

研究課題別評価

1. 研究課題名 分子層制御溶液成長による有機導体超格子の作成と物性

2. 研究者名 島田敏宏

3. 研究のねらい：溶液中での結晶成長機構を探索し、有機導体をはじめとするさまざまな物質を1分子層単位で成長する手法を開発する。その手法を用いて有機導体の単結晶超薄膜や超格子を作成し、表面電子分光やさまざまな物性測定を行い新物性の発現を追究する。

4. 研究結果および自己評価

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。溶液中の結晶成長機構の研究は、基本概念は出揃っているが実験手法がない状況が長く続いてきたように見える。私は、光化学によって物質濃度を変えることにより溶液から結晶への相転移を起こさせること、およびこれまで行ってきた真空中の表面の研究を溶液系の研究と結びつけることを考えて研究をスタートした。さまざまな試みを行ったが、溶液系の実験はほとんど一人で行ったので3年間を効率的に生かせなかった反省がある。特に障害となったのは、電解結晶成長によりmm単位の平坦な表面を持つ単結晶を得ることが困難であったことである。このため、電荷移動錯体の大きな単結晶を基板として用いようとした計画が頓挫し、電荷移動錯体を用いた物性研究にまで3年間では到達することができなかった。

しかし、目標に近い将来実現するための端緒は得られたと考えている。溶媒蒸気圧を制御した環境下でパルスバルブから溶液を噴射して溶媒を除去することにより、分子層単位で制御された単結晶成長を行えることを示した点と、電解結晶過程を干渉光学顕微鏡を用いて観察し、結晶核発生に伴い核周辺の溶質濃度が大きく変化する様子の測定に成功した点が今後につながる結果である。また、詳細な機構は未解明であるが、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期待している。また、成長した結晶薄膜の電子状態と物性の測定を超高真空下の電子分光と3端子測定を組み合わせる装置を開発し、有機薄膜電界効果トランジスタ(FET)に適用することができた。

私の長期的目標は一言でいえば「溶液からの結晶成長で集積回路をつくる」技術の開発である。将来、物質一般の加工精度・加工の自由度を高める過程において、構成原子・分子を固体・液体の界面において自在の位置に結合させる技術が必ず重要になると信じている。このさきがけ研究では、その技術要素についての研究を自由にやらせていただき、今後重点をおくべき研究テーマ

がはっきりしてきた。今後数年は、光電析」の機構解明と、研究期間終了間際に見つかった干渉顕微鏡による制御法で作成した試料の低温 STM による物性測定を進めていきたい。ご指導・励ましをいただきましたことを感謝申し上げます。

5. 研究総括の見解

分子レベルの機能を付与された電子デバイスを実現することは、有機化学分野だけでなく半導体集積構造の究極化を目指している固体エレクトロニクス分野の研究者・技術者の夢である。機能性分子を単位とするデバイス構築には、自己組織化法、真空蒸着法などが工夫されているが、実用化の観点からは難点がある。本研究者は、これまでの有機分子蒸着膜作製の経験を活かして、溶液から基板表面上に有機分子分子膜を作製するという野心的研究を提案した。審査段階でその可能性が問題となったが、この種の試みは成否を問わずいずれ誰かによって敢行されるべき性質の研究であり、“さきがけ研究”としての強い熱意をもった本研究者が本領域に含まれることは、他の研究者にも少なからぬ刺激を与えることになるだろうという判断で、最終的に採択された。当初の予想に違わず、3年間の本人の研究経過は試行錯誤の連続であり、研究終了に近くなってようやく曙光が見えてきた状況にある。最終目標の達成までには、まだ多くの難しい課題が残されているが、溶媒の除去、基板上での分子膜形成の初期過程、光照射による分子析出効果など、今後の展開が期待されるいくつかの成果が得られている。本人は今後も挫折することなく研究を継続しようとする意志が強く幸運に恵まれれば、画期的な成果が期待できるであろう。

6. 主な論文等

- (1) Nucleation control in organic selective epitaxy by pulsed molecular beam technique.
K.A. Cho, T. Shimada and A. Koma
Physica E 7, 887-890 (2000).
- (2) Surface migration dynamics of a planar organic molecule studied by pulsed molecular beam scattering.
T. Shimada, R. Hashimoto, J. Koide, Y. Kamimuta, A. Koma
Surf. Sci. Lett. 470, 52-56 (2000).
- (3) Ordered growth and crystal structure of Alq3 on alkali halide substrates.
H. Ichikawa, T. Shimada and A. Koma
Jpn. J. Appl. Phys. 40, L 225 (2001).
- (4) Control of initial growth processes of epitaxial films using pulsed molecular beam experiments
T. Shimada, K.A. Cho and A. Koma
Phys. Rev. B. 63,153034 (2001).
- (5) Epitaxial growth and electronic structure of a C₆₀ derivative prepared by using a solution spray technique
T. Shimada, H. Nakatani, K. Ueno, A. Koma, Y. Kuninobu, M. Sawamura and E. Nakamura

- J. Appl. Phys. 90,209-212 (2001).
- (6) Electron spectroscopy of C_{60} thin film FET structures
T. Shimada and A. Koma
Jpn. J. Appl. Phys., 41, 2724-2726 (2002).
- (7) Prospects of electron spectroscopy of working organic electronic device structures,
T. Shimada and A. Koma
ICICE Trans. Electron., E85-C, 1330 (2002).
- (8) Highly-stable passivation of a Si(111) surface using bilayer-GaSe
K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K. Saiki and A. Koma
Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 485-490.
- (9) Ultraviolet photoelectron spectroscopy of a methyl-terminated Si(111) surface
T. Miyadera, T. Shimada and A. Koma
Surf. Sci., in press
- (10) Electron spectroscopy of chemically synthesized ZnS clusters
Y. Kamimuta, A. Koma and T. Shimada
Solid State Communications, submitted.
- (11) Interferometric microscopy observation of initial process of electrochemical crystal growth:
(DMe-DCNQI)₂Cu
T. Shimada, T. Kaji, K. Saiki and A. Koma
J. Cryst. Growth, submitted
- (12) パルス分子線を用いた有機エピタキシー素過程の探求
島田敏宏、小間 篤
信学技報 Vol.100 No.245, 1 (2000).
- (13) 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 52(No.8), 605 (2001).
- (14) 'Electronic Structure of Interfaces between Organic Molecules and van der Waals Surfaces', by T. Shimada and A. Koma, in 'Conjugated Polymer and Molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications', Ed. by R. Salaneck et al., Marcel Dekker, New York, 2002, pp.241-269.
- (15) 'Preparation of van der Waals surfaces', by T. Shimada and A. Koma, *ibid*, pp. 811-817.