

氏 名	いり え さとし 入 江 聡
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2105 号
学位授与の日付	平 成 11 年 5 月 24 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	有機単分子層エピタキシャル成長における分子構造の効果

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 林 隆 史 教 授 佐 藤 直 樹 教 授 中 原 勝

論 文 内 容 の 要 旨

金属や半導体についてのエピタキシーについては、さまざまなエピタキシャル成長様式が1950年代～1970年代にかけて明らかにされてきた。更に現在でも多くの研究が報告されている。一方、有機分子のエピタキシーについての研究も最近進められてきているが、有機分子の分子形状や分子間力に異方性があることから、無機物質におけるエピタキシーと同じメカニズム、同じ理論が適用可能かどうかといった基本的な問題が未解決であった。これに対し最近、point-on-line 整合性という新しい概念が有機エピタキシャル成長の説明に有効であることが提唱された。この整合は、無機基板上に有機単分子層がエピタキシャル成長している場合の整合様式の一つで、有機薄膜単位格子の格子点と成長基板格子との界面エネルギーを格子間の相互作用として考えることで説明されている。point-on-line 整合性を示した有機分子は、バルク結晶中において平面分子が、ある結晶学的格子面上に配列していたものであり、分子間相互作用のために二次元格子を形成する傾向の強いものであった。従って、有機単分子二次元格子と表面二次元格子との格子間相互作用がエピタキシャル成長の重要な支配因子であると考えられる。

しかし、そのような特別の分子間相互作用が単分子層内で期待されない、基板との相互作用に較べて分子間相互作用が小さいと予想される分子群についてのエピタキシャル成長の機構解明が研究課題として残されていた。そのような場合には、有機分子自体が形状や大きさを持つことから、単分子層形成が格子内相互作用ではなく分子形状に支配される可能性が予測される。また、更に重要な問題として、単分子層形成後の結晶成長が単分子層の基板に対する配向性とどのように関わっているのか、また単分子層において予想される応力緩和をどのように行っているのかといった点についても明らかにする必要がある。

本研究の目的は、多様な有機分子系についてのエピタキシャル成長を調べることで、分子と基板との相互作用および分子間相互作用との関係からエピタキシャル成長様式の分類・整理を行うことにある。

これまでの研究と対応させることから、基板としてはグラファイト(0001)劈開面を用い、グラファイト表面ポテンシャルの対称性との整合性を考慮して、いくつかの形状を有する分子をグラファイト基板上に単分子層蒸着し基板とのエピタキシャル成長関係を走査トンネル顕微鏡により調べ、そこでどのような基板との整合性が発現するかを観察し、そのような整合性をとる原因について考察を行った。更に、単分子層形成後の薄膜成長についても電子顕微鏡法などにより調べ、構造形成過程の全体像の解明を目的とした。

有機分子自身の形状を変えることで、基板との相互作用を変化させ、相対的に分子間相互作用の寄与を調節することができた。その結果、point-on-line 整合性以外の整合性によりエピタキシャル成長しているものも見い出され、分子形状と基板ポテンシャルの対称性との整合性に依存した多様なエピタキシャル成長様式が存在することが以下に示すように明らかになった。

(1) 分子形状が正形状である1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25-hexadecachlorophthalocyaninatocopper (II) と phthalocyaninatocopper (II) については point-on-line 整合性に従ったエピタキシャル成長をしていることが明ら

かとなった。単分子層内の分子配列はバルク結晶のものと類似である場合と、全く異なった構造を取っている場合があった。これらの分子の対称性が基板に整合していないので、平面分子の面内方向の隣接分子との相互作用がそれほど強固でなくても基板との相互作用は弱くなり、point-on-line 整合性を示すことを意味している。この場合には膜厚増加とともに界面格子歪みを解消しつつ成長し、既知の安定な三次元構造へと変化していくことが分かった。

(2) また、グラファイト基板表面の原子配列と同じ対称性を持つ三角形有機分子(2, 3, 6-Tris(1, 3-dithiol-2-ylidene)-1, 3, 5-cyclohexatriene) では、基板ポテンシャルとの整合性が高く、その結果として、コメンシュレートな界面をとることが明らかになった。しかし、その界面構造は不安定で、結晶成長とともに構造や配向が容易に変化し安定型(バルク構造)に移行する。基板と単分子層の間の相互作用が強い場合には、吸着単分子層の二次元格子点は界面におけるエネルギーの最安定な位置に配置されたコメンシュレート整合をとるという予想に一致し、その構造はバルクでの配列とは大きく異なっていた。

(3) 更に、一次元的な形状の分子(17, 19-Hexatriacontadiyne) では、その分子の長軸方向を基板の特定の方向にそろえるように配向することが示された。この場合にはこの分子のアルキル鎖の基板上への吸着姿勢が重要である。しかし、コメンシュレートな界面は作らず、インコメンシュレートな界面となっていた。これは、一分子の吸着がその後の二次元層形成の成長核となり、成長核分子への分子吸着として単分子層形成過程を考えるべきであることを示している。従って、分子吸着方位で配向が決まり分子配列面内での分子間力により二次元集合体(二次元結晶)の構造が決まる。

