

STM による極性有機分子の分子配列の直接観察

竹林 康夫*・瀧 正二**・岡部 弘高**
原 一広**・谷口 宏***・竹原 健司****
磯村 計明****・松重 和美**

Direct Observation of Molecular Arrangements in Polar Organic Molecules by STM

Yasuo TAKEBAYASHI, Seiji TAKI, Hiroataka OKABE,
Kazuhiro HARA, Hiroshi TANIGUCHI, Kenji TAKEHARA,
Kazuaki ISOMURA and Kazumi MATSUSHIGE

(Received November 30, 1992)

Abstract: A STM (Scanning Tunneling Microscope) with an atomic-scale resolution provides much useful information that has never been made clear by other analytical methods, and is now utilized as a key tool for "nano technology". As a part of a research project on molecular electronic devices, we have observed two newly synthesized liquid crystals, the molecules of which contain different dipole moments, by using our STM system with extremely high resolution. From the clear images obtained, it was revealed at the atomic or molecular level that how the molecules are adsorbed on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate, make the packing structures, and constitute the molecular arrangements.

Keywords: STM, Molecular device, Polar organic molecules, Liquid crystals, Graphite, Molecular arrangements

1. ま え が き

1982年 G. Binnig と H. Rohrer によって開発された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM)¹⁾は、探針・試料間の伝導電子のトンネル現象という量子効果を利用した独特の原理に基づく顕微鏡である。その装置構成が比較的簡単であるにもかかわらず、原子尺度の分解能で試料表面を実空間で測定でき、真空中に限らず様々な環境下においても表面の電子状態を計測できるので、幅広い分野に期待されている。表面分析の分野においても、試料にダメージを与えることなく表面の原子・分子レベルでの観察が可能になったという点で、従来の方法では得ることのできなかった多くの情報を得ることに貢献し、

新しい分析法としてその地位を確立しつつある。一方で、STM は一個一個の原子を操作する可能性を示した²⁾ことから、「ナノテクノロジー」と呼ばれる原子・分子操作技術の領域からも注目され、有力な手法としてその利用や応用が試みられている。

STM による有機物の観察は、多くの研究者らによって試みられ、現在までに液晶分子をはじめとする種々の有機物質の STM 像が報告されている³⁾⁻⁶⁾。本研究では、特に分子内に双極子モーメントを有する極性有機分子に注目し、二種類の新規合成の液晶性低分子を対象にその超薄膜の STM 観察を行った。これは、将来の分子デバイス創製において必要となるであろうと思われる分子配向を有する有機超薄膜の構造解明、さらに分子レベルでの表面加工・分子個別操作の可能性を調べるという目的も兼ねている。

2. 原理および装置

STM は、探針、試料、微動・走査素子、粗動機構、

平成4年11月30日 受理

*応用物理学専攻修士課程

**応用理学教室

***応用物質化学教室

****北九州工業高等専門学校

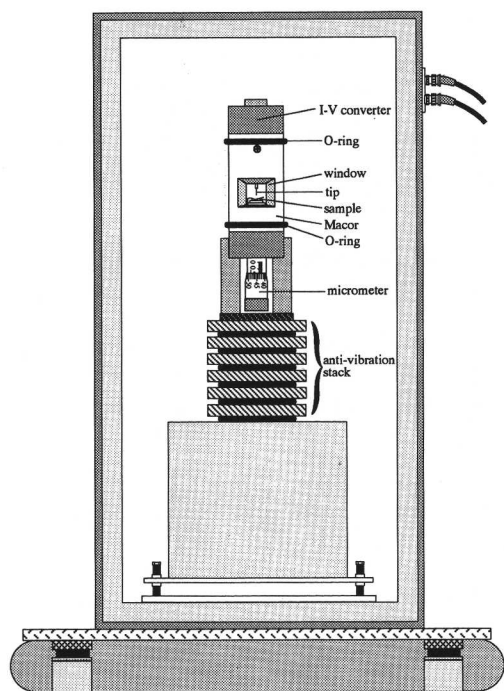


図-1 試料セルと除振台の概略図

計測・制御用電気回路、画像処理・表示装置、および除振機構から構成される。その動作原理は、まず原子スケールの鋭さを持った探針をトンネル電流が流れるようになるまで試料に近づけ、トンネル電流が一定になるように探針と試料間の距離を電気系によって制御してその距離を一定に保ち、この状態で探針を二次元的に走査する。探針先端は原子のスケールで試料表面の凹凸をなぞるので、探針の動きを画像化することによって STM 像は得ることができる。

