

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750102
 研究課題名（和文）
 自己組織化単分子層を用いた多様な分子-電極接合の構築と単一分子電気伝導測定
 研究課題名（英文）
 Conductivity measurement of single molecule using self-assembled monolayer formed on various electrode surfaces
 研究代表者
 高草木 達（TAKAKUSAGI Satoru）
 北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
 研究者番号：30359484

研究成果の概要：

再現性の高い単一分子の電気伝導測定を可能とすることを目的とし、金上のチオール、シリコン上 Si-C 結合を介した単分子層等の自己組織化単分子層（SAM）上に、合成化学的手法を用いて金属層を析出させ、構造のよく規制された金属層-SAM-金属（または半導体）基板からなる接合構造の作成法を確立した。また実際に電気伝導測定を行って電荷移動機構を明らかにした。さらにフェルミ準位付近に分子軌道を有し、多電子酸化還元能を示すルテニウム二核錯体を骨格に含む SAM を金表面上に形成し、電気化学走査型トンネル顕微鏡を用いて、分子一個ずつを識別しながら電気伝導性の評価を行った。分子の像輝度（トンネル電流の流れやすさ）は、探針、基板、分子軌道のエネルギーレベルの相対位置により変化し、軌道を介した共鳴トンネリングによる電子伝導パスが存在すると解釈した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	0	2,200,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	300,000	3,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：自己組織化単分子層

1. 研究開始当初の背景

電子素子の集積化が旧来の方法ではほぼ限界に達し、個々の原子・分子およびその少数集合体（クラスター）を用いてデバイス化を試みる研究が国内外で盛んに行われている。特にエレクトロニクスへの応用を目指した分子エレクトロニクスに対する期待は大きい。しかし分子を2つの電極で挟んで電圧を印加した場合、どういった機構で電流が流れ

るのかといった根本的な問題については、適当な試料や測定技術が少なく、不明な点が多かった。従来法では、リソグラフィーにより nm サイズのギャップ電極を作成し、そこに目的分子を蒸着またはキャストすることで、電極間をたまたま架橋した分子の電気伝導を測定する試みが多くなされていた。しかし測定中に分子が移動・蒸発するなど、電極と分子の接触が十分に得られていない

場合が多く、また分子が剛直な構造を持たない場合、様々な吸着構造をとるため、得られる電流電圧曲線の再現性・定量性に問題があった。

一方、固体表面上に形成した金上チオール、シリコン上 Si-C 結合を介した単分子層等の自己組織化単分子層 (SAM) では、基板と分子は共有結合で強固に固定されており、また分子は rigid かつ規則性の高い構造を有するため、これを二つの電極 (一方は基板) で挟み、電流電圧測定を行うことで、信頼性の高い測定が期待できる。すでに、特に国外で単純なアルキル及び共役系分子の SAM を用いた単一分子電気伝導の研究が盛んに行われ始めているが、報告を見ると同じ SAM を用いてもデータの再現性が乏しく、時には同じ分子で一桁以上異なることもあった。この原因として考えられるのは、各々の SAM 調製法により分子被覆率及び吸着構造が異なること、測定環境 (真空または大気中)、及び基板と結合していない側の分子と電極の結合状態 (接触圧の大小や化学結合の有無等) が制御されていないこと、等が挙げられた。

