

学 位 論 文 題 名

高配向機能性有機薄膜の作製技術と
その磁氣的評価に関する研究

学位論文内容の要旨

今日エレクトロニクスの究極の目標といえる分子レベルの素子の開発、あるいは生命の巧みな機能を模したバイオエレクトロニクスの構築のために、有機超薄膜の研究は必須である。しかしこの有望な有機超薄膜も機能性分子の特異的な構造や凝集構造の多様性により、その作製技術は構造制御に優れているというわけではない。

構造制御に優れた Langmuir-Blodgett (LB) 法は、累積方向の制御に優れているが面内の構造はあまり評価されていない。また LB 膜は耐久性や耐溶剤性等の弱点により、その歴史の長さと応用研究の多さの比べ実用例が少ない。蒸着法等の薄膜作製は、無機化合物の薄膜作製装置を準用したりと構造を制御しているというわけではない。蒸着法は素子作製に重要な技術であり、制御因子の把握による構造制御に優れた有機超薄膜の作製技術の開発が望まれる。

本論文の構成について述べる。第 1 章の序論では有機超薄膜の作製技術と評価技術について記述している。第 2 章では LB 法による直鎖脂肪酸マンガン塩の構造制御とジアセチレン基を有する脂肪酸マンガン塩 LB 膜の構造を光重合と共に述べている。第 3 章では直鎖脂肪酸マンガン塩とジアセチレン基を有する脂肪酸マンガン塩 LB 膜の EPR による磁性評価と低次元磁性の可能性を述べている。第 4 章では光電変換等で期待されるフタロシアニン単分子膜の形成と LB 膜の作製とその構造について述べている。第 5 章ではフタロシアニン蒸着膜の作製とその構造について述べているとともにアニール処理の効果も併せて述べている。第 6 章では変調素子の可能性の高い V0-フタロシアニンの LB 膜と蒸着膜の構造制御を述べている。第 7 章では本論文の結論を記述している。

本論文では LB 法による 2 次元磁性を達成するため、LB 法の制御要因を調べた。静的な構造解析は X 線回折により層状構造の LB 膜を高感度に解析可能であることが知られた。またアルキル鎖の傾斜配向が知られ、直鎖脂肪酸マンガン塩固体の凝集構造を採ることが知られた。LB 膜の弱点である耐熱性・耐溶剤性の向上のためジアセチレン基を導入して光重合による高分子化を検討した。

EPR 法による磁性評価は X 線回折の結果である傾斜配向を強く支持し、統計的分布まで明らかにしてクラスターのオーダーパラメーターとして評価できることを明らかにした。近接したイオンの強相関は EPR 法が有効であることが知られた。その結果 LB 法による低次元磁性の可能性を見いだした。

次に有機半導体として有名なフタロシアニンは光電変換機能等による素子化が期待されている。溶剤に溶けないフタロシアニンは *t*-ブチル基のような大きい置換基を 4 隅に配置することにより、溶剤に可溶となり LB 法が適用できる。強い分子間力は水の上でも強い凝集力を示し、展開溶液の相当な希釈化にのみ単分子膜が形成され、傾斜配向を採ることが知られた。この希釈法により単分子膜を形成しづらい分子の LB 膜化を可能とする技術を確立した。この LB 膜は累積方向のパッキングが弱く、X 線回折による解析が難しいことと分子間の相互作用が紫外可視分光および EPR が有望であることが知られた。X 線回折と EPR 測定より、積層数の増加に伴い、膜分子が傾斜して、結晶類似の安定構造をとる。スピン磁性は二次元スピン鎖の存在が確認され、面内での相互作用が強い構造であることが示唆された。

蒸着法は簡便に薄膜が作製できるが、近接分子の制御はよいがマクロ的に分布が広いことが知られた。常温ガラス基板上に成膜される CuPc 蒸着膜は、粉末結晶の多形に関わらず、 α 型の構造をとることがわかった。CuTBP 蒸着膜は、*t*-butyl 基の構造緩和によって、CuPc 蒸着膜よりも良い配列周期を持つと考えられる。しかし、膜厚を考慮すると、CuTBP の LB 膜の方が、規則性の良い配列構造といえる。フタロシアニンの中心金属は *d* 電子の差異が分子間力の差異を生み、アニール処理の効果が弱い分子間力の分子に有効であることが知られた。

また変調素子として有望な VO-フタロシアニンは酸素原子が分子面から出ており弱い分子間力を示す。VOTBP の LB 膜と蒸着膜を作製したが、どちらも長周期構造は低い。EPR スペクトルの角度依存性から、この蒸着膜はガラス基板上に平行に配列する。このことから VO-フタロシアニンはガラス基板との引力との競合で水平配向を示すことを発見した。

かくして次世代の素子化を目指して、本研究により有機超薄膜の形成技術は評価技術の開発と共に格段に進歩した。LB 法は分子オーダーで平坦な水の基板上にクーロン力と膜物質の分子間力のバランスで超薄膜が形成される。一方蒸着膜は基板の引力やクーロン力の力と分子間力のバランスで超薄膜が形成される。また機能発現の電子スピンの強相関は限定条件は付くものの EPR による磁性による評価が可能となった。特に統計的配向と分布はクラスターのオーダーパラメーターに対応し、有機超薄膜をメゾスコピックに評価できることが物性の制御に最適と結論できる。スピン鎖の次元性は機能評価に重要な役割を果たす。LB 法は単分子膜を形成しづらい化合物でさえ希釈法で形成することが可能となった。以上の有機超薄膜の形成要因の制御から、さらに高度な分子凝集制御が可能であり、有機超薄膜を応用した様々な電子デバイスの構築を可能とした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 笠 幸 一

副 査 教 授 山 崎 巖

副 査 教 授 中 村 貴 義 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

高配向機能性有機薄膜の作製技術と

その磁氣的評価に関する研究

エレクトロニクスにおいて、より高度な機能、より優れた性能を有する新材料の研究開発が活発に行われているが、その基盤技術として注目されているのが有機超薄膜である。それはエレクトロニクスの究極の目標といえる分子レベルの素子、あるいは生物の巧みな機能を模したバイオエレクトロニクスの構築が一つのターゲットである。その基盤技術である薄膜作製技術および評価技術の確立が研究開発課題である。

本論文では有機超薄膜の一つであるラングミュア・ブロッジェット膜 (LB膜) について有機超薄膜作製技術と作製されたLB膜の構造および磁性について電子常磁性共鳴 (EPR) により検討をした結果である。直鎖脂肪酸マンガン塩とジアセチレン基を有する脂肪酸マンガン塩LB膜のEPRによる磁性評価を行った。アラキジン酸マンガン塩膜についてのEPR信号の g 値および半値幅の角度変化から、アルキル鎖は約 30° の傾斜角で分布していることが示された。これはX線回析より1～3層の脂肪酸は基板にほぼ垂直に配列しており、それ以上の多重層膜では傾斜配向していることが分かり、EPRの結果との対応がとれた。線幅の議論よりスピン系が準一次元性を示す可能性のあることが分かった。アラキジン酸マンガン塩膜の法線方向のMn-Mn相互作用は面内方向のMn-Mn相互作用よりも大きな値を示す。フタロシアニンLB膜の作製とその構造について、直鎖脂肪酸マンガン塩に対して用いたEPRの手法を適用し検討を行った。

これを要するに、著者はLB膜磁性膜の評価を目的として、二次元磁性LB

膜の構造解析をEPRにより行う方法を検討し、スピン磁性に関する知見を得たものであり、超薄膜工学、分子材料工学、薄膜界面科学の分野に対して貢献するところ大なものがある。よって著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。