

平成21年 6月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510121

研究課題名（和文） 多様な基板上での分子ナノワイヤー作成

研究課題名（英文） Fabrications of molecular nanowires on various substrates

研究代表者

大川 祐司（OKAWA YUJI）

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40242169

研究成果の概要：様々な基板上でのジアセチレン化合物分子膜の作成と、その走査トンネル顕微鏡（STM）および原子間力顕微鏡（AFM）による観察を行った。また、ジアセチレン化合物の連鎖重合反応により作成した分子ナノワイヤーの AFM 像、STM 像の観察に成功し、理論計算と合わせて分子ナノワイヤーの構造に関する議論を行った。さらに、ジアセチレン化合物分子膜上にフタロシアニン分子のナノクラスターが形成することを見出し、分子ナノワイヤー配線に関する研究も行った。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) 分子ナノワイヤー (2) 走査プローブ顕微鏡 (3) ナノ材料 (4) 分子デバイス (5) 原子間力顕微鏡 (6) ナノ構造形成・制御 (7) ジアセチレン (8) グラファイト

## 1. 研究開始当初の背景

現在広く使われているシリコンベースの情報処理デバイスは、極微細化・超集積化により性能を飛躍的に向上させてきたが、近い将来に限界に達すると言われている。したがって、情報デバイスの発展を持続するには、新しい概念のナノデバイスを早急に開発し、実用化させる必要がある。新しいナノデバイスとしては様々なものが提案されているが、有望視されているものの一つが、個々の有機分子に電子デバイスとしての機能を持たせ

る単分子デバイスである。単分子デバイス等のナノデバイスを集積化し、実用的な回路を作成するにあたっての今後の最重要課題の一つは、個々のデバイス間を配線する分子サイズの幅の導線（ナノワイヤー）を効率的に作成する手法の確立であろう。

この問題に関連して、我々はこれまで、走査トンネル顕微鏡（STM）探針による刺激で有機化合物の連鎖重合反応を誘起し、導電性高分子ナノワイヤーを作成する技術を開発してきた（Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409**,

683-684 (2001); *J. Chem. Phys.* **115**, 2317-2322 (2001); D. Takajo, Y. Okawa, T. Hasegawa and M. Aono, *Langmuir* **23**, 5247-5250 (2007)). すなわち、ジアセチレン化合物の自己集合膜をグラファイト基板上に作成し、その任意の一分子の上に STM の探針を置き、探針-試料間にパルス電圧をかけると、その点を起点とした連鎖重合反応が誘起され、ポリジアセチレン化合物ナノワイヤーが生成することを見いだした。さらに、STM 探針を用いて基板にあらかじめナノスケールの穴を開けておくことにより、連鎖重合反応の停止位置もナノメートル程度の空間分解能で制御できることを示した。

しかし、この分子ナノワイヤー作成法を実用化に至らしめるまでには、量産化の検討、物性の解明、実用化に適した分子や基板の探索、分子配向の制御、他の機能性分子への接続など、まだ多くの基礎的な研究開発が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、導電性高分子ナノワイヤー作成法を実用化に至らしめるための上記課題の解決、特に基板の探索に目的をおいて研究を行った。すなわち、従来使用してきたグラファイト基板は良好な電気伝導体であるので、電流は基板を通過して流れてしまい、高分子ナノワイヤーの電気伝導度計測などの基礎物性の研究を行うにも、ナノデバイスの配線材料への応用にも、グラファイト基板は不向きである。従って、絶縁ないし半導体基板上で高分子ナノワイヤーを作成することが求められる。絶縁基板の必要性は、*Nature Materials* 誌の News & Views 欄のコラムでも指摘されている (B. Grevin and P. Rannou, *Nature Mater.* **3**, 503-504 (2004))。

## 3. 研究の方法

絶縁基板ではトンネル電流が流れないため、STM を使うことはできない。従って、絶縁基板上の高分子ナノワイヤーの研究には、原子間力顕微鏡 (AFM) による観察が必須である。そこでまずは、STM による研究であらかじめ素性がわかっている、グラファイト基板上のジアセチレン化合物分子膜について、AFM による観察手法を確立することにした。

