

磁石でつくる 室温でも安定な世界最薄の有機分子膜

—磁性 3d 電子状態と分子 π 軌道との強固な結合—

山田豊和^{1,2}・稲見栄一³

¹千葉大学大学院工学研究院・²千葉大学分子キラリティーセンター・³高知工科大学システム工学群

磁石の上に分子を並べることで、室温でも安定な単一有機分子膜の作製が可能になった。シリコン半導体の限界を越える単分子デバイスの実現に向け、大きな期待が寄せられている。

身近な有機分子をデバイスに

有機分子は、塗料や医薬、プラスチックなど、古くから私たちの生活に欠かすことのできない材料である。近年では有機分子を「膜」にすることにより、デバイス材料としての活用も注目を集めている。有機分子デバイスは「フレキシブル」、「安価」、「省資源」などの観点から積極的な研究開発が進められており、その結果、液晶ディスプレイや有機 EL など、有機分子を用いた商品も手軽に購入できるようになった。現在では、有機分子膜を用いた太陽電池や磁気情報記憶デバイスの研究も進められている。

デバイス開発分野で有機分子が注目を集める要因として、もう一つ重要なポイントがある。デバイスの大きさは、いわゆる「Moore の法則」*1 に従い、1960 年代以降、年々小さくなっている。2015 年には 10 ~ 20 nm まで小さなシリコン製接合が可能になった。このような微細加工の技術では、基

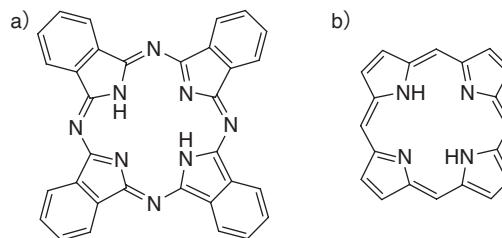


図 1 フタロシアニン (a) とポルフィリン (b) の分子構造

板上に作製したさまざまな物質からなる多層膜を、リソグラフィやスパッタリングなどを用いて削る「トップダウン方式」が主流となっている。しかしこの方式の場合、10 nm 以下のデバイス作製は難しい。そのため面積あたりのデバイス密度を増やすために、三次元素子構造の作製が考えられている¹⁾。一方で、1 個の有機分子の大きさは非常に小さい。たとえば、 π 共役分子の代表であるフタロシアニン (図 1 a) やポルフィリン (図 1 b) 分子 1 個の大きさは、約 1 nm \times 1 nm \times 0.2 nm である。こういった 1 個の有機分子に対して、構造を自在に制御し、なんらかの機能を付加させることができれば、無機材料では不可能と思えた 1 nm サイズのデバイスが実現するかもしれない。2013 ~ 2017 年度文部科学省新学術領域「分子アーキテクトニクス」では、集中的にこのような単一有機分子デバイス研究が実施された (本研究もこの成果の一部である)。

一般的なデバイスは、そのほとんどが室温環境で動作するため、単一有機分子デバイスを実現するには、その前段階として室温でも安定で熱拡散しない単分子膜を実現することが

やまだ・とよかず ● 千葉大学大学院工学研究院、同大学分子キラリティーセンター准教授、2004 年ラドバウド大学ナイメーヘン (オランダ) 博士後期課程修了、Ph.D.、博士 (理学)、<研究テーマ>走査トンネル顕微鏡による原子分子物性と表面磁性の研究、<趣味>野球→自転車→ジョギング→テニス

いなみ・えいいち ● 高知工科大学システム工学群准教授、2005 年大阪大学大学院工学研究科単位取得退学、博士 (工学)、<研究テーマ>走査プローブ顕微鏡を活用した機能性ナノ材料の開発研究、<趣味>ドライブ、自転車

*1 半導体の集積密度は 18 ~ 24 か月で倍増して、小型化が進むという経験則。アメリカの半導体メーカーであるインテル社創業者の一人、G. E. Moore が提唱した。