2. 研究の目的

そこで本研究では SAM の幾何・電子構造を原子・分子レベルで詳細に評価しつつ、制御された環境下で電気伝導測定を行うことで高い再現性を実現することを目的とした。具体的には基板と結合していない方の SAM 分子の末端を様々な官能基とし、そこに合成化学的手法により金属層 (電極材料としてよく用いられる白金など) を析出させ、金属層-SAM-金属基板あるいは金属層-SAM-半導体基板からなる接合構造の作製を試みる。これにより化学結合を介した、安定な分子-電極間のコンタクトを実現し、信頼性の高い測定が可能となるはずである。実際の応用に向けて、分子-電極間の接触抵抗を十分に小さくし、そこでの電圧低下を抑えることが効率のよい分子素子実現の鍵となり、また分子そのものの伝導性を正しく評価する上でも本試みは重要と考える。次に電極のフェルミ準位付近に分子軌道を有する SAM (多電子酸化還元能を示す多核金属クラスターやフェロセン基を含む分子など) を用い、分子軌道が電気伝導に与える影響を明らかにする。すでにフェロセン基を含む分子では電流電圧測定においてピーク (負性微分抵抗, NDR) が観察されるとの報告があり、単一分子スイッチなどへの応用が期待されている。しかしピーク位置及び面積に再現性がなく、分子軌道との関連 (HOMO または LUMO のどちらが関与しているのか) 等、詳細は明らかになっていない。分子軌道と 2 電極のフェルミ準位の相対的位置関係が伝導性に与える影響をより厳密に議論するため、2 電極のフェルミ準位を

独立に制御できる溶液中電気化学条件下での電気伝導測定を行う。具体的には電気化学 STM を用いて個々の分子を識別しながら、その電気伝導性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) SAM を用いた金属層-分子-金属 (または半導体) 基板接合の形成

SAM 上に金属層を析出させ、理想的な金属層-分子-金属 (または半導体) 基板からなる接合構造の作成を行った。SAM の末端官能基への選択的な金属錯体イオンの吸着及び還元による金属層析出を考えた。例えば Au(111) 表面上にジチオール SAM (単純なアルキルベースまたは簡単な共役系からなるジチオール SAM) を形成し、その後塩化白金酸イオン ($[PtCl_4]^{2-}$) を吸着させる。続いて電気化学的に還元することで Pt 層を析出させる。分子-電極接合の結合状態、析出金属層の形状、析出による SAM の吸着構造変化等について、STM、AFM などの顕微法、ATR IR などの振動分光法、さらに XPS、EXAFS を用いることで、詳細に評価した。また Si(111)上に形成した Si-C 共有結合を介した SAM に関しても同様に検討を行った。

(2) 分子軌道が電気伝導に及ぼす効果

アルキル SAM では HOMO-LUMO ギャップが大きく (~8 eV)、これらの分子軌道は測定電圧内で関与しないが、多電子酸化還元能を示す多角金属錯体など容易に酸化還元を起こす分子は、2 電極の平均フェルミエネルギー位置の近傍 (1 eV 以内) にこれらの軌道を有する。従って二電極間に電圧を印加した場合、分子軌道のエネルギー準位がそれら間に存在した場合、新たな電気伝導パスが生じることが予想される。通常の大気中・真空中で行われる、2 電極系による電気伝導測定では、SAM を挟んだ 2 電極間に形成されるポテンシャル分布を実験的に見積もるのは困難であり、両電極のフェルミエネルギー位置からの分子軌道のエネルギー位置の算出は難しい。一方バイポテンシオスタットを用いた 4 電極方式 (電気伝導測定のための 2 電極及び参照極と対極) による溶液中電気化学条件下とすることで、分子軌道のエネルギー準位が参照極に対し定義され、また電気伝導測定のための 2 電極のフェルミエネルギー位置を参照極に対し独立に変化させることができるようになる。本来ならば、金属層-SAM-金属基板からなる接合構造をそのまま電気化学条件下に移行することが望ましいが、二つの電極で挟まれた SAM の領域のみを溶液でみたくことは実験的に難しい。従って SAM 上に金属層はのせず、通常の SAM/金属基板を用い、電気化学 STM による電気伝導測定を行った。電気化学 STM では、その構成がすでにバイポテンシオスタットを用いた 4 電

極方式であり、探針及び基板が電気伝導測定のための2電極となる。すなわち通常の観察条件下で探針-基板間の電圧を変えて電流測定を行うことで電気伝導測定が可能である。また基板の電位を変えることでRu錯体の酸化状態を制御できる。さらにSTMは原子・分子分解能を持つため、真に分子一個の測定が可能である。

