トポケミカル光重合する共役系芳香環化合物の 蒸着超薄膜の走査型プローブ顕微鏡による観察[†]

中嶋 健・池原 飛之・西 敏夫

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 113 文京区本郷7-3-1

(1996年2月20日受付, 1996年3月29日掲載決定)

Observation of Vacuum Deposited Thin Films of Topochemically Photopolymerizable Conjugated Aromatic Compounds by Scanning Tunneling Microscopy

Ken NAKAJIMA, Takayuki IKEHARA and Toshio NISHI

Department of Applied Physics, School of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received February 20, 1996: Accepted March 29, 1996)

A conjugated aromatic compound, 1,4-bis[β -pyridyl-(2-vinyl)]benzene (P2VB), can be photopolymerized by UV irradiation (topochemical photopolymerization). This reaction is known to be sensitive to the features of the crystal structures of starting compounds. Ultra thin films of P2VB monomer deposited on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and Au (111) substrates in high vacuum were studied at room temperature in air by scanning tunneling microscopy (STM). On the HOPG substrate, a spindle-like island structure and its molecular structure were observed. On the Au (111) substrate, the formation mechanism of the P2VB thin film was of the nucleation and growth type, in the case that the substrate temperature was kept at room temperature during deposition, but was of the monolayer overgrowth type with the substrate temperature up to 40°C. The molecular axis of the first monolayer was parallel to the step direction of Au substrate, indicating that the formation of monolayer is governed by the adsorption of these molecules to the step edge. In spite of the well-ordered structure, however, the obtained lattice constants did not satisfy the topochemical photopolymerization condition probably due to the strong interaction between the molecules and Au (111) reconstructed structure. The result obtained by "simultaneously UV-irradiated vacuum deposition" was also presented. In this case, we could observe a structure which may be assigned to poly-P2VB.

1. 序 論

これまで結晶状態における有機物の光反応は数々の興味深い例を生み出してきたが, 中でも1967年に長谷川らによって初めて確立されたトポケミカル光重合は特に興味深い¹⁾。トポケミカル光重合とは, 例えば Fig. 1 に示したような三つの芳香環と二つのオレフィン二重結合を持っている化合物である 1,4-bis[β -pyridyl-(2-vinyl)]benzene (P2VB) のモノマー単結晶に, 波長2~300 nm程度の紫外光照射を施すことでその二つの二重結合を開き, シクロブタン環を形成させるという非常に特徴的な固相重合過程である。Fig. 2 には, その過程を立体配座の情

報を含めた形で図示した。(a) はモノマー結晶の重合軸方向の配列構造である (以後この方向を分子配向軸, c 軸と呼ぶ)。これが光励起により (b) のように二量体化する。この環化二量体化が重合軸に沿って光子一つに対して一回ずつ繰り返して起こり (ステップ重合), (c) のような線状ポリマーが生成する。

興味深いことは, この過程は隣合う二つのモノマーの二重結合の距離 x に対して非常に敏感であり, 環化反応を行う二つの二重結合間の距離は, 3.6 Å から 4.1 Å までの値の範囲内にあることが重合の必要条件となっているということである (トポケミカル原理)²⁾。

この原理はX線回折などの手法により, 理解はほぼ確立されていると言える³⁾。しかしもちろん実空間における観測例はなく, より微視的な情報を得たいという要求

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日) にて発表

Fig. 1 Chemical structure of 1,4-bis [β-pyridyl-(2-vinyl)] benzene (P2VB) and poly-P2VB obtained by irradiating UV light to P2VB monomer-crystal.

Fig. 2 Schematic representation of topochemical photopolymerization of (a) P2VB monomer to (b) dimer and (c) polymer. For the reaction, olefinic double-bonds must be arranged in parallel with each other at a proper distance (topochemical polymerization condition).

Fig. 3 Structural data of P2VB monocrystal grown from solution having γ-type molecular ordering. The crystallographic data are summarized in Table 1.

