

## 4-4 有機分子によるナノメートルサイズ構造の構築とその観察

### 4-4 *Fabrication and Characterization of Nanometer-size Structures Consisting of Organic Molecules*

鈴木 仁 照井通文 田中秀吉 三木秀樹 上門敏也 横山 崇  
奥野好成 横山士吉 益子信郎

SUZUKI Hitoshi, TERUI Toshifumi, TANAKA Shukichi, MIKI Hideki, KAMIKADO Toshiya, YOKOYAMA Takashi, OKUNO Yoshishige, YOKOYAMA Shiyoshi, and MASHIKO Shinro

#### 要旨

超高真空下において清浄な金属基板上に有機分子を蒸着し、それらによって形成したナノメートルサイズの構造を高分解能の走査型トンネル顕微鏡を用いて観察した。その結果、分子構造内の置換基の位置が異なる構造異性体を単一の分子レベルで個別に判別することができた。また、引力的相互作用を持つ置換基を分子に導入することで、自己組織的にワイヤ状の分子超構造を構築することができた。非導電性試料の観察も可能な非接触原子間力顕微鏡による単一の有機分子の観察にも成功した。このような構造形成技術と観察技術は分子を用いたナノデバイスを実現するための重要な基盤技術である。

Overlayer structures consisting of organic molecules deposited on clean metal surfaces were observed by using scanning tunneling microscope (STM), which has sub-nanometer spatial resolution. Structural isomers of the molecules, whose difference is the binding sites of substituents, can be clearly distinguished from STM images. Introducing the substituent having attractive force, to the molecules causes specific overlayer structure by self-assembly manner controlled by the substituent. We succeeded to observe a single molecular image on a metal surface with noncontact atomic force microscope (NCAFM) that can be applicable to nonconductive sample. These techniques forming the structures and obtaining highly resolved molecular images are fundamental and essential techniques to develop future information/communication devices with molecules.

#### [キーワード]

有機分子, 自己組織化, 走査型トンネル顕微鏡, 構造異性体, 非接触原子間力顕微鏡

Organic molecule, Self-assembly, Scanning Tunneling Microscopy (STM), Structural isomer, Noncontact Atomic Force Microscopy (NCAFM)

### 1 はじめに

情報通信・処理に用いられる個々のデバイスは、小型化と高密度化の傾向を強め、その結果、それらを作製するための設備は巨大化の勢いを増してきている。このような設備をもってしても、現在利用されている光や電子線を用いたリソグラフィ微細加工技術では、約10年以内にその加工技術が下限界(数ナノメートル)へ到達することが予想されている。このような微細加工技

術の限界を超える候補の一つとして、分子が自発的にナノメートルサイズの構造を構築する自己組織化の技術が期待されており、将来の情報通信デバイスの作製のための基盤となる不可欠な技術であると考えられている。

この自己組織化技術はボトムアップ技術と呼ばれ、外部からの操作なしに基本部品である分子が自発的に組み上がり、高機能な構造体を作るものである[1]。このような自己組織的な振舞いは、生体内においては普通に見ることができ、

高度な「生きる」という機能を実現している。しかし、我々はいまだにこのような技術を手に入れることに成功しておらず、分子という単位での組立てを夢想しているだけである。我々がこの自己組織化の基礎的な技術を手に入れるためには、分子自体の振る舞いをより詳細に理解する必要がある。その第一歩として、適切な有機分子を設計、合成し、その構造や振る舞いを走査プローブ顕微鏡 (SPM) などの高分解能顕微鏡によって観察し、知見を得ることから始めるべきである。

走査トンネル顕微鏡 (STM) に代表される SPM 技術はナノテクノロジーの牽引役となっている技術の一つである。STM は、化学エッチングによって作製したタングステン製の鋭い探針を試料表面に近づけた際に、その間に流れるトンネル電流をモニターしながら試料表面を走査することで、表面形状及び電子状態をイメージとして取得することができる顕微鏡である。この顕微鏡はナノメートル以下 (原子 1 個程度の大きさ) の分解能を持っており、ナノテクノロジーにおける表面観察技術として欠かせない装置となっている [2]。また、単結晶シリコン製のカンチレバー探針と試料表面を接触させない程度に近づけ、その間に働く原子間力をモニターすることでイメージを取得できる非接触型原子間力顕微鏡 (NCAFM) も、非導電性基板上で原子スケールの試料形状を観察できる有効な手法として注目されつつあるが、いまだ成熟の域に達していない [3]。

本論文では、自己組織的なナノ構造を構築する技術を確立するために行った金属基板上の分子構造の高分解能観察とそれらによるナノ構造の形成及びその観察について研究成果を概観する。

## 2 実験条件の概略

すべての実験は不純物の混入を避けるために  $10^{-8}$  Pa 以下の超高真空中に保ったチャンバー内で行った。このような条件下では、対象となる分子以外の不純物が基板や探針に付着しないために、非常に高分解能の観察イメージを取得できる。このような真空を実現するために、チャンバー

