

ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-2. 構造情報
小項目	1-2-4. 薄膜構造

概要（200字以内）

有機分子の集合形態の一つに薄膜がある。細胞膜やそのモデルである脂質二分子膜などは「膜 (membrane)」と呼ばれ、基板上に形成された光电変換膜などは概ね「薄膜 (thin film)」と呼ばれる。前者は両親媒性などの特長をもつ分子の自己集合化により形成され、後者は真空蒸着や溶液成形などを基礎とする方法で調製される。成分分子の特徴、調製の手法と条件、形成後の環境などが薄膜中の分子凝集構造を決める。

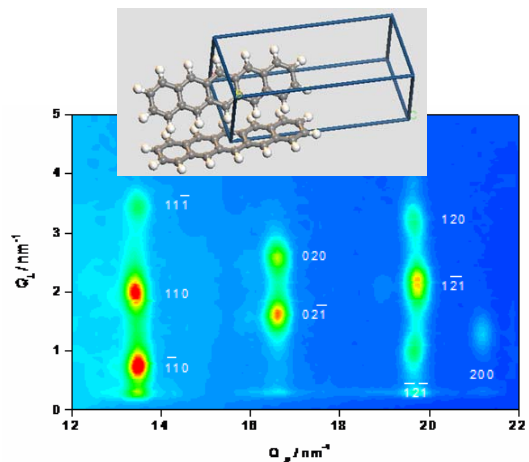


図. RSM 法によるペンタセン薄膜相構造

現状と最前線

有機分子の多くが、厳密な用語分類という訳ではないが、自己保持性の「膜 (membrane)」や基板上に「薄膜 (thin film)」を形成する。これらは、分子の特徴そして後者の場合には基板の特性も反映した分子凝集により構造が決まる。実際、細胞膜や脂質二分子膜は両親媒性分子の自己集合化により形成され、有機半導体の薄膜素子には分子により真空蒸着や溶液成形に基づく方法で調製した薄膜が用いられる。両親媒性分子については、気液界面を利用したラングミュア-ブロジェット (Langmuir-Blodgett) 法で基板上に累積膜 (いわゆる LB 膜) を作製することもできる。溶液成形膜は、低分子や高分子の溶液からキャスト法やスピコート法により得られる。熱的に安定な低分子の薄膜を清浄な条件下で厚さを制御しながら得るには、しばしば真空蒸着法が用いられる。いずれの方法にも調製条件を定めるいくつかの要素があり、それらを適宜選択して望む薄膜の獲得を図る。なお、高分子の自己保持膜は延伸により膜厚や異方性を変えられる場合があり、高分子中に低分子を分散させた膜の物性制御にこれを利用することもある。

ひとくちに薄膜構造といってもその意味は多様である。巨視的構造／微視的構造、均質性／不均質性、結晶性／非晶性など、異なる観点からの構造が問題になる。また、それぞれに応じて構造観測の手法も異なり、得られる構造情報にも違いがある。低分子からなる比較的均質な結晶性の真空蒸着薄膜の微視的構造に視点を絞ったとしても、基板の表面構造を反映するエピ

タキシ一性や、それとも関わる分子の配置、分子間相互作用が関与する分子の配向、二成分系以上の場合には分子の配列など、総ての問題が薄膜構造の要点である。実際、蒸着薄膜には、単結晶中のある結晶平面に沿って切り出した薄片とは異なる“結晶構造”、つまり単結晶中には見いだせない（分子配列・分子配向の）構造多形が少なからず認められる。

このような特徴をもつ有機薄膜の構造を観測する方法は、さまざまな波長領域の光学、赤外からX線までの分光学、X線・電子・中性子の回折、光学・粒子線顕微鏡、走査プローブ顕微鏡など極めて多岐にわたる。そして、ここに挙げたそれぞれの方法がさらに多くの具体的な実験手法を含んでおり、中には単結晶の構造観測と基本的には同じでも薄膜構造に特化した観測法として発展したものもある。そのような方法はしばしば表面・界面の観測手法としても利用される。また、単分子膜は構造決定の分野で一つの特徴ある研究対象ともなっている。

たとえば、四軸X線回折法は単結晶構造解析の代表的な方法だが、これをそのまま薄膜に適用することはできない。そこで、主に無機薄膜の構造特性を把握するため、視斜角入射X線回折法（GIXD）が発展してきた。しかし、無機薄膜とは元素組成や構造の特徴が異なる有機薄膜にそれを直ちに適用することは困難であり、これまでは限定的な情報を得るのみであった。最近、このGIXDの測定原理を見直して逆格子空間マップ（RSM）法の範囲を拡張すべくX線光学系に改良を加え、単結晶の四軸回折に準じた観測が可能となる事例が報告された。概要欄の図に示したのは、ペンタセンで薄い蒸着薄膜にのみ認められる「薄膜相」の“結晶構造”を、このRSM法に基づいて決定した結果である。

しかし多くの場合、有機分子の薄膜構造には程度の差こそあれ不均質性が存在する。LB膜には構造の揺らぎが、また蒸着膜には島状構造の“結晶子”が不可避といっても過言ではない。また、厚さにより、ことに基板上の膜では界面からの距離によって（微視的）構造が変化する例も少なからず見いだされている。弱い分子間相互作用を結合力の基礎とする有機薄膜は、これらの特徴をその応用に際しても看過できない固有の問題として抱えている。目的に応じた薄膜構造を実現するためには、その特徴をより精確に捉え、その知見を薄膜調製に活用することが肝要である。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 多角入射分解分光法等による分子配向解析法の確立、2. 有機薄膜の構造決定法としてのX線回折RSM法の汎用化、3. 分子特性と薄膜構造の不均質性との相関の基本的な把握

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 基板上単分子膜の構造シミュレーション法の確立、2. 真空蒸着膜の結晶核形成過程の把握、3. 有機薄膜の構造安定性に関する基礎理論と評価方法の確立

キーワード

エピタキシ一、多形、単分子膜、不均質性、分子配向

(執筆: 佐藤直樹)