ここでの観測は全て、本研究室で設計し製作した STM 装置⁷⁾を利用した。この STM 装置は主に試料セル、制御・観測用電気回路、コンピューター、除振台から構成されている。図-1 は試料セルと除振台の概略図であるが、除振台はステンレス鋼のスタック、ゴム製 O-リング、自動車のチューブ、砂、及び木箱が巧みに組み合わされた構造となっており、ほぼ完璧に防振と防音の機能を果たした。そして電気回路によって、探針・試料間の距離、XY 方向の走査、微動機構等の各制御が行われ、表面の形状データの取り込み、画像処理、表示、保存等は、PC-9801 で行われた。

一般に、STM 装置に対する性能評価用標準試料と

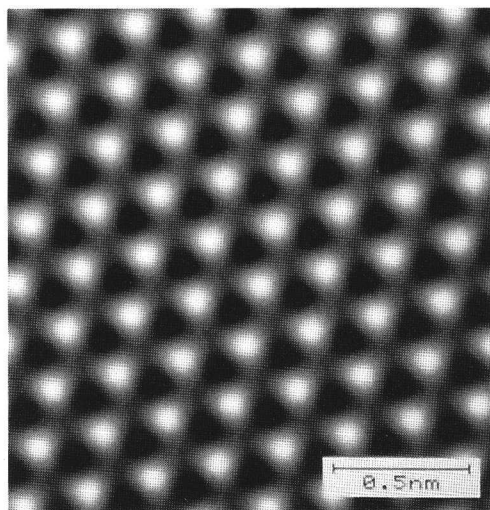


図-2 HOPG の STM 像

して利用されているものに、高配向焼結グラファイト (HOPG) があるが、本装置を利用し測定した HOPG の STM 像を図-2 に示す。グラファイト表面の凹凸が個々に分離し、大変鮮明な表面像が得られている。この像より明らかであるが、本装置は極めて高い分解能と高 SN 比を有しており、装置の信頼性も十分であるということが出来る。

3. 試 料

対象とした試料は、液晶性の有機低分子であり、同時に分子内に双極子モーメントを有する極性有機分子

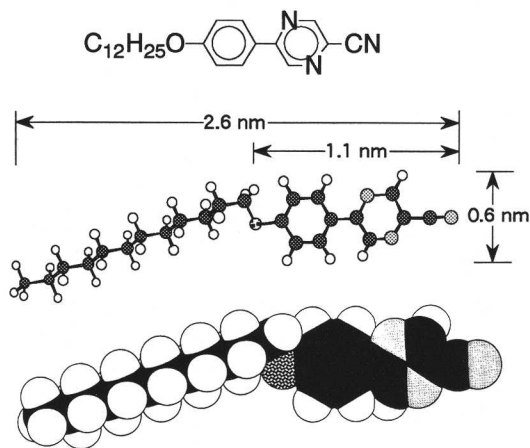


図-3 DOPPC の分子構造

でもある。ここでは、双極子モーメントの方向の異なる二種類の試料の観察を行った。STM で有機物質を観察するには、はじめにこれらの分子を導電性の基板に吸着させ STM 観察用の試料を作製することが必要である。

3.1 DOPPC

はじめに観測を行った試料は〔5-(p-dodecyloxyphenyl)-pyrazine-2-carbonitrile〕であり、その分子式は $C_{12}H_{25}O-C_6H_4-C_4N_2H_2-CN$ と表される。(以下 DOPPC と略す) この分子は図-3 に示すように π 電子を有するベンゼン環とピラジン環からなり、末端がシアノ基とアルコキシル基を持つ構造をしているため、シアノ基からアルコキシル基の方向(分子軸方向)に向かって大きな双極子モーメントが存在する。液晶性については、サーモトロピック液晶であり、85℃から111℃の間で、スメクチック相を示す。また分子長は約 26 Å であり、試料の形状は針状の結晶(whisker)で白色透明をしている。

