

4B02 赤外分光法と走査型トンネル顕微鏡による Si(111)基板上への有機単分子層形成過程の追跡

(北大院理) 瀧口加奈子, 高草木達, 魚崎浩平

【序】固体表面への高い配向性を持つ有機単分子層の形成は、分子デバイスなどの機能性表面を構築する上で重要である。水素終端化 Si(111)表面にアルケンとの光反応や熱反応により形成した Si-C 結合を介する有機単分子層は、大気中において安定で高い配向性を持つことが報告されている[1-3]。しかし単分子層形成のメカニズムには不明な点が多い。本研究では水素終端化 Si(111)表面での光反応および熱反応による有機単分子層形成過程を走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及び全反射赤外分光法 (ATR-IR) で追跡し、反応機構を考察した。

【実験】n 型 Si(111)単結晶基板(P ドープ、抵抗率 1~10 Ωcm)を切り出し、両端を 45° に鏡面研磨し ATR プリズムを作成した。水素終端化は ATR プリズムをピランハ洗浄、HF 0.5 % 水溶液に 5 分浸漬後、 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl} = 4:1:1$ 混合溶液中で化学酸化し、40 wt% NH_4F で処理することで得た。オクタデシル単分子層は、水素終端化シリコンを Ar 雰囲気下 1-オクタデセン中で加熱または紫外光照射(中心波長 254 nm、強度 $\sim 1 \text{ mWcm}^{-2}$)を行い作成した。ATR-IR 測定は FTS-30 フーリエ変換赤外分光光度計(BIO-RAD)を使用した。分解能は 2 cm^{-2} 、入射光は p 偏光で測定を行った。STM 測定はコントローラーに NanoScopeE(Digital Instruments)、マイクロスコープに Pico SPM(Molecular Imaging)を用い、探針は Pt/Ir 線を使用し、試料バイアス -1.5 V、トンネル電流は 50 ~ 300 pA で行った。STM 測定は全て高純度 Ar 雰囲気のグローブボックス(VAC, Nexus 2000 system)中で行った。

【結果と考察】図 1 は水素終端化 Si(111)表面の STM 像である。100 nm 程度の広いテラスとステップからなる平坦な表面が観察された(図 1(a))。また高分解能観察により原子像も確認できた(図 1(b))。一方、ATR-IR 吸収スペクトルでは 2084 cm^{-1} に

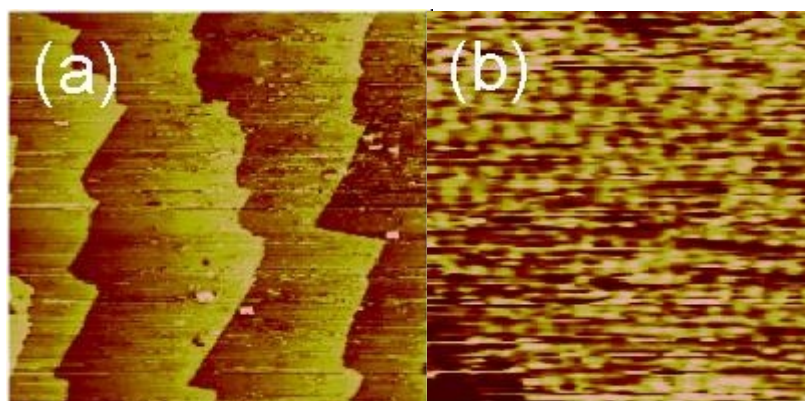


図 1 水素終端化 Si(111)表面の STM 像
(a) $300 \times 300 \text{ nm}^2$ 、(b) $5 \times 5 \text{ nm}^2$

Si-H モノヒドライドに帰属される鋭いピークが観察された。これらは表面が平坦な広いテラスで構成されていることを示している。

図 2 は 1-オクタデセンに浸漬した水素終端化 Si(111) に 20 h 以上紫外光を照射後の、C-H 伸縮振動領域の ATR-IR スペクトルである。種々の C-H 伸縮振動に対応する IR 吸収ピークが観察され、オクタデシル分子層が形成されていることが確認できた。しかし、これらのピークの合計積分強度は熱反応によって飽和単分子層が形成されした場合の約 6 割であった [3]。

分子層形成過程の詳細について調べるため紫外光を各時間照射した際の、Si-H および C-H 伸縮振動ピーク面積を時間に対してプロットした結果を図 3 に示す。C-H 伸縮振動ピーク面積は、 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ に存在する $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ の対称、非対称ピークの合計積分強度である。また、Si-H ピーク面積は反応前のものを、C-H ピーク面積は 180 分反応後のものを 1 とした。反応時間の経過と共に、Si-H ピーク面積の減少と C-H ピーク面積の増加が観測された。これは Si-H 結合の解離とオクタデセン分子の付加がほぼ対応して起こっていることを示唆する。当日は光反応、熱反応による単分子形成過程についてのデータを比較し、反応機構の詳細を報告する。

[1] S. Nihonyanagi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7034.

[2] T. Masuda, K. Uosaki., *Chem. Lett.* **33** (2004) 788.

[3] M. E. Quayum et al., *Chem. Lett.*, **2** (2002) 208.

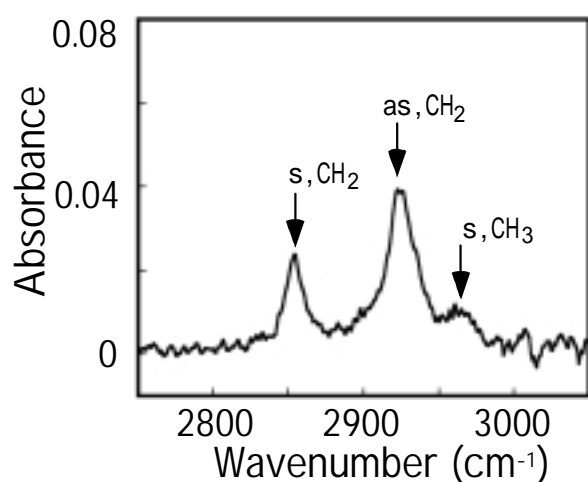


図 2. 光反応により形成した Si(111) 上オクタデシル単分子層の ATR-IR 吸収スペクトル

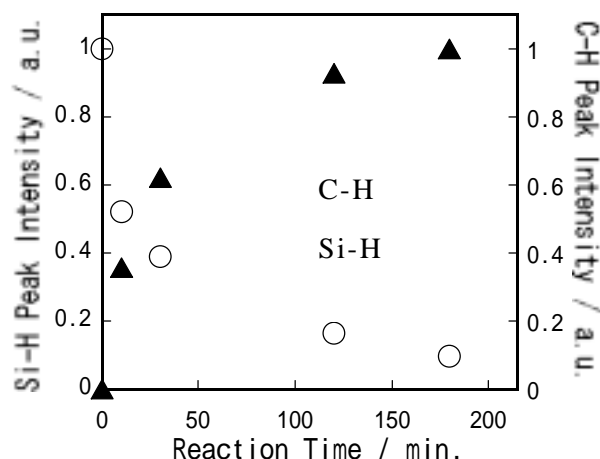


図 3. 紫外光照射時間による Si-H、C-H ピーク面積変化