Table 1 Summary of dimensions of several molecular packings.

	monomer crystal ^{a)}	polymer ^{b)}	thin film on HOPG ^{b)}	polymer ^{c)}	thin film on Au (111) ^{d)}
<i>a</i> (Å)	21.060	18.9	21.8	18.5	36.5
<i>b</i> (Å)	9.567	10.5	~10	—	—
<i>c</i> (Å)	7.311	7.53	5.1	7.5	6.8
space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	—	—
packing	γ-form	—	γ-form	—	α-form

^{a)} Obtained by X-ray diffraction⁵⁾ ^{b)} Obtained from Fig. 4 (b)

^{c)} Obtained from Fig. 7 ^{d)} Obtained from Fig. 10 (b)

がある。Fig. 2 に示したように重合前後に大きな構造変化を伴う系であるために、走査型トンネル顕微鏡 (STM)⁴⁾ でこの変化を検出できる可能性がある。さらに、光照射前後の試料の STM 像の比較は、構造変化の追究に止まらず、電子状態の変化の追跡を行うことも意味するから、より一般的な命題として「重合の微視的メカニズム」の解明の一助ともなりえる可能性がある。

Fig. 3 には再結晶法で得られた P2VB 単結晶の結晶構造を表した⁵⁾。既に述べたように、この重合過程は大きな構造上の制限があるが、この方法で得られたモノマー結晶は重合条件を満たし、高分子化する。Table 1 にこの場合のモノマー、ポリマー状態での結晶学データを示した。空間群はともに *Pbca* であるが、重合前後で格子定数が増えていることに注意したい。

本研究ではこのトポケミカル光重合する共役系芳香環化合物である P2VB の蒸着超薄膜を STM を用いて観察した。特に基板の種類、蒸着時の基板温度の違いが薄膜形成、あるいは分子配向状態に与える影響について議論した。

2. 実 験

2.1 試料

測定した試料は高配向焼結グラファイト (HOPG) 基板上、並びにマイカ上に蒸着した金薄膜基板上に P2VB 分子を様々な条件で蒸着した超薄膜である。蒸着は主に高真空ベースで、蒸着速度、基板温度を制御して行った。各条件については結論の部分で述べるが、この分子の融点は $T_m = 230^\circ\text{C}$ で、また詳細な蒸気圧のデータはないものの 10^{-11}Torr 台の超高真空中においても安定に存在できるほど蒸気圧が低いことをつけ加えておく。

2.2 STM 観察

観察は常温、大気中で行った。STM は Nanoscope II (Digital Instruments 社) を用いた。測定モードは広範囲像では定電流モード、分子像では電流可変モードで行った。探針は PtIr (8 : 2) 製のものをを用いた。

3. 結果と考察

3.1 HOPG上の超薄膜⁶⁾

Fig. 4に示すのは真真空度が 3.3×10^{-6} Torr, 蒸着中の最大蒸気圧が 4.2×10^{-6} Torrの条件で微量蒸着したP2VB超薄膜のSTM像である。Fig. 4 (a)は走査範囲8.7 nm, トンネル電流2.0 nA, 試料のバイアス電圧600 mVの像である。図には斜めに走るHOPGのステップから成長する形で、高さ1~2 nmの針状の島構造が二本吸着しているのがわかる。HOPGを基板に使う場合の危険性については既に多くの報告があるが⁷⁾, こういった像の場合、島構造はHOPGのフレークであることも多い。しかし、ステップと島の長軸方向のなす角が二本の島とも50°であることがその可能性の低さを保証している。さらにこの島構造の一軸的な成長様式が、有機分子の蒸着薄膜形成初期段階においてよく観測される微小島構造の巨視的結晶の形状との相似性⁸⁾を端的に表していると見なせば、この島構造がP2VBモノマーの微小島構造であると

Fig. 4 STM images of P2VB deposited on HOPG. (a) Monomer crystallites (spindle-like island) grown from the step edge, and (b) *ac*-surface of spindle-like islands (magnified image of (a)).