はターボ分子ポンプ及びイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプの組合せで排気されている。SPM による測定時は機械的振動を避けるためにイオンポンプのみで超高真空を維持している。

対象とする分子は、超高真空チャンバー内のルツボから抵抗加熱によって室温基板上に蒸着した。多くの実験では、対象とした分子は基板面全体を覆うほどの量ではなく、単分子層以下の被覆率 (30~60%程度) を目安として蒸着した。この程度の被覆率が分子 STM 像から分子構造や超構造の解析に適しているからである。分子を蒸着する温度は、分子種に依存するが、おおよそ 400~500 K 程度である。

SPM による試料の観察は、室温から 63 K の低温領域までのいずれかの温度で行った。一部の分子は基板との吸着力が小さいために、非常に動きやすく室温状態では観察が困難な場合もある。低温状態では、熱的揺動が抑えられるために高分解能での観察が容易になる場合がある。冷却は、液体窒素又は液体窒素を減圧によって固化させたものを利用した。

ここで紹介する結果で用いた基板は主に金 (111) 基板面である。この基板は単結晶の金基板又はマイカ上に金を蒸着した基板を利用した。金 (111) 基板は、600~1000 V で加速したアルゴンイオンによるスパッタ処理と 700~800 K のアニーリングを繰り返すことによって清浄な表面とすることができた。この金 (111) の清浄表面は、fcc と hcp の結晶構造が表面上に現れ、再構成されたヘリングボーン構造という縞模様の構造をとることがよく知られている。この構造は清浄表面のチェックとして使えるだけでなく、吸着物がその構造の屈曲部や縞に沿って吸着しやすいために分子を安定させた状態で観察する場合にも都合がよい。

## 3 分子超構造の構築とその観察

### 3.1 分子構造の判別

通常の化学分析で分子試料を分析する際には、数 mg のその試料を必要とする。例えば、分子量 1000 の分子の 1 mg を試料としたときに、この中には  $6 \times 10^{17}$  個の分子が含まれている。この量を

更に少なく1  $\mu\text{g}$ にしても、その中には $10^{14}$ 個つまり100兆個の分子が含まれている。つまり、通常の物質分析では非常に大量の分子を扱い、統計的量の計測結果を得ている。ナノメートルの世界を扱うナノテクノロジーでは、より少数個の分子集団を取り扱うことができ、単一分子のレベルでの分析を可能にできる。ナノ機構グループでは、超高真空STMを用いて下記の分子の高分解能観察を行うことで、単一分子レベルでの構造の判別に成功している。

一つ目の例は、サブファタロシアニン分子誘導体(chloro [tri-tert-butyl-subphthalocyaninato] boron (III), TBSuPc)である。この分子は、三角形状で塩素原子を頂点としたコーン型の構造をしているサブファタロシアニン分子の周囲に3個のt-ブチル基を持っている分子である。図1(A-D)から分かるように、t-ブチル基の相対位置によって、鏡像体を含む四つの構造異性体が存在する。また、分子が平面型ではなく、コーン型の形状をしているために基板上においては塩素原子を基板側に向ける場合と、反対側に向ける場合の2種類の異なる吸着状態を取る。この分子を超高真空下において、金(111)基板上に蒸着し、液体

窒素温度(77K)でのSTM観察を行った。この分子のSTM像(図1E,F)を見ると、t-ブチル基に対応する輝点が明瞭に認識でき、三つの輝点によって1分子が構成される。また、これらの輝点間の距離が構造異性体におけるt-ブチル基間の距離と対応していることが分かる。塩素原子が基板と反対側に突き出している場合(図1E)には3個の輝点中央に、突き出している塩素原子の輝点が現れることが分かる。これらから、分子の構造異性体及び基板面での吸着構造もSTM像より判別できることが分かる[4]。

二つ目の例は、二つのメトキシ基(-OCH<sub>3</sub>)を持つポルフィリン誘導体の tertialybutyl-methoxy-phenyl-porphyrin (TBMPP) である。この分子は二つのメトキシ基が対面の位置にある場合(図2A)と隣り合う位置にある場合(図2B)の2種類の構造がある。図2A、Bにおいて、黄色い円でマーキングした部分がメトキシ基である。これら2種類の構造の分子が混在した試料を超高真空下において金(111)表面上に蒸着し、室温条件下においてSTMによって観察した。観察されたSTM像(図2C)において、単一の分子を白い四角で示している。このSTM像から、異な