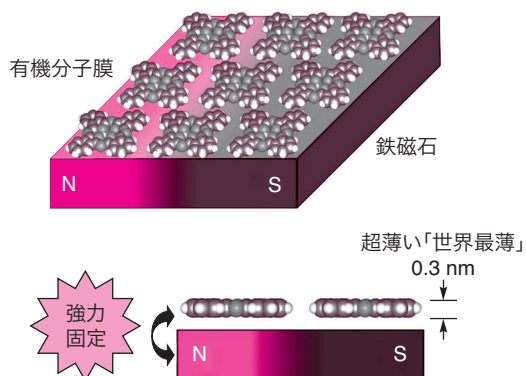


図2 鉄磁石基板上で実現する、室温でも安定な厚さ約0.3 nmの有機分子膜のモデル図

重要なステップとなる。現在、貴金属を基板に用いることで、単分子膜を作製する技術自体は確立されている。筆者らは、原子分解能をもつ走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、まずこのような単分子膜の構造を詳細に調べた。その結果、単分子膜は室温で一見安定に見えても、微視的レベルではエッジ部分で熱拡散する分子の脱離・吸着が絶えず生じるため、形状が非常に不安定であることを発見した。このままでは、有機分子の超薄膜化によるデバイス開発は困難である。そこで筆者らは、分子の基板として表面の Fermi 準位近傍に局在 3d 電子状態をもつ鉄磁石表面の利用を試みた。その結果、3d 電子状態と有機分子 π 軌道の混成による強結合が発現し、分子膜の厚さを極限の単分子厚さ (約 0.3 nm) まで薄くしても、室温でも熱拡散しない、きわめて安定な膜が作製できることがわかった (図 2)。

“薄い”有機分子膜を作製する難しさ

現在、デバイスに使われている有機分子の厚さは約 10 ~ 1000 nm である。前述したような 1 個の有機分子や、単分子厚さの有機分子膜デバイスは実現していない。応用面からすれば、有機分子は柔らかく壊れやすいので、厚くしておきたいと考えるのが当然である。その一方で、有機分子膜デバイスの特性は、厚さ 10 nm 以下の界面近傍の電子特性で決まる。また、表面・界面や 1 nm 以下の厚さの分子膜では、バルクとは異なる新たな物性が期待されている。これを用いて、より機能性の高い有機分子膜デバイスが誕生するかもしれない。

しかし、厚さ 1 nm 以下の有機分子膜をつくるには以下に示すようにさまざまな課題がある。

【課題①】単分子レベルでの蒸着制御技術の確立

分子膜作製時に、蒸着する分子量を制御するために水晶振動子が広く使用されている。水晶振動子では、共振させた水晶に分子膜が吸着した際の共鳴周波数シフトから膜の厚さ (nm) に関する情報が得られる²⁾。厚さ 10 ~ 1000 nm の分子膜では、水晶振動子と原子間力顕微鏡 (AFM) による接触段差計を用いて厚さの制御を行うが、単分子膜の成膜では原子分解能をもつ STM を用いた高精度な評価が必要不可欠である³⁾。

【課題②】欠陥による影響の抑制

分子膜のなかには、分子以外の不純物や分子がところどころ抜けた「欠陥」が必ず含まれている。厚い膜であれば、多少の欠陥があっても分子膜全体のデバイス特性への影響は限定されるが、分子膜が薄くなるほど欠陥の寄与が大きくなる。

【課題③】原子レベルで平坦・清浄な基板の作製

原子レベルで平坦な分子膜をつくるには、基板自体が原子レベルで平坦でなくてはならない。

【課題④】基板に分子を強固に固定させる手法の確立 (分子の熱拡散防止)

分子膜の形状を安定に保つには、膜を構成する分子の動きを抑制する必要がある。とくに薄い有機分子膜の場合、各単分子の動きにより膜形状が大きく変化するため、この課題にはより注意を払う必要がある。一般に、室温で基板上に吸着した有機分子は、熱拡散によって容易に動く。うまく制御できれば二次元分子膜となるが、場合によっては三次元島となり、平坦な膜にならないこともある。この課題を解決するために、分子に S を修飾し Au 基板上に固定するなどさまざまな手法が考案されている⁴⁾。

貴金属基板上の単一有機分子膜

すでに多くの単一有機分子や単分子膜の研究が実施されてきている。とくに、基板上に吸着した 1 個の有機分子を直接観察できる STM 研究がさかんで、筆者らも 2000 年より STM 研究開発を進めている。

