

氏 名	小 林 圭
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1946 号
学位授与の日付	平成 12 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 物 性 工 学 専 攻
学位論文題目	Applications of Scanning Probe Methods to Surface Investigations on Ultra-thin Organic Films (走査型プローブ顕微鏡を用いた有機超薄膜の表面に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教授 松重和美 教授 藤田茂夫 教授 酒井 明

論 文 内 容 の 要 旨

個々の分子の有する光・電子機能を利用したナノスケールの電子素子(分子電子素子)は、次世代のナノスケール電子素子の有力な候補として注目されている。この分子電子素子を実現するためには、有機超薄膜の配向制御技術の確立や、無機材料との界面における電子物性の理解などが必要不可欠である。

こうしたナノスケール領域での材料評価においては、分子系を実空間で直接に観察、制御、操作する手段となりうる、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) に代表される走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術が有効であり、広く利用されている。しかしながら、実際に SPM 技術を有機超薄膜の評価に用いるには、いくつかの問題点が存在する。例えば STM は、AFM に比べて高分解能での観察が可能なものの、試料が導電性を持つ必要があることから対象とされる分子系が限られている。また、AFM は、プローブ-試料間にはたらく相互作用を利用してさまざまな局所物性計測が可能となるものの、分子分解能での評価が困難であり、技術的なブレークスルーが求められていた。しかし、最近になって、非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) の高分解能化技術が急速に発達してきて、NC-AFM を含めた新しい SPM 技術の有機超薄膜に関する研究への応用が考慮されはじめている。本論文は、有機分子系試料の観察に適する SPM 技術の開発、またその技術を用いた有機超薄膜の高分解能観察、および分子の配向特性や電子物性に関する一連の研究結果をまとめたもので、5 章からなる。

第 1 章は序論であり、分子電子素子に関する研究の現状について述べるとともに、本研究における目的・意義について説明している。

第 2 章では、本研究において用いた SPM 技術の基本原理や装置構成について述べている。特に NC-AFM に関しては、探針-試料系の運動方程式の数値積分によりカンチレバー探針の共振特性を計算し、試料-探針間距離と周波数シフトとの関係を導いている。さらに、NC-AFM の動作の安定化のために新規に開発した、周波数検出回路についてその設計および実際の使用結果について述べている。また、NC-AFM を用いた薄膜表面電位の測定の方法についても紹介している。

第 3 章では、STM と NC-AFM による実験結果を比較しやすい分子系として、Si (111) - 7x7 基板表面上のフラーレン分子を対象とし、SPM による高分解能観察および局所表面電位の測定を行った結果について説明している。単分子層以上のフラーレン分子薄膜において STM に匹敵する分子分解能を得ており、その観察結果について NC-AFM の動作メカニズムに関する考察を含めて述べている。また、フラーレン薄膜の電子物性に大きな影響を与える Si (111) 表面-フラーレン分子界面における電荷移動に関しての知見を得るため、NC-AFM により Kelvin 法を用いた局所表面電位測定を試みた結果について述べている。実験では、フラーレン単分子膜領域および多層膜領域間ではそれらの表面電位に差があることが見い出されており、Si ダングリングボンドからフラーレン単分子膜への電荷移動に関して考察を述べている。

第 4 章では、チオール系分子の Au (111) 基板表面上の自己組織化単分子膜 (SAMs) を対象として、SPM を用いて高分

解能観察及び局所的な電気的特性の測定を行った結果について述べている。まず、アルカンチオール単分子膜の STM 像観察により、分子が基板にほぼ垂直に配向した最密パッキング構造や、基板にほぼ平行に配向したストライプ構造といった、分子配向特性について詳しく解析を行っている。また、両末端にチオール基を有するアルカンジチオール SAMs の STM 像観察を行い、アルカンチオール SAMs の STM 像と異なるストライプ構造を確認し、フーリエ赤外分光反射吸収法 (FT-IR-RAS) による分子配向解析結果も含めて、その平行配向構造について述べている。さらに、アルカンチオール分子とアルカンジチオール分子の混合溶液により形成される SAMs について STM 像観察を行い、アルカンチオール SAMs およびアルカンジチオール SAMs によるアイランド構造とストライプ構造への相分離構造が見い出されることを述べている。

第 5 章では、本論文の結論を述べた後、今後の研究の課題を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代のナノスケール電子素子の有力な候補として注目されている有機分子を用いた電子素子 (分子電子素子) の基礎研究として、種々の走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 法を用いて高分解能観察およびナノスケール電子物性の測定を行うことにより、有機超薄膜の表面物性に関して行った研究をまとめたものである。本論文により得られた主な成果は以下の通りである。

(1) 非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) をより安定に動作させるため、新規に周波数検出回路を開発・作製し、動作応答性および安定性を著しく向上することに成功した。

(2) 分子構造に由来する特徴的な電子物性が注目されている、フラーレン分子を Si (111) - 7×7 基板上に堆積し、形成された分子薄膜の高分解能観察および表面電位測定を NC-AFM を用いて行うことで、基板-フラーレン分子界面における局所電荷移動に関する知見を得た。

(3) 末端チオール基と金原子の特異的結合および分子間相互作用により自己組織性を有するアルカンチオール分子の単分子膜を対象として、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて高分解能観察を行い、その分子配向状態を精密に解析した。

(4) 両末端にチオール基を有するアルカンジチオール分子の単分子膜の構造を STM および赤外分光法を用いて解析し、分子は基板に並行配向することを初めて明らかにした。さらに、STM により微小トンネル電流領域での局所的な電流-電圧特性の測定を行い、分子配向状態との関連性について興味ある結果を得た。

(5) NC-AFM によるチオール系分子における分子分解能観察に初めて成功し、STM による観察結果と比較することで、STM および NC-AFM における有機分子の画像化機構に関する新たな知見を得た。

以上、本論文は、将来の分子電子素子実現に不可欠な走査型プローブ顕微鏡技術の高度化を実現し、分子超薄膜の構造・電子物性評価をナノスケールで明らかにしたものであり、学術上、実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 12 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。