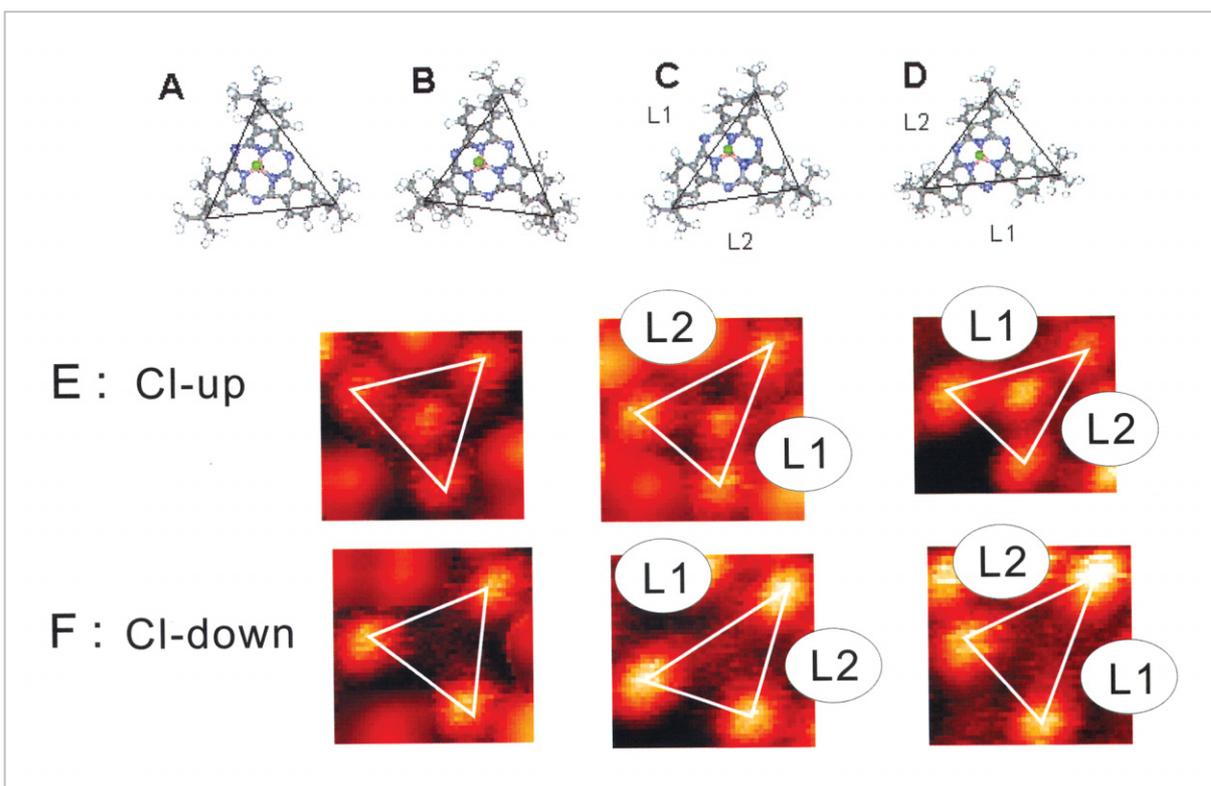


図1 TBSuPc分子の4種の構造異性体の構造とそのSTM像

るコントラストの2種類の分子(a, b)が正方格子構造を形成している様子が見て取れる。このコントラストの違いは上記の分子構造の相違を反映している。つまり、明るいコントラストの分子(a)はTBMPP分子の中心部にメトキシ基が張り出し、中心部のポルフィリン環が基板に対して凸型に歪んでいると考えられる。やや暗いコントラストのものにもメトキシ基は結合しているはずであるが、この置換基によるポルフィリン環の歪みが少ないと考えられる[5]。また、2種類の分子像のどちらにおいてもメトキシ基に対応する輝点が判別されずに、中心部全体が明るいコントラストを示していることから、メトキシ基が分子と基板の間に挟み込まれたような配置をとっているものと考えられる。このようなメトキシ基による歪みは、分子構造の計算シミュレーションの結果とも一致する[6][7]。

### 3.2 分子超構造の構成

基板表面上に吸着した分子が形成する分子超構造は分子-分子間相互作用、分子-基板間相互作用

などに依存している。これらの相互作用の理解からその制御原理を獲得できれば、ナノメートルサイズの構造を分子自身によって自発的に形成させる自己組織化技術が実現でき、素子製造技術の革新をもたらすと考えられる。このような観点から研究を行った二つの例を以下に示す。一つ目はシアノ基をポルフィリン分子に導入することにより、分子-分子間相互作用を変化させた結果、形成された選択的自己組織化による構造形成の例である。二つ目は、基板と接する分子の一部を改変し、分子-基板間の相互作用を変化させた際に観察された相分離の例である。

t-ブチルフェニル基を持つポルフィリン分子(TBPP)は、金(111)基板では正方格子を形成して集まることが観察されている[8]。この分子の一部のt-ブチルフェニル基をシアノフェニル基に置き換えた分子(cyanophenyl-di-tertiarybutylphenyl-porphyrin: シアノTBPP)において、シアノ基部分に弱い分極が生じる。この分極が分子間の引力的相互作用として働く[9][10]。このシアノフェニル基を対面位置に持つシアノTBPP分

