

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510122

研究課題名（和文） 単一分子セル構造によるナノスケール電位情報の運用技術開発

研究課題名（英文） Study of local electric potential of single molecular cell structure in nanometer scale

研究代表者

田中 秀吉（TANAKA SHUKICHI）

（独）情報通信研究機構・未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室・研究マネージャー

研究者番号：40284608

研究成果の概要（和文）：

有機分子ナノ構造体が支持基板に対して示す接触電位差（LCPD）値を化学合成およびナノ構造制御により調整し、分子構造体が内包するナノスケールの固有情報として検出し活用するための手法について走査型プローブ顕微鏡（SPM）を主たる手段として検討した。その結果、ポルフィリン誘導体について、分子構造中央に配位する金属原子種や分子コンフォメーションの違いに応じて SPM 像や LCPD 値が変化の様子が観測された。これらは分子の電子状態やナノ構造を適切に制御することで電位情報を介した分子メモリや分子回路を構成することが可能であることを示唆する重要な知見と考える。

研究成果の概要（英文）：

In order to utilize Local Contact Potential Difference (LCPD) of organic molecule nano-structures on the substrate as a component of electronic information device in nanometer-scale, the way to control and measure the LCPD value of each molecule structures was explored on the basis of the chemical synthesis methods, nanostructure control and scanning probe microscope (SPM) techniques. As a result, the change of SPM images and LCPD value of porphyrin derivatives were observed depending on the species of central metal and the local conformation of molecules on the substrate. These findings suggest the concepts of electronic memories and circuit composed of LCPD of molecules in nano-meter scale, which can be configured by controlling the electronic state and nanostructures of organic molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：分子ナノ構造科学

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：分子素子、単一分子セル

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

## 1. 研究開始当初の背景

化学的合成手法によってナノメートルサイズの有機分子構造体の物性や構造をコントロールすることで分子それ自体を電子素子構造体として機能させようという発想は情報デバイスそのものを究極的に進化させる可能性を示す。この認識の下、課題実施者は有機化学合成手法と走査型プローブ顕微鏡手法を主たる実験手段として、ポルフィリン系有機分子構造体の単一分子スケールにおける電子物性、およびその自己組織化形態の制御を主たるターゲットとして研究を進めてきた。

清浄な基板の上に配置した分子構造体を走査型電子トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy; STM）によって単一分子レベル以上の空間解像度にて観察すると、ほとんど同一の構造を持つ分子であっても、分子内に含まれる側鎖や配位金属原子などの微妙な違いによって分子構造体に体操するイメージが大きく変わって観測されることがある。例えば、ポルフィリン系有機分子体では中央のポルフィリン環中心に挿入される Ni や Co といった金属原子の種類によってそのコントラストが大きく変化することが経験的に知られている。STM 観測において得られる分子イメージのコントラストが分子構造体の最外殻電子軌道だけでなく、分子と下地基板それぞれの電子状態の相対的なエネルギー差にも関連していることを考えるならばこの現象は、ポルフィリン分子の中心に挿入する金属原子の種類を適切に選択すれば分子ユニットがもつ固有の局所接触電位差（Local Contact Potential Difference; LCPD）を任意に設定し運用することが可能であることを示唆している。すなわち、この LCPD 値を基板の上に配置された単一分子ユニットスケールで精密に取り扱うことにより、各分子ユニットが保持する LCPD 値そのものを「情報単位」として運用するという発想が現実味を帯びてくる。しかしながら、分子の電子構造を化学合成手法によって調整し、その LCPD 値を精密に制御・計測しデバイスの構成要素として用いるという発想は化学、物理、電子工学の境界領域にあたるテーマであり、これまでほとんど研究例がなかった。また、扱おうとする物質のスケールが極めて小さいうえに、このスケールにて分子構造体を取り扱うための一般的な手段である STM では観察対象と探針の間にバイアス電圧を印加することが必須であり、LCPD 値に対する定量的な評価や検証が原理上不可能であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、非接触型原子間力顕微鏡（NCAFM）とその派生観測手段である走査型表面電位差顕微鏡（SKPM）を技術基盤として活用し、これまでの走査型電子トンネル顕微鏡（STM）では原理上不可能であった、支持基板上に配置されたナノメートルスケールサイズのポルフィリン分子構造体が有する局所電位差（LCPD 値）を精密に計測する手段を開拓する。これにより、有機分子構造体（分子ナノセル）が有する固有の電位を「情報」として読み出すための手法や原理を開拓することを目的とする。さらに、分子ナノ配列制御技術と組み合わせることにより、分子ナノセルを分子メモリや分子回路の要素として活用するための技術的な方向性についても議論する。