次いで、様々な絶縁基板・半導体基板上で、ジアセチレン化合物分子が配列した分子膜が作成できるかどうかを調べていった。分子膜の作成は、グラファイト基板上に作成する時に使った、水面上の分子膜を移しとる方法の他、Langmuir-Brodgett 膜 (LB 膜) の作成も試みた。さらに、基板とジアセチレン化合物分子膜の間に、他の有機分子などをバッファ層として挟むこと等も検討することにした。

## 4. 研究成果

### (1) 分子ナノワイヤーの AFM 観察

まず、ジアセチレン化合物の一つである 10,12-ペンタコサジン酸の分子膜をグラファイト基板上に作成し、重合前のモノマー分子膜の AFM 観察を行った。AFM 観察は、Agilent 5500 型 SPM システムを用い、アコースティック AC モードで行った。

図 1(a)に、得られた AFM 高さ像の一例を示す。間隔  $6.5 \pm 0.4$  nm の平行な縞模様が観察された。図 1(a)の右下に示したような、STM 像によるこれまでの研究から、図 1(b)のモデル図に示したように、ジアセチレン化合物分子はカルボキシ基が向かい合うようにペアを作って直線状に並び、一周期の間隔は 6.8 nm であることがわかっている。このことから、ジアセチレン化合物分子の分子列ペアが AFM 像で輝線として観察される事がわかった。

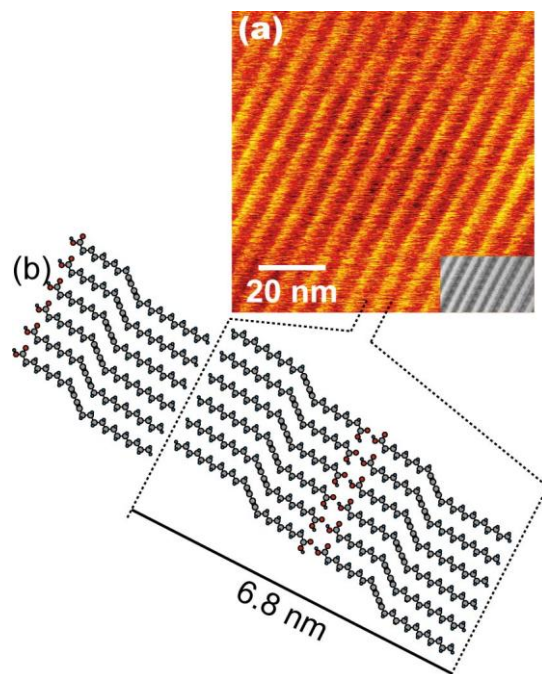


図 1 (a) グラファイト基板上の 10,12-ペンタコサジン酸モノマー分子膜の AFM 高さ像。右下は同スケールでの STM 像。(b) 分子配列モデル。

次に、上記の 10,12-ペンタコサジン酸分子膜に紫外線を照射し、一部分を重合させてから再度 AFM 観察を行った。図 2(a)には AFM フェーズ像を、図 2(b)には拡大した高さ像を示す。フェーズ像、高さ像どちらにおいても、モノマー分子列とはっきりと区別できる輝線として、重合により生成した分子ナノワイヤーが観察できた。分子ナノワイヤーの AFM 像断面図を図 2(c)に示す。このように、重合した分子ナノワイヤーは重合前の分子列よりも 0.10 nm 以上高く観察された。ポリジア