1 個の有機分子を観察するためには、前述した四つの課題をクリアしなければならない。課題①の分子 1 個のレベルで有機分子を蒸着源から基板へ吸着させるため、多くの研究者・学生が分子の昇華温度や基板への吸着時間を制御することに労力を費やしており、なんとか制御できた分子だけが研究成果として論文発表されている。課題②の欠陥を減らすためには、多くの研究が超高真空下で行われる。大気中、液滴な

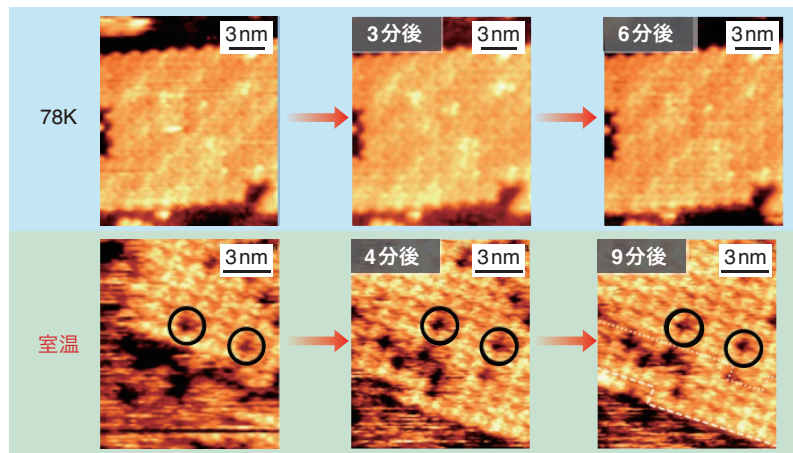


図3 Au(111)単結晶基板上的ポルフィリン単分子膜の超高真空 STM 観察
上側：78 K, 下側：室温にて観察. すべて超高真空中⁵⁾.

どでも二次元分子膜は作製できるが、この場合、不純物の混入・吸着は避けられない。課題③の対策として、有機分子膜の基板には表面が平坦な Au 膜が広く使用されている。しかし、厳密には Au 膜表面にも 0.5 ~ 1.0 nm のラフネスがある。そのため適切な加熱により単結晶化させることで、表面を原子レベルで平坦化させている。超高真空下であれば、Au 単結晶基板を Ar⁺ スパッタおよびアニールすることで、原子レベルで平坦な基板表面が得られる。課題④の実現には、おもに Au 表面が使用される。有機分子に S を修飾することで、Au-S 結合を介した安定な単分子膜が形成される⁴⁾。しかし、S 修飾のない有機分子の場合、室温ではフタロシアニン・ポルフィリン程度の分子サイズであれば容易に熱拡散してしまう。現在は、逆にこういった熱拡散を利用して自己組織化を促し、二次元分子膜を作製する手法も広く普及している。

このように、1 個の有機分子や非常に薄い単分子膜を作製するには多くのノウハウが必要である。筆者らも、極低温・超高真空 STM 装置を用いて単一有機分子の研究、そして室温・超高真空~大気にて二次元分子膜の作製に取り組んできた^{5~12)}。

貴金属基板上に自己組織化によって

作製した二次元分子膜は、一見、室温でも安定だと思っている研究者も少なくないかもしれないが、実際はそうではない。図3は、原子レベルで平坦・清浄にした Au(111) 基板上に自己組織化二次元ポルフィリン分子膜を作製し、それを超高真空 STM で観察した結果である。78 K という低温で観察したときは、図3の上側に示すように島の形状や島内の分子配列に変化は見られなかった。しかし、同じ試料を 300 K で観察すると図3の下側のように、時間とともに分子島の形状が刻々と変化していることがわかる。この結果は、分子膜を構成する一つひとつの分子が室温では熱拡散するため、それらが膜のエッジ部分で吸着・脱離を繰り返していることを示している。

Au(111) 上において、ポルフィリンやフタロシアニン有機分子が 300 K で熱拡散しつづけているということは、室温で「安定な(つまり、数時間以上の時間スケールで基板隣のサイトへ移動しない)」有機分子による接合の実現がきわ

