

3P174

走査型トンネル顕微鏡を用いた

Si(111)表面上のアセトニトリル吸着過程の解明

(阪大院理) 水谷啓慶 , 岡田美智雄 , 笠井俊夫

【序】 Si 表面上の有機分子吸着は、分子・原子レベルでの信号制御を行う半導体ナノデバイス技術の発展において重要である。特に C-N 結合を持つ有機分子は、C=C 結合、C-C 結合などを持つ有機分子と同様に Si 表面に存在するダングリングボンドと [2+2] 付加環化反応をされると言われており興味深い [1]、その吸着過程については未だに解明されていない。本研究では、C-N 結合を持つ有機分子として単純な構造であるアセトニトリル(CH₃CN)を用い、Si(111)表面上での擬 [2+2] 付加反応吸着過程について調べる。Si(111)表面ではアドアトムと隣接するレストアトムに CH₃CN が架橋するサイドオン型で吸着し、CH₃ 基の立体障害から N 端がレストアトム側に吸着した方がエネルギー的に安定な構造であると考えられる [2]。

【実験】 実験はすべて 2.0×10^{-8} Pa 以下の超高真空下で走査型トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いて行った。Si(111)ウェハー (0.5 cm, n-type) を通電加熱によって 1520 K まで加熱し、室温まで徐々に温度を下げることで清浄な Si(111)7×7 構造を得た (欠陥構造 0.5 % 以下)。CH₃CN 分子を吸着させた後、STM を用いて反応後の表面構造を観察した。CH₃CN ガスは CH₃CN (純度 99.5%) を freeze-pump-thaw サイクルを 2 回繰り返して高純度化してから用い、露出量は電離真空計の読みから求めた。ガス露出時のガス温度・試料温度、また STM 測定時の温度は室温であった。

【結果と考察】 3.0 L (1.0 L = 1.0×10^{-6} Torr·s) の CH₃CN に Si(111)表面を曝した後、constant current mode で STM 観察した結果を図 1a に示す。図中の A に見られるように他のアドアトムに比べ暗いアドアトムが確認された。この暗いアドアトムの数は、CH₃CN ガス露出量に依存して増加した。同じ位置を探針電圧を変えて測定することでアドアトムの存在をはっきりと確認することができ、欠陥構造ではないことが確認できた (図 1b)。これにより、これらのアドアトムには CH₃CN 分子が吸着していると考えられる。CH₃CN が吸着したアドアトムは場所により明るさに違いが生じている (図 1b A・

