

## Si(100)表面上におけるベンゼンの吸着状態選別

(名大院・工) ○西森 友昭, 久保 淳一, 沢辺 恭一

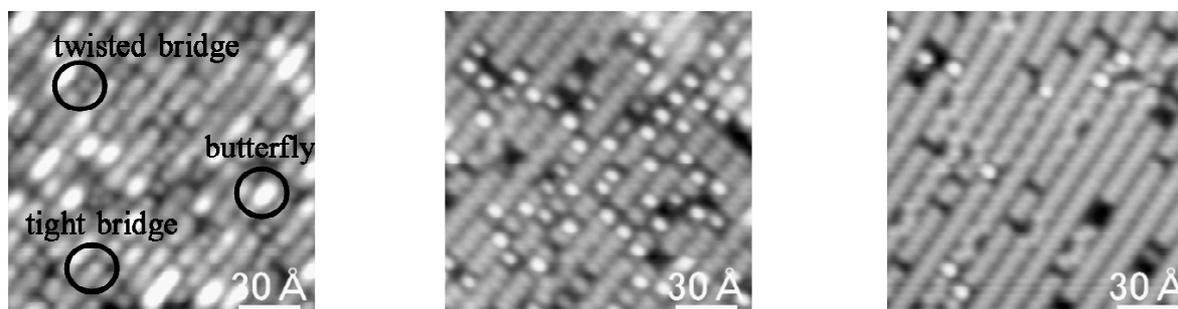
【序】現在、半導体表面上における有機分子の吸着反応に関する研究が盛んに行われている。その目的は、単一もしくは数個の分子で機能を発現するようなデバイス素子構築にむけた基礎の確立である。一般に、有機分子は表面上で様々な吸着状態を形成するため、目的とする機能を発現する表面設計には、吸着状態の解明およびその状態を制御することが重要である。

本研究では Si(100)表面上におけるベンゼンの吸着状態について調べた。ベンゼンは、半導体表面に吸着する様々な有機分子のプロトタイプとして考えられる。また、ベンゼンは最も基本的な芳香族分子であり、側鎖や官能基を付加して固体表面での機能発現を実現できる可能性がある。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた研究<sup>1)</sup>によると、Si(100)表面上におけるベンゼンの吸着状態は butterfly、tight bridge、twisted bridge の 3 種類であると報告されている。これらの状態は図 1(a) に示すように STM 画像で異なる輝点として観測される。吸着反応では通常は最も安定な吸着サイトから埋まっていくため、低被覆量でひとつの吸着状態になることが多いが、ベンゼンの室温吸着の場合は低被覆量でも数種類の吸着状態が表面に存在する。これは、butterfly 型が準安定で、より安定な bridge 型へ状態変化するためであると示唆されている。ベンゼンの吸着状態に関しては多数の報告がされているが、その測定方法や理論計算の方法の違いで矛盾した報告がされている。最安定な吸着状態や、室温吸着で最も多い状態がどれであるかなどが各報告によって異なっており、その詳細はいまだに分かっていない。

そこで本研究では、ベンゼン吸着した Si 表面の加熱温度を制御することにより、準安定な吸着状態の変化を詳細に検討した。すなわち、熱力学的に安定な吸着状態を調べて既報の矛盾点に解答を与え、さらに加熱制御によって単一吸着状態の形成が可能であるかどうかを調べる事を目的とし、STM と TPD (昇温脱離法) を用いて Si(100) 表面上におけるベンゼン吸着状態を研究した。

【実験】 実験は、base pressure が  $2.0 \times 10^{-11}$  [Torr] の超高真空装置 (UHV) 内で行った。Si(100) サンプルを 1000 K で 12 時間加熱し、次に 1470 K までフラッシュアニールをして表面の清浄化をした。ベンゼン (純度 99.8 %) の純度を freeze-pump-thaw cycle によってさらに高め、不純物の混入が無いことを UHV 装置内の QMS によって確認した。ベンゼン吸着は、サンプルに接近させたドーサーを介して実施した。ベンゼン吸着したサンプルを通電加熱

(a) 室温,  $\theta = 0.10$ 

Tip Bias 1.50 V

Tunnel Current 0.85 nA

(b) 430 K,  $\theta = 0.06$ 

Tip Bias 1.70 V

Tunnel Current 0.85 nA

(c) 480 K,  $\theta = 0.01$ 

Tip Bias 1.70 V

Tunnel Current 0.80 nA

図 1 加熱したベンゼン吸着表面の STM 像。 $\theta$  は被覆率 [ML]1) R. A. Wolkow, G. P. Lopinski, and D. J. Moffatt, *Surf. Sci.* **416**, L1107 (1998).

