

氏 名	村 田 幸 夫 むら た ゆき お
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 350 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	<b>有機半導体の気相からのエピタキシー成長とその錯体のトポタキシー形成</b>

論文調査委員 (主 査) 教授 水渡英二 教授 辻川郁二 教授 高田利夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

結晶面上で他の結晶が特定の結晶学的関係で成長するエピタキシー、および結晶の関与する反応により生成物がもとの母結晶に対し特定方位で新たにできるトポタキシーは古くから研究されている。このエピタキシーとトポタキシーは異なる現象であるが、その機構において下地もしくは母結晶と新たに成長する結晶との間に密接な結晶学的関係が存在していると考えられ、両者の原子配列の相関関係と相互作用が機能するという点で共通点が見いだせる。従来は金属や無機物が研究対象として主なものであり、両格子がかなり一致しない系でも方位関係が存在し、それを決定する因子はまだ充分解明されていない。申請論文は有機半導体として最近注目されている有機化合物を用い、電子顕微鏡や制限視野電子回折により結晶形態や方位を決定し、エピタキシー成長とトポタキシー形成の機構について検討を加えたものである。

第1部では有機半導体として知られているテトラシアノキノジメタン (以下 TCNQ と略記)、ブロマニル、ヨードアニルを KCl のヘキ開面上へ真空蒸着することにより薄膜を作製し、エピタキシー成長の解明を行なった。

TCNQ の場合はその (010) 面が下地の (001) 面に平行に成長するが、下地の熱処理により下地に対する軸関係の異なる2種の配向膜が得られた。熱処理の不十分な場合には下地の逆格子軸  $a^*$  と TCNQ の逆格子軸  $c^*$  とが  $14^\circ$  および  $22,5^\circ$  の角度を保ち配向している (Aタイプ)。それに対し充分熱処理をした場合は下地の  $a^*$  と TCNQ の  $c^*$  とが平行および  $7^\circ$  であることが判明した (Bタイプ)。これをもとに下地と結晶内の分子との相互作用を検討し、Aタイプでは分子内のトランス位置の2個の CN 基と下地 K との相互作用が効果があり、Bタイプでは分子内の4個の CN 基と下地の  $K^+$  とが作用していることが明らかになった。この A, B 両タイプの基本配向吸着をもとに下地格子の相関性を求めると、TCNQ の単位格子のみでは充分な一致は認められないが、広範囲の領域を考えると一致する点が現われる。また、A, B 両タイプの生ずる原因が、Aの場合は分子がイオン化した状態での吸着であり、Bの場合は中性の状態での吸着であることをポテンシャル解析より推論している。

ブロマニル、ヨードアニルの場合には下地の熱処理に影響されず、単一の方位関係で配向成長することが分った。すなわちブロマニルの場合には  $[110]_{\text{KCl}} // [010]_{\text{ブロマニル}}$  であり、これより下地分子との相互作用を検討してみると、分子内の4個のBrと下地の $\text{K}^+$ とが強く作用しているものと考えられる。さらに格子関係を広範囲の領域に拡張して考察すると、TCNQに較べ顕著な一致関係の存在することが判明した。ヨードアニルの場合には溶液から得た結晶とは異なり、ブロマニルに類似した多形の存在が明らかとなった。

以上のようにエピタキシー成長は下地に対する分子の配向吸着が主因であり、さらに広範囲における両格子の一致が2次的に影響していると推論できる。

第2部では、TCNQ薄膜とアントラセンが固相-気相間および固相-固相間にて直接反応し、アントラセン・TCNQ (1:1) 電荷移動錯体が生ずるが、反応の経過と電子顕微鏡観察や制限視野回折により検討し、生成する錯体結晶はTCNQ母結晶に対し次の軸関係の存在すること、すなわち  $(010)_{\text{TCNQ}} // (102)_{\text{錯体}}$ 、 $[102]_{\text{TCNQ}} // [100]_{\text{錯体}}$  であることを明らかにした。この格子関係により、錯体形成においてTCNQ分子のわずかな回転、並進移動、傾斜によりもとのTCNQ格子から錯体格子へ移行する可能性のあることを明らかにした。これ等より核形成時に電荷移動力に従った上記の状態であつたアントラセン分子が配向吸着し、その状態がすでに錯体格子に酷似しており、また母結晶に対し一定の軸関係が生ずる原因は分子間の電荷移動力によるものと考えられる。なお、広範囲の格子関係においても顕著な一致が認められた。

