

(阪大院・理) ○ 武安 光太郎, 牧野 隆正, 岡田 美智雄

Structure of a Si-evaporated Cu(410) surface and the reactivity with methyl chloride

(Osaka Univ.) ○ Kotaro Takeyasu, Takamasa Makino, Michio Okada

【序】シリコンは、オイルやフィルムなどの様々な形態で、生活および産業利用されているポリマーである。シリコンの製造には、まず塩化メチルから Rochow-Müller 合成によってシラン類を生成し、そのシラン類を加水分解および脱水縮合するという過程がとられる。シリコン製造過程の中心となる Rochow-Müller 合成では、触媒として Si の微粒子と Cu 微粒子を混合したものが使用され、反応は Si と Cu の界面近傍で生じると考えられている[1]。現在までに、Cu/Si(111)や Si/Cu(100), Si/Cu(110)等の平坦表面における Cu-Si 系の構造は調べられてきているが[2]、微粒子表面で見られるステップ等の欠陥がある場合の Cu-Si 系の構造および反応性は明らかになっていない。そこで本研究では、まず Cu(410)ステップ表面に Si を蒸着した際の表面構造を低速電子線回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES) により調べた。さらに、Si/Cu(410)表面を塩化メチルに曝した際の吸着状態および反応性を昇温脱離法 (TPD)、反射型赤外吸収分光法 (IRAS)、AES によって調べた。

【結果・考察】Cu(410)表面に Si の蒸着を行い、構造を LEED、Si 蒸着量を AES によって評価した。Cu(410)表面に Si を蒸着した際の典型的な LEED パターンを図 1 に示す。AES スペクトルの Cu(MNN)ピークと Si(LMM)ピークの強度比 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ が 0.12~0.15 付近までは(2x2)の超構造パターンが図 1 のように成長し、それを越すとスポット強度が全体的に減少することが分かった。Si/Cu(410)表面構造のモデルについては、Si 蒸着量の絶対値の評価と合わせ、講演で詳細に議論する。

次に、Si/Cu(410)表面における塩化メチルの吸着状態を調べるために、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ を変えた表面を 97 K で塩化メチルに曝し、TPD を測定した。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の表面で測定した TPD スペクトルを図 2 に示す。露出量が 1 L ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 以下では、150 K 付近 (α ピーク) と 170 K 付近 (β ピーク) で同時にピークが成長した。 β ピークの成長は、1 L でほぼ飽和し、 α ピークは低温側へシフトしながら成長を続けた。Si(111)および Cu(110)に分子状吸着した塩化メチルはそれぞれ 130 K, 170 K 付近で、Si(100)表面で解離吸着した塩化メチルは 350 K で脱離することを考えると[3]、観測された α および β ピークはどちらも分子状吸着状態に対応すると考えられる。また、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.12$ の表面で TPD を測定したところ、 β ピークはほとんど観測されなかった。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.27$ の表面では、 β ピークは観測されたものの、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の表面の 40%ほどの強度となっていた。

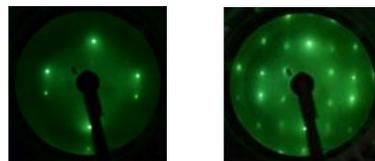


図 1: Cu(410)清浄表面(左)および Si/Cu(410) ($I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.17$: 右)の LEED パターン

図 3 に $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の表面を 97 K で 2 L の塩化メチルに露出した際の IRAS スペクトルを示す。2934 cm^{-1} と 1430 cm^{-1} の吸収ピークはそれぞれ CH_3 対称伸縮振動, CH_3 非対称変角振動に帰属すると考えられる。2 L の露出では TPD の結果から β と α の両ピークが存在するはずであるが, 吸収ピークは有意には分裂していない。また Cu(410) 表面に塩化メチルが分子状吸着した際の吸収ピーク (2926-2954 cm^{-1} , 1436 cm^{-1}) と近い値をとることから, α および β ピークはやはり分子状吸着状態に対応すると考えられる。