3.2 DOPCP

もう一つの試料は、〔6-(p-dodecyloxyphenyl)-3-chloropyridazine〕であり、その分子式は $C_{12}H_{25}O-C_6H_4-C_4N_2H_2-Cl$ と表される。(以下 DOPCP と略す) この分子は図-4 に示すようにベンゼン環、ピリダジン環、アルコキシル基から構成され、末端はシアノ基ではなく Cl 基となっている。ピリダジン環内における電子分布の偏りから、分子内には分子軸方向よりもむしろ分子軸に垂直な方向に大きな双極子モーメントが存在する。この分子もサーモトロピック液晶であり、

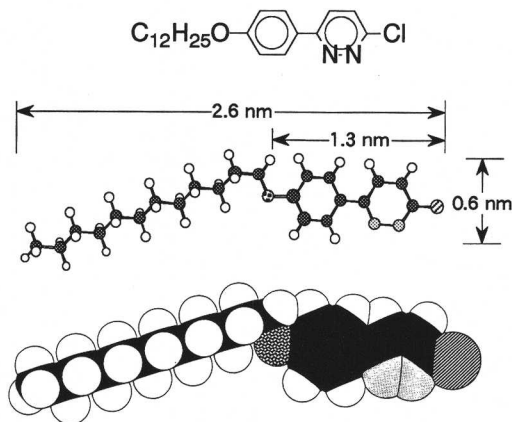


図-4 DOPCP の分子構造

122~123℃から147~148℃の間で液晶相を示す。分子長は約 26 Å であり、形状も同様に針状の結晶で白色透明である。

3.3 観測用試料作製

有機物の STM 観察においては、物質間のトンネル電流の伝導機構が詳細には解明されておらず、有機物質の STM 像の解釈の仕方についても様々な議論がされている。いずれにしても、サンプルプレパレーションは観察対象物のクリアな像を得られるか否かを左右している要因の一つと考えられ基本的な課題となっている。観測に際しては、まず液晶分子を導電性であるグラファイト(HOPG)基板に吸着させ STM 観察用の試料を作製した。

液晶分子の基板への吸着法には、基板の上に少量の液晶を載せそれをヒーターで加熱し再配列させる方法や、液晶分子の蒸気中に基板をさらして吸着させる方法などがあるが、今回我々は後者に近い方法で作製した。まず独自の試料吸着ユニットを作製し、真空恒温器を利用して液晶を基板へ吸着させた。図-5 が液晶を基板に吸着させるユニットの概略図である。液晶と HOPG をセットした吸着ユニットを真空恒温器内に置き、温度や時間などのパラメーターを様々に変化させていき、最適な試料作製条件を探していった。液晶分子は基板にできるだけ薄く吸着させることが肝要で、HOPG の劈開面(鏡面)に吸着の様子が肉眼で明ら

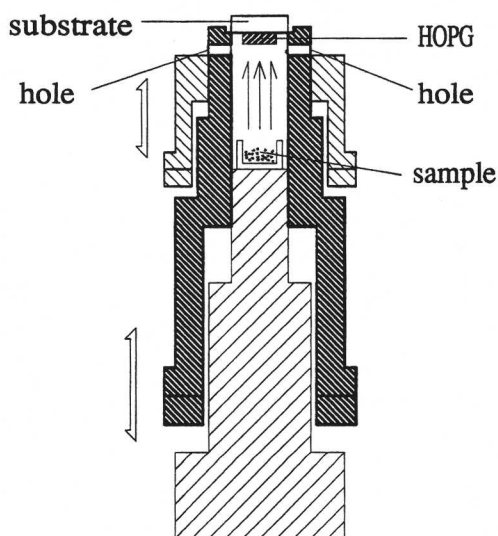


図-5 試料吸着ユニットの概略図

かに確かめられる程の厚い試料は良好な STM 像は得られなかった。以上のようにして試料は準備した。

4. 測定方法

前述の方法で作製した観測用試料を、STM 装置の試料セルにセットする。試料セル内は、空気中の水分による試料への悪影響を防ぐために、真空引きした後乾燥窒素と置換した。測定は全て室温で、探針は定電流モードで走査した。バイアス電圧は 1V，トンネル電流は約 100~300pA 間で測定した。

5. 結果と考察

5.1 DOPPC

図-6(a), 7(a)に HOPG 上に吸着した DOPPC の STM 像を示す。これらの像は、探針を下ろす場所を変えたり、また探針を下ろした近傍の走査領域を変えることによって観察されたものである。

