異相界面の科学（ナノスケールの視点）^{*}

Science of Multiphase Interface -Nanoscopic Viewpoints-

松 重 和 美^{**}

MATSUSHIGE Kazumi

Abstract The phenomena occurring at a nanoscopic scale on the very surface of solid substrates are discussed, as one particular aspect of multiphase flow studies. The STM (scanning tunneling microscopy) observation as well as the newly developed total reflection X-ray diffractometry experiments revealed the nanoscopic behavior of organic molecules from vapor to solid phases (crystallization process), which depends greatly on the nature of the substrates, namely on the interaction between the molecules and the substrate atoms. It is suggested that such interactions, including the electrostatic intermolecular interaction, play an essential role in the aggregation process of molecules above solid surfaces, as indeed simulated by a computer calculation. Moreover, the possible correlation of these nanoscopic mechanisms to the macroscopic multiphase flow behavior is discussed.

Keywords : Nanoscopic Technology, Molecular Organization, Scanning Tunneling Microscopy, Total Reflection X-ray Diffraction, Crystallization, Epitaxial Growth, Multiphase Flow, Surface Science

1. 緒言

自然現象は多様であり、複雑である。同じ物質でも温度・圧力等の環境の変化によってもその性質が大きく変化する。H₂Oの氷（固相）⇄水（液相）⇄水蒸気（気相）という相転移（Phase Transition）が良い例であり、体積（密度）や弾性率の大きな変化が誘起される。さらに、同じ固相でもC（炭素）の場合のように、グラファイト⇄ダイヤモンドそして最近見出されたフラーレン（サッカーボール）と結晶構造の変化がおこる固相⇄固相の相転移（転換）現象もある。この場合、嫌われる“スズ”から1カラット（約0.2g）数

十萬もする“宝石”に化けるのであるから、その生成（転移）機構を知ることは大きな価値がある。これまで、人工ダイヤモンドは高圧を利用（液相→結晶）した手法が用いられてきたが、最近プラズマCVD等の気相からの結晶成長が注目を集めている。いずれにせよ、異なる相が接する界面での原子・分子レベルでの現象が重要であり、その解明が必須である。

一方、自然現象を階層構造的に見てみることも意義深い。宇宙から素粒子の世界とまではいかなくても、物質をマクロ的（巨視的、集団・統計的）にみるか、ミクロスコピック（微視的、原子・分子のレベル）に捉えるか

* 1993.7.29 受付

** 京都大学工学部電子工学教室 〒606 京都市左京区吉田本町
TEL (075)753-5308 FAX(075)753-5749

によっても、その特性、機能は大きく変化する。「混相流」という対象を通常のマクロ的な観点からでなく、ミクロ的な観点から捉え直してみるのも新しい発見が出来るかも知れない。最近、原子・分子レベルの観測のみならず加工なども出来ることが実証され、「ナノテクノロジー」研究が注目され、また盛んとなってきた。ここでは、筆者たちがおこなっているナノサイエンス研究の一部を混相流との関わりに着目しながら紹介したい。

2. 走査型トンネル顕微鏡 (STM) による異相界面研究

STMは鋭い探針と試料間の伝導電子のトンネル現象という量子効果を利用した原子分解能を有する新規の顕微鏡[1]である。Fig. 1に示すように装置の基本構成は簡単で、圧電素子を利用して2次元走査を行っている。ナノスケールの分解能の顕微鏡として、既に電子顕微鏡が存在するが、STMの場合、真空中に限らず空気中や溶液中など様々な環境下で試料にダメージを与えることなく原子・分子レベルの表面・電子状態の観測が可能であるという利点がある。従って、固体極表面の形状や物性の精密測定のみならず、原子・分子の固相表面での気相または液相からの結晶成長の直接観測も可能である。また、混相を研究する上で、マクロ・統計的特性と形成する各成分の接点(極界面)での相互作用との関連を原子・分子レベルで解明する手段も提供してくれると思われる。

Fig. 1 Schematic diagram of STM.

Fig. 2 STM images of n-paraffin evaporated on graphite substrate.