考えてよいと思われる。再結晶法で得られるP2VB結晶は c 軸方向にのびたフィブリル構造になるのである⁹⁾。

このことを微視的に確認するために、この像を下方の島の上で拡大したのがFig. 4 (b)である。走査範囲2.7 nm, トンネル電流6.8 nA, バイアス電圧270 mVの電流可変モードの観察である。島の長軸方向（巨視的結晶との相似性よりこの軸は c 軸と見なせる）と平行に二本のカラムが規則正しく配列しているのが確認できる。さらに注意深くこのカラム構造を解析すると、図中の折れ線が示すように二本のカラムは同等ではなくスタックの仕方が半格子ずつずれていることがわかる。このような構造はHOPGでは生じ得ないので、このカラム構造がP2VB分子自身に起因するものであることをさらに保証する。Fig. 3に示したようにモノマー結晶は a 軸方向に隣り合うカラムはちょうど半格子ずれる晶系に属す。すなわち隣り合うカラム間の距離は a 軸の半周期に対応する。そこでこの面がモノマー結晶の ac 面に対応すると見なした場合の単位格子のサイズをTable 1に示した。 a 軸方向には実験の精度内でよい一致を見たといえる。しかし c 軸の周期5.1 Åは結晶学的データの示す7.3 Åと大幅に違っている。このために予想される二重結合の間の距離は、トポケミカル条件の範囲内にはない。したがってこの試料に対して紫外線を照射しても重合する可能性はないと考えられる。事実この試料に紫外光をあてても有意な変化は認められなかった。この不一致の原因はおそらく基板の影響を強く受けた結果であると考えられる。P2VB並びに関連物質の蒸着薄膜試料に対する分子構造の膜厚依存性（格子定数緩和）については著者らの最近の文献を参照されたい^{10, 11)}。そこでは膜厚が増大し、HOPG基板の影響が小さくなるに連れて、薄膜表面の格子定数がバルクのそれに近づいていく様子を観察している。Fig. 5には分子配向様式の違いをまとめた。(a)の再結晶法で形成される結晶のように分子配向が γ 型でその方向の周期が約7 Åあれば、トポケミカル光重合が実現するが、Fig. 4 (b)のように分子配向は γ 型でも周期が異なれば重合は実現しない (Fig. 5 (c))。文献10で示したようにHOPG上の超薄膜第一層 (Fig. 5 (b))では分子配向そのものが γ 型ではなくHOPG基板により強く影響を受けるような形で α 型になる場合もある。有機分子の蒸着薄膜試料では蒸着条件が様々な構造の試料を作り出すのである。

Fig. 4 (b) から得られるもう一つの興味深い結果は、HOPG基板上での観察ではしばしば報告される現象であるが、個々の芳香環が完全に独立して分解された像を得ることができたということである。この様子をFig. 6に示した。後で述べるように金属基板上では、個々の官能

Fig. 5 Types of molecular ordering. (a) Monocrystal crystallized from solution, (b) first layer of thin film deposited on HOPG (The corresponding STM image is not shown here¹⁰⁾), (c) higher layer, and (d) first layer of thin film deposited on Au (111). The cases of (a) and (c) is γ -form, while the cases of (b) and (d) is α -form.

Fig. 6 Comparison of the obtained electronic structure and eigen states of P2VB (HOMO and LUMO). The calculated orbitals do not always coincide with the observed structure.

基を解像することは難しい。STMによる吸着分子の観察メカニズムには基板との化学吸着的な強い相互作用が重要な役割を果たしていることを示唆する結果である。それゆえ分子の電子状態を分子自身のHOMO, LUMOの概念のみで説明することは不可能であろう。今回の研究でもSTMで観測された分子内部構造は、必ずしもピリジン環、ベンゼン環、二重結合の位置とは一致しなかったし、HOMO, LUMOとも一致は確認できなかった。またこれもしばしば基板をHOPGに選定した場合に報告されることであるが、像の電流、電圧依存性はほとんど得られなかった。トンネル電流で0.5 nAから10 nAまで、バ

Fig. 7 STM image of poly-P2VB on HOPG obtained by simultaneously UV-irradiated vacuum deposition. The dimensions are in good agreement with the crystallographic data by X-ray diffraction study (See Table 1).

イアス電圧はポラリティーも含めて100 mV程度から1 V程度までの広い範囲の観察を行ったが、像に有意な変化は生じなかった。この分子は巨視的には導電性はないので、その準位は観察の範囲内にはないと考えられる。それでも分子に対応すると考えられる構造が観察されているのは、先に述べたように分子の電子状態との化学吸着的な強い相互作用のために変調を受けたHOPG基板の π 電子状態が観測にかかっているためであると考えられることもできるかもしれない。基板との相互作用を取り入れた吸着物準位を取り扱える理論の今後の発展を望むとともに、局所的にSTSを測定してさらなる情報の蓄積を行っていきたいと考えている。

3.2 光照射しながら蒸着したpoly-P2VB薄膜¹²⁾

前節で述べたように蒸着したP2VB薄膜試料は様々な形態を取り得るため、必ずしもトポケミカル条件を満たす構造にならない。それゆえpoly-P2VBの観察には適当でない。将来的には、STM観察を光照射に対して*in situ*に行って、重合の経時変化を辿るなどということを行いたい。本研究では将来の可能性を探るために、キセノンランプによる光照射を行いながらの蒸着速度を押さえ込んだ蒸着を行った。重合する際の活性化エネルギーの方が基板上での拡散の活性化エネルギーを下回っていれば、目的の試料は作成できる可能性がある。**Fig. 7**に示すのが、得られたSTM像である。走査範囲2.9 nm、トンネル電流12.0 nA、バイアス電圧が-360 mVの観察である。トンネル電流が12.0 nAというのは薄膜観察ではかなり大きい値であるが、先に述べたように、ここでも像の大きな電流、電圧依存性はなかったことを付記しておく。P2VB薄膜で得られた像とは全く異なったパターンが得られた。そしてこれは、**Fig. 2 (c)**に示したpoly-