まず図-6(a)を見てみると、明るく列状の大きな周期があり、その列の中に小さな周期が繰り返されている。この比較的明るい大きな周期の列の部分は、液晶

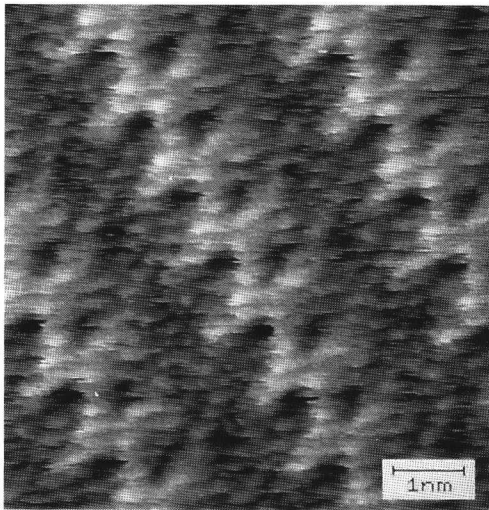


図-6(a) DOPPC の STM 像

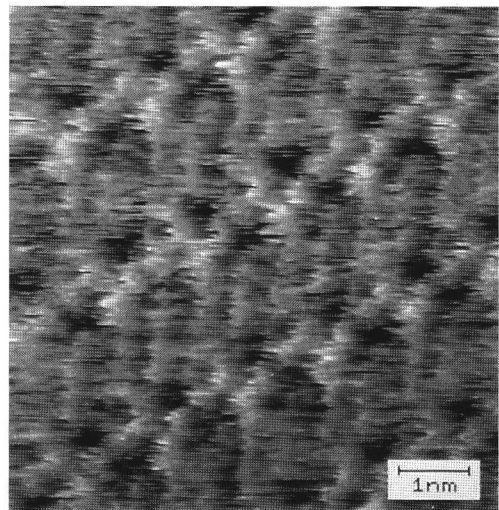


図-7(a) DOPPC の STM 像

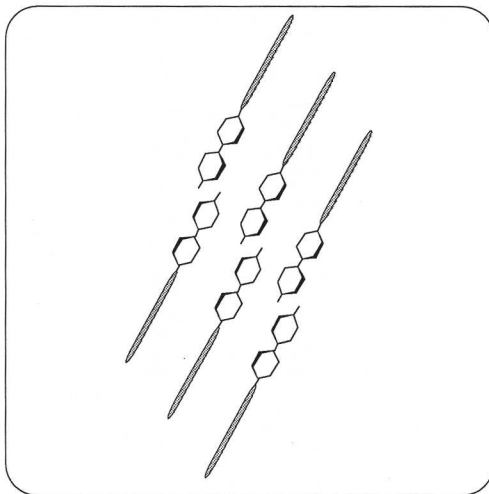


図-6(b) 分子配列の模式図

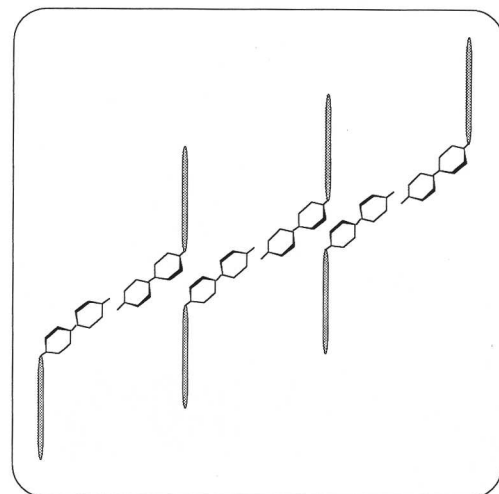


図-7(b) 分子配列の模式図

分子内における芳香環の部分であると考えられる。また暗い領域に、明るい部分から延びているように見える部分はアルキル鎖であると考えられる。そして個々の分子は一つおきに逆向きに並び、それが列内に繰り返されている。向かい合った構造は、分子自体が持つ極性を打ち消すような構造であり、エネルギー的にも安定なものであると考えられる。大きな列の周期は約 28 \AA の間隔となっている。この分子配列を模式的に表したものが図-6(b)である。