ところで、STMはトンネル電流を利用するためその測定対象物は導電性の試料に限られるが、絶縁物の試料の場合は探針・試料間に作用する van der Waals 力などの原子・分子間力を柔らかいバネ(カンチレバー)で検知する原子間力顕微鏡 (AFM)、磁性体の場合は磁性探針を用いた磁気力顕微鏡 (MFM) など、いずれもSTM装置と類似の走査・計測機構を持つ種々の「走査型プローブ顕微鏡」が開発されてきている[2]。更に、STM等の探針を利用した原子・分子の個別操作の可能性も実証[3]されており、こうした新規装置を利用した「ナノテクノロジー」という先端科学領域が形成されつつある。

現在、種々の「走査型プローブ顕微鏡」が既に市販されているが、筆者らは研究予算のこともあるが、分子電子素子創製の為の基盤装置という位置付けから研究室でSTM装置を自作した (STMを100万円であげる法) [4,5]。STM測定そのものは複雑ではないが、“見事な”(原子・分子分解能を有する) STM像を得るには、試料調整、最適の測定環境(電気ノイズ・震動)を整える他、測定者の技量・勘そして根性が必要な場合がある。以下、著者らの観測例[6,7]を二～三紹介する。

Fig. 3 Molecular structure of polar molecule DOPPC.

Fig. 6 Computer simulation for the STM image shown in Fig. 5.

(a)

(b)

Fig. 4 STM image of DOPPC (a) and its schematic figure (b).

(a)

(b)

Fig. 5 STM image of DOPPC (a) and its schematic figure (b).

Fig. 2 はグラファイト基板上に有機分子のパラフィン ($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$) を気相から成長させたときの S T M 像である。既に、Fig. 2 (11) のように整然と並んだ二次元結晶の分子像は報告されているが、この図のようにパラフィン分子がグラファイトという異なる物質との界面でどのような相互作用し、結晶成長（気相から固相への相転移）していくかを分子レベルで初めて捉えた点で貴重なデータである。詳細に解析すると、その成長過程は基板のグラファイト結晶の影響を受けており（エピタクシャル成長）、まさに原子・分子レベルでの界面現象が（マクロ的な）結晶と緊密な関係があることを実証している。

次に、分子内に電気双極子を有する極性有機分子の分子配列状態の直接観測を試みた例を示す。Fig. 3 に示すような分子構造をもつ分子（略称 D O P P C；九大工谷口研作製）をやはりグラファイト基板状に吸着させると、

試料作製条件や観測場所によって種々のことなる分子凝集状態が観測された。Fig. 4 (a) および Fig. 5 (a) にその S T M 像を、Fig. 4 (b) および Fig. 5 (b) にその模式図を示すが、分子一本一本が、分子間そして基板結晶との相関においてどのように相互作用のもと異相界面上で凝集していくかを推測することが出来る。更に、こうした観測図を基に、分子間力（特に、静電相互作用力）を考慮したエネルギー計算を行うと、Fig. 6 に示すように実際に得られた S T M 像と類似のコンピュータシミュレーション像を得ることが出来る[7]。こうした実験データと理論的な計算機結果を相補的に使った研究は、従来解明が困難とされた異相界面での原子・分子の振舞いについての詳細な情報を提供してくれるものと期待とされる。

以上は、固体極表面での分子凝集状態の観測例のみを示したが、探針からの情報を多機

能化することにより、探針の先端原子と試料表面での摩擦分布も測定できる。これは異相物質の極界面での流れ挙動の素構造に関する情報を与えてくれるであろう。こうした原子・分子レベルからの混相流に対する研究アプローチも面白いのではないだろうか。

3. 全反射X線回折計の開発と超薄膜研究

固体極界面上での気相からの結晶成長過程を調べる一つの方法として、STMが有力であることを示した。この方法は非常に薄い単分子層などの観測には可能であるが、もう少し厚くなってnmオーダーとなるとその適用は困難である。こうした形成膜の結晶性・分子配向性を調べる方法として、電子線を用いたLEED、RHEED等があるが、電子線による試料損傷や真空中のみの測定が可能といった制限がある。そこで我々は、X線を用いた超薄膜用の回折計を開発[8]し、固相基板上での分子挙動のその場解析を試みた。

