

3P033

単分子膜で表面修飾されたシリコン基板における

有機金属クラスターの吸着状態

(慶大理工¹⁾, 阪大院基礎工²⁾, JST-CREST³⁾)○松本剛士¹⁾, 長岡修平¹⁾, 三井正明¹⁾, 多田博一^{2,3)}, 荒正人³⁾, 中嶋敦^{1,3)}

【序】近年、水素終端化されたシリコン表面と末端不飽和結合をもつ有機分子との化学反応を利用したシリコン表面修飾法が注目を集めている。この方法では、不飽和結合をもつ分子であればシリコン-炭素 (Si-C) 共有結合を介して表面上へ強固に固定化することが可能であり[1,2]、多様な有機修飾表面を構築することができる。本研究では、このような表面修飾シリコン基板を利用したクラスターの吸着配向性や熱的安定性の制御へ向けて、ウェットプロセスにより表面修飾シリコン基板を作製し、実際、その基板上有機金属クラスターをソフトランディングし、その熱的安定性を評価した。

【基板作製・評価】シリコン (111) 基板 ($10 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$) をピランハ溶液 (conc.H₂SO₄ : 30%H₂O₂ = 3 : 1) に浸漬させ、表面の有機物を除去すると共に酸化処理を施した基板 (酸化 Si) を作製した。次に酸化 Si 基板を 5%フッ化水素酸、40%フッ化アンモニウム液に順次浸漬させ表面の化学的エッチングを行い、水素終端されたシリコン (111) 表面を得た。水素終端化後、基板を直ちに炭素数 12 の 1-ドデセン [CH₃(CH₂)₉CH=CH₂] 液体中に浸漬させ、加熱還流することによって有機単分子膜を形成させたシリコン基板 [C12-Si (111)] を作製した。

単分子膜の評価を行うため C12-Si (111) 基板と酸化 Si 基板について、水滴の接触角 (θ) の測定と、KRS-5 プリズムを用いた全反射減衰赤外分光 (ATR-IR) を行い、両者の表面構造に関する検討を行った。図 1 (a) にそれぞれの基板に対して滴下した水滴 (1 μ l) の観測像を示した。酸化 Si 基板の表面が高い親水性を示しているのに対し、C12-Si (111) 基板では、 $\theta = 101.3 \pm 0.8^\circ$ と疎水性を示す大きな接触角が得られ、基板表面が単分子膜で被覆されていることが示唆された。

図 1 (b) に酸化 Si 基板をバックグラウンドとして測定した C12-Si (111) 基板の ATR スペクトルを示す。2850、2918、および 2961 cm⁻¹ の 3 つのピークが観測された。

これらを以前の報告[3]と比較すると、順にメチレン基 (-CH₂-) の対称伸縮、非対称伸縮、メチル基 (CH₃-) の非対称伸縮振動と帰属され、C12-Si (111) 基板表面にアルキル鎖で構成され

