

|           |                                |
|-----------|--------------------------------|
| 氏 名       | たか じょう だい すけ<br>高 城 大 輔        |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (理 学)                      |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 2904 号                   |
| 学位授与の日付   | 平 成 17 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    | 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分子多層膜成長初期過程の研究 |

|        |                      |             |             |
|--------|----------------------|-------------|-------------|
| 論文調査委員 | (主 査)<br>教 授 磯 田 正 二 | 教 授 佐 藤 直 樹 | 教 授 梅 村 純 三 |
|--------|----------------------|-------------|-------------|

### 論 文 内 容 の 要 旨

有機分子のエピタキシャル成長は成長機構自体の理解が求められていると同時に有機デバイス構築への応用も期待される。これまでにさまざまな表面解析法により成長過程が調べられてきた。特に局所情報を観察できる走査トンネル顕微鏡の開発により、エピタキシャル成長に最重要であると考えられる基板上での第一層形成過程に重点が置かれ解析されてきた。しかし、第一層からさらに成長する過程での構造変化、構造緩和、配向変化、形態の変化などについての詳細な知見は少なかった。そこで、本研究は第一層に続く第二層や第三層成長を走査トンネル顕微鏡で観察し成長過程の解析を試みたものである。同種分子成長(ホモエピタキシー)と異種分子成長(ヘテロエピタキシー)のそれぞれについて、固液界面と固気界面での成長様式を探索した。

ホモエピタキシーについて、鎖状分子を用いフェニルオクタンを溶媒とするグラファイト(0001)基板表面での固液界面成長法を選択し成長過程をその場観察した。その結果、17,19-dotetracontadiyne と *n*-octadecanol では、第二層以降の構造は第一層と同じであるものの、第一層の平均ドメインサイズが数十 nm であるのに対し、第二層以降では数百 nm と巨大なものとなることを明らかにした。第一層の核生成頻度は大きく配向の異なる微小ドメインとして成長するが、二層目での核生成頻度は低いことから巨大な第二層ドメインが生成することになると考察した。一方、stearic acid の飽和溶液との界面では成長初期から大きなドメインサイズをもつ既報の  $\beta$  構造が見られた。しかし、低濃度溶液からの成長や  $\beta$  構造を探针で剝離することで、実は真の第一層としては別の構造、小さなドメインサイズを持つ  $\alpha$  構造の存在が示された。従来からの結果とは異なって、第一層から第二層へのホモエピタキシーに伴い  $\alpha$  構造から  $\beta$  構造への大きな構造緩和が起こっていることが明確になった。Stearic acid での構造緩和を吸着エネルギーの観点から整理し変化の妥当性を検証した。これらの分子に共通して、吸着第一層は小ドメインからなっているが、第二層目は大ドメインになるという固液界面の成長の特徴が明らかになった。

また、第一層と第二層の分子が異なるヘテロエピタキシーの初期過程についての研究も行った。ここでは吸着量を容易に制御できる真空蒸着法によって二層目の被覆率を変化させた。モデル系として17,19-dotetracontadiyne や *n*-tetratriacontane 膜上での Cu-phthalocyanine のヘテロ成長を精査した。0.1ML 程度では第一層の一次元構造の影響を受けた特異な構造体形成が見られ、Cu-phthalocyanine 分子の一次的配列や分子対が第一分子層の特異位置に見られた。いずれの場合も、Cu-phthalocyanine 分子が第一層分子のアルキル鎖端に安定吸着部位をもつことによる構造化であり、そのことを吸着エネルギー計算により確かめた。その後の成長で、配向にばらつきと揺らぎをもった小さな二次元ドメインとして成長し、最終的には第一層にポイントオンライン整合した大きな Cu-phthalocyanine 二次元層がエピタキシャル成長する過程を明らかにした。蒸着量が少ない時には下地分子列と小数蒸着分子との相互作用により低次元構造体が形成されると結論して、この相互作用を利用すれば低次元構造体を構築できることを示唆した。