吸着した塩化メチルの反応性を調べるために, $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.10$ の表面を 97 K で 2 L の塩化メチルに曝し, 270 K まで加熱するというサイクルを 5 回繰り返した。その前後で測定した AES スペクトルを図 4 に示す。サイクルによって Cu(MNN) ピークはほとんど変化していないが, Si(LMM) ピークが $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ になるまで減少した。塩化メチルは吸着状態を経由した反応によって Si 化合物として脱離し, その結果, 表面の Si 量が減少していると考えられる。

次に, 室温での反応性および Si 被覆率との関係性を調べるために, Si/Cu(410) を 120 L の塩化メチルに曝し, AES スペクトルの変化を調べた。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ に対して, $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ の減少をプロットしたものを図 5 に示す。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ の減少量は $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$ の増加に伴って $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ 付近で極大を迎えたあと, $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.15$ 付近で一旦減少し, 再び上昇していることが分かる。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の TPD スペクトルの β ピークが, 他の Si 被覆率では観測されないもしくは比較的小さかったことと合わせると, β ピークに対応する状態の塩化メチルが Si の減少反応に寄与している可能性がある。

Si/Cu(410) 表面の構造と反応性の関係について, 表面構造の安定性を踏まえて議論する。

- [1] S. Liu et al., RSC adv. 4 (2014) 7826.
- [2] J. A. Martín-Gago et al., PRB 55 (1997) 12896.
- [3] J. Lee et al., Surf. Sci. 482-485 (2001) 196.

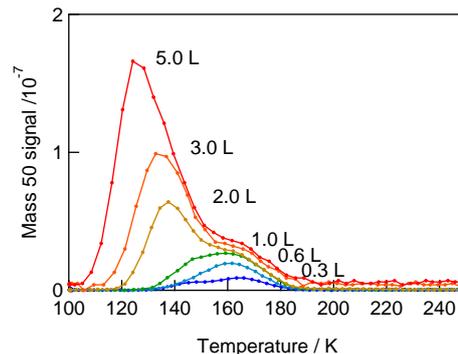


図 2: $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の表面で測定した塩化メチルの TPD スペクトル。

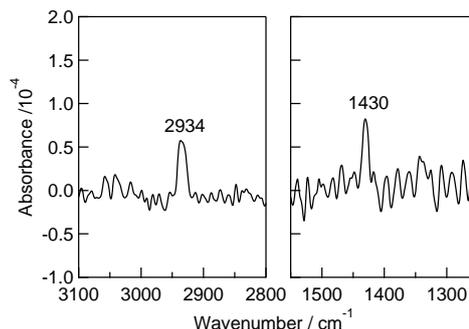


図 3: $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$ の表面で測定した塩化メチルの IRAS スペクトル。

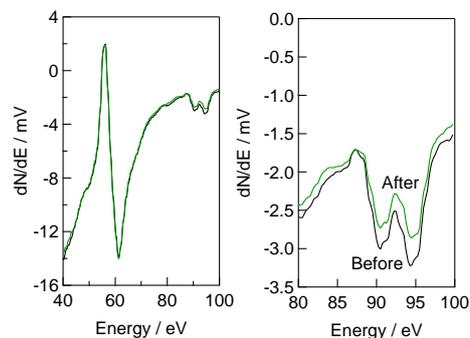


図 4: 塩化メチル露出-加熱を 5 サイクル繰り返す前後の AES スペクトル。

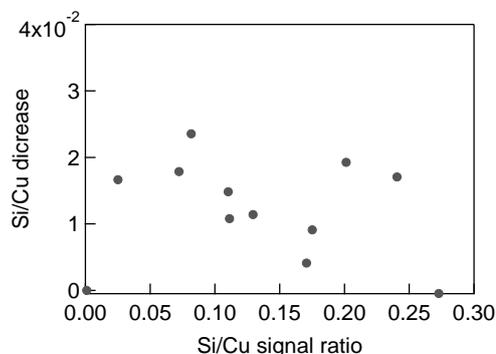


図 5: 塩化メチル露出-加熱を 5 サイクル繰り返す前後の AES スペクトル。