## 3. 研究の方法

分子ナノセルのコンセプトモデルとして、ポルフィリン誘導体の一種である tetrakis(3,5-di-*t*-butylphenyl)porphyrin (TBPP) を使用する。この分子は、異なる金属元素を分子構造の中心に位置するポルフィリン環内に配位させることで基本的な分子構造を維持しながらもその電子構造を系統的に変化させることが可能である。さらに、ポルフィリン環に接続した4つのフェニルベースの足により、分子の主要構造が支持基板表面からわずかに浮くために、支持基板から分子構造体への電子状態のミキシング抑制が期待できる。

支持基板としては、金および銅単結晶の(111)面を使用する。これらを超高真空中下 ( $10^{-7}$  Pa ~  $10^{-8}$  Pa) にて適切に熱処理することで原子レベルで清浄・平坦化するための実験条件を探索し、平坦化された基板上に分子を外気にさらすことなく精密に分散配置する手法を確立する。

配置された分子の局所物性や幾何学的形状、LCPD 値を分子スケールにて観測し、評価するための手段としては、STM や NCAFM、SKPM といった走査型ナノプローブ顕微鏡手法を主として用い、内包金属原子の種類や基板上の分子配列様式がそのイメージコントラストにどのように反映されるのか調べる。このうち、STM および NCAFM については課題実施者の研究グループにおいて機器開発が進められ、研究開始時点ですでに十分な空間分解能と動作安定性が達成されているが、SKPM については単一分子スケールの観測は技術的に未確立な部分が多く残されて

おり、STM や NCAFM と直接対応付けられるようなデータの直接取得は困難である。そこで、本手法については測定手法の定量性と信頼度を高めるための技術改良にまずは注力するとともに、すでに技術的にはほぼ確立している STM や NCAFM との相補的な運用方法を検討する。

#### 4. 研究成果

まず、分子構造の中心にそれぞれ異なる金属元素 (Ni, Co, Zn, Cu, Pt) が配位したポルフィリン分子ユニットを新たに設計・合成した。

支持基板については、銅および金の単結晶 (110) 面に対してアルゴンイオンスパッタリングおよび 600~800°C にてのアニーリングを  $10^{-7}$ Pa~ $10^{-8}$ Pa 程度の超高真空下にて繰り返し行うことで原子レベルにて清浄平坦化したものを用いた。続いて、平坦化されたこれらの基板に加熱蒸着法によってポルフィリン分子を 0.01~0.2ML 配置した。この基板に対して STM、NCAFM それぞれの観測モードによって分子スケール分解能観測を行い、内包金属種の違いに起因する「分子の見え方の違い」について調べた。なお、これら一連の作業はすべて超高真空中にて行った。

観測実験の結果、Ni および Co を導入した分子構造体について、NCAFM モードによる観測ではその見え方にはほとんど違いが見られないものの、STM モードによる観測では分子形状のコントラストに明確な差異が観測されることがわかった。この結果は、STM によって観測された差異が分子の幾何学的構造によるものではなく、分子と支持基板、および STM 探針の電気・電子的な相関によってもたらされているものであることを強く示唆している。

さらに理解を深めるために同一視野に対する SKPM による観測を計画したが、この手法による単一分子スケールの観測は技術的に未確立な部分が多く残されており、STM や NCAFM と直接対応付けられるようなデータの取得は困難であった。そこで、まずは SKPM によって得られるデータの質の向上を目指し、測定手法の定量性と信頼度を高めるための技術改良に注力した。