エピタキシャル成長において吸着エネルギーが核生成頻度に深く係わり結晶成長の主要な成長様式を決定するとの提案を

行った。

## 論文審査の結果の要旨

結晶成長に関して数多くの研究が積み上げられ多彩な成長機構が提案実証されてきた。しかし、その多くは半導体を中心とする無機材料に関するものであった。一方、有機分子については、数千万とも言われる分子種の多様性のためもあり、結晶成長研究は十分な展開を見せていなかった。最近の有機分子デバイスに代表される応用展開に刺激されて有機分子のエピタキシャル結晶成長に興味をもたれはじめている。勿論、多様な相互作用が予想される有機界面は学術的に未開拓の領域であり、さまざまな表面解析法により成長過程が探査されている。特に局所情報を実空間で観察できる走査トンネル顕微鏡の開発後は、エピタキシャル成長に最重要であると考えられる基板上での第一層形成過程に議論は集中している。そこでは、有機結晶に特徴的なポイントオンライン成長などの成長機構が提案されてきた。しかし、第一層からさらに成長する過程での構造形態変化についての詳細な知見は殆ど得られていなかった。そこで、本論文は、走査トンネル顕微鏡により、第一層に続く第二層成長以降を解析し成長機構解明を試みたものである。

本論文では、同種分子成長と異種分子成長について固液界面と固気界面での成長様式を探査した結果が報告されている。グラファイト下地上に第一の有機分子単分子厚層を真空蒸着や溶液からの吸着で作成し、その上に第二の有機分子を同様に積層し成長過程を走査トンネル顕微鏡法で解析した。分子吸着構造は高分解能分子像観察で行い、加えて分子像に現れるモアレ様コントラスト変調で相互のエピタキシャル配向性を精密測定した。得られた結果は吸着エネルギー計算をとおした核生成頻度と対応させ膜の成長様式を議論した。必要に応じて走査トンネル顕微鏡探針による膜操作を行い膜構造の決定を行った。得られた主な成果は以下のように纏められる。

同種分子成長については、フェニルオクタンを溶媒とする長鎖状分子のグラファイト表面での固液界面その場観察を行った。その結果、第二層以降の構造は第一層と同じであるものと異なったものが見られた。しかし、共通して見られた点は、第一層のドメインサイズに較べると第二層以降では一桁程度大きなドメインとなることであった。このことを第一層の核生成頻度に較べると二層目の核生成頻度が低いことから説明した。また、stearic acid では第一層から第二層への成長で構造が変化し、急激な構造緩和が起こっていることを明らかにした。エピタキシャル成長膜の作成法として真空蒸着法が有力かつ一般的である。それは大面積の単一配向単分子膜が比較的容易に形成できるからである。しかし、分子の加熱を必要とする欠点をもつ場合があり、穏やかで非破壊的作成法の一つとして、ここで示した固液界面での製膜が目玉される。また、異種分子成長の初期過程についての研究も行った。ここでは吸着量を容易に制御できる真空蒸着法によって二層目の被覆率を変化させた。モデル系として長鎖状分子膜上での Cu-phthalocyanine の成長を精査した。低被覆率では第一層の構造の影響を受けた特異な構造体形成が見られ、分子の一次元的配列や分子対が第一分子層の特異位置に見られた。その後の成長で、配向にばらつきと揺らぎをもった小さな二次元ドメインとして成長し、最終的には第一層にポイントオンライン整合した大きな二次元層がエピタキシャル成長する過程を明らかにした。蒸着量が少ない時には下地分子列と少数蒸着分子との相互作用により低次元構造体が形成されると結論して、同様の低対称性の相互作用を利用すればさまざまな有機低次元構造体を構築できることを主張した。

有機分子エピタキシャル成長を時系列観察し成長過程を具体的に解析したことは大きく評価できる。更に、成長を制御する多くの因子の中から吸着エネルギーが核生成頻度に深く係わると考え、結晶成長を決定する主要な因子であるとの提案を行ったことは独創的であり、今後の展開に期待が大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、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。