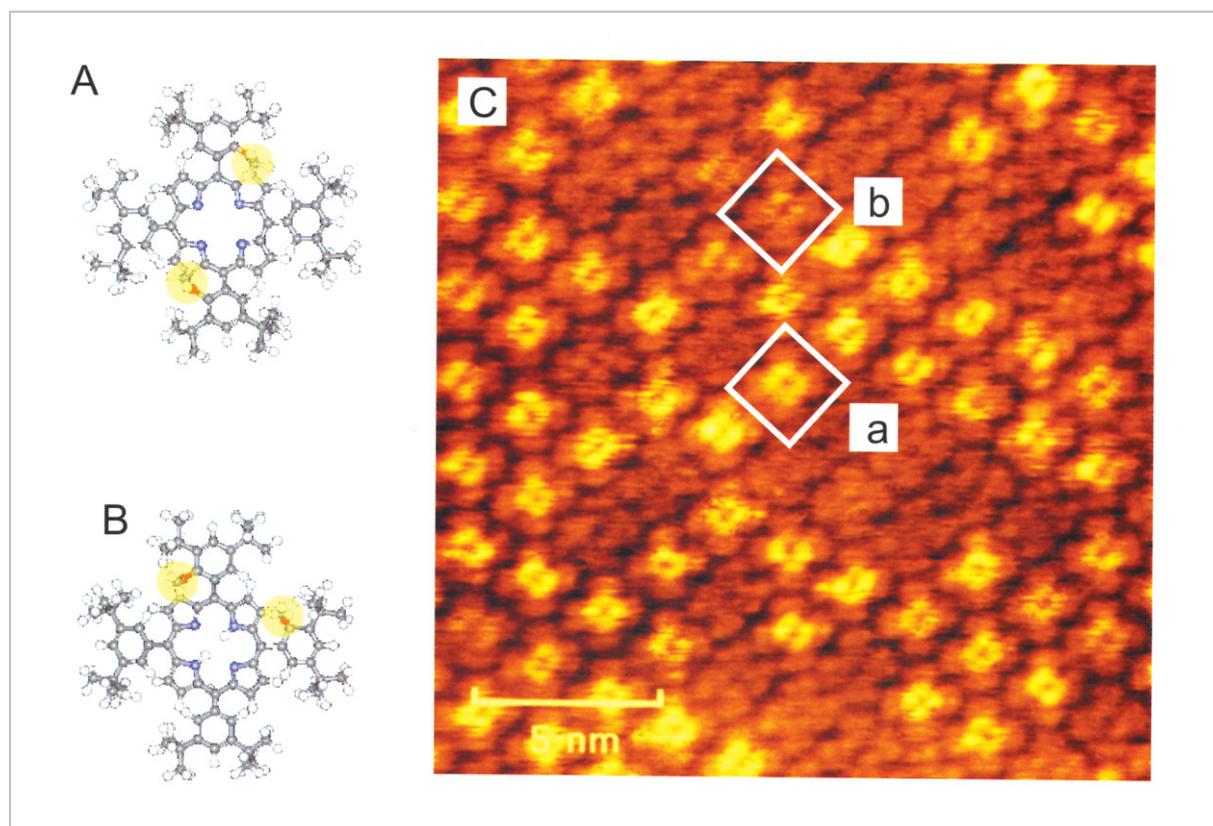


図2 TBMPP分子の構造とそのSTM像。

(A) (B) の黄色い部分がメトキシ基

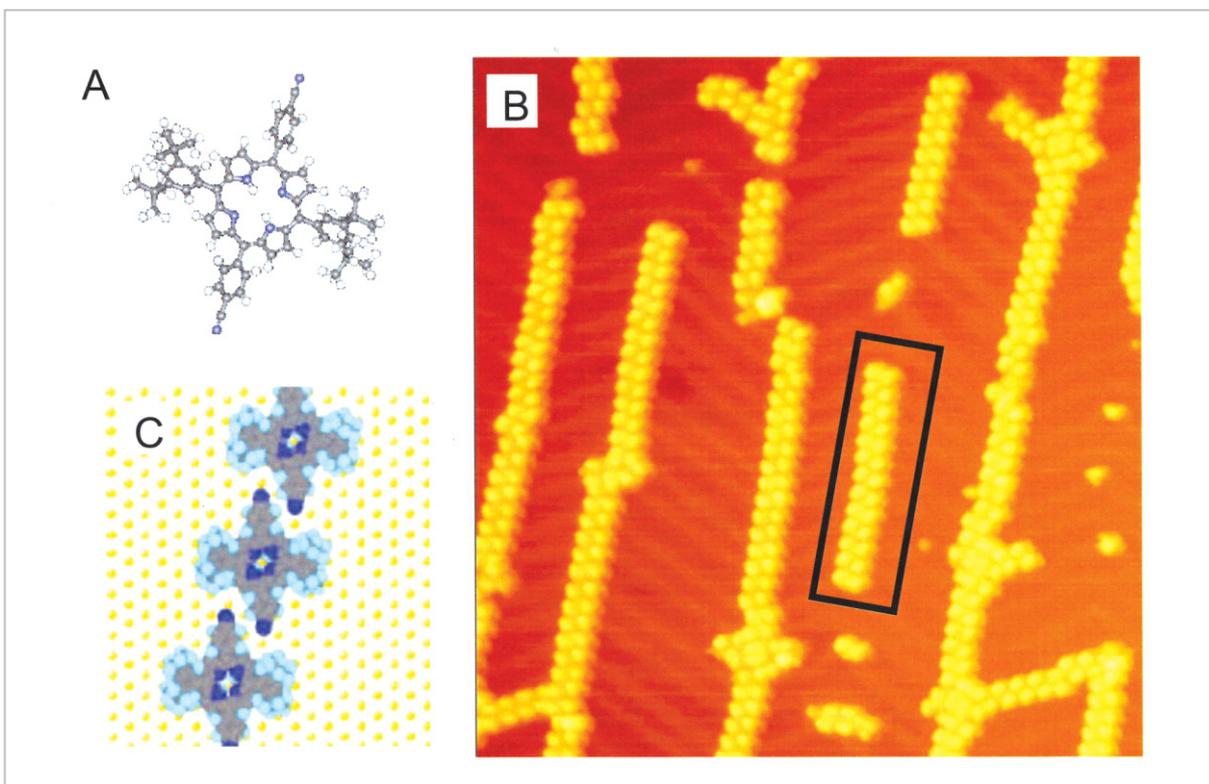


図3 シアノTBPP分子の構造モデルとそのSTM像(70x70nm)

子(図3A)を超高真空中で金(111)基板上に蒸着し、低温状態(63K)でSTM観察を行った。その結果、図3Bのように分子が直線状に配列する様子が観察された[11]。この直線状の配列は図3Cに示すように、この分子のシアノフェニル基が向き合うように配列していることを示している。シアノ基の窒素原子とフェニル基の水素原子の間に水素結合が生じて、このような配列をとることが計算によるシミュレーションでも確かめられている[9]。明るい2列の輝点の列に見えるのは、ポルフィリン環を挟んで両側に結合している二つのトプチルフェニル基部分が明るいコントラストで観察されるためである。例えば、黒い四角形で囲まれた部分は13個の分子が1列状に並んでいる様子が観察できる。この構造は金(111)基板面に再構成される微小な凹凸構造であるヘリングボーン構造の屈曲部(エルボウ部)をつなぐようにワイヤ状の構造を形成し、一部分ではヘリングボーンに沿った枝分かれも観察される。これは、ヘリングボーン構造の屈曲部が吸着した分子にとってエネルギー的に安定であるためである。また、単一のシアノ基を持つ分子では、3個の分子がシアノ基部分が向き合う

形で構造を形成する様子が観察される。このように狭い幅(約2 nm = 1分子)を持つ直線状の構造が自発的に形成できるという結果は、分子による自己組織化によって微細な回路構造を形成するため重要な一歩である。

