有機 STM と有機 MBE

原 正 彦

理化学研究所 国際フロンティア研究システム 351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

(1993 年 7 月 15 日 受理)

Organic STM and Organic MBE

Masahiko HARA

Frontier Research Program, RIKEN
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-01

(Received July 15, 1993)

近年、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた有機分子の実像観察が盛んに試みられている。しかし、一般の有機分子を対象とした STM を考えた場合、まだ十分確立した手法には成長していないのが現状である。そのような状況の中で、現在改めて注目されている物質系の一つが、エピタキシャル性を有する有機薄膜系である。今後の展開には、無機物質系で着目されてきたような表面・界面で 2 次元オーダーリングを有する理想系を抽出しなければならないことになると考えられる。そのような観点から、本報告では、これまでの有機 STM の報告の中から無機 STM に近いセンスから検討を行った研究例を示し、手法としての有機 STM の確立へのアプローチにはどのような内容が必要かを考察する。さらに、理想系である超高真空中における有機分子線エピタキシー (有機 MBE) 法に作製手法を限らず、広くエピタキシャル成長性に関連する有機薄膜系の領域を網羅しながら、有機分子の実像をとらえる有機 STM 研究の現状をまとめる。

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) の登場以来、表面・界面の構造解析に関する研究分野は飛躍的な展開を示した。一方この数年来、その STM を用いて、有機分子の実像を観察しようとする多くの試みがなされている。しかし、一般の有機分子を対象とした STM を考えた場合、その着目する領域が、今までに同分子系において詳しく議論されたことのない個々の原子・分子のオーダーということもあり、まだ十分確立した手法には成長していないのが現状であるといえる。それは、今までに有機分子そのものが、特に構造解析の領域で無機半導体系のように不純物を許さないクリーンな雰囲気中で、ウェルデファインされた表面・界面の条件のもとで議論されたことがなかったことに帰着する。

そのような状況の中で、有機 STM の分野において、現在改めて注目されている物質系の一つが、エピタキシャル性を有する有機薄膜系である。有機 STM を表面解析の一手法として確立させていこうとするトレンドは近

年盛んになりつつあるが、現在のところ、一つの目標とされているのが無機物質を対象とした STM である。その無機物質系のセンスを有機分子系に導入しようとする有機分子エピタキシャル成長薄膜は、有機 STM を展開するうえでの、重要な物質系となりつつある。

2. 表面分析としての有機 STM

通常、STM は表面分析の範疇に入れられる。しかし、表面分析自身は主に無機物質系を対象として成長してきた分野で、そのセンスからすると不確定な要素が多い有機分子系に対して、同じ観点から同じような議論を要求すること自体にやや無理があるともいえるかもしれない。実際、無機物質系を対象とした STM は、同物質系において今まで蓄積された表面分析結果と方法論のもとに成長してきた分野ともいえるだろう。一方、有機分子系では多少異なる観点から展開されてきた、と同時に、無機物質系のようなエグザクトなバックグラウンドがなく、たとえばアモルファス領域の上にピークを見出すような議論を行ってきたといっても過言ではない。しかし

ながら、そのような有機分子系の一見ハンディキャップとも思われる特性を理解したうえで（それは一方で無機物質系では実現できない多様性と利点でもあるが）、無機 STM を一つの目標として展開していく方法は、有機分子特有の議論手法からのアプローチと平行に考慮すべき重要な要素の一つと考えられている。

そこで考慮しなければならない重要なポイントの一つは、有機分子系においても、無機物質系で着目されてきたような表面・界面で2次元オーダーリングを有する理想系を抽出しなければならないことであろう。そのような観点から、本報告では、今までの有機 STM の報告の中から無機 STM に近いセンスから検討を行った研究例を示し、手法としての有機 STM の確立へのアプローチにはどのような内容が必要かを考察してみたい。さらに、理想系である超高真空中における有機分子線エピタキシー（有機 MBE）法に作製手法を限らず、広くエピタキシャル成長性に関連する有機薄膜系の領域を網羅しながら、有機分子の実像をとらえる有機 STM 研究の現状をまとめてみたいと思う。