まず、その測定原理について簡単に述べる。一般に、基板上の超薄膜のX線構造解析は超薄膜試料からの回折X線強度が基板からの散乱(回折)X線強度に比べて圧倒的に小さいため、非常に困難である。そこで、X線を試料に対して極低角で入射すると、薄膜と基板の境界面での全反射効果によって基板からの散乱X線強度が減少し、相対的に薄膜からの回折強度を増すことによって、比較的高いS/N比のデータを得ることが出来る。さらに、通常の $\theta-2\theta$ 法では回転中心を常に試料の超薄膜内に設定することが容易ではないため、白色X線源を用いて回折角(2θ)一定のエネルギー分散法を採用する工夫を行った。この場合、格子面間隔 d は h 、 c 、 E をプランク常数、光速、回折線のエネルギーとすると、次式により求めることが出来る。

$$d = hc/2E \sin \theta$$

Fig. 7に装置の概略図を示す。ここでは、X線測定系を真空蒸着装置に組み込むことにより、真空中で基板上に飛んできた分子がど

Fig. 7 Schematic diagram of total reflection X-ray diffraction apparatus combined with vacuum evaporation apparatus.

の様に結晶化していくか、また蒸着直後の分子結晶がその後の温度等の変化によって分子配向や結晶構造がどのように変化していくかを真空を破らずに測定できる。更に、結晶性基板を用い、その結晶軸と生成される結晶の配向との相関性を調べることが出来る。

次に、測定例[8-12]を紹介する。試料として直鎖状分子トリトリアコンタン($n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$)を対象に、 SiO_2 基板上に蒸着し、その後熱処理した過程で観測したX線回折プロファイルの変化をFig. 8に示す。試料からの回折強度は膜厚の増加と共に増加するが、その後の基板温度の上昇により減少することを示して

Fig. 8 Changes in the X-ray diffraction patterns of n-paraffin evaporated on SiO_2 observed during heat treatment.

Fig. 9 Changes in the X-ray diffraction patterns of evaporated n-paraffin observed during heating and cooling processes.

いる。ところが蒸着後一旦空気を導入した試料に対して同じ様な実験を行うと、Fig. 9に示すように温度上昇による回折強度の顕著な減少は見られず、逆に基板温度を室温に戻したとき回折強度はより増し、超薄膜中の試料の結晶性は向上することがわかる。

以上の実験結果を基に基板上的分子の凝集状況を模式的に表現したのがFig.10である。

Fig.10 Aggregation structures of n-paraffin just after evaporation on SiO₂ (a) and after heat treatment(b).

蒸着直後は、分子はいろんな分子配向を取り、少々不安定であるが空気中で熱処理することにより、蒸気薄膜は分子がその長軸を基板に垂直に揃えて配向させることが判明した。ところかもし、分子レベルでこのように制御された膜面上で液体または気体粒子が接し、流動した場合、その摩擦などの特性はどの様になるであろうか。例えば、スキースキの滑空競技ではスキー板面のワックス（上述の試料はワックスの一種）の適、不適が選手の滑空スピードに大きく影響を及ぼすと言われているが、もしワックス分子の分子配向をこのような分子レベルで制御した場合、雪面での摩擦特性が改善できるのか、興味あるところである。

4. 界面との相互作用

今までは、固体表面上での分子の結晶化についてナノスケールでの観測例について述べてきた。しかし、固体表面（基板）自体の性状やその影響については余り注意を払ってこなかった。ここでは、基板の種類によって、生成する結晶の配向性などがどう変化するか（エピタクシャル構造）について注目したい。

まず、種々の基板上に蒸着結晶化したn-C₃₃H₆₈分子の凝集状態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観測した。Fig.11はガラス基板上の蒸着微結晶の凝集構造を示す。基板が無定形であるため微結晶は任意の方向に成長しているのがSEM像(a)でもわかるが、その二次元フーリエ変換像(b)でも検証できる。ところが基板としてイオン結晶のNaClや層状結晶のグラファイトを用いた場合、Fig.12、13に示すように基板結晶の結晶系を反映した微結晶の凝集構造をとることがわかる。このことは分子の蒸着結晶化過程で、分子が直接触れる極界面の性状が顕著な影響を与えることを示唆している。更に、これら各種基板上での飛んできた分子の運動性および拡散性は、Fig.14に示すように、部分的に基板をマスクした（覆った）試料での分子のマスク下への侵入状態を調べることによってわかる[13]。これらは、基板原子との相互作用がミクロス

(a) SEM写真

(b) 2D-FFT像

(c) 自己相関

Fig. 11 SEM image(a), its two-dimensional Fourier transformed image(b) and auto-correlation image(c) of n-paraffin aggregates evaporated on glass substrate.