セチレンをモノマー分子と区別してAFMで観察したのは他に例がない成果であり、今後絶縁基板上等での研究に発展させるためにも重要な成果である。

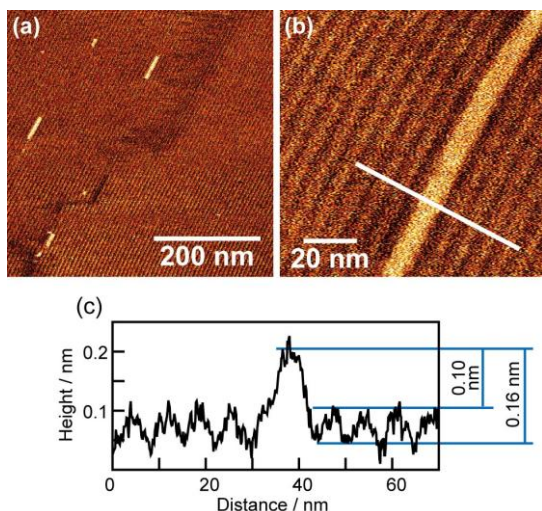


図 2 (a) 一部分を重合させた 10, 12-ペンタコサジン酸分子膜の AFM フェーズ像。(b) 分子ナノワイヤーの拡大高さ像。(c) 分子ナノワイヤーの AFM 像の断面図。

## (2) 分子ナノワイヤーのリフトアップ構造

我々は、STM 像における分子のアルキル側鎖の傾きから、重合した分子ナノワイヤーの構造として、ワイヤーの主鎖部分が側鎖部分よりも持ち上がった、リフトアップ構造モデルを提案してきた。図 3(a)には重合前の 10, 12-ペンタコサジン酸モノマー分子列と、重合後の分子ナノワイヤーの高分解能 STM 像を示す。また、図 3(b)には重合前のモノマー分子列の構造モデルを示す。ここで、分子ナノワイヤーの全ての炭素原子が同一平面内にある、図 3(c)のような「平面型モデル」を考えるとすると、炭素原子の  $sp^2$  および  $sp^3$  結合角を満たすようにするとき、アルキル側鎖の向きは図 3(b)のモノマー分子のものとは傾いてしまう。しかし、図 3(a)の STM 像では両者のアルキル側鎖の向きは変わっていないので、平面型モデルでは STM 像の実験結果とは合わないことになる。そこで、アルキル側鎖の付け根部分の C-C 単結合のまわりで回転して、アルキル側鎖の向きがモノマー分子のものとは変わらないようなモデルを考えた。それが図 3(d)に示した「リフトアップ構造モデル」である。このモデルでは、ワイヤーの主鎖部分が側鎖部分よりも 0.15 nm 高くなり、前述の AFM の観察結果とも整合する。

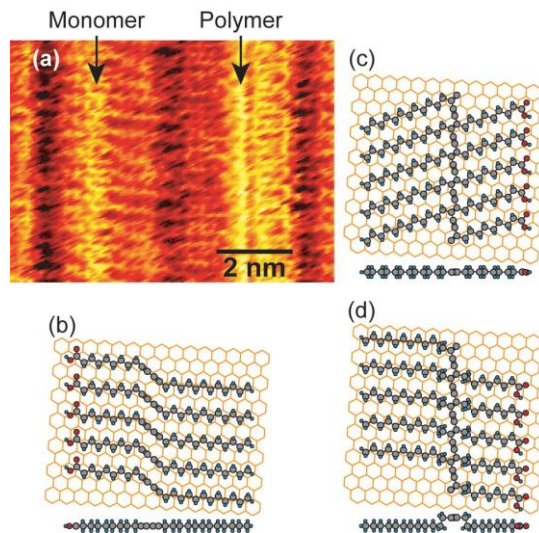


図 3 (a) 10, 12-ペンタコサジン酸モノマー分子列と重合後の分子ナノワイヤーの STM 像。(b) モノマー分子列の分子配列モデル。(c), (d) 分子ナノワイヤーの平面型モデルとリフトアップ構造モデル。

なぜリフトアップ構造となるのかを考えるため、ドイツユーリヒ総合研究機構の塚本茂博士との共同研究で、第一原理計算による理論的な考察を行った。まず、平面型構造、リフトアップ構造のそれぞれにつき、無限長の分子ナノワイヤーについて、構造最適化計算と全エネルギーの見積りを行った。その結果、どちらの構造もエネルギー極小の安定構造であることがわかったが、平面型構造の方が 1 ユニット当たり約 0.11 eV 安定であるという結果が得られた。従って、ここからはなぜリフトアップ構造となるのかは説明できない。