有機分子エピタキシャル成長においては、界面での二次元格子間の相互作用によって配向関係が決定される場合以外にも、分子形状が基板表面ポテンシャルの対称性に整合することで、単分子層のエピタキシャル配向性が決定されることを、実験的に明確にすることができた。更に、単分子層のエピタキシャル配向性に制御された結晶成長が進行し、膜厚の増加とともに安定型構造への変化が見られ、単分子層状態での整合性有機エピタキシャル成長の配向性に大きな効果を持つことが明らかとなった。これらの結果から、有機エピタキシャル成長の多様性が示され格子間相互作用と同様に分子形状などの分子構造特性も考慮すべき重要な因子であることが結論された。

論文審査の結果の要旨

エピタキシーとは、原子や分子が基板結晶表面の規則的な原子配列の影響を受けて、特定の方位に配列し結晶成長することを言うが、金属や半導体についてのエピタキシーについては、数多くの研究が行われ、さまざまなエピタキシャル成長様式が報告されている。一方、有機分子のエピタキシーについての研究も最近進められてきているが、有機分子の分子形状や分子間力に大きな異方性があることから、従来の無機物質におけるエピタキシーと同列に論ずることが可能かどうか明確になっていない現状である。最近、point-on-line 整合性という概念が有機エピタキシャル成長機構の一つとして提案された。しかし、point-on-line 整合性を示した有機分子は、バルク結晶中において、平面分子がある結晶学的格子面上に配列している分子間相互作用のために二次元格子を形成する傾向を本来有する分子に対しての提案であり、界面での二次元格子間相互作用による整合性に起因する Pohit-on-line 整合性は妥当な機構である。しかし、そのような特別な分子間相互作用が期待されない、基板との相互作用に較べて分子間相互作用が小さいと予想される分子群についてのエピタキシャル成長の機構解明が研究課題として残されていた。

申請者は、グラファイト(0001)劈開面を基板として用い、四回対称性をもつ正方形の有機平面分子、分子自身が基板と同じ三回対称性を持つ三角形状の有機平面分子、直線状の分子を基板上に単分子層だけ蒸着し基板とのエピタキシャル成長関係を走査トンネル顕微鏡で調べ、どのような整合が発現するかを観察した。このことは、格子間相互作用によるだけでなく、分子形状と基板表面ポテンシャルとの整合性による分子と基板間の相互作用に依存するエピタキシャル成長の可能性に着目したものである。これらの分子について見られた整合性をとる原因について考察を行った。更に、単分子層形成後の薄膜成長についても電子顕微鏡法により構造や配向の変化を調べることで有機分子エピタキシャル成長の全体像を把握することを試みた。

正方形の分子であるフタロシアニン単分子膜は point-on-line 整合性に従ったエピタキシャル成長をしていて、膜厚増加とともに界面格子歪みを解消しつつ成長し、安定な三次元構造へと変化する結果を得た。申請者は、このことからフタロシアニン分子が四回対称性を持つため基板との相互作用が小さく、平面分子の面内方向の隣接分子との相互作用がそれほど

強固でなくても Point-on-line 整合性を示すことを明らかにした。

また、グラファイト基板表面の原子配列と同じ対称性を持つ三角形の有機分子である 2, 4, 6-Tris (1, 3-dithiol-2-ylidene)-1, 3, 5-cyclohexanetrione を用いた実験では、基板との対称性との整合性から基板との相互作用が比較的大きく特定の吸着位置と姿勢を持ち、コメンシュレートな界面をとること、さらにその界面構造は不安定で、膜が厚くなるとともに構造や配向が容易に変化し安定型（バルク構造）に移行することを示した。

更に、アルキル鎖を含む一次元的な形状の分子では、そのアルキル鎖方向を基板の a 軸方向に配向することを明らかにした。この場合にはその分子のアルキル鎖の基板上への吸着方向が重要であり軸配向関係が決定されていたとの結論を得ている。しかし、単分子層としてコメンシュレートな界面は作らず、インコメンシュレートな界面となっていたが、これは一次元的分子の二次元集合体（二次元結晶）の構造は分子配列面内での異方的な分子間力により決まるためとしている。

以上の事から、有機分子自身の形状と有機層内の分子間相互作用の相対的な強弱により point-on-line 整合性が発現したり、コメンシュレートな整合性を示したり、特定方位の分子吸着状態が見られることを結論づけ、分子形状に依存した多様なエピタキシャル成長様式が存在することを明らかにした。従来の格子間相互作用によるエピタキシャル成長機構は重要ではあるが、申請者の提出した分子形状によるエピタキシャル成長の分類は有機分子特有のものであり有機エピタキシャル成長様式の研究に大きな貢献があったものと認められる。

このように、有機エピタキシャル成長において格子点のみではなく分子構造を考慮することの重様性を実験的に明らかにした本論文は、今後の有機エピタキシャル成長を制御する試みに関して重要な寄与を含んでおり、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。