以下、有機分子系を便宜的に次元で分類し、0次元系：無機原子に最も近い形からベンゼン環を増やして行ったような単純形状の縮合環系分子、1次元系：アルカンや液晶分子に代表されるアルキル鎖を延ばして行ったような棒状分子、2次元系：ポルフィリン・フタロシアニンに代表される面状分子、3次元系： C_{60} に代表される立体球状分子と種類を分け、それぞれの代表的な例、または今後期待される分子系をまとめてみたい。

3. 0 次元分子系（単原子系～縮合環系）

0次元系、つまりベンゼンのような基本的な単純形状の分子の STM 観察は、やはり無機原子に最も近い位置付けにあり、最も無機の MBE に近いセンスにあるといえる。ここでいう0次元分子の単結晶上の吸着について

の検討は 1970 年代より Somorjai らによって、主に低速電子線回折 (LEED) などを用いて議論されてきた歴史的背景がある¹⁾。LEED から得られた情報は、基板上の吸着サイトのみならず、その強度分布の検討からより詳細な議論が展開されていたが、実際の具体的な像はどのような方法を用いても得ることはできなかった。

それら縮合環系分子の吸着過程に関する STM 研究は、無機 STM も含めた全 STM 研究の中でも重要な分野の一つとして展開されてきたが、特に Chiang らの研究グループが多くの詳細な検討結果を報告している。その中でも、大谷らが報告したロジウム (111) 上のベンゼンと一酸化炭素の吸着状態の STM 像は、今まで電子線回折でしか議論されなかった分子の吸着構造を、実空間で観察した先駆的な研究として知られている（図 1）²⁾。Chiang らは LEED などの研究と同様に、超高真空中において面出しを行った単結晶基板上への縮合環系分子の吸着を行い、超高真空 STM を用いて再現性の高い実像を得ることに成功している。特に、基板の原子ステップ近傍における超格子構造や印加電圧の違いによる分子像の見え方の議論などは、有機 STM というよりも、むしろ無機 STM の範疇に属する印象を与えている。

この系のように、超高真空中のクリーンな雰囲気、面出しされた単結晶基板上でのエピタキシャル成長（コメンシュレート構造）の検討という基本条件を整えたこれらの研究は、有機 STM・有機 MBE を展開していくうえで、明らかにしておかなければならない基本事項を検討する重要な位置を占めている。最近では、同グループで Hallmark らが中心となって、ナフタレン以上の縮合環系分子の吸着過程の検討を続けて行っている（図 2）³⁾。

図 1 ロジウム (111) 上のベンゼン²⁾ $30 \times 20 \text{ \AA}$

図 2 白金 (111) 上のナフタレン³⁾ $300 \times 300 \text{ \AA}$

4. 1 次元分子系 (アルカン系～液晶系)

1 次元分子系における有機 STM で重要な位置を占める分子は、やはり液晶分子系である。これは有機 MBE の観点から少し離れる印象があるが、実際は、エピタキシャル成長性を含み、かつ界面の吸着構造、分子-分子間および分子-基板間の相互作用のバランスをシステムティックに議論できる系として、有機 MBE 法の検討に対して有用な情報を提供する重要な物質系である。

液晶分子の基板界面近傍における構造 (アンカリング構造) の検討は、材料研究の中で最も注目されている研究分野の一つになっている。それを考慮したうえで、液晶分子系において多くのシステムティックな検討が報告されている理由は、STM 観察で最も重要な要素である 2 次元でオーダーを有する試料が分子自身の熱揺らぎによって、比較的容易に形成できる数少ない有機分子系の一つだからであると考えられる。図 3 には岩壁らが報告した、アルキル鎖の長さを 7 から 12 まで変化させた同族列シアノビフェニル分子の MoS_2 上におけるアンカリング構造を観察した例を示した⁴⁾。この液晶分子系は空気中でへき開した単結晶基板上に空気中で拡散・再配列させ、空気中で STM 観察された系であるが、同族列分子の配列構造とバルクの相転移との関係⁴⁾ や異なる基板の上での配列構造形成の違い⁵⁾ などを系統的に検討した数少ない物質系である。

この物質系が、空気中でありながら比較的安定した STM が取れる理由として、この物質系が気体 (大気) / 固体 (アンカリング構造) 界面ではなく、液体 (等方的

分子層) / 固体 (アンカリング構造) 界面構造をもたらし、等方的分子層が真空層と同等のクリーンな環境を与えているという考え方もある。実際に空気中で作成した試料であるにもかかわらず、形成された配列は単結晶的であり、試料作成中の重要な過程であるアニールが不純物を排除するゾーンリファイニングの効果も有していると考えられている。