そこで次に、無限長の分子ナノワイヤーではなく、連鎖重合反応が数ユニット進行した段階のオリゴマーの安定性について考察した。その結果、平面型モデルでは、アルキル側鎖の傾きがモノマー分子のものから傾いているために、オリゴマーのアルキル側鎖が隣の未反応のモノマー分子のアルキル側鎖と衝突してしまい、不安定となることがわかった。

なお、当初我々は、図 3(d)のように、ナノワイヤー主鎖の両側で 1 つずつの  $CH_2$  基が対称に持ち上がっている構造モデルを考えていた。しかし、最近のさらに高分解能の STM 像と、理論計算による考察から、主鎖の片側で 1 つ、反対側で 2 つの  $CH_2$  基が持ち上がった「非対称リフトアップ構造モデル」となっているであろうことがわかってきた。分子ナノワイヤーの構造に関する知見は今後の研究を進めるためにも不可欠な知見であり、この点については今後さらに研究を進める予定である。

### (3) 様々な基板上での分子膜の作成と観察

劈開により清浄表面が得られて実験が容易なマイカ、グラファイト基板上での分子間距離 0.474nm に近い格子定数 0.476nm を持つサファイア、光化学反応が興味深い SrTiO<sub>3</sub>、劈開により容易に清浄面が得られる半導体基板で、STM 観察が可能な二硫化モリブデン等を基板として使い、ジアセチレン化合物分子膜の作成と、その AFM、STM による観察を試みることで、基板の探索を行った。

しかし、多くの場合、分子が基板上で配列することを示すような意味のある像を得ることはできなかった。試みた中で、分子配列らしきものを観察できたのが、サファイアおよび二硫化モリブデン基板である。

サファイア基板での実験では、まず研磨した (0001) 面基板を、20% 酸素雰囲気下で 1500°C に加熱することにより、清浄化した。そこに、ジアセチレン化合物の 10, 12-ノナコサジン酸分子膜を、Langmuir-Brodgett 法により 1 から 2 層つけ、AFM により観察した。図 4(a) には広域の AFM 像を示すが、ほぼ単層の分子膜がついている領域と、分子膜がついていない領域とが観察される。分子膜がついている領域を拡大した像を図 4(b) に示す。分子配列を示すと思われる縞模様がぼんやりと観察された。さらに、この試料に紫外線を照射した。重合反応によるポリジアセチレンの生成により、分子膜が青く着色したのが肉眼でも確認できた。図 4(c) にはその AFM 像を示す。AFM 像で明るく見える列構造が観察され、ポリジアセチレンによるものであると考えられるが、多層膜が生成している可能性も捨てきれないことは出来ず、さらなる検討が必要である。

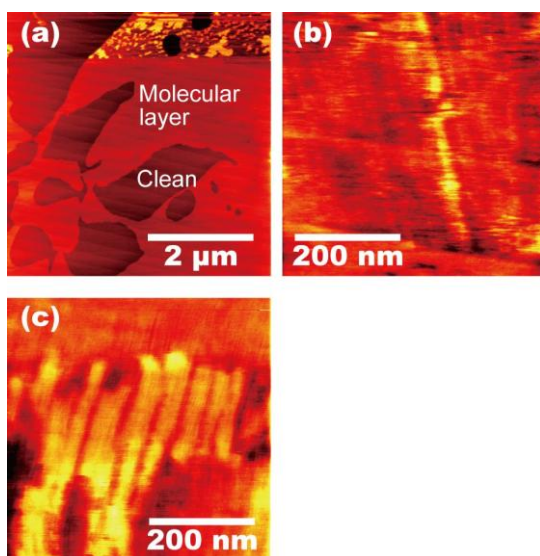


図 4 (a) サファイア (0001) 面上の 10, 12-ノナコサジン酸 LB 膜の AFM 像。(b) 拡大像。(c) 紫外線照射後の AFM 像。

二硫化モリブデンは 1.2 から 1.4 eV のバンドギャップを持つ半導体であり、室温で STM の観察ができる。図 5 には、二硫化モリブデン劈開面に 10, 12-ノナコサジン酸分子膜をつけた後の STM 像を示す。グラファイト基板上の分子膜とよく似た像を得ることができた。STM 探針でパルスをかける事により、連鎖重合反応を誘起し、分子ナノワイヤーを作成できることも確認した。なお、二硫化モリブデン基板に関しては、本研究期間中に米国の R. Giridharagopal, K.F. Kelly により光重合ポリジアセチレンの STM 観察に関する報告がなされ、先を越された形となってしまった (R. Giridharagopal and K.F. Kelly, *ACS Nano* **2**, 1571-1580 (2008))。半導体である二硫化モリブデンは、低温にすることで絶縁性にすることが出来るので、今後の研究の展開にとって非常に役立つことが期待される。

