自己組織化膜技術を利用した 単一分子素子への挑戦

石田敬雄

(2002年10月1日受理)

A Challenge to Single Molecular Devices Using Self-assembled Monolayers

Takao ISHIDA

Institute for Mechanical Systems Engineering, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), PRESTO-Japan Science and Technology Corporation (JST), 1 2 1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305 8564

(Received October 1, 2002)

Nanoscale patterning, electrical conduction measurements and observation of nanomotion of organic self-assembled monolayers (SAMs) on Au surface were studied for the purpose of realizing single molecular devices. We successfully obtained well-controlled nanostructure in the SAMs by simple phase-separation techniques. The electrical conduction through SAMs were evaluated by SPM and found that electrical currents through the monolayers exponentially decreased with the increase in the molecular length, showing the current mechanism is determined by a direct tunneling. Finally, we observed molecular motion induced by the polarity change of electric fields by scanning tunneling microscopy (STM), when small amounts of mobile asymmetrical disulfides with terphenyl moiety were embedded into preassembled dodecanethiol SAMs. We believe that such a nanomotion is one of the demonstrations for the single molecular devices.

1.序

ここ数年分子エレクトロニクスについて非常に高い関 心が集まっている。80年代初頭に提唱された単一分子 素子の概念が分子エレクトロニクスの流れの一つになっ ているといっても過言ではない。しかし単一分子レベル やそれに近いナノスケールレベルでの分子素子を本当に より身近なものにするためには,まだまだ基礎科学的な 観点からじっくり調べなければいけないことが多い。そ のためには分子薄膜作成技術の開発や改良が必須であ る。自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer SAM)¹⁾ は有機分子の固定化の技術の有力な一手段であり,作製 法の簡便さと分子と基板間に存在する化学結合のために 膜の熱的安定性も高く,ナノスケールの分子素子作製の

重要な要素技術の一つと考えられる。また SAM の魅力 は基本的に自己集合プロセスであり,自発的な微細パタ ーン形成が得意であるところである。特に超微小電子回 路になると既存のリソグラフィテクニックが使えなくな るので,ボトムアップの自己組織化法を基本とし,かつ 緻密で高度なパターン形成が重要になる。またアルカン チオールなどの SAM は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) での配列観察が比較的容易であり, SPM 技術の発達に より単一分子や SAM の局所的物性(特に電気特性)を 測ることもそれほど難しいことではなくなった。このこ とを利用すれば,単一分子素子の概念を(現時点ではあ くまでプロトタイプではあるが)確認でき,かつ今後の ナノスケールの実用的な分子素子構成への知見を得られ るものと期待できる。既に内外からこのような素子動作 の実証結果が報告されている。その発表内容も非常にイ ンパクトのあるものが多く,単一分子スイッチ²や単分

E-mail: t-ishida@aist.go.jp

子膜のメモリージまで報告されてきた。

本稿では特に単一分子素子への挑戦を目指した SAM のナノスケール構造形成や電気伝導性測定,単一分子素 子研究の現状について,筆者らの研究成果を中心に報告 したい。