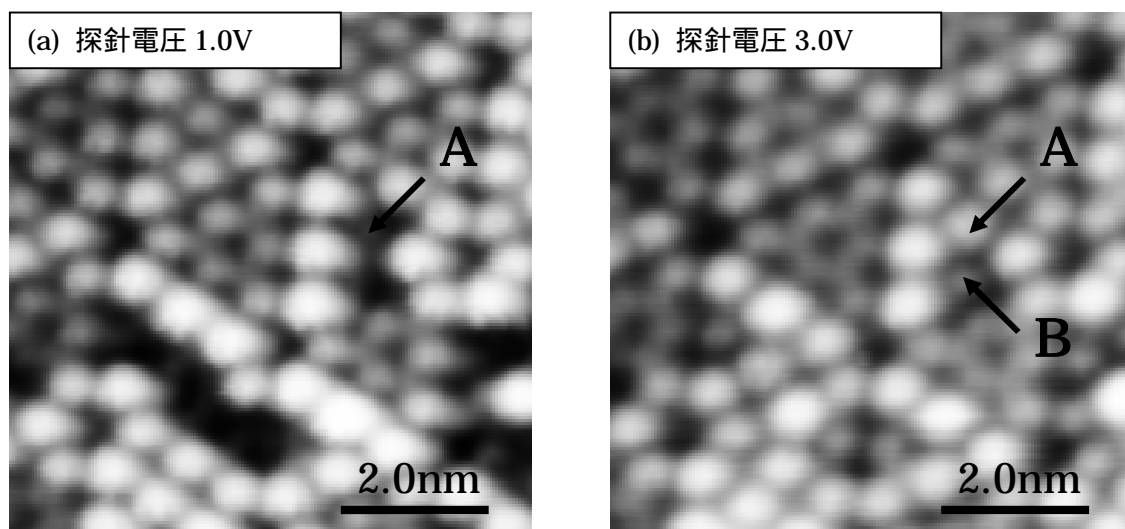


図1 CH₃CN 3.0 L 露出後の Si(111)7×7 表面 STM 像

(a) 探針電圧+1.0 V, 電流 0.25 nA (b) 探針電圧+3.0 V, 電流 0.25 nA

B)。これらは CH_3CN 分子が異なる吸着構造を取っていることにより、アドアトムの電子状態に差が生じているためであると考えられる。

探針電圧+1.5~+1.7 V の STM 像において、暗いアドアトムの数から露出量ごとのアドアトムの被覆率 (= 暗いアドアトム / 全アドアトム) を求めたものが図 2 である。被覆率は 50% 程度で飽和すると予想される。吸着サイトの反応性について暗いアドアトムの数から求めたところ、[積層欠陥サイト] : [非積層欠陥サイト] = 2.4 : 1 であり、積層欠陥サイトの方が優先的に反応することがわかった。またアドアトムの反応性については、[センターアドアトム] : [コーナーアドアトム] = 2.1 : 1 であり、センターアドアトムの方が優先的に反応することがわかった。

図 3 に露出量 5.0 L の場合の STM 像を示した。三角の枠で囲んだハーフユニットセルはアドアトムが 4 個反応していることが確認できる。ハーフユニットセル中のアドアトム反応数の比を露出量別に図 4 に示した。露出量の増加に伴って、アドアトムが 4 個以上反応したものが増加している。1 つのハーフユニットセルにはレストアトムは 3 個しか存在しないため、アドアトム - レストアトムのサイドオン吸着の場合、アドアトムは 3 個までしか反応できないはずである。この結果は、サイドオン型とは別の吸着状態が存在しているということを示している。可能性としては、 CH_3CN が N 端からエンドオン型で吸着する、 CH_3CN が解離して CH_3 基と CN 基がそれぞれアドアトムに吸着することが挙げられる。現在これらのモデルについて検討している。

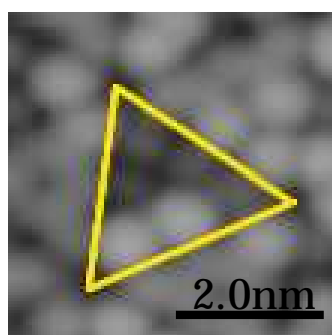


図 3 アセトニトリル 5.0 L 露出後の Si(111)7×7 表面 STM 像
探針電圧+1.0 V 0.25 nA

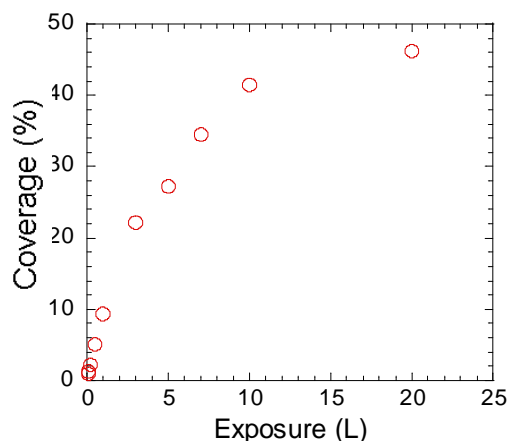


図 2 アドアトムの被覆率
全アドアトムにおける暗いアドアトムの割合

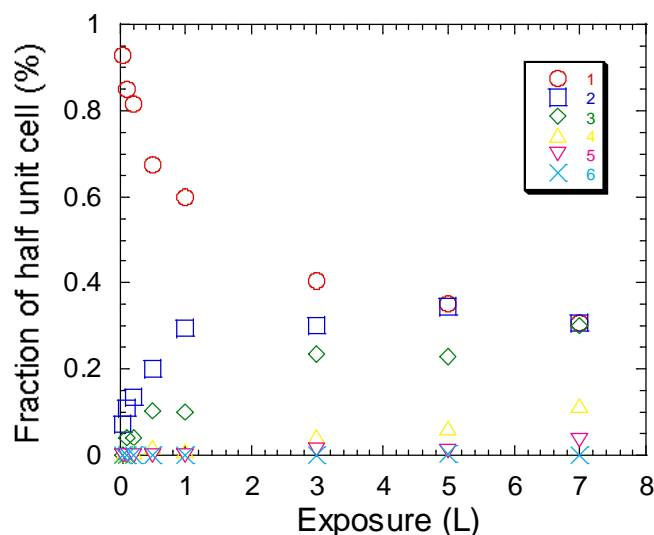


図 4 ハーフユニットセル中の反応したアドアトム数の比

【参考文献】

1. Feng Tao, et al., J.Chem.Phys., 115, 8563, (2001)
2. Feng Tao, et al., J.Phys.Chem.B, 106, 3890, (2002)
3. 水谷啓慶, 岡田美智雄, 笠井俊夫, 第 21 回化学反応討論会要旨集 82, (2005)