によって目的温度まで昇温し、温度が室温付近に下がってから STM 観察を行った。STM 観察後には、TPD によって被覆率  $\theta$  [ML] の確認を行った。なお、被覆率  $\theta$  [ML] は表面のシリコン原子 1 個あたりに吸着したベンゼンの個数である。ベンゼンの飽和被覆率を 0.27<sup>2)</sup> として、飽和吸着時と STM 測定後の TPD profile 面積の比から絶対被覆率を算出した。各吸着状態の割合は STM 像から算出し、吸着種全体の被覆率を掛け合わせてその被覆率を決定した。

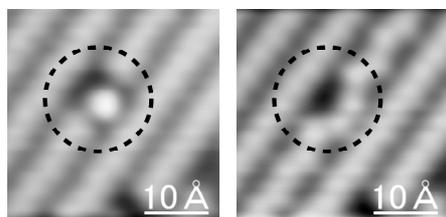
**【結果と考察】** 各目的の温度に表面を加熱したときの STM 像を図 1 に示す。また、表 1 は STM 像から見積もった各吸着状態の被覆率である。室温では butterfly 型と bridge 型の両方の吸着状態が観測されたが、430 K に加熱すると 2 種類の bridge 型の吸着状態だけが観測された。さらに 480 K へ加熱すると、2 種類の bridge 型吸着状態のうち twisted bridge 型のみ表面となった。すなわち、butterfly 型は 430 K 以下で存在できる吸着種であり、熱力学的に安定な吸着状態は bridge 型であることがわかった。さらに、bridge 型の吸着状態のうち、tight bridge 型は 480 K 以下で存在できる吸着種であり、最安定な吸着種は twisted bridge 型であることがわかった。

表 1 飽和吸着後の表面温度を変化させた時の各吸着状態の被覆率 [ML] (\* 室温飽和吸着の STM 像では、tight bridge と twisted bridge の判別が困難であったため、二つの bridge 型の被覆率の和として表記した。)

加熱温度	butterfly	tight bridge	twisted bridge
室温	0.07	0.20 <sup>*)</sup>	
430 K	N. D.	0.05	0.02
480 K	N. D.	N. D.	0.01

430 K 加熱による bridge 型の減少は、この吸着状態が脱離したことを意味する。しかし、butterfly 型の減少の場合、この状態が準安定な状態であるため (1) butterfly 型がそのまま脱離する、(2) bridge 型へ状態変化して脱離する、(3) 状態変化と脱離の両方が進行する、という 3 通りの可能性が示唆される。同様なことが 480 K 加熱における tight bridge 型の減少についても該当し、tight bridge 型から twisted bridge 型への状態変化の可能性が示唆される。

そこで、bridge 型の状態変化について検討をおこなった。TPD 測定によるベンゼンの脱離ピークは 460 K と 500 K に 2 本観測されることが知られている<sup>2)</sup>。twisted bridge 型の吸着状態のみの表面について TPD 測定をすると、500 K の脱離ピークだけが観測された。したがって、500 K の脱離ピークは twisted bridge 型に由来することがわかった。表面加熱によって準安定な吸着状態から最安定な twisted bridge 型へ状態変化するのであれば、加熱表面の TPD と非加熱表面の TPD では前者の 500 K 脱離ピークが大きくなると予想される。非加熱表面および 400 K と 430 K に加熱した表面においてベンゼン被覆率がほぼ同じになるように制御し、その吸着表面の TPD を測定した。その結果、どの表面でも 500 K のピークは同程度の強度だったので、butterfly 型や tight bridge 型から twisted bridge 型への状態変化は起こらないことが示唆された。



(a) Tip Bias 1.50 V Tunnel Current 0.80 nA (b) Tip Bias 1.70 V Tunnel Current 0.80 nA

図 2 (a) twisted bridge 型の STM 像 (b) STM 探針でベンゼンを脱離させた後の STM 像

上記に示したように twisted bridge 型が最安定であるにもかかわらず、この状態が表面に数多く形成されない理由を調べた。twisted bridge 型の吸着は STM 探針の電氣的な刺激で脱離をする。その脱離後の表面を観察したところ、twisted bridge 型の吸着は全て C 欠陥サイト上のみであった (図 2)。そのため、twisted bridge 型が数多く形成されないことがわかった。

以上の結果より、ベンゼンの吸着状態の選別は加熱温度と C 欠陥濃度の緻密な制御によって可能であることが示唆された。

2) Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **95**, 6870 (1991).