2.SAMを利用した単一分子の孤立化と構造形成

分子素子の実現のためには分子自身によるナノスケー ルの構造制御,集積化が必要になってくる。筆者達は基 板として Au(111) 面を使いアルカンチオールからなる 有機硫黄化合物の SAM を用いてこの研究に取り組ん だ。SAM といえばマイクロコンタクトプリンティング と称するパターン形成法"が有名であるが,単一分子素 子などを目標にする場合には,更に小さなパターニング が必要になる。この候補としては,2種類の分子を表面 に同時に吸着させ,ドットを作る相分離などの方法があ り,この手法では簡便にナノメートルオーダーの微細構 造を形成できる(Fig.1(a))。分子による量子ドット形 成ではこのような簡便な手法が便利である。相分離構造 の作成方法として最初は共吸着法が主流であったいが表 面に存在する分子種の比率の制御が難しかった。他の方 法として比率は1:1に固定されるが,筆者達は非対称 ジスルフィドを使う方法⁽⁾を考案した(Fig.1(b))。ま たよく使われる方法としてあらかじめアルカンチオール などの SAM を作り,別の分子を含んだ溶液にその SAM を浸し相分離構造を作る方法 (Insertion または fill-in 法 と呼ばれる。)が見いだされている (Fig.1(c))。この 方法では時間がかかることもあるが,比較的容易に構造 形成ができる。また筆者らは,これらの方法で作成した 分子の構造に更に熱処理をほどこすことによりドット構 造とナノワイヤー構造との作りわけに成功した(Fig.2)。 この場合,ナノワイヤーの最小線幅は5ナノメートル程 度である。これは厳密にいえば本来の分子種が異なった, 各層が分離していない場合でも観察できる。またこのよ うな1次元的構造が形成される原因としては,一般的に は、分子と基板の相互作用の異方性か分子間相互作用(化 学結合形成なども含めた)の異方性のいずれかであるが, Au 基板上の SAM の場合においては, 分子と基板間が 化学吸着であることや,かつアルキル基の方向も Au と Sの配置によって決まる⁸⁾と考えられており,前者が支 配的ではないかと考えている。また筆者達のモンテカル ロシュミレーションジに分子間相互作用の異方性を取り 入れて計算した場合にもナノワイヤーは,分子間相互作 用が直交する2方向で8:1ぐらいの非常に大きな差が ないと生じなかった10)。このような大きな分子間相互作 用の差はこの分子系では現実には考えにくいので(おそ



Fig. 1 Schematic drawing of formation of the nanostructures: (a) Phase-separation, co-adsorption; (b) Phaseseparation, asymmetric disulfide ; (c) Phaseseparation, insertion (fill-in) technique.

らく2:1程度),分子と基板の相互作用の異方性が強く 作用していると考えている。

3. 単一分子の電気伝導性測定

ナノスケールの分子素子を作る目的で,ナノ構造形成 に関しては,筆者以外にも非常に多くの報告があるが, ナノ構造の機能測定が分子素子作製のためには,より重





50 nm

50 nm



10 nm

要なファクターであることはいうまでもない。特に単分 子膜や単一分子の電気伝導性は,薄膜やバルクのものと 異なるために詳細な測定が必要である。その理由として は基板金属と分子との間で新しい電子状態を形成し,か つ導電性自体を変化させるからである。

SAM を使って分子の電気伝導を見積もる話は 1993 年 ぐらいから報告されてきている¹¹)。1996 年に P.S. Weiss のグループが J.M. Tour らが合成したいわゆる Tour ワイ ヤー¹²)を Insertion 法で,絶縁性のアルカンチオールから なる SAM 膜に導電性分子を埋め込みその導電性につい て議論した¹³)。分子の STM 像における見かけの高さが Fig. 2 SPM images of phase-separated terphenyl and C 9 binary SAMs on Au(111) surfaces: (a) Dot like structures; (b) Wire like structures; (c) Magnified image of (b).

本来予想される高さより高いことから共役単一分子でも 電気伝導性があるとしている。筆者らもターフェニル誘 導体分子を用いて類似の研究を行い,単一分子だけでな く,分子間の電気伝導性についても計算できる可能性を 報告した⁷⁾。原理的には STM 像の高さの差を抵抗に変 換することができるので,これから分子抵抗を計算でき るというものである。

しかし STM での分子抵抗測定には限界があり,特に 立体障害などで配列しにくい分子の系では単一分子の抵 抗計算も難しいことや,厳密な導電性の計算のためには 局所的な仕事関数値が必要であるが,この測定値に再現 性がないことなどがネックになっている。筆者らの導電 性分子と絶縁性のアルカンチオールの相分離 SAM の STM を用いた局所的仕事関数の測定では, 導電性分子 部分のほうが仕事関数は大きく,明らかに界面に電荷移 動のバリアが存在していることを示している¹⁴⁾。また STM を用いて単一分子の電気特性を評価した話として は,アルキルダイチオールの SAM の上に金微粒子を付 けてクーロンブロッケード, クーロンステアケースを観 察した例がある。この手法がシリコンなどの単電子トラ ンジスタに比べて持っている利点は,アルカンチオール などの分子の誘電率が低いことと微粒子のサイズが数 nm と小さいためにクーロンブロッケードが室温でも観 察できるところにある15,16)。