上記の例は、分子-分子間の相互作用を主要因として構造が形成される例であるが、分子-基板間の相互作用の違いが異なる構造の形成を引き起こすこともある。例えば、前出のTBSuPc(図4A)では、およそ80%の分子が頂点部分を基板面に向けて吸着している。この分子の頂点に位置する塩素原子をフェニル基に置き換えた分子(フェニルTBSuPc、図4B)も同様にフェニル基を基板面に向けて吸着する。つまり、塩素原子とフェニル基の違いが分子と基板との相互作用の強さを変化させることになる。一般的には、ハロゲン元素である塩素原子とフェニル基を比較すると、塩素原子の方が強い極性を持ち、銀等の金属に対しても強い親和性を持つと考えられる。したがって、ほとんど同じ構造を持ちながら、基板との間に強い相互作用を持つTBSuPc分子とやや弱い相互作用を持つフェニルTBSuPcが存在することになる。これらの分

子を同一の金(111)基板面上に室温条件下で蒸着し、77 Kに冷却しSTMによって観察を行った。その結果、これらを共存させたときには図4Cで示すようなSTM像が観察された[12]。この図中でt-ブチル基に対応する3個の輝点を結ぶ白い三角形が単一の分子を表している。この図4C内には、二つの異なる分子超構造が形成されていることが見て取れる。aの領域では分子がやや歪んだ六方格子を形成している。この歪みの原因は、2.1で述べたように、t-ブチル基が結合している位置の違いによって構造異性体が存在し、それらが混ざり合って格子構造を形成しているからである。一方、bの領域では歪みも多少存在するが、全く異なるハニカム型の格子を形成している。これらの異なる格子構造は、TBSuPcとフェニルTBSuPcを単独で金(111)基板面上に蒸着した際に、それらが形成する格子構造に一致している。このことは、非常に似た構造を持っている分子が互いに混じり合わずに、分離した超構造を形成していることを示唆している。分子-基板間の相互作用が異なれば、下地である基板面の影響から異なった格子構造をとることは妥当である。しかし、それらが互いに異なる構造を形成しつつ相分離したということは、分子-分子間

