

氏名(本籍)	かく だて とし ゆき 角 館 俊 行 (北海道)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博 甲 第 6048 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Cu(111) 清浄表面上における塩化ナトリウムおよびオクチチオフェン分子薄膜の初期成長過程に関する研究
主 査	筑波大学教授 理学博士 関 口 隆 史
副 査	筑波大学准教授 博士(理学) 小 林 伸 彦
副 査	筑波大学准教授 博士(工学) 竹 内 正 之
副 査	筑波大学准教授 博士(理学) 中 山 知 信

論 文 の 内 容 の 要 旨

シリコンを基盤とした現在の半導体デバイス技術により、電子デバイスや集積回路、そして、それらを使用した電子機器の性能は、数十年前のものと比べ飛躍的に向上している。しかしながら、さらなる高集積化・高性能化にあたり、数々の技術的課題が顕在化している。現在すでに 45 nm、32 nm 規格で設計されている半導体デバイスは、微細化に伴い、今後ますます加工精度や加工後の物性制御が困難となるのが必至である。これは、バルク材料のマクロ物性を基本として、切り刻んでいくという従来のデバイス製造技術、トップダウン手法の方針転換が求められていると換言しても良いだろう。分子は、最小単位がサブナノメートルから数ナノメートルで規定されており、基本的な物性はその最小単位に備わっている。これを積み上げていく、ボトムアップ手法は、今後の電子デバイス技術、ナノエレクトロニクス技術の発展に欠かすことが出来ない。一般的に、電子デバイスを構築するためには、金属、半導体、絶縁体が用いられるが、本論文では、この基本的な要素材料の組み合わせを分子材料によって実現しうる事を指摘する。その上で、金属基板上で分子材料を利用する上で重要となる系を抽出して、基礎的な検討を加えていこうとするものである。特に、単分子レベルでの界面形成に注目しており、将来の単分子レベルデバイスを見据えた論文となっている。

まず、著者は金属基板上の超薄膜絶縁材料として塩化ナトリウム (NaCl) 分子薄膜を取り上げ、過去に数多くの研究が行われているにもかかわらず、電子デバイスに適用した場合には最も重要となる絶縁材料への電圧印加という視点が欠如していることを指摘している。また、金属と分子との界面が重要であり、これは単分子における吸着状態の理解に基づかねばならない事を指摘している。その上で、多種多様な分子の中から、その優れた伝導特性から注目されているチオフェン系ポリマー、特に無置換オリゴチオフェンを研究材料として取り上げた。中でも、最も高い伝導特性が期待されるオクチチオフェン (8T) 分子の過去の研究が非常に少なく、金属表面上への初期吸着状態が全く知られていない事に注目した。さらに、NaCl 分子薄膜およびチオフェン分子系の吸着に関するほとんどの研究が、極低温で行われており、実用的に問題となる室温での挙動が全くわかっていないことにも着目すべきであるとしている。以上の背景から、著者は本論文の目的を、金属表面上の NaCl 分子薄膜の電圧印加に対する安定性の解明と金属表面上のオクチチオフェン分子の吸着状態の解明という 2 点に絞り、原子・分子レベルの高い空間分解能で分子薄膜ならびに分子の吸

着構造を直視でき、その電子状態を計測しうる走査トンネル顕微鏡 (STM)・分光 (STS) 手法を室温で適用することとした。参照すべき内容として長さの異なるオリゴチオフェン分子に関する研究と合わせて調べている。

本論文は、全7章から構成されており、第1章において研究の背景と本研究の目的、第2章に研究に必要な実験手法に関する記述がなされている。著者が取り上げた8T分子は、過去の研究例が非常に乏しく、その金属表面上への供給手法ならびに条件が不明であった。また参照すべきオリゴチオフェン分子についても、蒸着法の報告が多くあるが、その蒸着速度の制御は困難であり、精度の高い蒸着条件制御と実験手順の確立が必須であった。そこで、第2章には、筆者自ら開発した蒸着装置が紹介されているが、この蒸着装置の実現が、本研究の遂行に大きな役割を果たした。

第3章には、Cu(111) 表面上に成長した2ないし3分子層厚さのNaCl分子薄膜に対して走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を利用して電圧を印加した際に、分子薄膜内の欠陥が電解誘起拡散する事を見出し、さらに分子薄膜そのものを金属表面から局所的に除去したり、除去した薄膜を任意の位置に再形成できる事を見出した。これらは、従来知られていなかった現象であり、筆者はそのメカニズムに関する考察を加えている。なお、NaCl分子薄膜表面の原子分解能観察を元にした研究であるが、過去に室温でNaCl分子薄膜の原子分解能像を計測した例はなく、筆者の高い実験技術が裏打ちされている。第4章は、金属表面として良く用いられているAu(111) 表面上に8T分子を吸着させ、第5章以降のCu(111) 表面上での研究成果を理解するための標準データを取得している。この内容は、これまで8T分子に関する研究が無かったために必要となるものであった。結果として、Au(111) 表面上では金属上に8T分子が直接吸着しているにもかかわらず、気相の8T分子に予想される分子軌道の特徴が良く現れている事を示している。第5章では、金属表面をCu(111) に替え、第4章と同様の実験を行った結果が述べられる。大変興味深いことに、吸着の様相は一変し、過去に報告のない8T分子から成る鎖状の一次元構造が見出された。これが、8T分子に特有な構造であるのか否かを調べるために、著者は4T～8Tという長さの異なるオリゴチオフェン分子のCu(111) 表面上への吸着実験を系統的に行った。その結果、オリゴチオフェン分子による鎖状構造の形成は、分視聴に依らない一般的な現象であることを見出ししている。第6章では、8T分子の鎖状構造に関して、さらに詳細な検討を加えており、Cu(111) 表面に吸着した8T分子が、Au(111) 表面の場合とは全く異なる電子状態を示す事を見出し、その電子状態に関する考察を加えている。最後に第7章で、本論文を総括し、さらに分子を用いた電子デバイスに向けて必要となる研究について言及している。

審査の結果の要旨

平成24年2月17日、審査委員が全員出席の上、一般聴衆にも審査を公開して数理工学物質科学研究科学学位論文審査委員会を開催した。著者による、論文内容の説明が行われ、活発な議論が行われた。本論文の内容の理解に関する多くの基礎的な質疑応答の他にも、科学的な思考能力を問う質問が多く見られた。例えば、NaCl分子薄膜内の欠陥の電解誘起拡散に関する原子レベル素過程に関する質問では、異なる材料においてコンセンサスが得られている電界誘起拡散の詳細な拡散プロセスを例に挙げて、それとの相違・類似性を説明し、本研究で明らかな内容と推測にとどまる内容を区別した適切な回答を与えた。その他にも、分子としての性質が明確に現れる現象と、表面上の分子だからこそ現れた現象との違いについても、筆者の考えに基づく興味深い質疑があった。また、将来への展望に関しても、本論文に述べられた研究内容を出发点とした展望に関して、建設的な質疑応答が行われた。およそ45分間に渡り、審査委員ならびに出席した聴衆からの質問に対して真摯な質疑応答が行われ、公聴会を終了した。

公聴会終了後に審査委員全員が出席の上判定会議を行い、本論文に論述された研究の内容と質、ならびに

公聴会における質疑応答などを再確認して、下記の結論に至った。

平成 24 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。