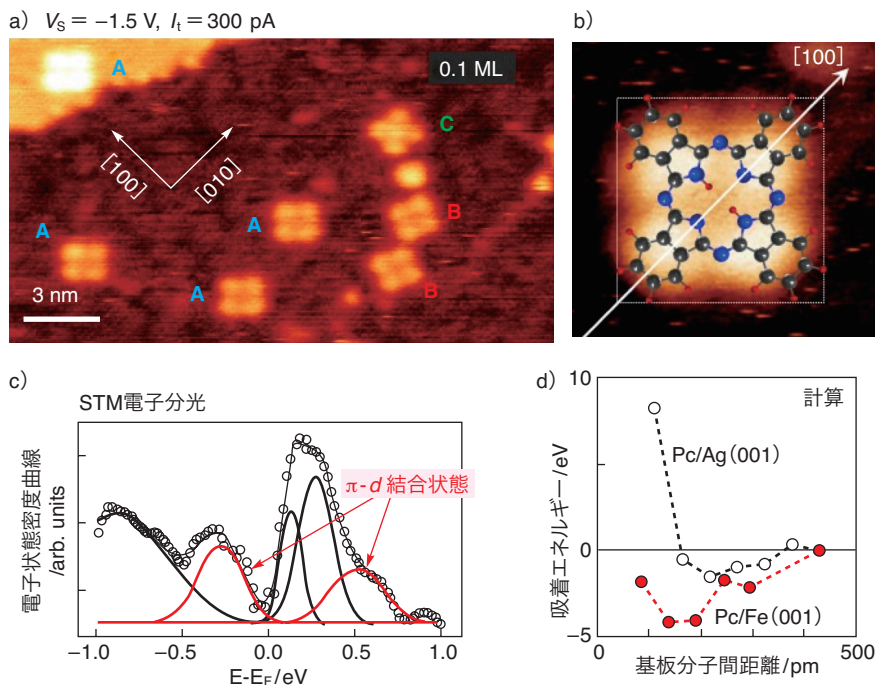


図4 Fe(001)単結晶基板上的フタロシアニン H₂Pc 単分子の超高真空・室温 STM 計測

a) 超高真空・室温での STM 像。A, B, C の三つの吸着サイトがある。STM 像はセットポイント電圧 $V_s = -1.5$ V, トンネル電流 $I_t = 300$ pA で計測した。b) 最安定な吸着サイト type A の分子の拡大像, c) 分子上で計測した電子状態密度曲線, d) 第一原理計算による H₂Pc 分子の Fe(001) と貴金属 Ag(001) 上での吸着エネルギーの比較⁶⁾。

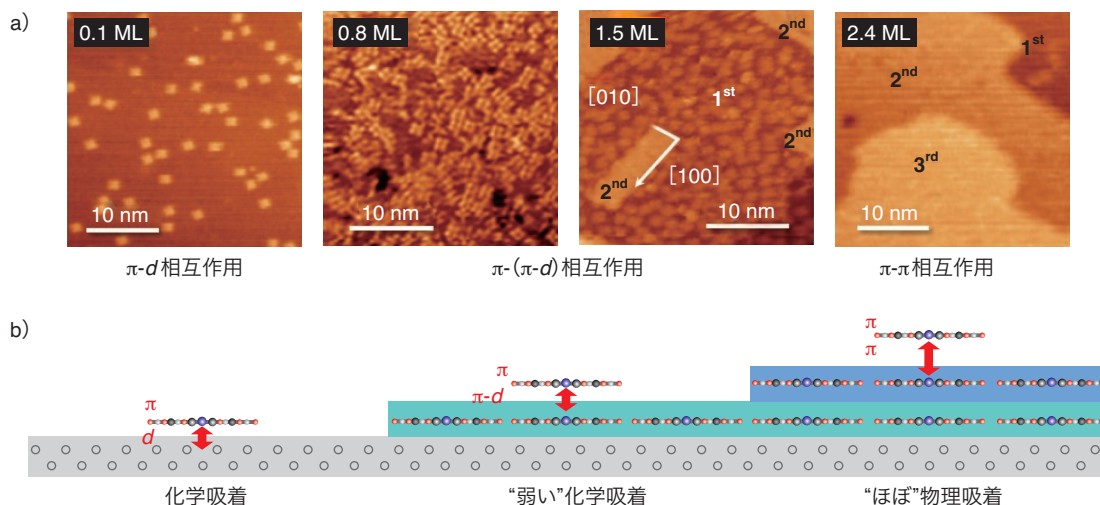


図5 Fe(001)単結晶基板上的フタロシアニン H₂Pc 単分子膜の成長過程
a) 0.1 ML から 2.4 ML まで分子を吸着させた際の表面 STM 像。 b) 基板と 1 層目, 1 層目と 2 層目, 2 層目と 3 層目の電子結合モデル⁵⁾。