一方、McGonigal らの報告⁶⁾に見られるようなアルカン系の STM 像は、単純棒状分子を用いて、グラファイト基板上でのレジストリーのモデル的検討を試みたもので、その後、有機 STM において重要な 1 次元分子系の一つとして取り扱われるようになった。これは有機 MBE に対しても、第 1 層の形成要因を検討する際の重要な要素として注目されつつある。

さらに、アルキル鎖がグラファイト基板に対してどのように吸着しているかの問題のみならず、有機 STM で得られる実像が、実際には何を見ているかの議論にまで発展している。つまり、炭素原子数が多い棒状分子を用いると、STM 像の中にモアレ構造が現れ、これが基板の周期構造に対して、コメンシュレートからインコメンシュレートに遷移する様子を表わしていると考えられ、理論的解釈が期待されている。

このアルカンの系は、その分子端または中央付近にベンゼン環を導入したものも検討されており、0 次元分子系と同様に構造解析の基本を検討している系として注目されている。図 4 には、黒田らの報告した脂肪酸系 LB 膜の STM 像例を示した⁷⁾。STM 像上でラインとなって見える部分が分子端の配列を示していると解釈してい

図 3 シアノビフェニル同族列のアンカリング構造⁴⁾ 各 $100 \times 100 \text{ \AA}$

10nm

図4 脂肪酸系 LB 膜⁷⁾

る。なお、ここでは LB 膜といっても LB 法で基板の上に分子層を乗せたということであり、LB 膜を直接見たものとは異なることに注意しなければならない。

この LB 法に限らず、有機 MBE 法においても、単分子層程度の吸着層形成、つまり無機物質で用いられている MBE 的な制御された少量の吸着を有機分子系で実現することが、有機 STM 像観察の重要なポイントであると考えられている。これは単純な問題ではあるが、一方で、有機 STM で解決しなければならない試料作成問題の重要な鍵を握っているといえる。実際、有機 STM で報告されている再現性の高い STM 像はすべて、その単分子層程度の吸着と再配列制御に成功している系である。

最近では、STM の掃引速度の向上により、1 秒間に 10~40 画面の STM 像が記録されるようになり、リアルタイムに近い観察が可能になりつつある。そのような STM の対象としても 1 次元分子系が用いられており、そこでは分子のスライディングによるディスロケーションの移動など、動的観察が試みられている⁸⁾。

図5 銅上銅フタロシアニン⁹⁾ 150×150 Å

図6 金上銅フタロシアニン 120×120 Å

5. 2 次元分子系 (フタロシアニン系)

2 次元分子系の STM で代表的な物質系は、フタロシアニンである。それは同分子で超高真空中の有機 MBE を用いた配列制御が可能で、かつ電子線回折を用いた構造解析が可能であることによる。図 5 に Wilson らによって報告された銅の単結晶上における銅フタロシアニンの実像観察例を示した⁹⁾。これは 0 次元分子系で紹介したベンゼンなどの吸着に用いられている Chiang らと同じ装置系で得られた結果であるが、1 分子内における HOMO・LUMO の計算から予想される電子状態との比較を行い、初めて 1 分子の内部構造をとらえた STM 像として知られている。

フタロシアニンは比較的、熱にも安定で、その機能性も注目されていることから、有機 MBE に多く用いられている分子である。筆者らは、反射高速電子線回折 (RHEED) のその場観察を行いつつ、MBE 成長させた金の (111) 面上に、有機 MBE を用いて金属フタロシアニンをエピタキシャル成長させ、STM 観察を行って

図 7 GaAs 上 C_{60} ¹²⁾。a. $110 \times 110 \text{ \AA}$ b. $72 \times 72 \text{ \AA}$

いる。図 6 は個々の銅フタロシアニン分子が基板にコメンシュレートに成長している様子をとらえたものであるが、中心金属の銅が鮮明に見えている。この像では、有機分子がネガティブイメージでとらえられており、従来の有機 STM の像とは逆のコントラスト像になっている。このようなネガティブイメージの有機 STM 像は、今後、イメージング機構自体の検討に有用な情報をもたらすものと考えられる。

図 8 Si(100) 上 C_{60} ¹³⁾

6. 3 次元分子系 (C_{60} 系)

