

## Si 表面上に吸着したトルエンの熱反応による一次元ナノ構造制御

(名大院・工) 西森 友昭, 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、吸着状態の解明や、その状態を制御することが重要である。

本研究では Si(100)表面上におけるトルエンの熱的挙動について調べた。Si(100)表面は表面原子がダイマー列を形成し、異方性を有している。このため、一次元状に分子を配列しやすい。このことを利用して、ラジカル反応によって Si(100)表面上に一次元ナノ構造を形成する研究がなされており、スチレン<sup>1)</sup>・アリルメルカプタン<sup>2)</sup>・ベンズアルデヒド<sup>3)</sup>などの一次元ナノ構造が走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察されている。しかし、ラジカル反応による一次元ナノ構造は熱的に不安定<sup>4)</sup>であるため、デバイス素子には不向きであると考えられる。

トルエンは表面加熱を行ってもほとんど脱離せず<sup>5)</sup>、高温で SiC 構造を形成すると報告されている<sup>6)</sup>。すなわち、吸着トルエンの大部分が熱分解を起こす。

そこで、本研究ではトルエンを吸着させた Si(100)表面の加熱温度を制御することにより、熱分解過程における準安定状態がナノ構造を形成するかどうかを調べるために、STM を用いて研究した。

【実験】 実験は、base pressure が  $1.0 \times 10^{-11}$  Torr の超高真空装置 (UHV) 内で行った。Si(100) サンプルの清浄化は、1000 K で 12 時間加熱し、次に 1470 K フラッシュアニールにより行った。トルエン (Aldrich、純度 99.8 %) の純度は 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 装置内の四重極質量分析器により確認した。トルエン吸着は、サンプルに接近させたドーサーを介したトルエン曝露により行った。熱分解構造の STM 観察は、トルエン吸着したサンプルを通電加熱により目的温度まで昇温して 5 分間保持し、温度が室温付近に下がってから行った。昇温および放冷の間に吸着する不純物がほとんど無いことをブランクテストで確認した。なお、以降の文中の被覆率 ML は表面の Si 原子 1 個あたりに吸着したトルエンの個数である。

【結果と考察】 室温トルエン吸着表面および 600 K に加熱した STM 像を図 1 に示す。図 1(a) に示すように、トルエンは室温で分子状吸着するが、600 K に加熱すると一次元ナノ構造を形成した (図 1(b))。高温では SiC 構造が形成されることから、この構造は熱分解過程の途中の準安定状態と考えられる。また、図 1(b) のナノ構造を見ると、矢印の部分で分断されている。これは、ナノ構造が小さなブロックの集合体で形成されることを示唆している。このブロックは、トルエンの熱分解により生成されたと考えられる。したがって、一次元ナノ構造はトルエンの熱分解小ブロックの拡散・整列により形成されることが示唆された。

長い一次元ナノ構造を作製するためには、表面上に多くの熱分解小ブロックが存在しなければならない。そこで、吸着トルエンの被覆率と一次元ナノ構造の長さの関係を調べた。0.01 ML では、被覆率を変化させても長さの分布に変化は無かった。一方、 $> 0.01$  ML では、被覆率を高くすると欠陥サイトが数多く観察された。これは、熱分解した炭素が表面を破壊したためと考えられる。これより、トルエン被覆率が低い場合にのみナノ構造が成長することが示唆された。