の相互作用の微妙な差が分子-基板間の相互作用の違いによってあらわになったことを示している。他の系においても、このような異種の複数分子が混在した系では、相互作用の数が増えるために複雑化し、分子が予測もつかない超構造をとることが報告されている[13]。多種の分子が混在した系は、分子によってデバイスを構築するために欠かせないものであり、このような複雑な相互作用による構造形成への影響を今後も更に研究を進める必要がある。

### 3.3 原子間力顕微鏡による分子の観察技術

上で述べてきたSTMによる分子観察技術は、非常に高分解能で表面観察には強力なツールである。一方、基板上での分子の超構造を用い、その電子的特性を利用した素子(いわゆる分子エレクトロニクス素子)を形成する場合には、その超構造の純粋な電子的特性を利用するためにそれらを非導電性基板上で形成することが避けられない。しかし、探針によって試料表面とのトンネル電流を計測するというメカニズム上、STMを用いて絶縁性の高い非導電性基板上のサンプルを観察することは困難である。このような試料に対して、高分解能で表面構造を観察す

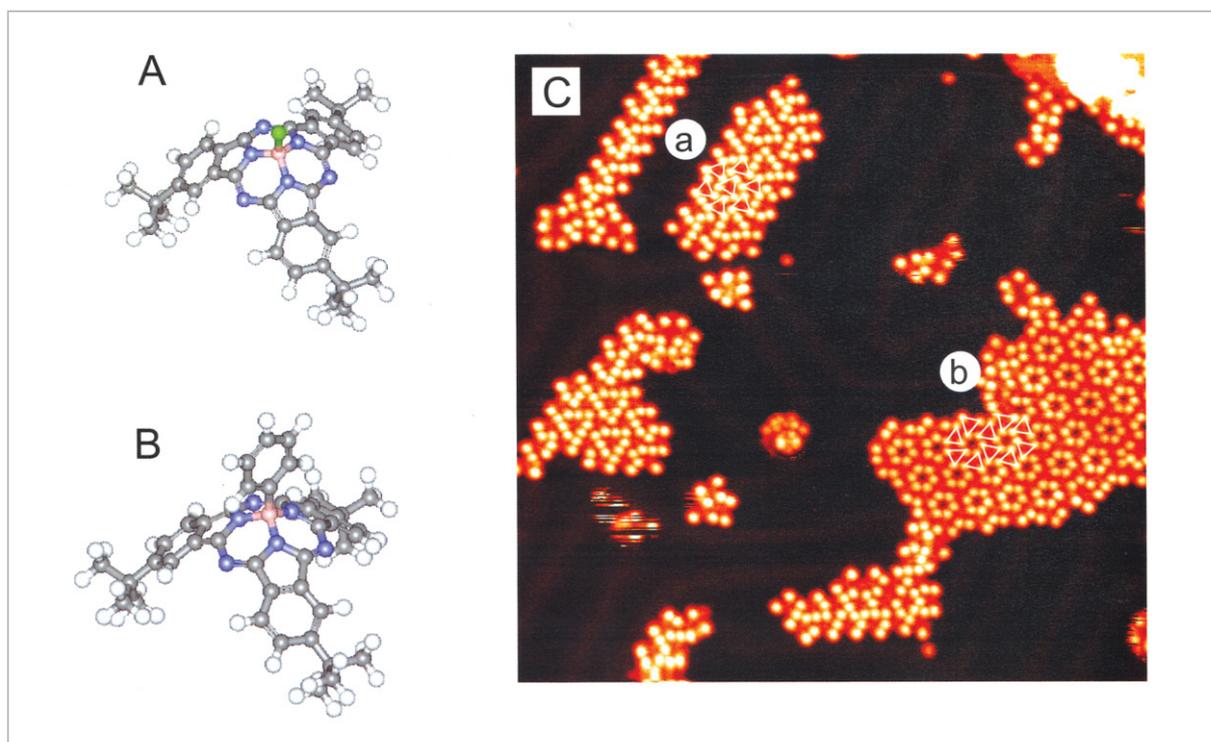


図4 TBSuPc分子とフェニルTBSuPc分子の分子モデルとそれらのSTM像(40×40nm)

る手段として期待されている顕微鏡技術がNCAFMである。NCAFMは前述のように、電流ではなく、試料と探針間の原子間力を利用してフィードバックをかけるために、原理的には試料の導電性に依存しない。しかし、このNCAFMの技術はSTMと比較して成熟しておらず、いまだ開発の途上にある技術である。特に、対象とするべき分子はファン・デア・ワールス力などの非常に弱い力で基板面に吸着しており、容易にその位置を変えたり、探針に吸着したりする傾向があり、これらがNCAFMによる分子観察を妨げる原因の一つとなっている。非導電性基板上での分子素子形成を目指すためには、このような問題を克服し、NCAFMによる基板上での分子超構造の高分解能観察、さらにはそのマニピュレーション技術の確立が重要である。この観点から、本グループにおいてもNCAFMによる分子の高分解能観察も試みを開始している。