炭素の第三の同素体バクミンスターフラーレン C_{60} はその登場以来、幾何学的な興味から超電導性の発現に至るまで、広い分野で注目を浴びている。これは、有機 STM の対象物質としても昔から注目されていたもので、Wilson らの超高真空 STM などによって初めての STM 像が報告された^{10,11)}。

その後、 C_{60} 分子は超高真空中の有機 MBE に導入され、単結晶基板上でのエピタキシャル成長の検討が開始された。その第一報として GaAs 上にエピタキシャル成長させた 1~2 分子層の STM 像が報告された (図 7)¹²⁾。その後、Sarid らによって分子回転の止った STM 像が非公式に発表されたが、現在のところ、桜井・橋詰らの報告している C_{60} の STM 像がその分野でのトップデータのの一つとなっている (図 8)¹³⁾。

特にその桜井らの超高真空 STM は、無機 STM 用としてスタートしたものであり、 C_{60} は有機 STM という範疇を越えて、無機 STM そのままの観点から、エグザクトな議論ができる唯一の分子系になるであろうと注目されている。

7. 今後の展開

以上のように、比較的単純な分子形状の系が今後の有機 STM・有機 MBE を展開していくうえで重要な物質系になると考えられている。特に、0 次元分子系と 3 次元分子系の中に、従来の無機の表面解析手法のセンスに従う系があり、それらの分子には、一般の有機 STM・有機 MBE の系では実現しにくいエグザクトな解が得られる可能性があると期待されている。

しかし一方で、広く一般の有機分子の STM、および有機 MBE を考えた場合、近い将来にそれら 0, 3 次元

分子系のようなエグザクトな解釈・議論がすべてにわたって可能になるとは必ずしも思えない。微視的な領域でエグザクトな内容を要求されるのは、有機分子の研究分野にとって初めての経験であり、はじめに述べたように無機 STM・無機 MBE 的なセンスですべてを確立しなければならないとすると、多くの可能性以前に障壁をもたらすことになるかもしれない。

もちろん、有機 STM・有機 MBE における多くの問題は解決されなければならないが、理想系からの議論と有機材料的観点からの議論の両展開を平行して行いつつ、常に両議論の接点を考えていくこともまた一つの方法ではないかと感じる。実際に、エグザクトな解釈がまだでも(実際に世界的にまだであるが)、議論を開始することは多い。確立されていない手法の歴史には、かつての多くの新しい手法がそうであったように、アーティファクトの時代の必然性を感じる。有機 STM はこの数年でようやくアーティファクトの時代を通り過ぎ、有機 MBE との共存により新たな展開が可能になりつつある。今後の有機 STM は、理想系からと有機分子系からの両方の観点において、もう一度試料の構成に戻り、基板・固定・コメンシュレート性・エピタキシャル性などから再考の糸口を見出すべきであろうと考えられている。それらを総合すると、有機 STM の確立は、有機 MBE の確立と同じ意味をもつものであると考えられるであろう。

文 献

1) J. L. Gland and G. A. Somorjai: *Surf. Sci.* **38**,

- 157 (1973).
 2) H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang and C. M. Mate: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2398 (1988).
 3) V. M. Hallmark, S. Chiang and Ch. Woll: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B9**, 1111 (1991).
 4) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2542 (1991).
 5) M. Hara, Y. Iwakabe, K. Tochigi, H. Sasabe, A. F. Garito and A. Yamada: *Nature* **344**, 228 (1990).
 6) G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt and D. J. Thomson: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28 (1990).
 7) R. Kuroda, E. Kishi, K. Hatanaka, H. Matsuda, K. Eguchi and T. Nakagiri: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B9**, 1180 (1991).
 8) S. Buchholz and J. P. Rabe: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B9**, 1126 (1991).
 9) P. H. Lipple, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Woll and S. Chiang: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 171 (1989).
 10) R. J. Wilson, G. Maijer, D. S. Bethune, R. D. Johnson, D. D. Chambliss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker and H. R. Wendt: *Nature* **348**, 621 (1990).
 11) J. L. Wragg, J. E. Chamberlain, H. W. White, W. Kratschmer and D. R. Huffman: *Nature* **348**, 623 (1990).
 12) Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smally: *Science* **252**, 547 (1991).
 13) T. Hashizume, X. D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk and T. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L880 (1992).