

先端追跡

[R-99] 摩擦顕微鏡による高分子単結晶の表面構造の観察

1950年代に高分子希薄溶液から板状の単結晶が得られた。この単結晶は金属・無機物質の単結晶とは異なる独特の基本構造をもつことが示唆された。すなわち、高分子物質の分子鎖は板状の結晶の表面に垂直に配列し、結晶表面で分子鎖が折りたたまれている、いわゆる折りたたみ結晶 (folded chain crystal) である。折りたたみ鎖の構造を直接観察する方法がなかったため、結晶表面での折りたたみ分子鎖の配列の規則性についてさまざまな説が今までに提唱されてきた。

最近梶山ら¹⁾は摩擦顕微鏡 (Friction Force Microscope : FFM) を用いて、ポリエチレン (PE) の単結晶の表面の折りたたみ鎖の構造を検討した。実験には①分子量分別を行い、単分散に近い平均分子量10万の試料と②未分別で平均分子量が52万のPEを試料として用いた。得られた単結晶表面の構造を考察するために、成長面 {110} に対して摩擦力の走査角度を変え、摩擦力の走査角度依存性を測定した。その結果、52万の単結晶では摩擦力に走査角度依存性がなく、摩擦力は測定値にばらつきが大きかった。一方、10万の単結晶では走査角度依存性が観測され、走査角度が {110} 面と平行の場合は摩擦力が小さく、直角に近づくに従い摩擦力が大きくなった。このことは、52万のPEの単結晶表面は Switch-board Model^{2,3)}であることを示唆し、10万のPEの単結晶では Regular Sharp Fold Model⁴⁾であることを示すものと結論している。

文 献

- 1) T. Kajiyama, I. Ohki and A. Takahara : *Macromolecules* **28**, 4768 (1995).
- 2) F. C. Frank : *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **68**, 7 (1979).
- 3) D. Y. Yoon and P. J. Flory : *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **68**, 288 (1979).
- 4) A. Keller : *Philos. Mag.* **2**, 1171 (1957).

(都立大工 伊藤栄子)

[R-100] GaAs(311)A面上のコラゲーション形成

GaAs(311)A面上に、分子線エピタキシー (MBE) 法や有機金属化学気相成長 (MOVPE) 法によって、 $[2\bar{3}3]$ 方向に延びてそれが $[01\bar{1}]$ 方向に繰返されるような異方的な nm サイズのコラゲーションが形成されることが報告されている¹⁻³⁾。その周期は、成長条件により、MBE 法では数 nm の付近²⁾で、また MOVPE 法では数十 nm の付近³⁾で制御可能であることが示されている。コラゲーション形成のメカニズムは、MBE 法においては表面エネルギーを低減させるために nm サイズのコラゲーションが形成されるのに対し、MOVPE 法ではステップバンチングによって大きな構造が形成されるものと考えられている。このような表面コラゲーション構造中にヘテロ構造を埋め込んだ試料におけるフォトルミネッセンス (PL) も調べられている^{3,4)}。MOVPE で作製した GaAs/AlGaAs 擬細線構造ではコラゲーションサイズの増大に伴って PL ピーク波長がより大きくレッドシフトする現象が観測され³⁾、また、MBE で作製された GaAs/AlAs 超格子構造では10K程度の低温から室温に至るまでの温度領域でX点からの発光が支配的となるといった特異な現象が見られている⁴⁾。

このようなコラゲーション構造は、リソグラフィなどを必要としない新たな量子細線、量子箱構造の作製手法として期待される。

文 献

- 1) R. Nötzel et al. : *Phys. Rev. B* **45**, 3507 (1992).
- 2) E. Tournié et al. : *Phys. Rev. B* **49**, 11053 (1994).
- 3) R. Nötzel et al. : *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3557 (1994).
- 4) Z. Y. Xu et al. : *Phys. Rev. B* **51**, 7024 (1995).

