

島田敏宏

東京大学大学院 理学系研究科

プロフィール:1965年10月19日 島根県松江市生まれ。1993年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了。東京大学助手、講師を経て、現在 東京大学大学院理学系研究科化学専攻助教授。現在の専門は固体化学、薄膜・表面物性。学生時代は落語研究会に所属。

溶液からの結晶成長の精密制御

要旨

興味深い物性を示す有機結晶の中には溶液からしか結晶成長が行えない物質が多く存在する。私はこのような物質について結晶成長を原子レベルで制御して、超格子をはじめとする新しい構造を作成し物性を測定することを目標に研究を行った。溶液からの結晶成長法には大きく分けて2つある。単一溶質成分の過飽和度を高めて結晶を析出させる方法と、電荷移動錯体など2成分以上の溶質からなる溶液の電気分解により酸化還元反応を起こさせ結晶化させる方法である。それぞれの方法について結晶機構の解明と成長の精密制御法の開発を目標に研究をすすめた。

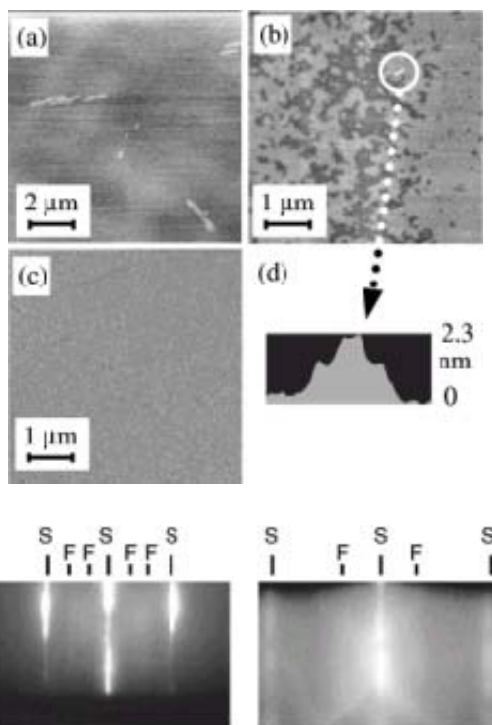
溶液超薄膜からのエピタキシャル成長

まず、単一溶質成分の過飽和度を高めて結晶を析出させる方法について、溶液を単結晶表面上に噴射して溶液の超薄膜を作り、そこから溶媒を徐々に蒸発させて結晶化させる手法を追究した。超高真空装置中に単結晶基板を導入し、排気を停止して溶媒の気体を蒸気圧を制御して導入する。単結晶の表面上にパルスバルブを用いて目的とする物質の溶液を噴射し、溶液の超薄膜を作成する。そこから蒸気圧を制御しながら溶媒を徐々に蒸発させることにより溶質を分子レベルの超薄膜として結晶成長させることができる。例として、 $C_{60}(CH_3)_5H$ という分子の単分子膜を $MoS_2(0001)$ 面に形成した試料の原子間力顕微鏡像(上)と反射高速電子線回折像(下)を示す。条件を変えることにより溶媒蒸気圧が結晶性と膜の均一性に大きく影響することがわかり、溶液超薄膜を経由して結晶成長が起こっていることが確かめられた。

単結晶基板表面上に形成される溶液超薄膜の性質は、溶質の溶媒和エネルギーと溶媒の蒸気圧に依存することが考えられるが、単分子被覆程度の溶質の量では溶液の構造は大量に溶液がある場合とは異なる性質を示すことが考えられる。この点について明らかにする第一歩は表面に存在する溶液超薄膜の量を知ることである。そこで薄膜成長や分析化学の分野で微小質量変化を測定するために用いる水晶振動子をこの目的で使用することを試みた。水晶振動子表面は単結晶性・原子レベルの平坦性に乏しいため、表面に $1 \sim 10 \mu m$ 程度の厚みの単結晶を貼り付ける技術を開発した(特許手続中)。この精密接着技術はマイクロマシンの部品の接合などにも用いることができると期待される。

電気化学的結晶成長の精密制御

単結晶電極表面における電解結晶成長の過程を光学顕微鏡で観察することを試みた。その結果、結晶核形成は一定時間電解した後に突然起こり、ミリ秒のスケールで μm サイズの結晶ができることがわかった。また、単色光で観察したところ、結晶成長に伴う分子・イオン濃度の空間的・時間的変化を干渉縞の変化としてとらえることができた。また、金属錯体に *under potential* 条件で光照射を行うと光照射に対応して電極電流が流れ、電極に金属が析出する「光電析」が起こることを見出した。この現象は、それぞれの金属に対応した光を照射することにより電析する金属を迅速に切り替えて結晶成長を行う技術につながると考えており、今後も研究していきたい。



研究成果

さきがけ研究期間中の論文・解説記事

1. "Surface migration dynamics of a planar organic molecule studied by pulsed molecular beam scattering", T.Shimada, J. Koide, R. Hashimoto, Y. Kamimuta, A. Koma, Surf. Sci. 470, L52 (2000).
2. "Nucleation control in organic selective epitaxy by pulsed molecular beam technique", K.A.Cho, T.Shimada, A. Koma, Physica E 7, 887 (2000).
3. "Epitaxial growth and electronic structure of a C₆₀ derivative prepared by using a solution spray technique", T.Shimada, et al., J. Appl. Phys. 90, 209 (2001).
4. "Ordered growth and crystal structures of Alq₃ on alkali halide surfaces", H. Ichikawa, T. Shimada, A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L225 (2001).
5. "Control of initial growth processes of epitaxial films using pulsed molecular beams", T.Shimada, K.A.Cho, A.Koma, Phys. Rev. B 63, 153404 (2001)
6. "Electron spectroscopy of C₆₀ thin film FET structures", T. Shimada, A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2724 (2002)
7. "分子エレクトロニクスのためのドライプロセス", 島田敏宏, 化学工業 56, 668 (2001).
8. "Electronic structure of interfaces between organic molecules and van der Waals surfaces", T. Shimada and A. Koma, in "Conjugated polymer and molecular interfaces: Science and Technology for photonic and optoelectronic applications", eds. Salaneck et al., Marcel Dekker, New York, 2001, pp.248-2651 and pp.811-816.
9. "Photoelectron spectroscopy of methyl-terminated Si(111) surfaces", T. Miyadera, A.Koma, T. Shimada, Surf. Sci. in press.
10. "Electron spectroscopy of chemically synthesized ionic ZnS clusters", Y. Kamimuta, A. Koma, T. Shimada, Solid State Commun. submitted.