めて困難であることを意味する。この問題は、有機分子を用いた微細デバイス実現への大きな壁となる。

3d 磁性金属上の単一有機分子膜

そもそも、なぜ貴金属基板上で有機分子は容易に動けるのだろうか。それは、基板の Fermi 準位近傍で比較的自由な s 電子が支配的だからである。もしそうならば、Fermi 準位近傍に強い局在 d 電子をもつ 3d 磁性基板を用いることで、基板と分子間で強固な結合が発現し、室温でも「安定な」1 個の有機分子や単分子膜の作製が実現できるかもしれない。幸い筆者らの研究室では、以前より超高真空・低温にて STM による磁性薄膜の研究を行ってきた^{5~12)}。そこで筆者らは、強磁性で最も単純な bcc-Fe(001) ウィスカー単結晶を基板に用いて単分子膜の作製を試みた。

図 4 (a), (b) は、原子レベルで平坦・清浄化した Fe(001) 基板上にフタロシアニン分子 (H₂Pc) を室温で吸着し、それを STM で観察した結果である (すべて超高真空環境で測定)⁶⁾。四葉のクローバーのような四つの輝点が 1 個のフタロシアニン分子である。驚くべき

ことに、室温でも有機分子を 1 個ずつ確認できている。これは、貴金属基板上では考えられなかったことだ。

STM の利点は、試料表面の各原子位置で局所的な電子状態を計測できることである。図 4 (c) に示す STM 電子分光と第一原理計算の結果から、有機分子の π 軌道と Fe(001) の d 電子状態が混成し、界面で新たな π -d 結合状態が発現す

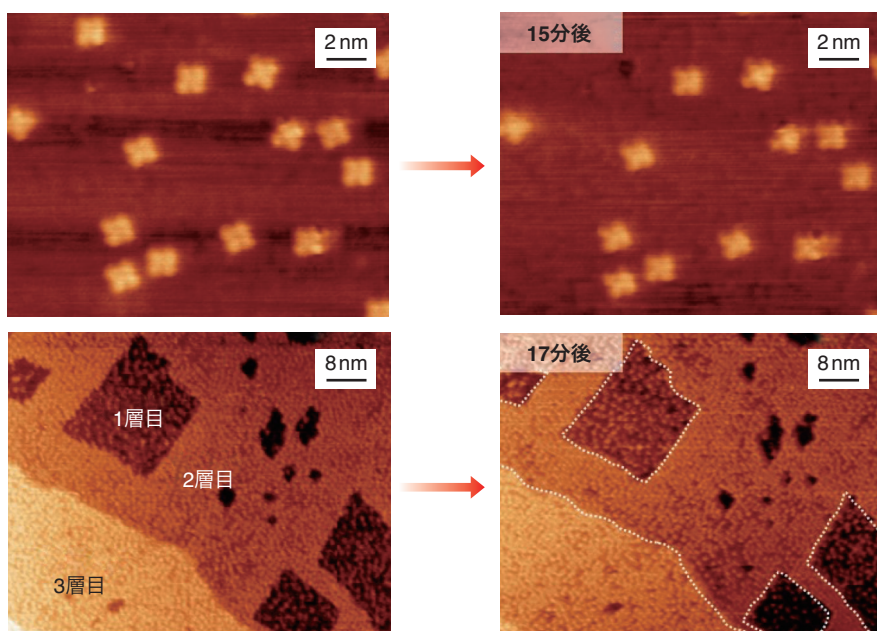


図6 Fe(001)単結晶基板上的フタロシアニン分子の超高真空・室温 STM 観察
上側：単分子の時間変化, 15 分経過しても変化なし。下側：分子膜の時間変化, 17 分経過しても変化なし⁵⁾。

