

氏 名 磯 田 正 二
いそ だ せい じ
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 論 理 博 第 846 号
 学位授与の日付 昭 和 58 年 11 月 24 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 Epitaxial Synthesis of Poly (p-xylylene)
 (ポリパラキシリレンのエピタクシー合成)

論文調査委員 (主 査) 教 授 淺井健次郎 教 授 中井祥夫 教 授 遠藤裕久

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子結晶のエピタクシー成長機構解析の一つの手段として、基盤結晶面上でのエピタクシー重合を行い、実験結果から導いたモデルに従って、基盤と試料分子との相互作用ポテンシャルの計算を行って、その相関を明らかにしたものである。

試料はポリパラキシリレン $[(-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-)_n]$ (以下 PPX と略称) で、この結晶は電子照射に強いという特性があり、X線と高分解能電子顕微鏡の併用によって、既に申請者等によってその構造が解析されている。今回試料作成上の特徴として、パラキシリレンの二量体を 650°C で加熱分解して得られた単量体ガスを、室温に保持したアルカリハライド結晶の (001) 面上に蒸着しつつ、同時に重合を起させて 5~500 nm の PPX 薄膜結晶を成長させ、その結晶方位と、基盤結晶の方位との相関を調べた。この方法は溶液から結晶成長させる場合のように、溶媒の効果を考慮する必要がないと共に、重合過程が以後の計算の方法とも対応して居り、実験結果の解析を容易ならしめている。

基盤結晶を、NaCl, KCl, KBr, KI の 4 種類に変えて行った結果は、いずれの場合も結晶中で PPX の分子鎖が基盤の面に平行になり、その軸方向は基盤の [100] 又は [010] 方向に並ぶという傾向が認められたが、分子鎖の繰返し周期 ($c=0.655$ nm) に近い格子定数を持つ KBr ($a=0.660$ nm) 場合が最も配向度が高く、misfit $[(c-a)/a]$ の大きい NaCl ($a=0.563$ nm) の場合が配向度が最も低いという結果を得て、下地結晶の周期構造が、その上に成長する高分子結晶の方位を支配しているという事を明らかにした。尚、補足的実験として、基盤の上に予め 3 nm 程度の厚さに炭素を蒸着したのものについて同様な実験を行った所、PPX の分子鎖は基盤面に平行にはなるものの、その結晶方位には特別な規則性は見られないことを確認し、基盤と PPX との相互作用は、これ以下の近距離に作用するものであることがわかった。

以上の実験結果に基づいて、先ず分子鎖の方向は基盤結晶面に平行なものとし、monomer の重心 (Benzene ring の中心) 位置の座標を、イオン結晶の a 軸、b 軸及び c 軸方向に関して u, v, h とし、分子鎖の軸と基盤の [100] とのなす角 ϕ とあわせ四つを変数として、相互作用のポテンシャルエネルギーを

計算し、その最低値を求めた。この場合実験手法との対応を考えて、a) monomer 1個の場合、b) 7個の monomer が重合した1本の分子鎖の場合、c) 更にそれが3本並んだ場合、の各々について計算を行った。この結果先ず、monomer の中心にある Benzene ring の面を基盤に垂直にして、その中心が [010] 軸上で正負のイオンが互に接する点上に位置する場合は、 u 、 v の変化に対していずれの場合も最安定で、 h は場合により異なるが、大体 0.38~0.46 nm の範囲の値をとる。KBr の場合について言えば a) の場合は $h=0.375$ nm で ϕ は約 13° であるが b) の状態になると重合の効果、即ち1本の分子鎖としての potential min. の条件は $\phi \approx 0$ となって、分子鎖は $\langle 100 \rangle$ 方向に並ぶことになる。c) の状態では potential min は大分浅くなり $\phi = -4.5^\circ$ $h=0.44$ nm のまわりにある広がりを持つ。これが NaCl となると b) の場合で既に min の位置は不明確となる。