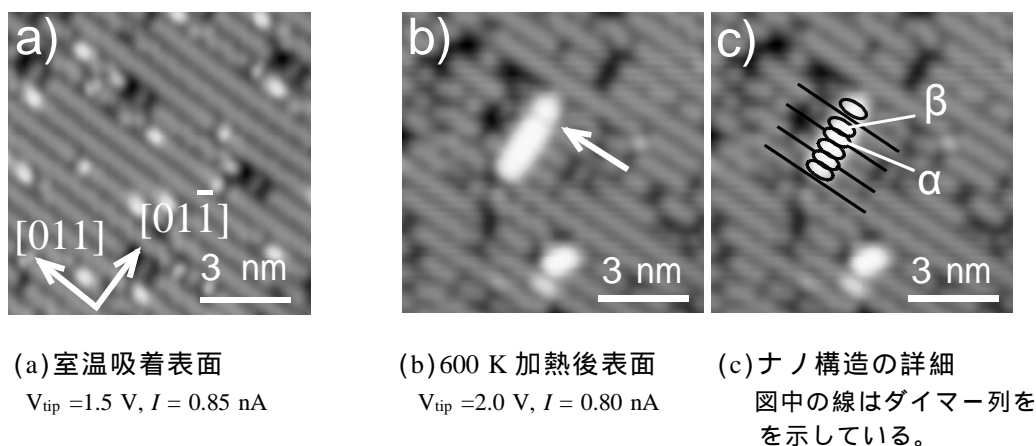


図 1 トルエン吸着表面の STM 像

図 1(c)は、図 1(b)のナノ構造の詳細である。図に示すように、熱分解小ブロックは Si ダイマー列上に存在するブロックと Si ダイマー列間に存在するブロックの二種類があることがわかった。

ナノ構造形成が、熱分解小ブロックの $[01\bar{1}]$ 方向の相互作用によるものと仮定すると、以下の二つの反応が交互に起こることによってナノ構造が成長すると考えられる。

ブロックの隣(Si ダイマー列間のサイト)に新たな小ブロックが付着

ブロックの隣(Si ダイマー列上のサイト)に新たな小ブロックが付着

熱分解小ブロックが膜を形成せず、一次元状の集合体を形成していることから、小ブロックと下地の表面との相互作用よりも小ブロック同士の $[01\bar{1}]$ 方向の相互作用の方が強いことが予想される。この場合、およびが起こる確率をそれぞれ  $p$ 、 $q$  とすると、熱分解小ブロックの付着確率  $p$  および  $q$  は下地の違いに影響されず、 $p = q$  となる筈である。そこで、表面上のナノ構造の長さを測定し、その分布に対するシミュレーションを行った。 $\theta = 0.002 \text{ ML}$ の結果を図 2 に示す。シミュレーションでは実験値との残差が最小となるように確率  $p$  を求め、ナノ構造長さ 2.3 nm まで計算した。 $p/q$  の値を 0.5、1.0、1.5 と変化させ、実験結果と比較すると、 $p/q$  の値が 1.0 の時に計算値と実験値がよく一致した。この結果より、小ブロックと下地の表面との相互作用よりも小ブロック同士の $[01\bar{1}]$ 方向の相互作用の方が強く、そのために熱分解小ブロックが一次元に並ぶことが明らかになった。

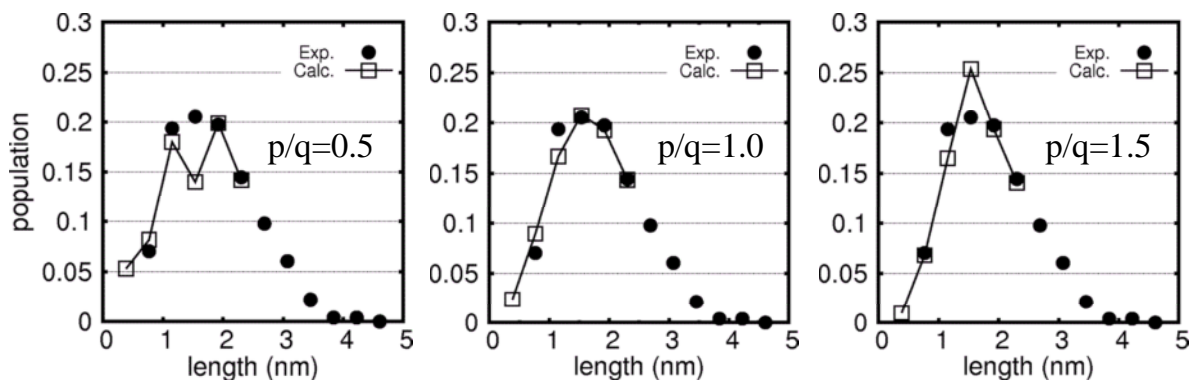


図 2 ナノ構造長さの分布 ( $\theta = 0.002 \text{ ML}$ )

- 1)G. P. Lopinski et al., *Nature* **406** (2000) 48.
- 2)M. Z. Hossain et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 15030.
- 3)J. L. Pitters et al., *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 2159.
- 4)M. Z. Hossain et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3328.
- 5)Q. Li et al., *Surf. Sci.* **479** (2001) 69.
- 6)B. Borovski et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **17** (1999) 7.