P2VBの構造に非常に近い構造をかね添えている。さらに Table 1 中に示した像から得られた格子定数はX線回折のデータと全くよい一致を見せている。しかし、隣合うカラムの電子状態の相違（一方はカラム全体が明るく見え、もう一方はc軸方向の一周期につき一つだけ明点が観測されている）など詳細に関しては不明な部分が残されているのも確かである。今後の研究の課題である。

3.3 金属基板上の超薄膜

重合条件を満たすP2VB本来の結晶構造を実現させるべく結晶構造に与える基板の影響を極力抑える、あるいは有機薄膜の構造形成に大きく影響を及ぼすと考えられる基板物質の違いについて調べるという目的で、基板物質を π 電子との強い相互作用が示唆されるHOPGからCu, Ag¹³⁾, Auなどの金属に変えて蒸着を行った試料に対してSTM観察を行った。この場合、分子と基板の間の相互作用は、HOPG基板の場合と比較してかなり抑圧されることが期待される。Cu, Ag基板を用い超高真空ベースで蒸着を行った試料に対しては、蒸着速度の大小によって多核島成長から単層成長へとその様式が変化することを確認しているが、それについては既に報告を行っている¹³⁾。

ここでは基板をマイカ上のAu(111)薄膜に固定し、分子蒸着中の基板温度が有機分子の超薄膜形成に及ぼす影響について焦点を絞ることとする。純水中で劈開したマイカに適切な条件（真空度： 10^{-6} Torr台、基板温度： $150^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚：数百nm程度）の下で作成した金薄膜は、Fig. 8に示したように単結晶様のテラスを持つAu(111)面がでる¹⁴⁾。(a)では基板温度 $T = 160^{\circ}\text{C}$ 、(b)では $T = 240^{\circ}\text{C}$ と基板温度が約 100°C 異なっているが、そのためにテラス幅が有意に変化している。それぞれの基板上に、さらにP2VB超薄膜を、同じく真空蒸着により形成したもののSTM像をFig. 9に示す。蒸着は高真空ベース（蒸着中の真空度：(a) 6.2×10^{-6} Torr, (b) 2.9×10^{-6} Torr）、蒸着時の基板温度は室温である。この蒸着条件では薄膜形成様式がVolmer-Weber型の三次元核生成・成長になっていることがわかる。

興味深いのは狭いテラスしか持たない(a)の場合は、約100 MLの暴露を行ったにも関わらず、5 ML以下の暴露しか行わなかった(b)よりも吸着量が少ないという事実である。最近の原らの報告にあるように¹⁵⁾、薄膜成長初期でAu(111)再構成表面およびそのヘリングボーン構造^{16, 17)}に強く影響を受けた選択的吸着による核生成が生じているのかもしれない。Fig. 9(a)中の三本の矢印はこのことを示唆する等間隔(36.5 Å)に並んだ三つの吸着構造を示している。なお各々の吸着構造は球形を

Fig. 8 STM images of gold thin films on mica. The substrate temperature during deposition was varied for each image. (a) $T = 160^{\circ}\text{C}$, and (b) $T = 240^{\circ}\text{C}$.

しており、その直径は約2 nmである。P2VB分子の形状は棒状、サイズが1.6 nmであることを考慮すると、これらの吸着構造中には1個ないし2個の分子が含まれていると考えられる。ただし、ここで観察されているように孤立した分子はしばしば広がった電子状態を持っており、内部構造を観察できる所までは至っていない。

Fig. 10に示したのは蒸着中のAu基板を 40°C に加熱した場合の試料（真空度： 5.4×10^{-6} Torr, 蒸着中蒸気圧： 5.8×10^{-6} Torr, 蒸着時間：120 sec）のSTM像である。Fig. 10(a)の走査範囲は77 nm, トンネル電流は0.5 nA, 試料のバイアス電圧は1.2 Vであった。この図より、この薄膜作成条件ではP2VB薄膜第1層目は単層成長様式を持つことが示唆される。このような成長様式の変化は基板温度を制御することによって可能となる訳で、Au(111)面上のP2VB分子の場合、エピタキシャル温度の下限は約 40°C である推察される。またその分子配列方向は、Au(111)面のステップ方向に一致しており、ステップ吸着による配列制御が支配的なメカニズムである

Fig. 9 STM images of P2VB nuclei on Au (111) surfaces. (a) Narrow terrace with 100 ML exposure, (b) wide terrace with less than 5 ML exposure.