図-7(a)に関しても、同じように大小の周期を確認することができる。この像をさらに詳しく見てみると、明るい領域に、ピラジン環、ベンゼン環の部分に対応していると思われる二つの丸状の連なった部分を確認できる。そして、それが向かい合わせて一組となり、その向かい合わせが列状に配列した構造になっているように考えることができる。そして、それぞれの明るい部分からアルキル鎖のようなものが延びているのも確認できる。明るい列状の部分の間隔は約 21 \AA となっており、像より明らかであるがこの配列は芳香環の部分とアルキル鎖の部分がわずかに屈曲して配列している。図-7(b)はこの様子を模式的に表したものである。

以上のように、実際に観察された STM 像から配列がどのようなになっているかをある程度推測することも可能であるが、さらに、得られた像のうち図-7(a)についてより詳細な解析を行った。すなわち、この像をもとにエネルギー計算（コンピューターシミュレーション）

から配列がどのようなになっているかを試みた。ここでの計算は、二次元平面内における多極子-多極子静電相互作用のみを考え、分子軌道計算によって求めた電荷密度を用いて静電相互作用の評価を行った。その結果得られた極小のエネルギー値を与えるシミュレーション像（分子配列）が図-8である。これは実際に観測された分子配列とよく合致しており配列は静電相互作用で考えてうまく説明でき、エネルギー的にもみても妥当であるということを示唆したものであると考えられる。

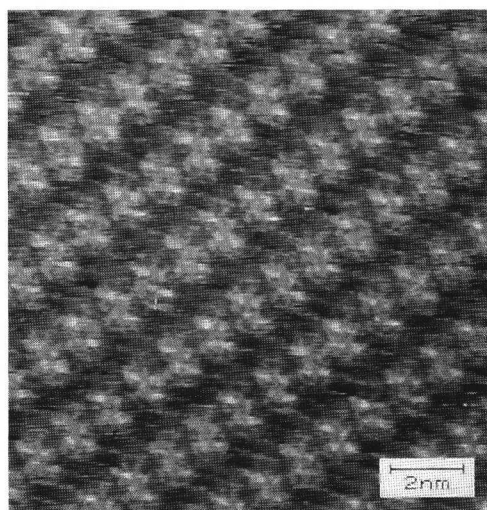


図-9(a) DOPCP の STM 像

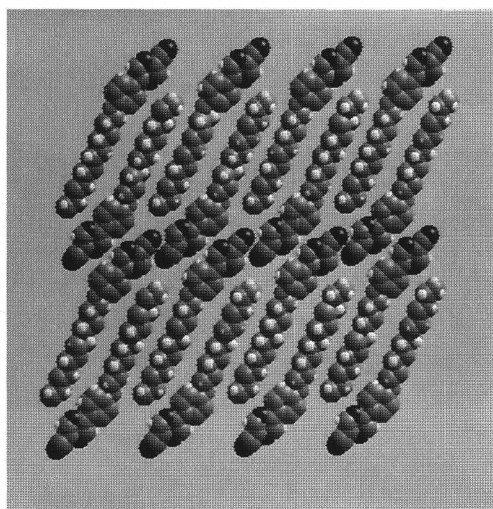


図-8 分子配列のシミュレーション像

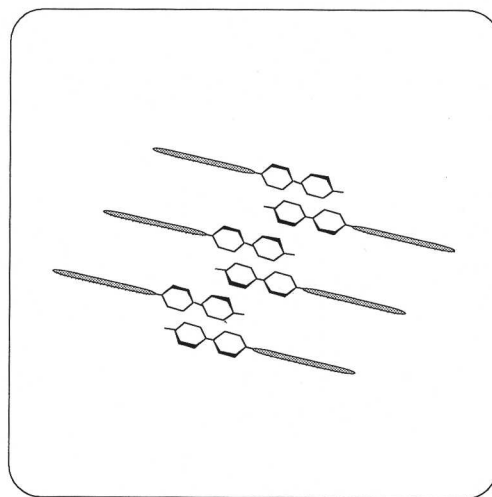


図-9(b) 分子配列の模式図

5.2 DOPCP

図-9(a)~11(a)に DOPCP の STM 像を示す。これも DOPPC と同様にして HOPG 上に吸着させたものである。これらの像も走査領域などを変えることによって得られたものである。まず図-9(a)は、走査エリアを広くして測定したものであるが、DOPPC のように HOPG 基板に吸着した液晶分子が、周期をもって二次元的に配列している様子を確認できる。そして明るい列状の大きな周期があり、その列の中にもまた小さな周期が繰り返されている。さらに列内の小さな

明るい部分からアルキル鎖のようなものが延びており、それと向かい合わせに同じような構造が対面し、この向かい合って並んだ分子二個を最小単位として分子列が構成されている。模式的に表したものが図-9(b)である。

探針を下ろす場所を変え図-10(a)のような像も得られた。図-9(a)と同様に向かい合った分子の二次元的な配列を確認できるが、図-9(a)と異なるのは一個の分子内におけるピリダジン環に対応していると思われる部分が丸状ではなく面積が小さくなっていること

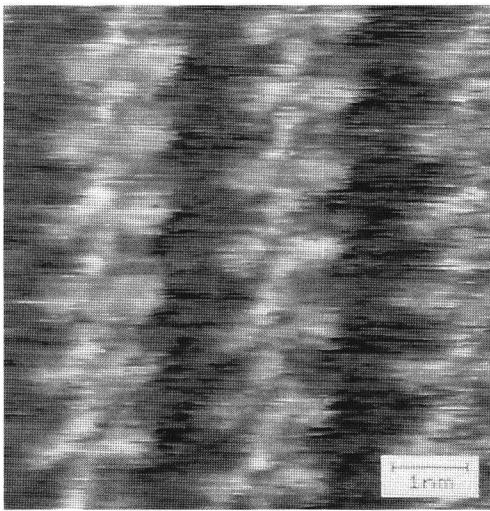


図-10(a) DOPCP の STM 像

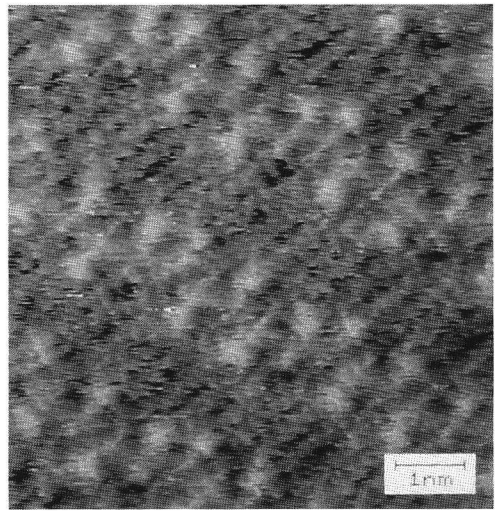


図-11(a) DOPCP の STM 像

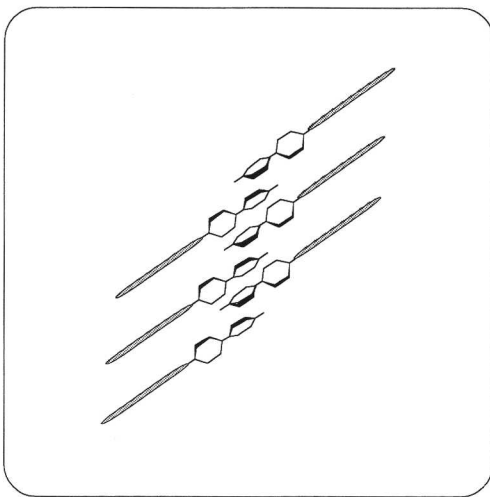


図-10(b) 分子配列の模式図

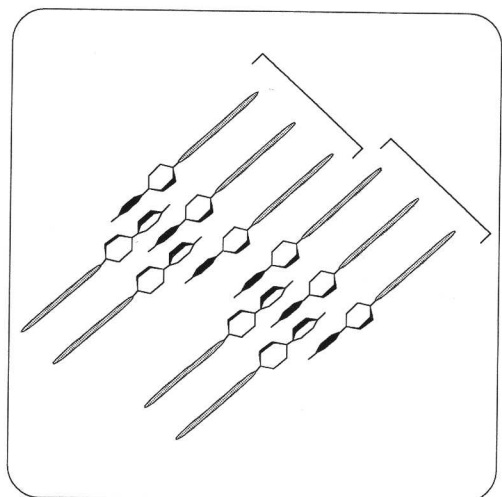


図-11(b) 分子配列の模式図

である。これは図-10(b)に示すように、ベンゼン環とピリダジン環が少しねじれているためであると考えられる。分子列の間隔は約 23 Å となっている。

これまで見てきた像は、向かい合った分子二個が配列構成の最小単位であったが、分子五個を最小単位とする分子配列も得られている。図-11(a)に示したのがそれである。列内全てにわたり分子が一つおきに逆向きに並んでいるのではなく、五個おきに分子軸方向に少しずれて同じ向きに並んでいるところが見られる。すなわち図-11(b)に示すように五個の分子をユニッ

トとした繰り返しの配列をとっていると考えられる。このような凝集構造をとる原因は今のところわかっていないが、図-12(a), 13(a)に示すように他にも得られている。これらの配列を模式的に表したものが、それぞれ図-12(b), 13(b)である。分子列はいずれも約 25 Å ~ 27 Å の間隔となっている。