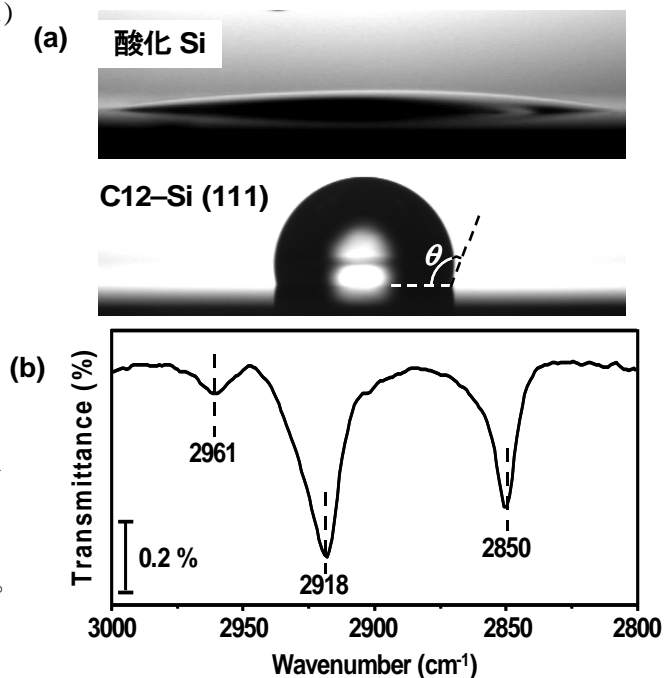


図1 (a) 接触角測定

(b) C12-Si (111) 基板の ATR スペクトル

た単分子膜の形成が確認された。

【実験方法】 バナジウムディスクに $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ レーザー光 (532 nm, 100Hz) を照射し、バナジウム原子の蒸気を生成させ、これをベンゼン蒸気と混合することにより気相中でバナジウム-ベンゼンクラスターを生成した。次に四重極質量選別器を用いて質量選別し、バナジウム-ベンゼン 1:2 クラスター $[\text{V}(\text{benzene})_2]^+$ のみを衝突エネルギー約 20 eV で基板に蒸着させた。単分子膜によるクラスターの吸着状態の変化を比較・検討するため、C12-Si (111) 基板と酸化 Si 基板に対して実験を行った。蒸着したクラスターの熱的安定性の評価は昇温脱離法 (TPD) を用いた。

【結果・考察】 図2に C12-Si (111) 基板に $\text{V}(\text{benzene})_2^+$ を 4.0×10^{13} 個蒸着した後に測定した TPD スペクトルを示す。クラスターの脱離しきい温度に注目すると C12-Si (111) 基板では~210 K、酸化 Si 基板では~250 K と大幅な差 (40 K) が観測された。酸化 Si 基板上におけるクラスターの高い熱的安定性は、あらかじめ基板上に存在していた表面欠陥、あるいはクラスター蒸着時によって生成した表面欠陥に強く吸着されたためと考えられる。一方、C12-Si (111) 基板では、表面欠陥は1-ドデセンによる単分子膜で被覆され、クラスターは単分子膜上、あるいは膜内に吸着しているものと推測される。

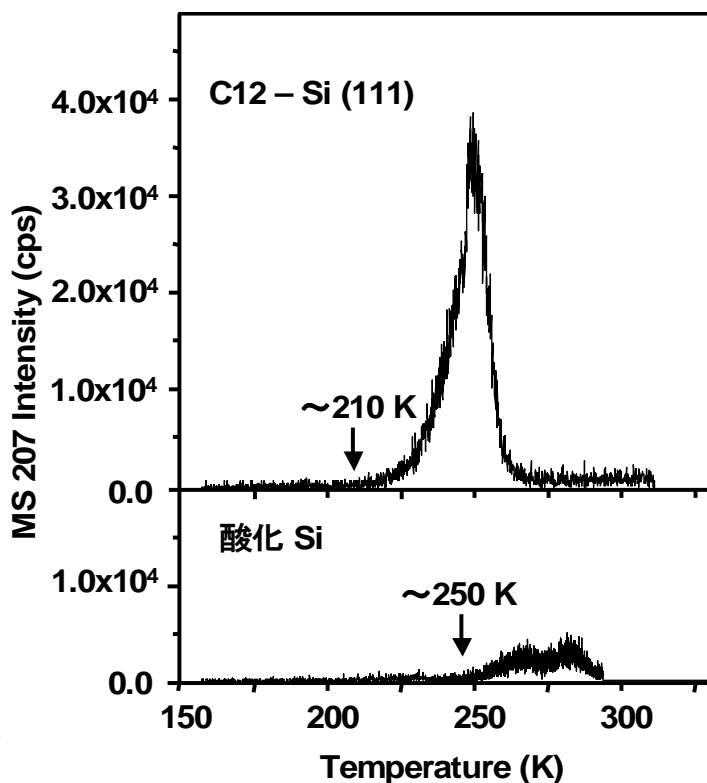


図2 $\text{V}(\text{benzene})_2$ 4.0×10^{13} 個
蒸着後の TPD スペクトル

次に吸着量に注目すると、両者のスペクトルの面積強度の比較から、C12-Si (111) 基板では酸化 Si 基板に比べ、より多くのクラスターを非破壊的に蒸着できることが分かった。これはクラスター蒸着時において、単分子膜により余剰エネルギーが効率よく緩和されたためと考えられ、単分子膜の導入によりクラスターの解離が抑制され、より効率的な大量集積が可能となることが分かった。

【参考文献】

- [1] M.R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger and C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995)
- [2] R. L. Cicero, M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, *Langmuir*, **16**, 5688 (2000)
- [3] R. Yamada, M. Ara and H. Tada, *Chem. Lett.*, **33**, 492 (2004)