ことも示唆された。Fig. 10 (b) は同じ試料の異なる場所でやはり単層成長した、その第一層目の配列構造を分子分解能で観察した結果である。走査範囲は8.1 nm、トンネル電流は0.5 nA、試料のバイアス電圧は300 mVである。非常に広い範囲で分子の配列が制御されているのがわかる。このような有機分子の配列制御については最近の報告では國武らのヨウ素修飾金基板上でのウェットプロセス法が群を抜いているが¹⁸⁾、ここでの結果はドライプロセスでも基板温度の制御によりそれと同等の効果があることを示したものであるといえる。図中の矢印で示した分子は、ある意味ではこの配列構造中の欠陥であるとも考えられる。この欠陥の存在が逆に、この像が実像であることも保証している。

また、この金基板上ではSTM像に有意な電圧依存性が確認された。すなわち試料のバイアス電圧が正の場合にしか観察はできなかった。LUMO様の構造が観察されていると述べてもいいかもしれない。しかし金属上の有機分子は多くの場合、分子分解能を到達することは困難

Fig. 10 STM images of P2VB monolayer on Au (111) surfaces. (a) The direction of molecular column is parallel to the step direction. (b) The molecular ordering in this figure seems to be rather looser than expected, indicating pseudomorphism to Au reconstructed surface.

でこのことの確認は容易ではない。

明らかにこの薄膜表面の構造は結晶学的には再結晶法で得られる単結晶の ac 面に対応しているとみなせる。しかし再結晶法で得られる単結晶の構造の詳細からの逸脱は甚だしい。まず一つめとして、Fig. 5 (d) に示したように、 c 軸方向の配向様式は γ 型ではなく α 型になっている。文献10のHOPG上の超薄膜第一層目の配向様式と全く同一である。基板との相互作用を強く受ける表面第一層では、この分子は α 型配向をとりやすいのだと結論できる。さらに異なる点は、Table 1にまとめたように、 c 軸方向の周期は実験の精度内でよい一致をみているといえるにもかかわらず、 a 軸方向の周期は全く異なっているということである。隣り合うカラム同士はかなり間に余裕を持って配列しているのである。興味深いのはこの a 軸方向の周期が36.5 ÅとFig. 9 (a) の等間隔に並んだ核間距離に一致するという奇妙な符合である。やはり

Au (111) 再構成表面の影響を大いに受けていると考え、しかしこの結果を説明することは困難である。しかし長谷川らによる真空中のヘリングボーン構造¹⁶⁾、水谷らの大気中のそれ¹⁷⁾が示すヘリングボーン周期そのものとはこの値は一致しない。いずれにしろ、この薄膜構造が何らかの擬同型 (pseudomorphism) を表現していると考え、ことは妥当であるにせよ、詳細の理解のためには金薄膜構造そのものについてのさらなる研究が必要である。

3.4 超薄膜構造の基板温度依存性

前節までの結果によりこの系のエピタキシャル温度の下限は約 40°C であることがわかった。この温度は古典的なテラス・リッジ・キンクモデルの示すエピタキシー開始温度 $T_m/2 \sim 20^\circ\text{C}$ よりは若干高温側にシフトしている。石坂によれば分子線エピタキシー (MBE) においては成長原子の凝集によるエピタキシー終了温度も存在しており、温度は $\sim 3T_m/4$ になる¹⁸⁾。この現象の確認のために基板温度を Fig. 10 の 40°C からさらに上げて STM 観察を行った。基板温度は 10°C ずつ変化して試料を作成した。得られた結果はこの系でのエピタキシー終了温度は約 80°C で、 $3T_m/4 \sim 100^\circ\text{C}$ に対して良い一致をみせている。Fig. 11 には基板温度約 100°C で分子を蒸着した場合の三次元成長の様子を示した。蒸着中の蒸気圧が 5.2×10^{-6} Torr, 約 10 ML の暴露後の STM 像である。走査範囲は 58 nm, トンネル電流は 0.5 nA, 試料のバイアス電圧は 700 mV であった。明らかに Fig. 10 の二次元エピタキシャル成長とは異なる成長様式を持つことが確認できる。

