

分子-電極接合形成過程の XAFS による構造解析

高草木 達

北海道大学触媒化学研究センター

1. はじめに

近年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、適当な試料や測定手法が少なく、不明な点が多い。これまで、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る¹⁾。しかし測定中に分子が移動・蒸発するなど、電極と分子のコンタクト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、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自己組織化単分子層、シリコン上 Si-C 結合を介した有機単分子層等を用いれば、基板と分子は共有結合で強固に固定され、また分子は rigid かつ規則性の高い構造を有するため、分子層上に金属層（電極）を形成し、基板との間で電流電圧測定を行えば分子の電気伝導性に関して信頼性の高い測定が可能となる（図1）。またこうした金属層/有機単分子層/金属（半導体）基板からなる接合構造は、分子エレクトロニクスにおいて新たなデバイスコンポーネントへの応用（たとえば有機単分子層を用いた FET）が期待されている²⁾。しかしながら金属層を分子層上“のみ”に形成（すなわち短絡のない状態）するのはそれほど容易ではない。本講演では、これまで報告されている金属/単分子層/金属（半導体）接合構造作成の試みを紹介し、また我々が現在行っている Si(111)単結晶表面上に形成したアルキル単分子層への Pt 層構築に関して、XAFS を含む種々の構造解析手法により評価を行った結果を述べる。

2. 従来報告されている有機単分子層修飾表面への金属層形成法

最もシンプルな金属層の形成法は真空蒸着であろう。Nagy らは Au 表面上に形成したヘキサデカンチオール SAM ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{S-Au}$) 上への Cu 蒸着について、飛行時間型二次イオン質量分析計により調べた³⁾。その結果、 Cu_x^+ ($x=1-3$) のみならず、 CuSH_x^+ 、 $\text{Au}_x\text{Cu}_y\text{S}_z^+$ 、 $\text{CuS}(\text{CH}_2)_x^+$ も観測された。すなわち、Cu は SAM 上に堆積するとともに、SAM 内を貫通し Au 表面まで到達していると考えられる。この場合には SAM の配向性低下が予想される。彼らは Cu と SAM 表面との相互作用を増すため、 $-\text{CH}_3$ 末端ではなく種々の官能基 ($-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$) を末端に有する SAM への析出も試みているが、SAM 内への貫通を完全に抑制することはできていない。他の様々な金属 (Au、Ag、Al、Ti、Cr、Fe 等) の蒸着も試みられているが、やはり SAM 内への貫通が起こると報告されている。一方最近、溶液プロセスを用いて分子層の末端官能基への金属錯体イオンの選択的な吸着及び電気化学的還元によって、分子層上“のみ”に金属層を形成する方法が、魚崎ら⁴⁾や Kolb

ら⁵⁻⁷⁾のグループによって報告されている。魚崎らは末端に-SH基を持つAu(111)上ジチオールSAM、Kolbらはピリジル基を有するピリジンチオールSAMを用い、金属錯体イオンを溶液中において官能基との相互作用を通じて表面固定化し(チオール基とPtCl₄²⁻、AuCl₄⁻及びピリジル基とPd²⁺、Rh³⁺、PtCl₄²⁻)、その後錯体イオンを含まない溶液中で吸着した錯体イオンを電気化学的に還元することで金属層を得ている。Kolbらは電気化学STMを用い、吸着錯体イオンの還元に伴い、厚さが一原子程度の二次元的な金属層が島状に形成することを見出している。しかしながらこうした調製法において、吸着錯体イオンや金属層の詳細な構造についてはよくわかっていない。

3. Si(111)単結晶表面上に形成した末端に-SH基を有するアルキル単分子層へのPt層構築

Au(111)上において末端に-SH基を有する有機単分子層を用いることで分子層上のみならずPt層を析出可能であるという結果をもとに、応用上重要なSi基板への展開を図った。水素終端化Si(111)を出発物質として、アルケンチオール(CH₂=CH(CH₂)₉SH)とのヒドロシリル化反応により、基板とSi-C共有結合を介し、末端に-SH基を有するアルキル単分子層を形成した。この表面をK₂PtCl₄水溶液に浸漬させることで、PtCl₄²⁻をチオール基に固定化し、NaBH₄による化学還元または電気化学的還元によりPt層を得た。各調製過程は全反射赤外分光法(ATR-IR)、XPS、AFM、電気化学測定により評価した。また吸着錯体イオン及び析出したPt層のXAFS測定を行った。さらに実際に本接合構造(Pt/アルキル単分子層/Si(111))の電流電圧特性(IV特性)の評価も行った。

[謝辞] 本発表に関する研究内容は、講演者が2008年3月まで所属した北海道大学理学研究院化学部門物理化学研究室(魚崎浩平教授)において得られたものである。またそのうち、XAFS測定は北海道大学触媒化学研究センター 朝倉清高教授、国際基督教大学 田旺帝上級准教授、お茶の水女子大学 近藤敏啓准教授との共同研究である。これらの方々に感謝する。

[文献]

- (1) P. Visconti et al., *Nanotechnology* **15** (2004) 807. (2) R. T. Weitz et al., *Nano Lett.* **7** (2007) 22. (3) G. Nagy and A. V. Walker, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 12543. (4) D. Qu and K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17570. (5) T. Baunach et al., *Adv. Mater.* **16** (2004) 2024. (6) M. Manolova et al., *Surf. Sci.* **590** (2005) 146. (7) M. Manolova et al., *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 2740.

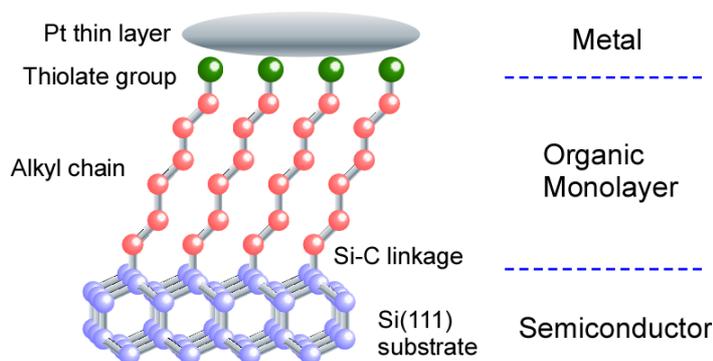


図1. 金属/有機単分子層/金属(半導体)接合構造。ここではPt/アルキル単分子層/Si(111)基板の例を示した。