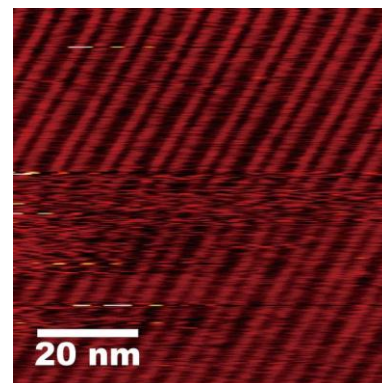


図 5 二硫化モリブデン基板上の 10, 12-ノナコサジン酸分子膜の STM 像。

### (4) ジアセチレン分子膜上フタロシアニン分子のナノ構造

グラファイト基板とジアセチレン化合物分子の間に他の有機分子を挟み込む研究の過程で、銅フタロシアニンの 1 から 5 分子からなるナノクラスターが、ジアセチレン化合物分子膜上に室温・大気中でも安定に存在できることを、副産物的に見出した。特に、5 分子の銅フタロシアニン分子からなるペンタマーは、図 6 のように頻繁に観察され、安定な構造であることがわかった。

このようなフタロシアニン分子のナノクラスターに向けて、ジアセチレン化合物の連鎖重合反応を STM 探針を用いて誘起し、分子ナノワイヤーを作成することにも成功した。この成果は、将来の単分子デバイスにおける分子配線の手法としての応用が期待される。

この研究テーマは、次の平成 21~23 年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 「機能性有機単分子への導電性高分子ナノワイヤーの配線」へとつながり、今後さらに研究を展開

させていく予定である。

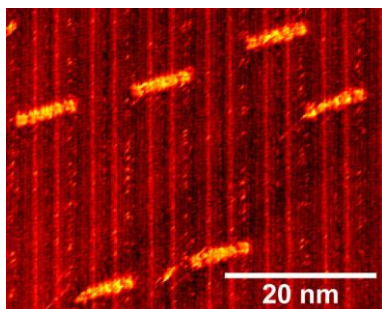


図 6 10,12-ノナコサジン酸モノマー分子膜上に安定に存在する銅フタロシアニンペンタマーの STM 像。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Yuji Okawa, Daisuke Takajo, Shigeru Tsukamoto, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Atomic force microscopy and theoretical investigation of the lifted-up conformation of polydiacetylene on a graphite substrate”, *Soft Matter*, **4**, 1041-1047 (2008)、査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① Yuji Okawa, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Wiring single metal-phthalocyanine molecules with conjugated polymers”, The 53rd International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication (EIPBN2009)、2009 年 5 月 29 日、Marco Island Marriott Resort, Marco Island, Florida, USA
- ② Yuji Okawa, Daisuke Takajo, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Fabrication of polydiacetylene nanowires toward copper-phthalocyanine molecules”, AMN4 conference、2009 年 2 月 10 日、University of Otago, Dunedin, New Zealand
- ③ Yuji Okawa, Daisuke Takajo, Tsuyoshi Hasegawa and Masakazu Aono, “Fabrication of nanostructures composed of copper-phthalocyanine and diacetylene molecules”, 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2008)、2008 年 10 月 30 日、JAL リゾートシーホークホテル福岡、福岡県福岡市
- ④ 大川祐司、高城大輔、塚本茂、長谷川剛、

青野正和、「グラファイト基板上ポリジアセチレンナノワイヤーのリフトアップ構造」、第 1 回分子科学討論会、2007 年 9 月 17 日、東北大学、宮城県仙台市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大川 祐司 (OKAWA YUJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40242169

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし