

2C17 全反射赤外交光法による Si 表面上アルキル単分子層の 光化学的形成過程の追跡

(北大院理) ○高草木 達、宮阪 豊光、魚崎 浩平

(序) シリコン半導体表面上へ高い配向性を持つ有機分子層を構築する技術の確立は、分子エレクトロニクス、センサー等を開発する上で必要不可欠である。水素終端化したシリコン表面と末端に不飽和結合を有する分子（アルケン等）とを、ヒドロシリル化反応により Si-C 共有結合を形成させ、熱的・化学的安定性及び配向性に優れた単分子層を構築できることが報告されて以来[1]、現在までに多くの研究が行われ、熱反応、光化学反応（紫外光・可視光照射）、電気化学反応等種々の方法による分子層構築法が提案されている。しかしながら、各種反応における形成過程やメカニズムを詳細に比較、検討した例はほとんどない。

我々はこれまで、熱反応や電気化学反応による水素終端化 (H-) Si (111) 表面へのアルキル単分子層 (C₁₈H₃₇-Si (111)、オクタデシル単分子層) の形成過程や分子配向を、全反射赤外交光法 (ATR-IR)、和周波発生分光法 (SFG) により評価してきた[2-4]。特に熱反応（オクタデセン中 200°C で 2h 加熱）により形成した分子層が、高い密度及び配向性を有していることを見出している[2、3]。本研究では、紫外光照射によるオクタデシル単分子層の形成過程を ATR-IR により追跡し、形成機構を明らかにするとともに、他の作成法との相違について検討した。

(実験) n 型 Si (111) 単結晶基板 (P ドープ、抵抗率 1~10 Ω cm) を適当なサイズに切り出し、両端を 45° に鏡面研磨することで、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、H₂O:H₂O₂:HCl = 4:1:1 混合溶液中で化学酸化し、40 w% NH₄F で処理することで行った。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-オクタデセン中で紫外光照射 (Hg ランプ: 中心波長 254 nm、強度 1~35 mW/cm²) することで作成した。ATR-IR 測定は、作成した分子層を種々の有機溶媒でリンス及び超音波洗浄後、フーリエ変換赤外交光光度計 (FTS30、BIO-RAD) を用いて大気中で行った。

(結果) 図 1 は水素終端化した Si (111) 基板をアルゴン雰囲気下、オクタデセン中に浸漬し、室温で各時間光照射後 (光強度 13 mW/cm²) に測定した Si-H 伸縮振動領域及び C-H 伸縮振動領域の ATR-IR スペクトルである。水素終端化した Si (111) 表面のスペクトル (図 1 の照射時間 0 s) では、2084 cm⁻¹ に Si-H モノハイドライドに帰属される鋭いピークが観察された。これは表面が原子レベルで平坦なテラスで構成されていることを

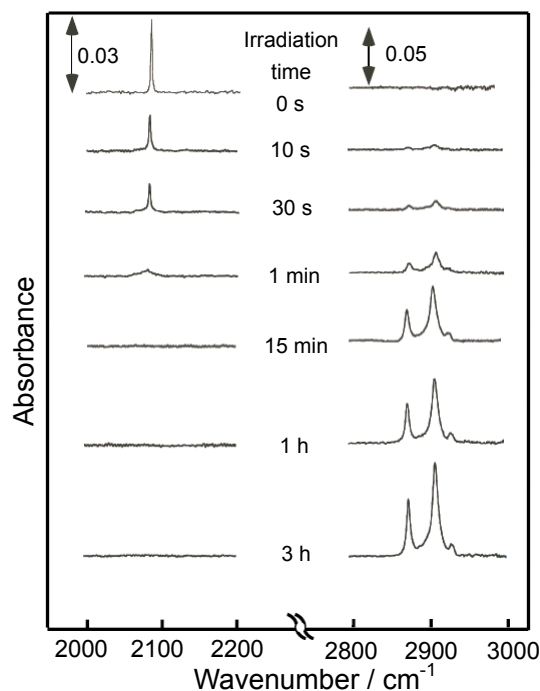


図 1. 紫外光 (Hg ランプ、13 mW/cm²) を各時間照射後の ATR-IR スペクトル。

示している。光照射時間の増加に伴い、Si-H ピークが減少し、2800-3000 cm^{-1} 領域に観察される三つの C-H ピーク（低波数側から CH_2 対称、 CH_2 非対称、 CH_3 対称伸縮振動）が増加していき、分子層形成が時間と共に進行することを示している。図 2 (a) は Si-H ピーク面積、C-H ピーク面積（三つのピーク面積の合計）を、照射時間に対してプロットした結果である。Si-H ピーク面積がほぼ 0 となった後も C-H ピーク面積は増加した。C-H ピーク面積は照射時間ほぼ 3 h で飽和値に達し（図ではこのときの値を被覆率 $\theta = 1$ としている）、このときの面積値は、熱反応により作成した高配向性を有する分子層とほぼ同程度であった。図 2 (b) は CH_2 非対称伸縮振動ピーク位置を、反応時間に対してプロットしたものである。時間の増加、すなわち分子被覆率の増加とともに、ピーク位置は低波数シフトしていることがわかる。これは分子密度の増大に伴って、分子層内の分子の配向が向上したことを示している。飽和吸着時のピーク位置（2919.8 cm^{-1} ）は、熱反応により作成したものと同程度で高い配向性を有する分子層が形成されたことがわかる。

熱反応の場合と比較するために横軸に被覆率、縦軸に CH_2 非対称伸縮振動ピーク位置をプロットしたのが図 3 である。上述したように飽和吸着時（ $\theta = 1$ ）での値はほぼ同様であるが、低波数へのシフトが若干低被覆率から開始していた。このことは熱反応の場合と比べ、分子層はドメイン状に成長している可能性を示唆する。より小さな光強度（1.3 mW/cm^2 ）での単分子層形成では 12 h の照射でほぼ最大吸着量に達したが、飽和吸着量は $\theta = 0.67$ であった。これは分子層形成速度が遅くなり、副反応である溶液中の溶存酸素や水との反応が起こったためと考えられる。

単分子層形成の光照射時間依存性、及び光強度依存性の測定結果をもとに、形成機構に関する速度論的な解析を試みた。

- [1] M. R. Linford et al., *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1993) 115, *ibid* **117** (1995) 3145
 [2] S. Nihonyanagi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 7034
 [3] M. E. Quayum et al., *Chem Lett.*, **2** (2002) 208
 [4] S. Takakusagi et al., *J. Electroanal. Chem.*, in press.

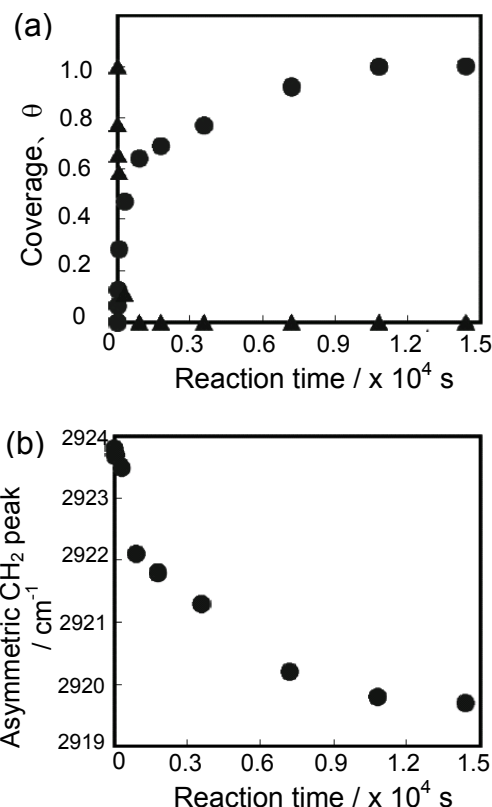


図 2. (a) Si-H ピーク面積(▲)及び C-H ピーク面積(●)の時間変化. (b) CH_2 非対称伸縮振動ピーク位置の時間変化.

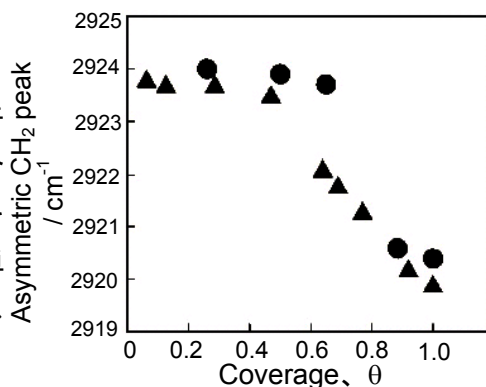


図 3. CH_2 非対称伸縮振動ピーク位置の被覆率による変化.

- : 熱反応 (200°C)
 ▲ : 紫外光照射 (13 mW/cm^2)