以上のように主論文は、上記有機結晶のエピタキシーおよび錯体形成におけるトポタキシーにおいて、下地もしくは母結晶に対する分子の配向吸着と成長段階における広範囲の両結晶格子間の充分な一致について検討し、これらが両者を通じ重要な因子であると結論している。

## 論文審査の結果の要旨

結晶表面上に他の結晶が特定の結晶学的関係で成長するエピタキシー（配向成長）は結晶成長の立場から興味があり、とくに蒸着法による気相からのエピタキシーは電子材料などの薄膜作成法の一つとして実用上重要である。また、結晶の関与する反応により生成物がもとの母結晶に対し特定方位で新たにできるトポタキシーは古くから研究されている。両者は異なる現象であるが、その機構において下地もしくは母結晶格子と新しく成長する結晶格子との間に結晶学的に良好な一致が存在している点で共通点が見い出せる。

申請者は結晶成長機構の解明のため電子顕微鏡や制限視野電子線回折により結晶の形態や方位を決定し、エピタキシー成長とトポタキシー形成における機構を検討した。なお、従来は主に金属や無機物が研究対象であったが、本論文では有機化合物を用いて研究した。

第1部では、有機半導体として知られているテトラシアノキノジメタン（以下TCNQと略記）、ブロマニルおよびヨードアニル薄膜を塩化カリ結晶のヘキ開面上に真空蒸着により作り、そのエピタキシーを究明した。TCNQの場合は、その(010)面が下地(001)面に平行に成長するが、下地の熱処理の相違により下地に対する軸方位関係の全く異なる2種類の多重配向膜が得られることが判明した。この両者の格子関係からTCNQの持っている電気陰性度の大きいCN基と下地結晶の $\text{K}^+$ イオンとの間に相互作用

が働き、分子の2種類の配向吸着が起ると考えている。さらに、分子内の各原子に局在する電荷と下地イオンとのクーロン項、下地の強い静電場による分子分極、およびその van der Waals 項等を考慮に入れ、TCNQ の配向吸着のエネルギーを計算し、上記配向吸着の正当性について検討しているが、無理なくうなづけるものである。

ブロマニル、ヨードアニルの場合は、下地の熱処理の影響を受けず、これらの結晶の〔100〕軸と下地KClの〔110〕軸とが平行であることが判明した。これら分子のハロゲン原子と下地結晶の $K^+$ イオンとの間に強い相互作用が働いて配向吸着がおこると考えられる。これをもとに下地との格子関係を求めると、十分な格子の一致する領域があることが解った。以上の実験結果から、エピタキシー成長には下地に対する分子の配向吸着が核となっていること、また成長による広範囲に至る領域で両格子の一致が重要な因子となると推論している。

第2部では、実験としてTCNQの蒸着膜がアントラセンと直接反応して錯体が形成されることを見出し、TCNQ薄膜とアントラセン蒸気の固相-気相間反応およびTCNQ薄膜にアントラセンを蒸着した積層膜の固相-固相間反応について、トポタキシー過程を検討した。もとのTCNQ結晶と生成した錯体結晶の方位関係を決定し、それからTCNQ分子のわずかな回転、並進移動でもとのTCNQ格子から錯体格子に変わる可能性を見出した。なお、錯体の核形成に際しては、電荷移動力が主なる原因であると考えた。

以上主論文は、上記有機結晶のエピタキシーおよび錯体形成におけるトポタキシーの機構について検討し、下地母結晶に対する分子の配向吸着と成長段階における広範囲の両結晶格子間の充分な一致とが重要な因子であると結論している。この結論は充分首肯できるものであって、上記有機物結晶のエピタキシーおよびトポタキシーに新しい知見を加えたもので評価に値するものと考えられる。

参考論文4編のうち2編は金属薄膜の硫化や酸化に関するものであり、他は金属微粒子などの高分解能電子顕微鏡による研究であり、いずれも特徴ある有意義な結果を得ている。

以上述べたように、申請者は主論文、参考論文を通じ、有機物および金属の薄膜結晶の成長と反応について詳細に研究し、結晶成長の分野で示唆に富む結果を得ており、また結晶化学の分野における豊富な知識と充分な研究能力をもつものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。