5.3 双極子モーメント

次に得られた STM 像を別の観点から考察してみる。今まで多くの STM 像を得ているがそのどれにも普遍的なのは、分子配列は、逆向きに並んだ分子で構成さ

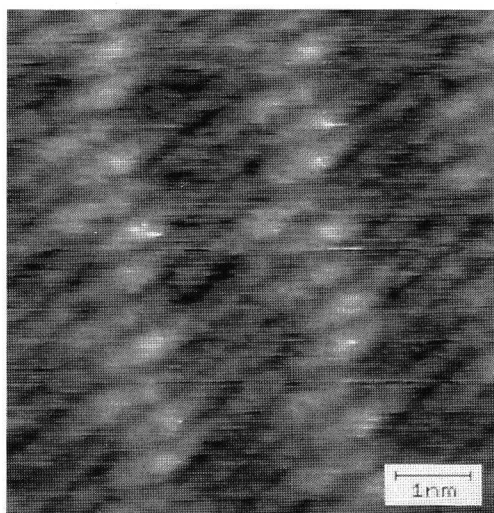


図-12(a) DOPCP の STM 像

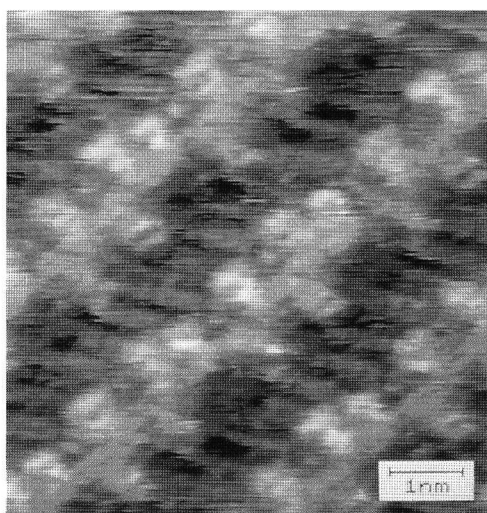


図-13(a) DOPCP の STM 像

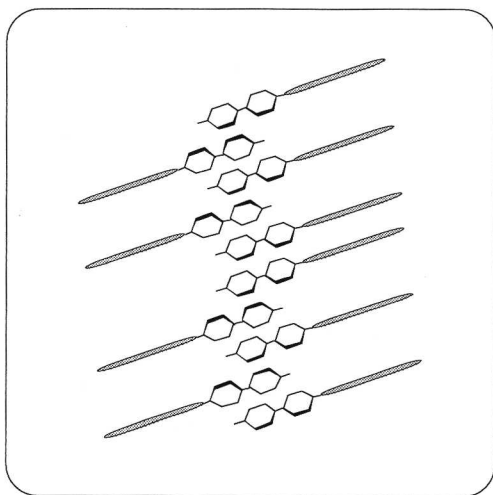


図-12(b) 分子配列の模式図

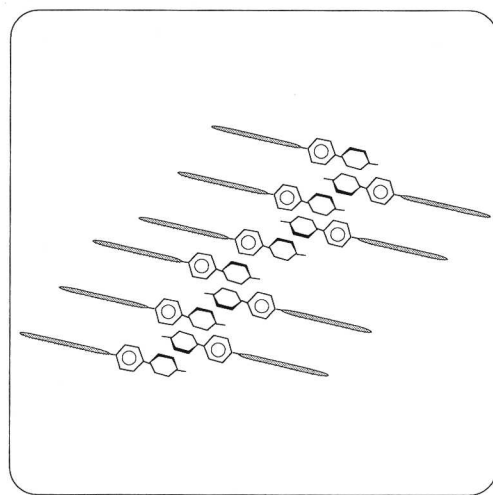


図-13(b) 分子配列の模式図

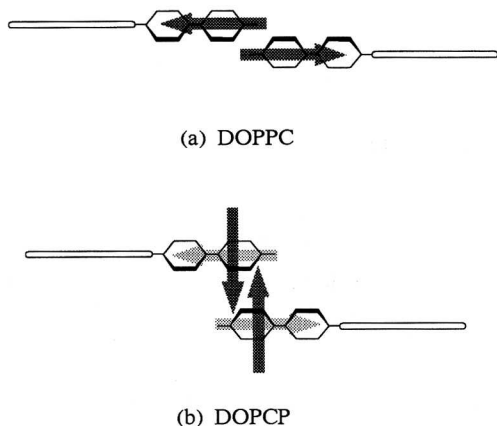


図-14 分子配列と双極子モーメント

れているということである。そして列内の分子同士の向い合わせを考えた場合に、対面した分子の“頭”の部分、すなわち分子内の芳香環側の侵入の深さが、DOPPC と DOPCP で根本的に異なっており、DOPPC に比べて DOPCP の方が“頭”の部分の侵入が深くなっている。その深さはおよそ芳香環一個分くらいであり、それは丁度隣合う分子のピリダジン環の部分が重なるくらいである。

ここで、この二種類の分子の双極子モーメントに着目してみる。前述したように、DOPPC は分子軸方向に、DOPCP は分子軸に垂直な方向にそれぞれ大きな双極子モーメントを持っている。したがって、まず DOPPC については、分子軸方向に双極子モーメントがあるために分子同士が互に向かい合った安定な構造をなしているが、分子軸に垂直方向の双極子を持たないために“頭”の侵入の深さについては特に束縛されない。これに対して DOPCP ではピリダジン環に起因する、分子軸に垂直な方向の双極子モーメントの影響が現れ分子の侵入を深くし、その度合はピリダジン環が重なるくらいである。ピリダジン環を重ねることによって、エネルギー的にはより安定な配列になっている。これらの状況を模式的に表したものが図-14である。

