

はじめに

Si(100) 2×1 再構成表面は π 電子結合を有するので、種々の有機分子と共有結合を形成することができる。この反応系は、 π 電子軌道の反応性について基本的な考え方を表現したフロンティア軌道理論を固体—ガス吸着系へ拡張するものとして興味深いだけでなく、電子デバイスとして重要なシリコンと有機分子を結合する界面形成プロセスとして重要である。

これまで、数多くの詳細な研究が行われてきたが、可逆的な反応の報告はなかった。本研究では、Si(100) 2×1 とアセトンの反応において、熱力学的な可逆過程と動力学的な過程が競合することを見出したので報告する。

結果と考察

Si(100) 2×1 表面にアセトンを導入すると、XPS による研究から図 1 に示した解離吸着物であるビニルエーテル 1 及び四員

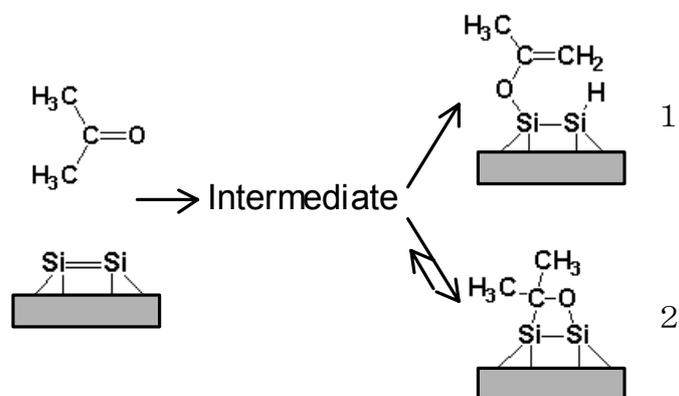


図 1 Si(100) 2 × 1 上へのアセトン吸着反応

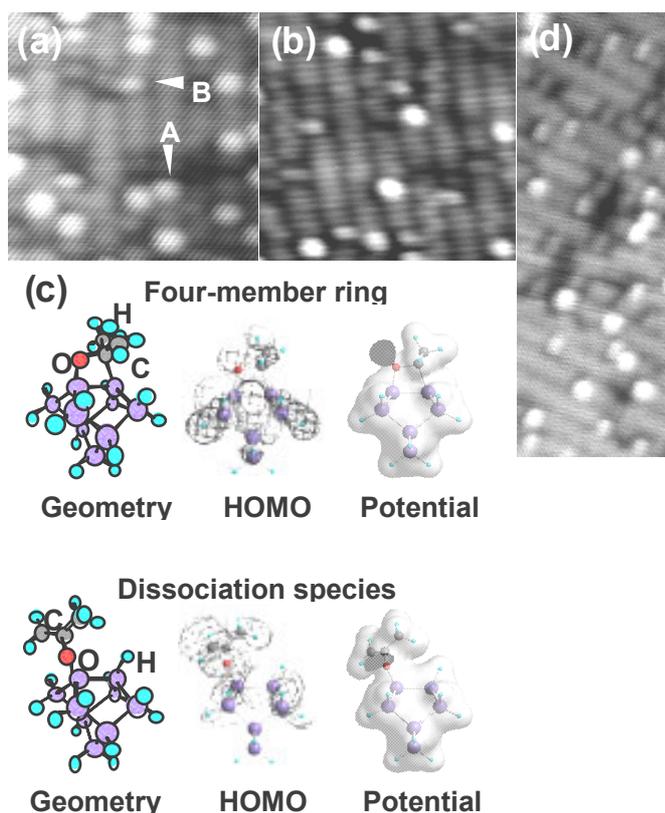


図 2 Si(100) 2 × 1 表面上に吸着したアセトンの STM 像。(a) 365K, 0.3L, (b) 440K, 0.3L, (c) 計算結果 (d) 365K で吸着後 420K まで加熱

環 2 の二種類の付加生成物が形成することがわかっている。今回、これら二種類の生成物の STM による観察を行った。その結果を示したのが図 2 である。図 2 (a)、(b) はそれぞれ 365K、440K でそれぞれ 0.3L の吸着を行ったときの STM 像である。図 2(a)において、A、B 二種類の分子画像が観察される。A は、シリコンダイマーの片方に偏った分子像であり、B は、ほぼ Si ダイマー全体の明るさが増したような分子像である。STM コントラストには、トポグラフの他に、状態

密度とトンネル確率が影響を与える。図 2 (c)に計算の結果を示した。構造最適化を行い、HOMO 軌道の分布とポテンシャルの分布状態を調べた。HOMO とポテンシャルのどちらの分布を考慮しても、A がビニルエーテル、B が四員環生成物に対応することがわかった。

そこで、次にこれら A と B の生成比を調べた結果を図 3 に示した。低温では、四員環が優先的に生成するが、高温では生成比が逆転し、ビニルエーテルが主生成物となることがわかった。さらに、低温で吸着を行った後で基板を加熱しても、はじめから高い温度で吸着したときと同じ結果が得られた。このときの画像を図 2 (d) に示した。この画像における単位面積あたりの分子数を数えると、低温のときと同じであるので、分子の脱離は起こらず、低温で優先的に生成した四員環生成物がビニルエーテルに変化したものと考えられる。

分子の脱離が起こらず、四員環からビニルエーテルへの変換が起こるためには、これら 2 つの生成物の間に中間体が存在することが示唆される。さらに、STM や XPS 測定は全て室温で行われているので、ビニルエーテルの生成熱は大きく、ビニルエーテルが生成すると、中間体への逆反応は起こらないと考えられる。以上の実験結果から、Si (100)2×1 表面へのアセトン吸着反応は、低温では四員環とビニルエーテルの動力学的な競争反応であるが、高温では、熱力学的平衡があることがわかった。

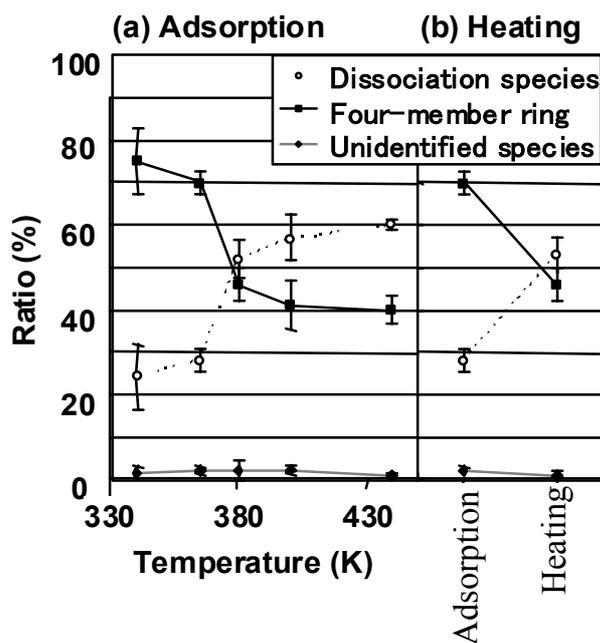


図 3. 四員環とビニルエーテルの生成比の温度変化