(東大先端研 高橋琢二)

[R-101] 液体ターゲットのパルスレーザー蒸着

薄膜作製の手法のひとつとして、パルスレーザー蒸着法がある。レーザー集光による発熱効果を利用して、抵抗加熱では蒸発させることのできない高融点物質の薄膜を作製することができる。通常(というより、常識的に)は、ターゲットとして固体試料を用いる。そのため、レーザー照射による局所的な温度の激変のために、ターゲット試料の劣化や液滴の飛散の問題が起こる。今年になって、香港大学の Xiao によって、ターゲットとして有機物の液体試料を用いて、ダイヤモンド薄膜を作製するという、新しい試みが報告された^{1,2)}。液体が常に対流するため、試料の劣化や液滴の飛散などの問題が回避される。彼の報告で面白い点が二つある。ひとつは、ターゲットとして Santovac-5 と呼ばれるオイルを用いていることである。Santovac-5 は超高真空用の油拡散ポンプのオイルとして市販されているもので、室温での蒸気圧が 10^{-8} Pa と低く薄膜作製の真空チャンバー内のセルに溜めておくことができる。このオイルに ArF エキシマーレーザーを照射し、反応ガスとして酸素を導入して、蒸発物を基板に堆積させたところ、固体ターゲットを用いた場合に比べ均一で平坦な膜が得られている¹⁾。もうひとつは、反応性ガスとして酸素とともに過酸化水素を混ぜることにより、ダイヤモンド薄膜の作製を可能にしたことである²⁾。過酸化水素の果たす役割は不明であるが³⁾、ラマンスペクトルからは、 sp^2 結合のかなりの減少が見られる。

文 献

- 1) Fu-Xiao Rong : Appl. Phys. Lett. **67**, 1022 (1995).
- 2) Rong-Fu Xiao : Appl. Phys. Lett. **67**, 3117 (1995).

(通信総研関西 多田博一)

[R-102] 有機—無機ハイブリッドポーラスゲル

ゾルーゲル法は、実験室レベルでの穏和な条件で無機材料の合成が可能なることから、機能性材料の研究に広く利用されている。近年は特に、無機成分に有機ポリマーを複合化させた有機—無機ハイブリッド材料が注目されている。古くは Huang¹⁾らが、シラノール末端ポリシロキサンとテトラエトキシシランをゾルーゲル反応させたハイブリッドエラストマーを調製し、これを“Ceramer”と名付けた。この分野の研究の多くは、ハイブリッド化により有機ポリマーの機械的強度を高めるか、または逆に無機材料にエラストマーとしての機能を付与するという目的で進められてきた。前者の例として、高速液体クロマトグラフィーのカラム充填剤への応用²⁾が、後者には、液晶ディスプレイ用ギャップ材への応用³⁾が検討されている。

また最近 Loy⁴⁾は、両末端をトリエトキシシリル化した直鎖炭化水素を出発物質としたゾルーゲル法により、アルキレン架橋ポリシロキサンのハイブリッドポーラスゲルを調製した。彼らは、アルコキシドの加水分解と重合が進みゲルが熟成した段階で、超臨界二酸化炭素をゲルに注入してウェットゲル中のエタノールと置換し、最後に二酸化炭素をガスとして揮散させることにより、密度 $0.1 \sim 0.7 \text{ g cm}^{-3}$ 、細孔径 $30 \sim 100 \text{ nm}$ のエロゲルを得ている。その表面積は反応条件にもよるが $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に及び、このエロゲルの構造や表面積は、ゲルの網目構造中のスパーサーとなる炭化水素の鎖長に依存していた。このような有機—無機ハイブリッド材料の開発は、材料としての機械的特性の向上のみならず、今後はさらにゲル中のマイクロ相分離構造の制御とその場を利用した機能性の追究に展開していくのではないだろうか。

文 献

- 1) H. H. Huang, B. Orler and G. L. Wilkes : Poly. Bull. **14**, 557 (1985).
- 2) R. Murakami, H. Hachisato, K. Yamada and Y. Motozato : J. Mater. Sci. Lett. **14**, 937 (1995).
- 3) M. Toki : J. Sol-Gel Sci. Technol. **2**, 97 (1994).
- 4) D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, E. M. Russick, R. A. Assink, S. Prabakar and K. J. Shea : J. Non-Cryst. Solids **186**, 44 (1995).

(コーセー基礎研 亀山浩一)