これらの結果と実験における過程とを対比して重合-結晶成長、の機構を考えると、先ず1個の monomer が a) の状態で基盤上に付く。その方位は $\langle 100 \rangle$ 方向から若干ずれているが、その両側に順次 monomer がつながり、分子鎖が成長するにつれ、その軸方向は $\langle 100 \rangle$ に平行となる。これによって PPX 結晶の方向はきまり、核となる分子鎖の両側に順次新しい分子鎖がつけ加わって結晶が成長する、と考えることができる。

基盤の (001) 面上で [100] と [010] とは同等であるので、基盤上には直角に交わる短冊状の結晶 domain が成長すると考えられ、これは高分解能電顕により得られる格子像によっても確認された。その結果によると domain は大体巾 50 nm、長さ 200 nm 程度と推定される。

このように、イオン結晶劈開面上で PPX のエピタクシー重合を行わせるという方法を採用することにより、成長した結晶と下地の方位関係を解析することができ、計算と実験との良い一致を得て結論の妥当性を裏付けている。

論文審査の結果の要旨

適当な単結晶劈開面を基盤として、その上に目的とする物質の結晶を、溶液法又は蒸着法等により成長させると、でき上がった結晶が下地結晶の影響をうけて、特定の方角関係を持つ。これをエピタクシーと言い、単結晶薄膜の作製などの応用面を含め、関係する研究は多い。しかしこれらは殆ど原子又は低分子を構成単位とする結晶についてであり、高分子結晶のエピタクシー成長に関しては実験も少なく、その成長機構についても幾つかのモデルが提唱されているが、わからない部分が多い。

申請者はエピタクシー機構の本質をなす、基盤結晶と生成結晶との相互作用が最も現れ易い実験条件を考えた。即ちパラキシレン分子をアルカリハライド劈開面上に蒸着しながら同時に重合を行わせるという手法で高分子 (ポリパラキシレン: PPX) の結晶薄膜を作成した。高分子結晶のエピタクシー成長について提唱されている幾つかの考え方の妥当性を点検するため、先ず薄い炭素膜 (約 3 nm) で覆われた基盤を用いて実験し、エピタクシーが短距離力によるものであることを確めた。その上で、格子定数の異なった4種類のイオン結晶を基盤として、それぞれの実験結果を比較し、PPX 結晶の配向度が、基盤との misfit の小さいもの程高いという結果を得た。この事によって、高分子結晶の場合その分子鎖方向の繰返し周期が、基盤結晶の格子定数に近い時、その結晶場の影響を受けて、特定方向に生成結晶が配列す

るという事を確認した。

このような実験結果を理論的に説明するために、試料分子と基盤結晶との相互作用について、クーロン力を含む各種の力を定量的に比較検討した結果、この場合最も大きな寄与をするものは van der Waals 力であることを確めた。試料の高分子を構成する各原子に対する基盤結晶からの力を、近距離部分については個別に、一定距離外については連続体近似によって計算し、基盤上における分子鎖の相対位置及び方位に関し最安定の状態を求めた。さらに実験に対応して、先ず熱分解で生じたパラキシリレンの monomer が 1 個基盤上に付着したときの安定位置を求め、次いでその両端に順次 monomer がつながって分子鎖を構成し、更に分子鎖同志が集まって二次的に成長する過程を追跡した。

これまで計算機によって分子鎖一本の基盤上の安定位置を求めた報告はあるが、エピタクシー合成という実験と対応しつつ、結晶成長の初期にまで及ぶような計算を行った例はない。高分子のエピタクシーについて、一つの限定された条件下ではあるとしても、分子レベルでの具体的機構を提示し、立証したことは新しい成果と言うことができよう。

参考論文11篇は多岐に亘っているが、主なものは高分子結晶物性に関するものと、主として高分解能電子顕微鏡の画像解析に関するものである。このうち最後の論文は、大きな単位胞を有する高分子結晶の構造解析に電子顕微鏡の観察結果を用いたものとして、注目に値するものである。これらの参考論文の成果をも含め申請者が高分子の結晶物性に関し、深い学識と十分な研究能力を有することが認められる。

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判断する。

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とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。