また,最近は導電性カンチレバーを用いた AFM での

SAM の電気伝導性測定が多数報告されている¹⁷⁻²⁰)。こ のほうが分子と金属が接触条件をも加味した導電性測定 になるために測定データとしては有効である。また SAM などの単分子膜だけでなく,単一分子の導電性も測定で きる17)。特に導電性分子の場合には、その抵抗値よりも 膜の電荷移動係数(通称: ベータβ)をこの指標として 用いる。これは単純にトンネル機構で分子内を電子が通 過すると仮定したときに,電流値が分子長(あるいは単 分子膜の膜厚)に対しどれだけ指数関数的に減衰するか ということを表した値であり,小さいほど電気伝導性は 高いことになる。通常の絶縁性のアルカンチオール SAM で β は 1.1 ⁻¹ であるが, 共役分子の SAM でも 0.3 か ら 0.5 ¹前後と共役系分子で β は下がるものの, それ ほど小さくならない(Fig.3)。すなわち共役系分子の SAM といえども, 分子自身の導電性は絶縁体から半導 体のレベルであって,金属伝導を示すほど大きくない。



Number of methylene units



また単一共役分子,例えばアルカンチオール SAM に埋 め込んだターフェニルメタンチオール分子の β を導電 性 AFM で同様に見積もると,ほぼ1 ¹(抵抗として 54 G Ω)程度となり,単分子膜のそれ(β で 0.5 ⁻¹,抵抗 として 55 M Ω)に比べ単一分子では電子移動が起こり にくくなっている²⁰。分子数の減少が,分子の集合体の 電子状態を変えて導電性を変化させているのであろう。 ごく最近の論文では,我々が提唱しているような共役分 子がある一定の間隔をもって並ぶとパンドを形成すると の計算結果が報告されている²¹。この計算結果は単一分 子からナノスケールの分子ドメイン,そして単分子膜と 導電性が向上していく様子を示唆している。今後,更に 導電性の高いと期待できる分子ではどのようになるの か? β はどこまで下がるのか?興味が持たれる部分で はある。

4.単分子膜を利用した分子機械動作,その直 接観察の試み

これら導電性分子を用いてナノスケールの分子素子を 作ることを検討した。一つのアイディアは既に報告され た微細加工電極を使った3端子の電界効果トランジスタ である²²⁾。これは残念ながらねつ造とされたが,発表当 初はインパクトが強く筆者の属する産総研を含め,様々 な研究機関で追試が試みられた。しかし弱い電界効果は 観察されるものの論文に掲載されたような優れた特性は 得られていないのが現状である。

また前述の導電性のデータから見ても,電流制御で分 子素子を駆動させるよりも,分子の構造相転移(いわゆ る分子機械など)を利用した単一分子素子のほうが観察 が容易で学術的にも興味深いかも知れない。すでに Weiss らが STM で単一分子でこのような分子の動きに よるスイッチング動作を確認した²⁾がこの分子の動き自 体の起源がよくわからない。

筆者らはむしろ可動部分を持つ分子でかつ動くことが わかっている分子で同様のことができないかどうかを, この発表以前から検討しており,実験に着手していた。 すなわち分子機械として動作しそうな分子を SAM の手 法で金属に固定し,その動きを STM などで可視化する ことを検討してきたわけである。これまでに二種の分子 を用いてきた。一つの分子はロタキサン分子である。ロ タキサン分子は一般に軸と環を持つ超分子の総称で,筆 者らの用いたロタキサン分子は紫外光照射により,その 軸と環の関係が変化することがわかっている。

ロタキサンなどの超分子は構造自体が複雑なために特 に SAM のように化学吸着を利用する場合には,分子間 の相互作用が複雑になり,アルカンチオールなどのよう



solid line (____) 5 Å

Fig. 4 (a) Schematic drawing of Rotaxne molecule and (b) tapping mode AFM image of Rotaxane molecules inserted in the pre-assembled SAMs.