4. 研究成果

(1) SAMを用いた金属層-分子-金属(または半導体)基板接合の形成と電気伝導測定
 ここでは半導体単結晶表面上に形成したアルキル単分子層(末端に-SH基を有する)への金属層析出とその構造評価、さらに実際に電気伝導測定を行った結果を示す。図1は水素終端Si(111)表面と11-mercapto-1-undeceneをヒドロシリル化により反応させて単分子層を形成後(HSC11-Si(111))、塩化白金酸イオン([PtCl₄]²⁻)を-SHに吸着、還元処理した試料(PtSC11-Si(111))の角度分解XPSの結果である。Si2pピーク強度とS2sピーク強度の比(ln(I_{Si}/I_S))またはS2sピーク強度とP4fピーク強度の比(ln(I_S/I_{Pt}))を光電子の脱出角度(θ)に対してプロットしたものである。ln(I_{Si}/I_S)は1/sinθに対してほぼ直線的に減少し、傾きからSi表面とSの距離(膜厚)は1.76 nmと求めた。またln(I_S/I_{Pt})は1/sinθに対してほぼ変化しないことから、Si表面からSとPtは同程度の距離にある、すなわちPtは分子層上のみ析出していることがわかった。通常真空蒸着法では分子層内さらには基板まで金属が潜り込んでしまうことが報告されているが、錯体イオンの官能基への選択的な吸着・還元により分子層上のみ析出を行うことができた。原子間力顕微鏡により表面形状を観察したところ、数nmから数10 nmのPtナノ粒子の形成が確認できた。また吸着した錯体イオン及び還元後のナノ粒子の詳細な構造を偏光全反射蛍光XAFS法により決定した。

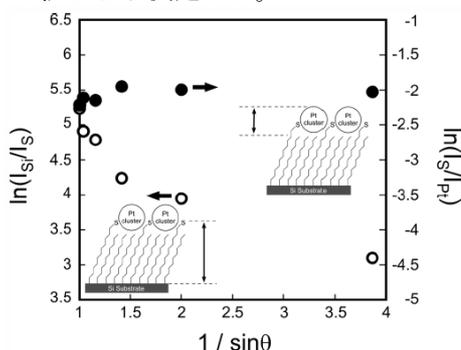


図1. PtSC11-Si(111)の角度分解XPS.

次に電気伝導測定の結果であるが、上記試料(PtSC11-Si(111))はPtがナノ粒子として存在し表面全体を覆っているわけではない

ので、銀鏡反応によって連続的なAg層を形成し、電気伝導測定を二端子法により測定した。測定では高い再現性が得られ、図2に示したようにn型Siを基板とした場合、正バイアス(これは試料がマイナス)の時、負の場合に比べてより電流が流れ、ダイオード特性が観測された。

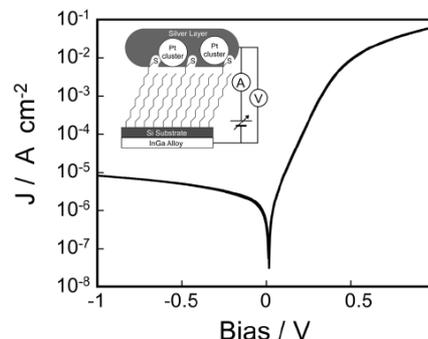


図2. Ag/PtSC11/n-Si接合構造のIV特性.

分子層の電気伝導特性についてより詳細な情報を得るために、Si、insulator(単分子層)、金属からなる理想的な接合構造を仮定し、熱電子放出モデルを用いた電気伝導性の解析を行った。正バイアス側での電流は以下の式で表される。

$$J = A^* T^2 e^{\left(\frac{-q\phi_{eff}}{kT}\right)} e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} \left(1 - e^{-\frac{qV}{kT}}\right)$$

ここでA:Richardson constant (n型Siでは110 Acm⁻²)、 ϕ_{eff} :effective barrier height、n: ideal factorである。電流の流れやすさはeffective barrier height (ϕ_{eff})で評価される。これはシリコン-metalの間の障壁 ϕ_B とinsulatorによる障壁の和になる。またnはideal factorで、1に近いほどより理想的なダイオード特性を示すということになる。上式を

$$\ln\left(\frac{J}{\left(1 - e^{-qV/kT}\right)}\right) = \ln(A^* T^2) - \frac{q\phi_{eff}}{kT} + \frac{qV}{nkT}$$

