

氏 名	い ち い たかし 一 井 崇
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2657 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 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	工 学 研 究 科 電 子 工 学 専 攻
学位論文題目	周波数変調方式ダイナミックフォース顕微鏡を用いた有機超薄膜の分子 スケール構造・物性評価に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 松 重 和 美	教 授 酒 井 明	教 授 杉 村 博 之
--------	----------------------	-----------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機超薄膜の分子スケールの構造および物性評価への周波数変調方式ダイナミックフォース顕微鏡 (FM-DFM) の適用を目的として行った一連の研究の成果を纏めたものであり、以下に示す6章から構成される。

第1章では、本研究の背景として現在のナノテクノロジーおよび有機エレクトロニクス (有機薄膜エレクトロニクスおよび分子エレクトロニクス) について概説し、ナノスケールから分子スケールの局所分析装置の必要性について述べている。有力な候補として走査型プローブ顕微鏡 (SPM) があり、その中でも特に FM-DFM についてこれまでの発展とその可能性について詳しく述べている。また、FM-DFM 関連技術として、探針振動エネルギーの散逸現象とケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KFM) による表面電位測定についても触れ、有機エレクトロニクスへの応用を視野にいたした有機薄膜の物性評価への有用性について言及している。

第2章では、DFM の動作原理について記述している。まず全ての SPM の基礎となる走査型トンネル顕微鏡 (STM) および原子間力顕微鏡 (AFM) の原理について述べた上で、探針 - 試料間に働く相互作用力について解析し、DFM におけるカンチレバーの振動特性の変化との関連性について詳しく記述している。さらに、DFM 関連技術として探針振動エネルギーの散逸現象および KFM による表面電位測定について述べている。特に、KFM については、静電気力変調法の違い (AM 検出法と FM 検出法) によって感度が異なることを示し、FM 変調法を用いたほうがより小さな電位差を検出できることを指摘している。

第3章では、アルカンチオール系分子の相分離自己組織化単分子膜 (SAM) 膜の観察結果について述べている。FM-DFM を用いた表面形状測定、探針振動エネルギーの散逸量測定および KFM による表面電位分布測定を行った結果、KFM におけるナノドメインの表面電位がマクロスケールでの振動容量法の測定結果と一致していることを示している。アルカンチオールとフッ化アルカンチオールからなる相分離 SAM 膜の表面電位測定においては、得られた表面電位差が電気双極子の大きさから導かれた理論的な値とよく一致することから、KFM がナノスケールドメインの表面電位測定においても十分に高い定量性を有することを実証している。また、アルカンチオール/アルカンジチオール相分離 SAM 膜およびアルカンチオール/水酸基終端アルカンチオール相分離 SAM 膜においては、探針振動エネルギーの散逸量は力学的に構造が不安定なアルカンジチオール領域や、水分子の吸着した水酸基終端アルカンチオール領域で増加することから、散逸量が分子の揺動や変位などの力学的不安定性と強く関連している可能性を指摘している。

第4章では、FM-DFM による表面形状および探針振動エネルギーの散逸量測定による単一分子スケールでの分子種の識別の可能性を検証した結果について述べている。アルカンチオール/水酸基終端アルカンチオール混合 SAM 膜において、分子の高さの差が幾何学的な形状の差を反映しないことを示し、その起源として探針 - 試料間距離の距離依存性の違いを指摘している。さらに、アルカンチオール/フッ化アルカンチオール混合 SAM 膜においては、分子の van der Waals 径の違いに起因する2種類の構造が存在すること、さらに分子種の違いに対応した散逸コントラストに加えて、分子の混合に起因

する格子ひずみの影響を散逸コントラストとして得られる可能性を指摘している。

第5章では、金属フタロシアニン薄膜をFM-DFMを用いて観察を行った結果について述べている。Au(111)表面上の銅フタロシアニン薄膜およびコバルトフタロシアニン薄膜のサブ分子スケール表面形状コントラストがその幾何学的形状と一致しないことを明らかにするとともに、HOMOやLUMOなどの分子軌道が探針-試料間相互作用力に強く関連していることを指摘している。また、Au(111)表面上の銅フタロシアニン単層膜およびMoS₂(0001)表面上の鉛フタロシアニン多層膜上において、KFMにより、分子スケール表面電位コントラストを得た結果から、KFMにより単一分子の電気双極子を検出できる可能性も指摘している。

第6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、周波数変調方式ダイナミックフォース顕微鏡(FM-DFM)の有機超薄膜の分子スケールの構造および物性評価への応用の可能性を実証することを目的として行った一連の研究の成果を纏めたものである。本論文により得られた主な研究成果は、以下のとおりである。

(1)FM-DFM関連技術の一つである、ケルビンプローブ原子間力顕微鏡(KFM)を用いたナノスケールドメインの表面電位測定を行い、マクロスケールでの表面電位測定結果や電気双極子のシミュレーション結果と比較した結果、KFMによる表面電位測定はナノスケールにおいても十分な定量性を有することを実験的に示した。

(2)有機超薄膜のFM-DFM観察時において、探針振動エネルギーの散逸量が分子の配向性や膜の硬さといった力学物性に強い相関性があること、また表面形状測定との比較により、単一分子スケールで分子種の識別が行えることを実験的に示した。さらに、散逸量測定により、分子を混合した際に生じる局所的な格子ひずみを検出可能である可能性も指摘した。

(3)FM-DFMにおける表面形状像の分子スケールコントラスト形成メカニズムを明らかにするため、中心金属種の異なる金属フタロシアニン薄膜のサブ分子スケール評価に取り組んだ結果、像のコントラストが分子の幾何学的構造よりも、HOMOやLUMOなどの分子軌道と良い一致を示すことを確認し、分子スケールコントラストに寄与する短距離の化学的相互作用力に分子軌道が強く関連していることを示唆した。

(4) Au(111)表面上に作成した銅フタロシアニン薄膜およびMoS₂(0001)表面上に作成した鉛フタロシアニン薄膜のKFM表面電位測定を行い、その分子スケール表面電位コントラストの起源として、基板-分子間に形成された、もしくは分子本来が持つ電気双極子が考えられることを示唆した。

以上、本論文は、FM-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、FM-DFMの観察メカニズムについて多くの新たな知見を明らかにしたものであり、学術上および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18年2月17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。