以上は、DOPPC と DOPCP の配列の違いについての一つの説明であるが、何が配列を決定するかという問題に対しては、吸着物や基板をはじめとする種々の要素、そしてそれらの相互作用なども含めて総合的に議論されるべきであると考えられる。

6. ま と め

今回、本研究室で自作した高性能の STM を利用し、極性の異なる二種類の新規合成極性液晶の STM 観察を行った。得られた STM 像から、これらの分子のグラファイト基板への吸着形態や分子配列構造などが、原子・分子レベルで明らかになった。このように超薄膜表面の構造を原子レベルで明らかにするということは、有機超薄膜の研究が盛んに行われているという昨今においては、基本的かつ重要な研究課題であり、その意義も大きいと思われる。著者らは STM を表面分析や構造評価などへの利用だけにとどまらず、機能性に富んだ有機超薄膜と融合し応用して新しいデバイス構築への展開を行おうとしている。本研究は、極性有機分子を対象とした分子エレクトロニクス、分子デバイスへの応用の基礎研究として行ったものであり、今後は分子レベルの表面加工・配向制御などを行っていく予定である。

参 考 文 献

- 1) G. Binnig and H. Rohrer: *Helv. Phys. Acta*, 55 (1982) 726.
- 2) D. M. Eigler and E. K. Schweizer: *Nature*, 344 (1990) 524.
- 3) J. S. Foster and J. E. Frommer: *Nature*, 333 (1988) 542.
- 4) D. P. E. Smith, H. Horber, Ch. Gerber and G. Binnig: *Science*, 245 (1989) 43.
- 5) M. Shigeno, M. Ohmi, M. Sugino and W. Mizutani: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 199 (1991) 141.
- 6) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 2542.
- 7) 瀧 正二, 岡部弘高, 松重和美: *九州大学工学集報*, 64 (1991) 399.