のように変形し、横軸に電圧、縦軸に左辺の値をとると直線関係が得られ、傾きからideal factorが、切片からeffective barrier heightを得た。このようにして求めたeffective barrier heightは0.85 eVであった(膜厚は1.5 nm)。Si表面に形成した厚さ2.0 nmのSi酸化膜では0.78 eVであることから、アルキル分子層のほうがSi酸化膜に比べ、より絶縁性に優れていることがわかった。

現在MOS型FETではinsulatorとしてSi酸化物が用いられているが、絶縁層としてアルキル分子層を用いることでよりリークカレントを減らし、性能向上へとつながるのではないかと期待できる。

(2) 分子軌道が電気伝導に及ぼす効果

Au(111)表面上に末端にピリジル基を有するアルキル SAM (C10Py SAM) を形成後、Ru 二核錯体を Ru-N (ピリジル) 結合を介して固定化した (図 3)。

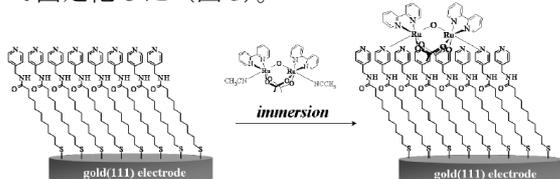


図 3. C10Py SAM 上への Ru 二核錯体の固定化

図 4 は上記試料表面の 0.1 M 過塩素酸中、電極電位 $E=+0.3$ V (vs. Ag/AgCl) での電気化学 STM 像である。表面上には直径約 1.6 nm の輝点が観察され、これは錯体のサイズとほぼ一致することから個々の錯体ユニットを画像化していると考えられる。なおこの電位での錯体の酸化状態は $\{\text{Ru}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})-\text{Ru}^{\text{III}}\}$ である。

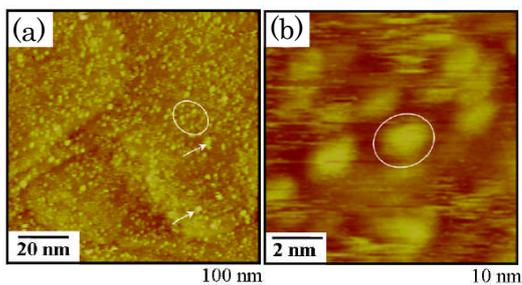


図 4. 表面固定した Ru 二核錯体の電気化学 STM 像. (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$. $E=+0.3$ V, $E_{\text{tip}}=-0.7$ V, $I_{\text{tip}}=0.2$ nA

次に電極電位を変化させながら測定した STM 像が図 5 である。錯体の酸化状態は $E=-0.2$ V では $\{\text{Ru}^{\text{II}}-(\mu\text{-OH}_2)-\text{Ru}^{\text{II}}\}$ 、 $E=0$ V では $\{\text{Ru}^{\text{II}}-(\mu\text{-OH})-\text{Ru}^{\text{III}}\}$ である。STM 像を見ると -0.2 V では錯体に帰属される輝点が観察されないことがわかる。酸化状態により錯体構造は大きく変化しないと考えられるので、STM 像のコントラスト変化は電子状態の差を反映していると言える。これは以下のように解釈できる。

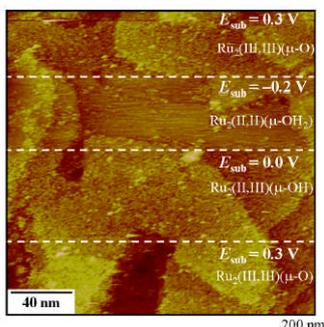


図 5. Ru 二核錯体の STM 像の電極電位依存性. $E_{\text{tip}}=-0.4$ V, $I_{\text{tip}}=0.4$ nA.

