのに最適な分子群の選定を行った。多くの分子では、配向性測定精度の問題、置換末端基が回転することによるコントラスト変化の問題、確定的な像コントラストが得られない問題があることなどを実験的に明らかにした。そこでこの様な問題が起こらない1,3-ジチオール環を含む平面状分子系について成長様式の分子間相互作用依存性を検討した。これらの分子は硫黄位置が常に明るい像として観察され分子位置の同定が容易であり、末端水素のメチル置換により分子間相互作用を変化させることが可能である。これらの分子について、真空蒸着法により作製した単分子層膜の構造および基板に対する配向の決定・成長様式の特性を、単分子層膜直下の基板グラファイト表面原子列像を基準にして行った。

解析の結果、インコメンシュレート成長に比べ、コメンシュレートな成長をした膜は比較的粗に分子が充填していて、ポイントオンライン整合はこれらの中間的な充填率であることが見いだされ、単分子層膜の分子充填率を分子間相互作用の指針とすることで、界面での格子整合様式を分類整理できる可能性が示唆された。このことは、高い二次元分子充填率を有する有機単分子層膜では、界面で高い格子整合性を満足するには単分子層内に大きな歪みエネルギーが発生し、もはや界面での格子-格子間相互作用を最適化することができず、インコメンシュレートな界面が発現すると結論を導いた。一方、低い充填率では分子間相互作用はそれほど小さくなく、有機分子格子を歪ませてコメンシュレートな整合性を実現できる。このように、エピタキシャル成長には界面の格子整合性と分子充填のエネルギーが競合的に働いていることを明確にした。また、分子間にファンデアワールス力以外の特殊な相互作用が働いている場合には、ポイントオンライン様式ではあるが例外的に大きな分子充填率を持つものも観測された。しかし、多くの有機分子で分子間相互作用を主に担うファンデアワールス相互作用を基本とすれば、成長様式は明確に分子充填率で分類できた。

この考えの妥当性を検討するため、これまでに報告されている結果も含めて、単分子層膜の二次元分子充填率をパラメータとしてエピタキシャル成長様式を統一的に評価した。その結果、二次元分子充填率が90%近傍ではポイントオンライン様式、それ以上ではインコメンシュレート様式で、以下ではコメンシュレート様式に分類できた。この値近傍の単分子層膜のエピタキシャル成長には界面の格子整合性と分子充填のバランスが特に重要であると考えられる。一方、90%以下のコメンシュレート様式では界面の格子整合性がより支配的であると考えられる。

以上の結果から、コメンシュレート、ポイントオンライン、インコメンシュレート成長は界面での格子間相互作用の違いを反映したものであるが、それに付加的に考察しなければならない相互作用は有機分子層内分子間相互作用であり、界面での格子間相互作用と分子間相互作用の釣り合いによって、成長様式が決定されるとの結論に至った。

論文審査の結果の要旨

結晶成長におけるエピタキシー現象は今日の半導体科学・工学の基盤ともいえるものであり、金属や半導体に限らず有機分子、高分子材料、生体分子等についても、将来的な分子機能素子を視野に入れたエピタキシー研究が行われている。有機エピタキシャル成長界面での格子-格子間相互作用の観点からは、コメンシュレートな界面形成が期待されるが、現実には様々な成長様式が発現している。この問題を解決する大きな因子は成長層内での分子間相互作用であると考えられるが、界面での格子-格子間相互作用と成長層内の分子間相互作用の相互関係は明確にされていなかった。

本研究では、分子種によって、何故様々な成長様式が発現するかについて明確な指針を見いだすために、置換基導入による分子間相互作用変調に基づく系統的なエピタキシャル成長様式の変化を明らかにするといった独自の観点から研究を進め、有機エピタキシャル成長様式を統一的に整理する事を試みたものである。有機エピタキシーにおよぼす成長第一層である基板の単分子層膜の重要性から、有機単分子層膜のエピタキシャル成長様式の変化を走査型プローブ顕微鏡法を用いて詳細に調べ、これまでのエピタキシャル成長研究例を含めて考察を行った。

研究を進めるあたり、単分子膜作成法や置換基、分子種の検討を入念に行い、本研究を遂行するのに最適な手法と分子群の選定を行った。結論的には、分子位置同定のためには1,3-ジチオール環を含み且つ平面状分子系が適切であると考え、これと末端水素のメチル基置換分子との成長様式の対比を行った。これらの分子は硫黄位置が常に明るい像として観察され分子位置の同定が容易であることと、走査トンネル顕微鏡像に特異的なコントラストを発生しないメチル置換により分子間相互作用を変化させることが可能であった。

成長様式の同定には精緻な実験が要求されるが、常に基板グラファイト原子列を基準とする画像補正法を開発し実験に供している。このようにして得られた成長様式の比較から、インコメンシュレート成長に比べ、コメンシュレートな成長をした膜は比較的粗に分子が充填していて、ポイントオンライン整合はこれらの中間的な充填度合いであることを見だし、単分子層膜の分子充填率を分子間相互作用の指針とすることで、界面での格子整合様式を分類整理できる可能性を示した。更に、これまでに報告されている広範な有機単分子層のエピタキシャル成長様式の報告についてその実験精度や信頼性を検討し、ある場合には追試を行い、本研究の結果と併せて解析を行った。その結果、観察されたエピタキシャル成長膜の二次元分子充填率が90%近傍ではポイントオンライン様式、それ以上ではインコメンシュレート様式に分類できた。このことは、有機単分子層膜が最密充填に近い場合、界面で高い格子整合性を満足しようとする単分子層内には大きな歪みエネルギーが発生すると考えれば説明できる。この臨界値以上ではもはや界面での格子-格子間相互作用が最適化できず、インコメンシュレートな界面が発現すると結論に至った。一方、小さな充填率では分子間相互作用はそれほど小さくなく、有機分子格子を歪ませてコメンシュレートな整合性を実現できることを矛盾無く説明した。このように、本研究はエピタキシャル成長には界面の格子整合性と分子充填のエネルギーが競合的に働いていることを明確に示した。

これらの成果は、いずれも有機単分子層に関する走査プローブ顕微鏡による研究の基礎的な知見を与えるものであり、また有機エピタキシャル成長およびその後の薄膜成長に対して基本的な指導指針を与えるものである。特に二次元充填率による成長様式の分類は今後の有機結晶膜の構造制御と物性制御において重要な寄与をなすものであり、本論文が博士(理学)の学位論文として価値有るものと判定された。

なお主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心に、これらに関連した分野について試問した結果、合格と認められた。