

自己組織化単分子層を用いて形成した金属-分子-金属接合の
表面X線散乱法による精密構造解析

Surface X-ray Scattering (SXS) Study on the Structure of
Metal-molecule-metal Junction Formed by the Self-assembly Technique

魚崎浩平^a、北村 健^a、高草木 達^a、近藤敏啓^b、田村和久^c、高橋正光^c、水木純一郎^c
Kohei Uosaki^a, Ken Kitamura^a, Satoru Takakusagi^a, Toshihiro Kondo^b, Kazuhisa Tamura^c,
Msamitsu Takahashi^c, and Jun-ichiro Mizuki^c

^a北海道大学、^bお茶の水女子大学、^c日本原子力研究開発機構

^aHokkaido University, ^bOchanomizu University, ^cJAEA

Au(111)単結晶表面にベンゼンジメタンチオール(BDMT) SAMを形成後、SAM上にPt錯体(PtCl_4^{2-})を吸着させ、電気化学的に還元することで、Pt/SAM/Au(111)からなる金属-分子-金属接合を構築した。接合形成の各段階 (SAM形成時、Pt錯体吸着時、錯体の電気化学的還元時)での界面構造を表面X線散乱法により評価した。

A metal-molecule-metal junction, consisting of Pt layer formed on top of 1,4-benzenedimethanethiol (BDMT) SAM on Au(111), was constructed by electrochemical deposition of Pt by reducing Pt complex (PtCl_4^{2-}) adsorbed on one free thiol end group of the BDMT SAM formed on Au(111) surface. The interfacial structures at each preparation step of the junction were examined by surface X-ray scattering (SXS).

背景と研究目的

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盛んに行われている。中でも種々の機能を自在に制御できる、分子エレクトロニクスに対する期待は大きい。分子エレクトロニクスの研究において、分子を固体表面上に並べ、配線(分子ワイヤ)を行う試みが多く行われているが、分子を二つの電

極で挟んで電圧を印加した場合、こ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、それを調べるための適当な試料が少ないため、不明な点が多い。我々は最近、両末端にチオール基を持つ分子の自己組織化単分子層(Self-assembled monolayer、SAM)を金属基板上に形成後、さらにSAM上へ種々の金属層を導入し、分子レベルで構造の規定された金属-SAM-金属系を構築できることを見出した[1]。本試料は単一分子の導

電性を調べる上での理想的な金属-分子-金属接合 (metal-molecule-metal junction) と考えられる。しかしながら SAM 上に形成した金属層の厚み、二次元原子配列及び下地基板からの距離等詳細な構造についてはわかっていない。分子の導電性は電極の構造によって大きく変化することが予想されるため、上記事項を正確に決定する必要がある。そこで本研究では放射光を用いた表面 X 線散乱 (SXS) 法により、金属-SAM-金属系の界面三次元構造を精密に決定することとした。

実験

BDMT SAM は Au(111)表面を、1 mM BDMT エタノール溶液に 12 h 浸漬することで作成した。SAM を形成した試料を 0.5 M KOH 水溶液に 1 min 浸漬後 (脱プロトン化)、5 mM K_2PtCl_4 水溶液に 20 min 浸漬することで、Pt 錯体を吸着させた。試料を 50 mM 硫酸中で +0.4 V (vs. Ag/AgCl) とすることで、Pt 錯体を電気化学的に還元した。測定は SPring-8 BL14B1 の κ 型六軸回折計に装着して行った。測定中は高純度 N_2 をフローした。用いた X 線の波長は下地金基板の蛍光の影響が少ない 1.100 Å とした。

結果および考察

図 1 は (a) SAM 形成時、(b) Pt 錯体吸着時、(c) 錯体を電気化学的に還元し、Pt metal を析出時の X 線反射率 ((00) rod) 測定の結果である。Pt 錯体吸着時及び Pt 錯体を電気化学的に還元後の試料では、SAM 形成時と比較し、 $L = 0.5-1.5$ 付近において反射率曲線に特徴的な変化が見られた。これは重い原子である Pt が分子層の上に存在することに由来

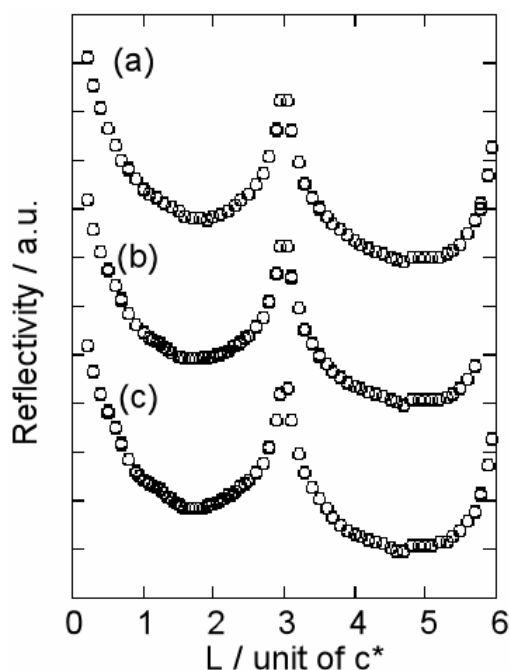


Figure 1 Specular rod profiles of (a) BDMT SAM/Au(111), (b) Pt complex/SAM/Au(111) and (c) Pt/SAM/Au(111).

していると考えられる。また Pt 錯体吸着時及び Pt 錯体を電気化学的に還元後の試料では、反射率曲線の形状に大きな変化はなかった。これは還元によって生成した金属 Pt は凝集することなく、錯体イオンとして吸着したときの状態 (おそらく表面に露出したチオール基と相互作用した状態で吸着) を保持していることを示している。反射率曲線を、まずは Pt, S, S, Au の 4 層からなる構造モデルでフィッティングしたところ、Pt の被覆率は SAM の 1/3 程度であった。Pt 錯体はサイズが大きいため、チオール基と 1:1 で吸着していないことが示唆される。しかしフィッティング結果は反射率曲線と十分に一致しておらず、下地基板からの距離等を精密に決定するには至っていない。現在 C の寄与等を含めた構造モデルを用いてのフィッティングを検討中である。

今後の課題

今回の結果から、SAM 上に吸着した Pt の被覆率は小さいことがわかった。分子との電気的なコンタクトという観点からは、この吸着量は十分でない。今後、Pt 錯体イオンを含む溶液への浸漬及び電気化学的還元というステップを数回繰り返すことで、吸着量の増加を図り、またそのときの Pt 層の構造を反射率測定、面内回折等を用いて行う。

文献

- [1] Deyu Qu and Kohei Uosaki, *Chem. Lett.*, **35** (3) (2006) 258.

参考文献

- [1] T. Kondo, J. Morita, M. Okamura, T. Saito, and K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.*, **532** (2002) 210.
- [2] T. Kondo, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, *Electrochim. Acta.*, **47** (2002).