図 6(a), (b) に示したように酸素架橋 Ru 二核ユニットの分子軌道がエネルギー的に電極電位と探針電位の間に入り、電子が完全に満

たされていない状態 (LUMO 及び SOMO) のときに錯体が輝点として観察され、完全に満たされた還元状態 ($\text{Ru}^{\text{II}}-(\mu\text{-OH}_2)-\text{Ru}^{\text{II}}$) では輝点が観察されないことから、錯体由来の空軌道を介した電子トンネリングパスが存在すると考えられる。輝点の変化の定量的な理解には理論計算が必要であるが、本研究では分子軌道 (特に空軌道) が電気伝導性に寄与することを明確に示すことができた。

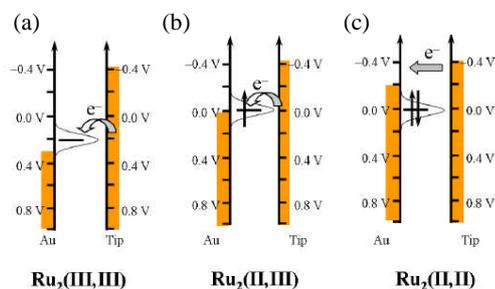


図 6. 各電極電位における基板、探針、分子軌道のエネルギーレベル. (a) $E=+0.3$ V, (b) $E=0.0$ V, (c) $E=-0.2$ V.

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 7 件)

- ① S. Takakusagi, K. Kitamura, K. Uosaki, “Electrodeposition of Ag and Pd on a Reconstructed Au(111) Electrode Surface Studied by In situ Scanning Tunneling Microscopy”, *Electrochim. Acta*, 2009, 印刷中, 査読有
- ② T. Kondo, S. Takakusagi, K. Uosaki, “Stability of underpotentially deposited Ag layers on a Au(111) surface studied by surface X-ray scattering”, *Electrochem. Comm.*, **11**, 804-807 (2009), 査読有
- ③ K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, H. Kagi, M. Sawamura, “High-Density Monolayer of Caged, Compact Phosphine Ligand on Gold Surface: Remarkable Reusability in Rh Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1-5 (2008), 査読有
- ④ S. Takakusagi, K. Kitamura, K. Uosaki, “In situ Real-time Monitoring of Electrochemical Ag deposition on a Reconstructed Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3073-3077 (2008), 査読有
- ⑤ K. Hara, S. Tayama, H. Kano, T. Masuda, S. Takakusagi, T. Kondo, K. Uosaki, M. Sawamura, “Functionalization of Silicon Surfaces with Catalytically Active Pd Complexes and Application to the Aerobic

Oxidation of Benzylic Alcohols”, *Chem. Commun.*, 4280-4282 (2007), 査読有

- ⑥ T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, K. Uosaki, “Structure of Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In situ Surface X-ray Scattering”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13197-13204 (2007), 査読有
- ⑦ S. Takakusagi, T. Miyasaka, K. Uosaki, “Photoanodic Formation of an Organic Monolayer on a Hydrogen-terminated Si(111) Surface via Si-C Covalent Bond Using a Grignard Reagent and its Application for One-step Monolayer-patterning”, *J. Electroanal. Chem.*, **599** 344-348 (2007), 査読有

[学会発表] (計2件)

- ① 高草木達、“分子-電極接合形成過程の XAFS による構造解析”、PF 研究会「電気化学への放射光利用 X 線技術の応用」、2008 年 8 月 5 日、KEK (つくば) (招待講演)
- ② S. Takakusagi, K. Kitamura, K. Uosaki, “Potential dependent electrodeposition process of Ag on a reconstructed Au(111) surface studied by in situ scanning tunneling microscopy”, *International mini-Symposium on Control and Analysis of Reactions at Electrolyte/Solution Interface with Atomic/Molecular Resolution*, March 10, Sapporo, 2008 (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高草木 達 (TAKAKUSAGI Satoru)
北海道大学・触媒化学研究センター・准教授
研究者番号：30359484

(2) 研究分担者

無し.

(3) 連携研究者

無し.