本グループでは、既にSTMにおいて高分解能観察の実績のあるサンプルとして金(111)基板上のポルフィリン誘導体をNCAFMの試料として観察を開始している。使用した分子はmethylthiophenyl-tris-t-butylphenyl-porphyrin (MSTBPP)分子であり、その構造は図5Aに示す。この分子

は硫黄原子を含むメチルチオフェニル基を一つ持っている。一般にチオール基(-SH基)の硫黄原子は、金原子に非常に強い選択性を持って結合することが知られている。この事実からの類推として、このメチルチオフェニル基の硫黄原子も金基板に対して強い結合性を持つことが予測されるが、チオール基と異なり、かさだかいメチル基が先端についているために適度に結合性が弱められると考えられる。この適度な結合性は、基板上で動きやすい分子を基板上に吸着し、探針が近づいた際にも安定する要素として働くことが期待できる。実際に、この分子を金基板上に蒸着し、NCAFMによって観察した結果を図5Bに示す。白い四角形は単一の分子を示している。白い円で囲われた輝点はt-ブチル基に対応している。一方、黒い円で囲われた部分はメチルチオフェニル基に対応しており、そこには輝点が存在していないことが分かる。NCAFM像ではその原理上、分子の電子状態ではなく幾何学的な凹凸に応じてコントラストが現れる。したがって、かさだかいt-ブチル基部分は輝点として現れるが、相対的に小さいメチルチオフェニル基部分は暗いコントラストとなっている。また、すべての分子がメチルチオフェニル基部分を基板のステップエッジに向けて吸着している

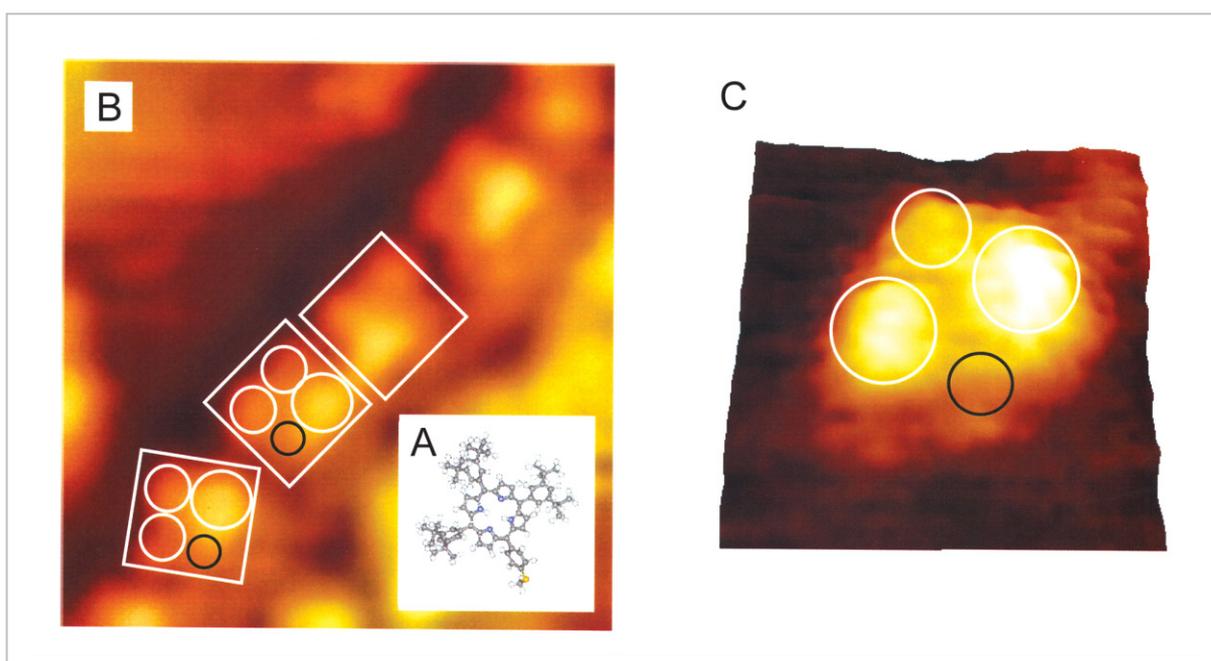


図5 MSTBPP分子の構造モデル(A)、金基板ステップエッジに吸着したMSTBPP分子のNCAFM像(8.5 × 8.5nm)(B)及び基板テラス面上の分子のNCAFM像(C)

