

論文審査の結果の要旨

氏名 大伴 真名歩

有機半導体の基礎物性に関しては、未だ論争が続いている点が多く残っており、角度分解光電子分光 (ARPES) による電子状態の解明が望まれている。ARPES などの分光手法においては、結晶配向、表面清浄性などの点で、構造が良く規定された試料を準備することが必要である。本研究では、エピタキシャル薄膜の配向制御と *ex-situ* で成長させた単結晶の表面清浄化という2つのアプローチから、角度分解測定に十分な単一配向性と、表面敏感な測定に適した清浄な表面を持つ有機結晶表面を作製する手法を開発している。

本論文は以下の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、有機半導体の歴史と、伝導機構に関する研究を概観し、現在論争的となっている格子振動と電子状態のカップリングの取り扱い方を議論している。また、このような議論には、ARPES 測定が決定的な情報を与えうることを指摘している。つづいて、有機半導体の ARPES 測定の例を紹介し、その多くが π 電子の重なり合いを持たない“寝た”分子配向試料に関するものであること、ならびに結晶構造や得られたバンド分散の妥当性に関して議論があることを指摘している。一方で、シリコン表面の周期的なステップ構造を利用したペンタセンエピタキシャル膜の面内配向制御について紹介し、この手法を他の分子に発展させ、配向制御の機構を解明することを目的の1つに据えている。

第2章は、実験手法と、各種手法の原理の説明である。本研究で用いた超高真空装置の構成と機器を解説し、評価手法である水晶振動子膜厚計 (QCM)、反射高速電子線回折 (RHEED)、Transverse Shear Microscopy (TSM)、微小角入射 X 線回折 (GIXD)、光電子分光法の原理と、そこから得られる情報について詳説している。

第3章は 2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (DPh-BTBT) エピタキシャル単分子膜の、面内配向制御に関して述べている。まず、背景として、目的物質である DPh-BTBT とその誘導体の物性と、有機-無機ヘテロエピタキシャル成長、Si(111)面の(7×7)再構成とステップバンチング、Bi 終端化面の($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)再構成について説明している。さらに、実験手順として、シリコン基板傾斜面の研磨法や表面清浄化法について述べている。次に、様々な基板の表面エネルギーを考察したうえで、DPh-BTBT 薄膜成長に適した基板の選定を行っている。各種基板、(i) Bi(0001) / Si(111)、(ii) Sb 終端化 Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)、(iii) 1 ML Sb / Bi(0001)、Bi 終端化 Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)再構成面の(iv) α -phase (1/3 ML Bi)、(v) β -phase (1 ML Bi)、(vi) mixed phase(0.66 ML Bi)における成長モードを比較したうえで、 α -phase (1/3 ML Bi)の Bi 終端化 Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)再構成表面が、高い表面エネルギーを持つ DPh-BTBT 結晶の薄膜成長に適した表面であることを報告している。

さらに、面内配向制御を行った結果についても議論している。ペンタセン薄膜は、 2° 微傾斜した Si(111)面上の高さ 3 nm のステップで配向が制御できたのに対し、DPh-BTBT の場合には、 4° 微傾斜面の高さ 10 nm の周期的ステップ構造が配向制御に必要であると述べている。RHEED と GIXD からエピタキシーを決定し、DPh-BTBT の格子定数を初めて決定している。また、TSM 像

からは、平坦基板で6方向あった結晶成長方向が、2方向以下まで制限できていることを示している。選ばれた配向を比較・検討し、有機膜の表面エネルギー異方性を考慮したうえで、配向制御のメカニズムに関するモデルを提唱している。さらに、得られた疑似単一配向 DPh-BTBT 単分子膜の ARPES 測定を行い、バンド構造の報告を行っている。

第4章は、テトラセン単結晶表面の表面清浄化法の開発について述べている。まず、*ex-situ* で成長させたテトラセンの単結晶表面は結晶性が悪く、酸化された分子を多く含むことを、RHEED 及び XPS 測定から確認している。この酸化層を除去するための手法として、通常用いられる真空中アニールと、今回開発した熱アルゴン気流下でのアニールについて検討している。分子の昇華とアニール後の表面の平坦性を比較し、真空中アニールでは熱による表面のラフニングが起きるのに対し、熱アルゴン気流によるアニールでは1層ずつ表面層が除去できると報告している。この違いの原因を、昇華の際の分子クラスターのサイズと、脱離位置の違いによるものと結論付けている。

第5章は結論と総括である。

以上のように、本研究では、ステップ構造による単一配向結晶の成長を達成するとともに、ファンデルワールス界面におけるステップによる配向制御メカニズムの提唱、ならびに単結晶表面の清浄化法の確立を通して、ARPES に適した試料表面の作製法を提案している。これらの研究は理学の発展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行ったものであり、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。