な単純な分子と異なった固定法が必要である。しかし, 前述の共吸着でも,形成条件によってはロタキサン分子 をアルカンチオール SAM 中に単一分子で孤立化させる ことができた³³)(Fig.4)。ただしロタキサン分子の動き をロタキサン分子を十分電流が流れないために STM で は観察することができなかった。孤立した分子の観察は そのためタッピングモードの AFM で行っている²³)。 AFM でも分子の動きは観測できていない。また測定中 の紫外光照射を行い,積極的に動かすことも試みたが, 分子が無くなってしまい(おそらく紫外光照射による Au 表面からの分子脱離が原因であろう²⁴)),分子の動きを 見ることはできなかった。



Fig. 5 Molecular structures of mobile terphenyl molecule. The arrows show the direction of the dipole moment.

我々は別の分子として大きな誘電異方性を持つターフ ェニル誘導体(Fig.5)を用いて同様の実験を検討した。 この分子はその大きな誘電異方性のために光学的手法で 分子が0.1 0.2 nm ほど電界によって動くことが間接的 にわかっている²⁵)。非対称ジスルフィド構造を持つため に,隣接するターフェニル基の間に自由な空間ができる ために,分子が動きやすくなるように設計されている。

この分子をアルカンチオール SAM に挿入したとき に,このターフェニル部分が電界方向を変えたときにそ の影響がどのように STM 像に現れるか調べた。正電圧 では単一分子レベルのスポットは見られないが,負電圧 でスポットが見られ,さらにこれが可逆的に起こること を STM 観察で見いだした(Fig.6(a)b))。またこれは 単一分子のみならず,ドメインでも変化が起こることを 見いだした(Fig.6(c)d))⁶。これは非対称ジスルフ ィドにすることの効果であろう。

この場合,一見ターフェニル基が負電圧ではアルカン チオール SAM のドメインの上に電圧で引き寄せられて スポットとして観察され,正電圧では反発してドメイン の間に潜り込む機構と思われる。しかしこの予想とは反 対で,実はターフェニル基の双極子モーメントと分子の 見かけの動きが逆なので,導電性変化も含んだ変化を可 視化していると考えられる。事実 STS(Fig.6(e))か らもこの分子の部分に大きな整流性が観察された。また, 完全な極性変化ではなくヒステリシスも見えており,あ る種のスイッチングデバイスとして動いていることも確 認できた。



Fig. 6 STM images of terphenyl molecules embedded into pre-assembled C12 SAMs. (a) At the negative tip bias of - 1.2 V; (b) magnified image and cross-sectional profiles of (a); (c) at positive bias of + 1.2 V; (d) magnified image and cross-sectional profiles of (c); (e) I-V curves. I-V data indicate that the terphenyl molecule has a higher rectification property.

5.おわりに

分子エレクトロニクスの大きな領域である有機半導体 デバイス(有機 EL や有機 FET)などが実用化レベルま で来ているのに対し,単一分子エレクトロニクスに関しては,まだまだ基礎的レベルを超えてはいない。しかし 近年 SPM で単一分子の物性などをわずかながらも押さ えることに成功し,その基本的な素子動作などがやっと 見えてきた感もある。特に単一分子レベルの場合,サブ ミクロンスケールまでの有機半導体デバイスと異なり, 大規模に集積させたときに,どのように信号を検出する のか?その際に集積するメリットがあるのか?発熱,消 費電力などは?等々の問題があるといわれている。その ために,この分野の研究者の一部は情報処理をも考慮に 入れて素子の雛形を模索しているところである。今後こ れをどのように発展させていくのか,表面科学だけでな く,合成化学,電気電子,固体物理,情報処理などの研 究者との融合で更に研究を押し進める必要があるだろ う。

