

論文審査の結果の要旨

氏名 小島 峻吾

現在盛んに研究開発が行われている有機デバイス等の構成要素として、有機層と無機層との接合・界面に関する知見が注目を集めている。金属/有機層界面に関しては詳細な研究が進んでいる一方で、酸化物/有機層界面に関しては不明の部分も多い。酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタンなどの単純酸化物に加え、ペロブスカイト型などの複合酸化物も強磁性や強誘電性などの有用な物性を示す物質群として注目されており、有機層との接合に関する研究の発展が待たれている。また、有機層の形成に際しては有機分子の異方性に留意する必要がある。本論文では無機酸化物固体基板上に有機超薄膜を形成し、その分子配向について詳細に調べ、報告している。

本研究は以下の5章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の背景および目的が述べられている。この章では、まず有機/無機界面が用いられている例および有機分子の異方性に基づく配向の重要性について述べている。続いて、単分子レベルの厚みを持つ有機超薄層に期待される物性、機能について述べ、くわえて複合酸化物の一種であるペロブスカイト型酸化物をはじめとする機能性酸化物について概観している。有機超薄層の作製手法については気相プロセスと湿式プロセスという2つの観点から解説している。気相プロセスの分子配向上の特性、問題点を指摘した上で、ペロブスカイト型酸化物上に有機超薄層を得るための手法として湿式プロセスが有用であることを指摘している。湿式プロセスとして2つの手法（Langmuir-Blodgett(LB)法と浸漬法）に注目し、これらを用いて代表的機能性有機分子であるフタロシアニン超薄層の作製及び分子配向について調査することを本論文の目的として掲げている。

第2章は実験・分析手法とその原理の説明である。まずLB法による有機層の作製手法を、気液界面での表面圧や基板への転写法に言及しながら解説している。続いて、作製した有機超薄層の分析手段である原子間力顕微鏡(AFM)、紫外可視吸収分光法、X線反射率(XRR)測定、X線光電子分光法(XPS)について、それぞれ測定法の原理や周辺知識、得られる情報について記述している。さらに、固体表面構造の分析法であるCrystal truncation rod (CTR)法について原理を解説し、解析に必要な表面モデルについて詳述している。また、密度汎関数理論(DFT)に基づく計算手法を、計算ソフトウェアパッケージや基底関数などの情報とともに概説している。

第3章ではLB法によるフタロシアニン単分子層形成について述べられている。特に、CuOOPc、ZnOOPcというフタロシアニン誘導体に着目し、3mN/m及び20mN/mの表面圧で単分子層の基板への転写を行っている。それぞれの表面圧一面積曲線や紫外可視吸収分光測定、XRR測定の結果を比較し、分子配向や基板への転写の均質性について議論している。表面圧3mN/mのZnOOPc層において、フタロシアニン分子面が基板表面により近

接した構造をとることを推定し、中心金属の親水性が単分子層の形成にとって重要であると指摘している。

第4章では浸漬法によるフタロシアニン超薄層形成について述べられている。LaAlO₃(LAO)とSrTiO₃(STO)の2種のペロブスカイト型酸化物基板上に超薄層を形成し、そのAFM及びXPS測定の比較から、フタロシアニン分子FePcClはSTO表面に比べLAO表面に吸着しやすいという挙動を指摘している。表面構造の違いが吸着挙動に影響を与える可能性について議論し、DFT計算による吸着エネルギーの計算により、この可能性を補強している。また、偏光吸収測定による線二色性比及びX線CTR測定の解析から超薄層の分子配向に関する議論を行い、フタロシアニン分子面が基板表面へと傾いた、edge-on型とは異なる構造であることを明らかにしている。

第5章は結論と総括である。

以上のように、本論文は、LB法と浸漬法という2つの湿式プロセスによるフタロシアニン超薄層の形成とその分子配向に関する知見を報告するものである。これらの研究は機能性酸化物/有機層界面への発展が期待され、理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士(理学)に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となっていたものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。