ことも分かり、メチルチオフェニル基と金との相互作用の予測を裏付ける結果になっている[13][14]。基板テラス部分に吸着した分子のNCAFM像鳥瞰図(図5C)では、二つの大きな輝点(大きな白円)のペアと一つの小さな輝点(小さな白円)と輝点のない部分(黒円)のペアが互いに向かい合うようになっていることが分かる。これは、黒い円部分にあるメチルチオフェニル基が基板面の金と強く吸着することで分子を凸型にゆがませ、その結果、大きな白円部のメチル基が上に突き出し、小さな白円部のメチル基とメチルチオフェニル基が下側に向いていると考えられる。このような分子構造の歪みは理論的な計算からも確かめられている[7]。

この例では、STMによる観察で実績の多い金基板面を使用し、その上での分子をNCAFMによって観察しているが、この技術を更に発展させることによって、非導電性基板上の分子も高分解能で観察可能になり、分子エレクトロニクスの開発のための重要なツールとなると考えられる。

## 4 まとめ

本稿では、清浄な金属基板上に蒸着された有機分子によって形成されたナノメートルサイズの超構造を走査型プローブ顕微鏡の代表格であるSTM及びNCAFMによって、観察した結果を概観した。これらから、単一分子レベルでの分子構造の判別や分子間相互作用による超構造の形成、NC-AFMによる単一有機分子観察の成功などの成果をあげることができた。これら一連の研究から、走査型プローブ顕微鏡という物理分野の観察技術と適切な分子構造を作り出す化学分野の合成技術の密接な協力体制の下で初めて実現できたものである。このような分子によって作り出されるナノメートルサイズ構造は、現在のリソグラフィ技術によって作製されるデバイスの限界をうち破る可能性を持っており、将来の情報通信デバイスの機能やその作製技術を大きく発展させる種になり得る。しかし、現在のところ、このような技術は研究の端緒を開いたばかりであり、我々がそれらを使いこなすための知識も制御技術も不十分である。将来の情報通信の基盤を生み出すためにも、更なる研究を進める必要がある。

## 参考文献

- 1 E. Winfree, F. Liu, L.A. Wenzler, and N.C. Seeman, *Nature*, Vol. 394, P. 539, 1998. P. Weiss, *Nature* 413, 586, 2001.
- 2 R. Wiesendanger (Ed.), "Scanning Probe Microscopy", Springer 1998. E. Meyer, H.J. Hug, and R. Bennewitz, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip", Chap. 2, Springer 2004.
- 3 S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer, (Eds.), "Noncontact Atomic Force Microscopy" Springer 2002.
- 4 H. Suzuki, H. Miki, S. Yokoyama, S. Mashiko, and *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, P. 3659, 2002.
- 5 T. Terui, T. Sekiguchi, Y. Wakayama, T. Kamikado, and S. Mashiko, *Thin Solid Films*, Vol. 464-465, 384, 2004.
- 6 Y. Okuno, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko, and *J. Mol. Struct., Theochem*, Vol. 594, P. 55, 2002.
- 7 Y. Okuno, T. Terui, S. Tanaka, T. Kamikado, S. Mashiko, and *J. Mol. Struct., Theochem*, Vol. 676, P. 141, 2004.
- 8 T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, and S. Mashiko, *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, P. 3814, 2001.
- 9 Y. Okuno, T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, and S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, 7218, 2001. Y. Okuno, S. Mashiko, *Surface Sci.*, Vol. 514, P. 303, 2002.
- 10 T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Nature*, Vol. 413, P. 619, 2001.
- 11 H. Suzuki, H. Miki, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *Thin Solid Films*, Vol. 438-439, P. 97, 2003.

- 12 M.de Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlettwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Guentherodt, and T.A. Jung, ChemPhysChem, Vol. 3, PP. 881-88, 2002.
- 13 S. Tanaka, H. Suzuki, T. Kamikado, and S. Mashiko, Thin Solid Films, Vol. 438-439, P. 56, 2003.
- 14 S. Tanaka, H. Suzuki, T. Kamikado, and S. Mashiko, Nanotechnology, Vol. 15, P. S87, 2004.



鈴木 仁

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 博士(理学)  
走査プローブ顕微鏡技術、生体分子応用技術、非平衡物理



照井 通文

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 博士(理学)  
固体物理、薄膜、機能材料



田中 秀吉

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 博士(理学)  
走査プローブ顕微鏡、物性物理、強相関電子



三木 秀樹

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ専攻研究員 薬学博士  
有機化学



上門 敏也

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ専攻研究員 農学博士  
有機化学



横山 崇

横浜市立大学大学院総合理学研究科助教 博士(理学)  
表面・ナノ構造物性科学



奥野 好成

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ専攻研究員 博士(工学)  
計算化学、量子化学、理論化学、計算機シミュレーション



横山 士吉

基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ主任研究員 博士(工学)  
有機材料工学、高分子物性



益子 信郎

基礎先端部門関西先端研究センター長 工学博士  
光計測、レーザー光学、分光計測、ナノテクノロジー