Fig. 9, 10, 11 の観察結果の比較から理解できるように有機分子の融点が金属や半導体に比較してかなり低いために制御可能な温度領域が狭いものの、ドライプロセスによる有機分子超薄膜の配列制御には、基板温度が重

要な役割を果たすことが理解できる。ただし今回の試料作成段階での温度計測は実際の STM 観察表面から数 mm 離れたところを熱伝対を用いて行っているため、精度は $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度とあまりよくない。またエピタキシャル温度領域内での分子の配向、並びにパッキング状態の変遷が有意に存在することもこの実験で確認しているが、その詳細は別の機会にゆずることとする。

4. 結果と考察

以上 STM を用い HOPG, 並びに Au (111) 再構成表面上での P2VB 超薄膜の構造形成について研究を行ってきたが、分子分解能を持つ像が取れるにもかかわらず、分子の配向状態はバルク的ではないという結果の方が支配的であった。そのためにトポケミカル重合する条件に分子を配列させることはできなかった。この結果は主に基板物質の違いからくるその最表面の電子状態の違いにより多少の違いがあるものの、基板の構造に分子配向が強く影響を受けた結果であると考えられる。しかしながら本研究の結果である Au (111) 基板上での基板温度の制御による分子配列構造の変遷の確認によって、ドライプロセスにおける有機分子超薄膜の分子配列が基板温度によって制御可能であることが理解できたといえるだろう。今後は STM 観察を光照射に対して *in situ* に行って、重合の経時変化を辿るという最終目標のために、様々な条件で薄膜試料を作成し、トポケミカル条件を満たす試料の作成条件を模索していく予定である。

なお本論文の著者の一人 (中嶋) は、日本学術振興会特別研究員であり、本研究の一部は文部省科学研究費補助金による研究成果であることをここに付記しておく。

文 献

- 1) M. Hasegawa and Y. Suzuki: J. Polym. Sci. **B5**, 813 (1967).
- 2) M. Hasegawa: Pure & Appl. Chem. **58**, 1179 (1986).
- 3) M. Hasegawa, Y. Suzuki, F. Suzuki and H. Nakanishi: J. Polym. Sci. **A7**, 743 (1969).
- 4) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 5) H. Nakanishi, M. Hasegawa and Y. Sasada: J. Polym. Sci. **A15**, 173 (1977).
- 6) 中嶋 健, 池原飛之, 西 敏夫: 表面科学会講演大会要旨集 **14**, 121 (1994).
- 7) C. R. Clemmer, T. P. Beebe: Science **251**, 640 (1991).
- 8) K. Nakajima, M. Kageshima, N. Ara, M. Yoshimura and A. Kawazu: Appl. Phys. Lett. **62**, 1892 (1993).
- 9) M. Iguchi, H. Nakanishi and M. Hasegawa: J. Polym. Sci. **A6**, 1055 (1968).
- 10) 中嶋 健, 池原飛之, 西 敏夫: Polymer Preprints, Japan

Fig. 11 STM image of poly-nucleation of P2VB. In this case, the substrate temperature during deposition was raised to 100°C.

- 42, 4276 (1993).
- 11) 宇南山伸一, 中嶋 健, 池原飛之, 西 敏夫: *Polymer Preprints, Japan* **43**, 3923 (1994).
 - 12) 中嶋 健, 宇南山伸一, 内藤泰裕, 池原飛之, 西 敏夫: *Polymer Preprints, Japan* **43**, 3921 (1994).
 - 13) 中嶋 健, 池原飛之, 西 敏夫: *Polymer Preprints, Japan* **44**, 723 (1995).
 - 14) 日本学術振興会薄膜第131委員会編: “薄膜工学ハンドブック” (オーム社, 1964) p. II-9.
 - 15) 原 正彦, 雀部博之, W. クノール: 応用物理学会学術講演会予稿集 **56**, 463 (1995), M. Hara, H. Sasabe and W. Knoll: *Thin Solid Films*, in print.
 - 16) Y. Hasegawa and Ph. Avouris: *Science* **258**, 1763 (1992).
 - 17) W. Mizutani, A. Ohi, M. Motomatsu and H. Tokumoto: *Appl. Surf. Sci.* **87/88**, 398 (1995).
 - 18) M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya: *Langmuir* **11**, 2337 (1995).
 - 19) A. Ishizaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 883 (1988).