取得データの定量性と信頼性を高めるためには、同一の分子セルに対して、同時に NCAFM と SKPM 観測を行い、その取得データを相互補完することが有効である。このために、観測に用いる導電性カンチレバーの基準固有振動数 (~100kHz) にさらに高次の周波数信号 (~500kHz) を重畳しつつそれぞれの振動数に対応するカンチレバー振動モードを同時に自励発振させ、得られるそ

れぞれの周波数変調出力を、SKPM 信号、NCAFM 信号として同時に検出し画像化する測定方式の実装と改良を進めた。この方法によれば、NCAFM の高い空間分解能を劣化させることなく、SKPM の検出感度を向上させ、かつ同一視野に対するデータの同時取得が可能となる。この方式によれば、SKPM の空間分解能が単一分子レベルに到達していても、NCAFM イメージとの対応付けを行うことにより SKPM で得られたコントラストが基板上に配置されたどの分子構造体に由来するものなのか見極めることが可能となる。

当初は NCAFM の空間分解能を重視し、基準振動に対応するものを SKPM 信号、高次振動に対応するものを NCAFM 信号として設定し検出する方式の検討を進めたが、この方式では SKPM の出力がカンチレバーの振動の振幅量に大きく依存し、十分な信号確度が得られないことが判明した。そこで、基準信号に対応するものを NCAFM 信号、高次信号に対応するものを SKPM 信号として取得する方式に方針変更し、観測条件の最適化を図った。この方式によれば基準信号に対するカンチレバーの振幅量を変化させても高次信号において探針の先端に対応する部分の振幅が大きく変化することはないので、それぞれの観測モードの最適条件を比較的自由に設定できる。試行錯誤の結果、微小な自励振幅においても十分な確度にて NCAFM シグナルと SKPM シグナルを同時に得ることができるようになり、LCPD 取得データの信頼性が向上した。

この手法を用いて、Au(111)表面において中心に Ni および Co 原子が配位するポルフィリン分子の LCPD 値を観察した。その結果、基板電位を基準とした各分子の LCPD 値は中心に Ni が配位するポルフィリン分子の方がやや大きくなる傾向が観測された。これは内包される金属元素がポルフィリン環の電子構造に供与する電子数の違いによるものと推測されるが、単一分子レベルにて定量的な議論を行うためには実験手法の更なる改良が必要である。

続いて、基板における分子の凝集様式や基板との結合様式が LCPD 値に与える効果について測定した。まず、原子レベルで清浄平坦化した Cu(111)表面に、中心に Cu 原子を含むポルフィリン分子をごく微量加熱蒸着してその NCAFM イメージのバイアス電圧依存性について詳細に調べ、LCPD 値の空間分布と比較した。その結果、同一のポルフィリン分子でも、基板における分子の並び方や形成されるドメイン構造、下地基板の様態によって NCAFM 像のバイアス電圧依存性が大きく異なり、その傾向は LCPD の空間分布とよく対応することが明らかになった。

LCPD 値は探針の先端と観測表面間のポテンシャルエネルギーの差異を反映しているため、ここで得られた SPM イメージのバイアス電圧依存性は個々の分子ユニットが近接しドメイン構造を組む、あるいは下地基板と相関をもつことによりその電子状態が変調を受けたためと考えられる。これらの知見は分子ナノセルの LCPD 値がその内部構造や基板素材およびその微細構造、隣接分子との接合様式等によって調整可能であることを示している。

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

- ① 田中秀吉、梶貴博、鈴木仁、SPM による金属原子内包有機分子構造体の局所電位観測、日本物理学会第67回年次大会、2011年3月26日、関西学院大学、兵庫県

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

田中 秀吉 (TANAKA SHUKICHI)  
独立行政法人情報通信研究機構・未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室・研究マネージャー  
研究者番号：40284608

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし