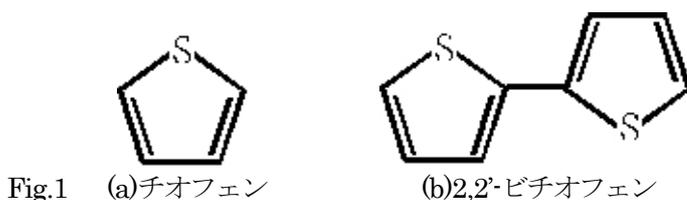


Si(100)-2×1 表面に吸着した 2,2'-ビチオフェンの配向性

(名大院工) ○柴山勉・磯部直希・加納孝俊・望月雅由・沢辺恭一・正嶋宏祐

【序論】 有機分子を Si(100)-2×1 表面に吸着させたハイブリッドな系は、センサー等の新しいデバイスや機能性材料への応用が期待されている。分子が吸着した表面はその吸着構造等によって、新しい機能を発現する。そのため、構造を造る有機分子の吸着構造を制御することが重要となる。

チオフェンを Si(100)-2×1 表面に吸着させた場合、チオフェンの π 軌道とダングリリングボンド二つ(シリコンダイマー)が反応し、[4+2]付加環化反応と[2+2]付加環化反応が起る。本研究の目的は、付加環化反応によって生じる吸着構造を制御し、吸着に配向性を持たせることである。実験ではチオフェン(Fig.1(a))および、その二量体(2,2'-ビチオフェン(Fig.1(b)))を用いた。これらの分子を Si(100)-2×1 表面に吸着させ、STM を用いてその吸着構造を観察し、さらに両者の吸着構造について比較を行った。



【実験方法】 実験はすべて超高真空下(1×10^{-11} Torr)で行った。1470K のアニーリングを繰り返すことで Si(100)-2×1 表面上の不純物を取り除いたのち、STM を用いて清浄表面を確認した。超高真空チャンバー内に目的分子を導入し、室温で清浄な Si(100)-2×1 表面に吸着させて実験を行った。

【結果および考察】

①チオフェン吸着

昇温脱離(Fig.2)によって、分子状脱離するチオフェンが確認されたので、室温の表面にはチオフェンの分子状吸着の存在が示唆された。

Fig.3 は室温でチオフェンを吸着させた Si(100)-2×1 表面の STM 像である。STM 像には、トンネル電流強度が強い輝点が現れた。輝点はチオフェンの吸着を反映している。輝点の形状とその下に存在するシリコン原子との相対的な位置を調べると、吸着構造は二種類(Fig.3 A,B)にわけることができた。

ダイマーに吸着したチオフェンの構造について理論計算を行った。吸着構造の HOMO と STM 像を比較した。その結果、チオフェンは表面と[4+2]および、[2+2]付加環化反応をしていることがわかった。輝点は照らすサイトのみが存在し、ダングリリングボンドが π もしくは、 π^* のようなオービタルを形成することがチオフェン吸着に関係していると考えられる Fig.1 の A、B はそれぞれ[4+2]、[2+2]付加環化反応によるものであった。

②2,2'-ビチオフェン吸着

表面のダングリリングボンドとビチオフェンの π オービタルの相対的な位置関係を考慮すると、協奏反応による吸着では二つのチオフェンが同時に表面と結合することは困難である。したがって、片側のチオフェンのみが表面と結合する吸着構造が予想される。ただし、片側のチオフェンのみが吸着した後分子内回転でもう片方が表面と結合する可能性はある。そこで、2,2'-ビチオフェンの吸着構造の詳細を STM と XPS の実験と理論計算をあわせて考察した。

XPS を用いて、チオフェンと 2,2'-ビチオフェンが吸着した表面の C1s ピークの比較を行った(Fig.4)。

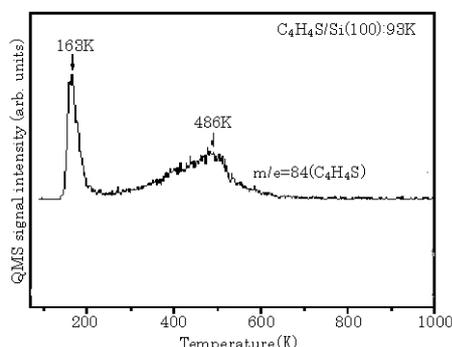


Fig.2 チオフェンの TPD

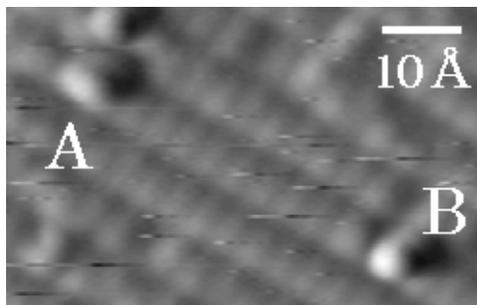


Fig.3 チオフェン吸着表面の STM 像 ($V_s = -1.8V$, $I = 0.85nA$)

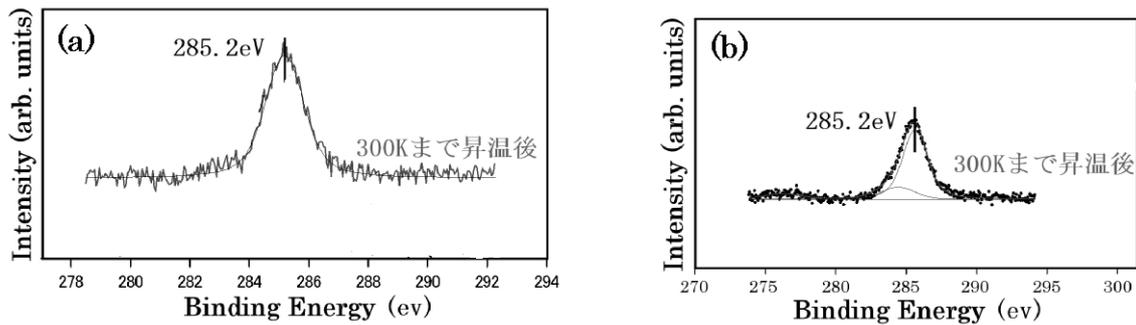


Fig.4 C1sスペクトル (a) : チオフェン、(b) : 2,2'-ビチオフェン

これらのスペクトルは、95 K で吸着させた後、室温まで表面を昇温し、物理吸着層を取り除いたあと測定を行った。2,2'-ビチオフェンのC1s ピークは285.2 eVであり、チオフェンのC1s ピークと一致した。すなわち、2,2'-ビチオフェンと表面との結合はチオフェンと同様に[4+2]もしくは、[2+2]付加環化反応で σ タイプの結合をしていることが示唆される。

Fig.5 は室温で2,2'-ビチオフェンを吸着させたSi(100)-2 \times 1表面のSTM像である。2,2'-ビチオフェンのSTM像にもダイマーと比べて明るい部分(輝点)があり、輝点はテラスサイトのみで確認された。また、チオフェンのSTM像と異なる特徴がみられた。それは輝点が[011]方向(ダイマー列と平行な方向)にのみ長くのびた形状をしていたこと。さらに、輝点の面積がチオフェンの輝点の面積と比較すると約2倍の大きさをしていたことであった。

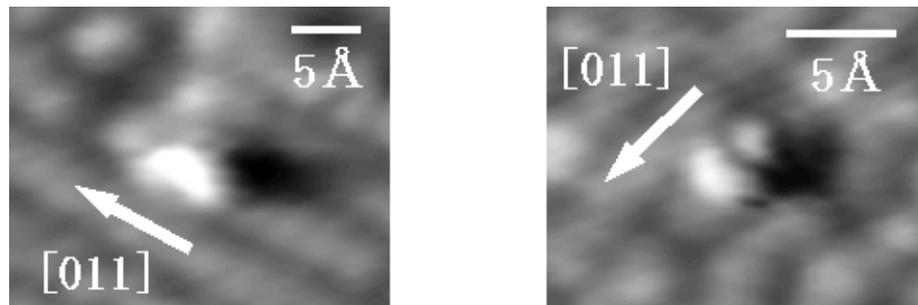


Fig.5 STM像($V_s=-1.8V, I=0.85nA$)

2,2'-ビチオフェンの輝点の大きさがチオフェンの輝点の大きさの2倍であったことから、2,2'-ビチオフェンが表面で分子状吸着していることが示唆される。以上の結果から吸着構造について考察をする。

2,2'-ビチオフェン吸着でもチオフェン吸着と同様に、2種類の付加環化反応が起きる可能性はある。[4+2]付加環化反応(Fig.6(b))では、その構造から2,2'-ビチオフェン分子内のチオフェンのうち表面に吸着していないものは、吸着しているものと同じダイマー列上に位置することができない。それに対して[2+2]付加環化反応(Fig.6(a))では同じダイマー列上に位置することができる。輝点が[011]方向にのみ伸びていたことから、[2+2]付加環化反応のみと考えられる。

[2+2]付加環化反応が起きている場合、吸着構造としてはFig.7にあるa、bの π 軌道のどちらかが反応する2種類の構造が考えられる。さらに、理論計算の結果よりaの部位で吸着した構造では分子内の回転が生じることがわかった。すなわち、もう片方のチオフェンが別のダンダリングボンドに吸着する構造もある。実際、Fig.5でも輝点は一つで現れる場合と、大小二つの[011]方向に並んで現れる場合の最小で2種類の現れ方をしていた。したがって、ビチオフェンの吸着構造としては、[2+2]付加環化した2種類の構造があることが示唆された。

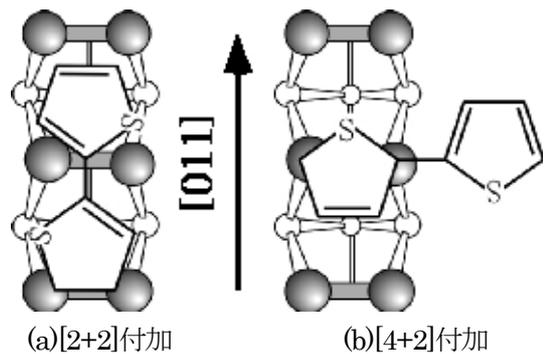


Fig.6 付加のモデル

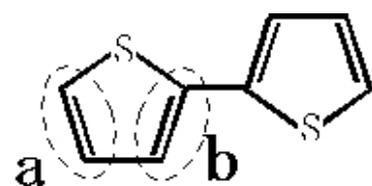


Fig.7 表面に吸着する位置