ることが明らかになった。その結果、図 4 (d) に示すように、貴金属に比べて Fe(001) 基板は -4.2 eV の強い吸着エネルギー、そして貴金属表面よりはるかに高い熱拡散バリアをもつことがわかった⁶⁾。

この Fe(001) 基板に、さらに分子を吸着していった結果を図 5 (a) に示す。0.1 ML (monolayers) では、単一分子が確認できる (厚さ約 0.15 nm)。0.8 ML では、単一分子が Fe(001) 基板を埋めるように増えていくが、先に吸着した分子の上に別の分子が吸着することは確認されなかった。Fe(001) 基板表面がほぼフタロシアニン分子で埋め尽くされた上に、2 層目が成長する (厚さ約 0.3 nm)。1.5 ML 吸着させた表面を観察すると、面白いことに 2 層目の分子は $p(5 \times 5)$ 構造をもった二次元規則配列膜を形成していた。また、2 層目であるにもかかわらず、bcc-Fe(001) の結晶方位を感じ取り、 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿って成長しているため、正方形の特徴的なステップが確認できる。これは、1 層目分子の π -d 混成軌道と 2 層目分子の π 軌道が結合しているためだと推測される (図 5b, モンテカルロシミュレーションにより実証済み)⁵⁾。

応用上、重要な点は、以上の Fe(001)-3d 磁性金属上の単一有機分子および単分子膜が、室温であっても熱拡散せず「安定に」存在しつづけられるかという問題である。図 6 に Fe(001) 上のフタロシアニン単一分子と二次元分子膜の経時観察画像を示す。どちらの場合も、15 分以上経過しても形状や分子位置の変化がまったく確認されなかった。つまり、フェルミ準位近傍に局在電子状態をもつ 3d 磁性金属表面は、室温でも安定・熱拡散しない単一有機分子や単分子膜を実現する基板となりうることをはじめて実証できた。

この研究では、フェルミ準位近傍に 3d 局在電子状態をもつ磁性金属基板を原子レベルで平坦化・清浄化させることで、室温であっても π 共役系有機分子が熱拡散しない「安定で超薄い (厚さ約 0.3 nm)」分子膜が実現できることを実証した。現在、単一有機分子や単分子膜の研究は低温環境が主流だが、単分子デバイスの実用化には室温で安定に機能する極薄の分子膜が必須である。今回の成果は、その実現に向けた重要な知見が得られたと考えている。

謝辞：本研究は、三重大学の中村浩次先生、京都大学の依光英樹先生との共同研究です。また、本研究の実施には科研費 (No. 25110011, 25600012) の支援を受けました。

参考文献

- 1) Semiconductor Industry Association, "The International Technology roadmap for semiconductors (ITRS) 2013 Edition," (2013).
- 2) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 3) E. Inami, M. Yamaguchi, T. Yamaguchi, M. Shimasaki, T. K. Yamada, (2018) submitted.
- 4) P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates, *Prog. Surf. Sci.*, **85**, 206 (2010).
- 5) E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu, T. K. Yamada, *Sci. Rep.*, **8**, 353 (2018).
- 6) T. K. Yamada, Y. Yamagishi, S. Nakashima, Y. Kitaoka, K. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **94**, 195437 (2016).
- 7) H. Tanaka, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, R. Negishi, Y. Kobayashi, S. Kasai, T. K. Yamada, T. Ogawa, *Sci. Rep.*, **5**, 12341 (2015).
- 8) Y. Yamagishi, S. Nakashima, K. Oiso, T. K. Yamada, *Nanotechnology*, **24**, 395704 (2013).
- 9) S. Nakashima, Y. Yamagishi, K. Oiso, T. K. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 110115 (2013).
- 10) A. Bagrets, S. Schmaus, A. Jaafar, D. Kramczynski, T. K. Yamada, M. Alouani, W. Wulfhekel, F. Evers, *Nano Lett.*, **12**, 5131 (2012).
- 11) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.*, **3**, 938 (2012).
- 12) S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T. K. Yamada, A. Bork, M. Bowen, E. Beaurepaire, F. Evers, W. Wulfhekel, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 185 (2011).