ここに紹介した我々の研究は佐々木信也,三宅晃司,産 総研機械システム研究部門),徳本洋志,水谷 亘,畔 原宏明(産総研ナノテクノロジー研究部門),平谷和久, 名川吉信(産総研界面ナノアーキテクトニクス研究セン ター),福島 均(セイコーエプソン),玉置 敬(産総 研物質プロセス研究部門)らとの共同研究です。この場 を借りて感謝いたします。

文 献

- A. Ulman: "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly" (Academic Press, NewYork, 1991).
- Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, J.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Price Jr., A.M. Rawlett, D.L. Allara, J.M. Tour and P.S. Weiss: Science 292, 2303 (2001).
- M.A. Reed, J. Chen, A.M. Rawlett D.W. Price and J.M. Tour: Appl. Phys. Lett. 78, 3735 (2001).
- 4) A. Kumar and G.M. Whitesides: Science 263, 60 (1994).
- S.J. Stranick, A.N. Parikh, D.L. Allara and P.S. Weiss: J. Phys. Chem. 98, 13136 (1994).
- T. Ishida, S.-I. Yamamoto, W. Mizutani, M. Motomatsu, H. Tokumoto, H. Hokari, H. Azehara and M. Fujihira: Langmuir 13, 3261 (1997).
- T. Ishida, W. Mizutani, U. Akiba, K. Umemura, A. Inoue, N. Choi, M. Fujihira and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. B

103, 1686 (1999).

- H. Sellers, A. Ulman, Y. Shindman and J.E. Eilers: J. Am. Chem. Soc. 115, 9389 (1993).
- W. Mizutani, T. Ishida and H. Tokumoto: Appl. Surf. Sci. 130 132, 792 (1998).
- 10) 石田敬雄,水谷 亘,德本洋志 未発表
- M. Salmeron, G. Neubauer, A. Folch, M. Tomitori, D.F. Ogletree and P. Sautet: Langmuir 8, 3600 (1993).
- 12) J.M. Tour, L. Jones II, D.L. Pearson, J.J. Lamba, T.P. Burgin, G.M. Whitesides, D.L. Allara, A.N. Parkh and S. V. Atre: J. Am. Chem. Soc. **117**, 9529 (1995).
- 13) L.A. Bumm, J.J. Arnold, M.T. Cygan, T.D. Dunbar, L. Jones II, D.L. Allara, J.M. Tour and P.S. Weiss: Science 271, 1705 (1996).
- 14) T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. B 104, 11680 (2000).
- 15) D. Anselmetti, T. Richmond, A. Baratoff, G. Borer, M. Dreier, M. Bernasconi and H.J. Gunterrodt: Europhys. Lett. 25, 297 (1994).
- 16) R.P. Andres, J.D. Bielefiled, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W. Mahoney and R.G. Osiftin: Science 273, 1690 (1996).
- 17) G. Leatherman, E.N. Durantini, D. Gust, T.A. Moore, A. L. Moore, S. Stone, Z. Zhou, P. Lez, Y.Z. Liu and S.M. Lindsay: J. Phys. Chem. B 103, 4006 (1999).
- 18) X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris and S.M. Lindsay: Science 294, 571 (2001).
- D.J. Wold and C.D. Frisbie: J. Am. Chem. Soc. 122, 2970 (2000).
- 20) T. Ishida, W. Mizutani, Y. Aya, H. Ogiso, S. Sasaki and H. Tokumoto: J. Phys. Chem. B 106, 5886 (2002).
- 21) A. Rochefort, R. Martel and P. Avouris: Nano Lett. 2, 877 (2002).
- 22) J.H, Schon, H. Meng and Z. Bao: Nature 413, 713 (2001).
- 23) H. Azehara, W. Mizutani, Y. Suzuki, T. Ishida, Y. Nagawa, H. Tokumoto and K. Hiratani: Langmuir, in press.
- 24) M. Hara, K. Tamada, C. Hahn, N. Nishida and W. Knoll: Supramol. Sci. 3, 103 (1996).
- 25) H. Fukushima and T. Tamaki: J. Phys. Chem. B 106, 7142 (2002).
- 26) T. Ishida, H. Fukushima, T. Tamaki and H. Tokumoto: submitted to Jpn. J. Appl. Phys.