(a) SEM写真

(b) 2D-FFT像

(c) 自己相関

Fig. 12 SEM image(a), its two-dimensional Fourier transformed image(b) and auto-correlation image(c) of n-paraffin aggregates evaporated on NaCl substrate.

(a) SEM写真

(b) 2D-FFT像

(c) 自己相関

Fig. 13 SEM image(a), its two-dimensional Fourier transformed image(b) and auto-correlation image(c) of n-paraffin aggregates evaporated on graphite substrate.

Glass

Mica

KCl

NaCl

Fig. 14 SEM showing the mobility and diffusion of molecules evaporated on various substrates.

Fig.15 Total reflection X-ray diffraction pattern revealing the epitaxial crystallization of n-paraffin on KCl.

コピックなレベルでの分子の拡散や運動性に影響を及ぼしていることを実証するものとして注目すべきことと考えられる。

ところで、上述のSEM像では分子の凝集状態は基板に影響されることはわかったが、極界面での分子・原子レベルの相関性については不明である。そこで、前節で紹介した全反射X線回折計を用いてエピタキシャル結晶性を検討した結果[12]をFig.15に示す。基板のイオン結晶KClの(220)結晶軸方向に蒸着試料のn-C₃₃H₆₈分子が配向制御されていることがわかる。更に、Fig.16に示すように、熱処理することによりその配向性は良くなり、約0.01°以内の角度に大部分の分子が配向分布することが判明[12]しており、基板との相互作用・分子の運動性を考慮した(熱)処理を行えば、原子・分子レベルの構造制御が可能であることを物語っている。

5. おわりに

以上、ナノスケールの異相界面現象の一例として、固体極表面上での分子の挙動、特に結晶化現象を主体に筆者らの研究例を紹介した。その中から得られる情報は、混相流を含めマクロ的な挙動を支配している素要因を解明する手段を提供するかも知れない。今後、こうしたナノスケールの視点が研究の新たな

Fig.16 Improvement of epitaxial ordering by heat treatment.

展開を図る上でますます重要になってくるように思われる。

参考文献

- [1] G.Binning and H.Rohrer:Helv.Phys. Acta,55,726(1982).
- [2] 森田清三:走査型プローブ顕微鏡のすべて、工業調査会、(1992).
- [3] D.M.Eigler and E.K.Schweizer:Nature, 344,524(1990).
- [4] 瀧 正二、岡部弘高、松重和美:九州大学工学集報、64(5)、399(1990).
- [5] 瀧 正二、岡部弘高、松重和美:応用物理学会、有機バイオエレクトロニクス分科会誌、4(1)、20(1993).
- [6] S.Taki,K.Ishida,H.Okabe,K.Matsushige: J.Crystal Growth,in press.
- [7] K.Matsushige,S.Taki,H.Okabe,Y. Takebayashi,K.Hayashi,Y.Yoshida,T. Horiuchi,K.Hara,K.Takehara,K. Isomura and H.Taniguchi:Jpn.J.Appl. Phys.,31(4A),1716(1993).
- [8] T.Horiuchi,K.Fukao and K.Matsushige: Jpn.J.Appl.Phys.,26,L1839(1987).
- [9] K.Fukao,T.Horiuchi and K.Matsushige: Thin Solid Films:171,359(1989).
- [10] K.Fukao,T.Horiuchi and K.Matsushige: Thin Solid Films:197,157(1991).
- [11] K.Hayashi,K.Ishida,T.Horiuchi and K. Matsushige:Jpn.J.Appl.Phys.,31,4081 (1992).
- [12] K.Ishida,K.Hayashi,Y.Yoshida,T. Horiuchi and K.Matsushige:J.Appl. Phys.,73(11),7338(1993).
- [13] 石田謙司、修士論文、九州大学工学部、(1993).