

シリコン-アルケン系有機分子マトリクスを用いた気相クラスター単離法の開拓

(慶大理工¹、JST-CREST²、阪大院基礎工³)○松本剛士¹、池本佳織¹、長岡修平¹、三井正明¹、荒正人²、冨田博一^{2,3}、中嶋敦^{1,2}

【序】最近我々は、金-アルカンチオール系の自己組織化単分子膜 (SAM) が、気相有機金属クラスターの高効率ソフトランディングと室温単離を実現するマトリクスとして働くことを見出した[1,2]。このような有機単分子膜を利用した新規なマトリクス単離法では、担持クラスター-有機マトリクス間の多様な相互作用を利用して担持クラスターの吸着配向性や熱的安定性を制御することが期待できる。

近年、水素終端化されたシリコン表面と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。この反応では、加熱やUV照射によって有機分子がシリコン表面と反応し、シリコン-炭素 (Si-C) 共有結合を形成するため、高い熱的安定性を有する有機単分子膜を作製することが可能である。さらに、末端に不飽和結合をもつ分子であれば、シリコン表面上に固定化する事が可能であるため、多彩な有機表面修飾を構築することができる。我々は、このようなシリコン-アルケン系有機単分子膜のもつ利点に注目し、これをマトリクスとして利用した気相クラスターの単離を目的として研究を進めている。本研究では、シリコン-1-アルケン $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2]$ 系有機単分子膜の作製と評価を行い、さらにこの有機単分子膜基板上に有機-金属クラスターを蒸着させ、熱的安定性や脱離過程について評価した結果について報告する。

【基板作製・評価】シリコン (111) 基板をピランハ溶液 (conc. $\text{H}_2\text{SO}_4 : 30\% \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$) に浸漬させ、表面の有機物を除去すると共に、酸化膜を形成させた基板 (酸化 Si) を作製した。次に、酸化 Si 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、基板表面の化学的エッチングを行い、水素終端化されたシリコン (111) [H-Si(111)] 基板を得た。水素終端化後、基板を直ちに炭素数 16 の 1-ヘキサデセン $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}=\text{CH}_2]$ 液体中に浸漬させ、加熱還流によって有機単分子膜を形成させたシリコン基板 $[\text{C}_{16}\text{-Si}(111)]$ を作製した。基板作製の各工程で X 線光電子分光法 (XPS)、および全反射減衰赤外分光法 (ATR-IR) を用いて単分子膜の評価を行った。

図 1 に酸化 Si 基板、H-Si(111)基板、および $\text{C}_{16}\text{-Si}(111)$ 基板の XPS スペクトルを示す。酸化 Si 基板は、表面が酸化膜で覆われているために O(1s) ピークが強く観測された。一方 H-Si(111)基板では、化学的エッチングにより酸化膜が除去されたため、O(1s) のピークが大幅に減少している。さらに、 $\text{C}_{16}\text{-Si}(111)$ 基板では、単分子膜由来と思われる C(1s) ピークの増大を確認した。これは基

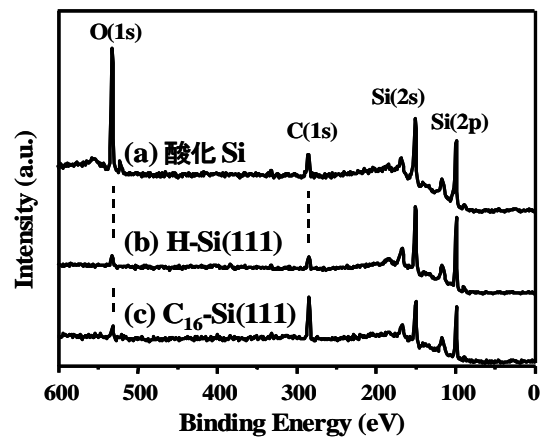
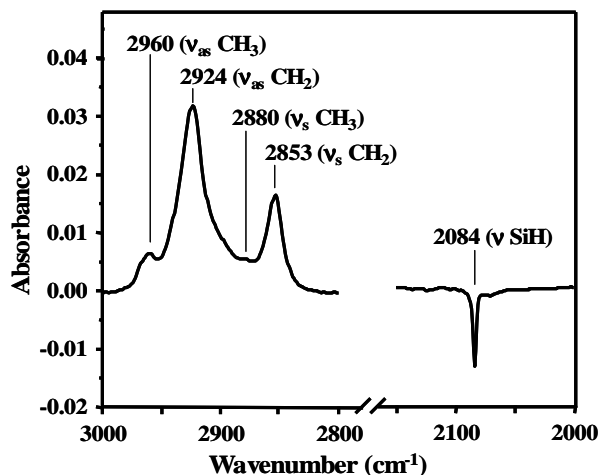


図1 各基板のXPSスペクトル

図2 $\text{C}_{16}\text{-Si}(111)$ 基板のATRスペクトル

板表面に有機単分子膜が形成されたことを示している。図 2 には、H-Si(111)基板をバックグラウンドとして測定した C₁₆-Si(111)基板の ATR スペクトルを示す。2960、2880、および 2924、2853 cm⁻¹ の計 4 つのピークは、以前に報告されている C₁₂-Si(111)基板のスペクトル[3]との比較から、それぞれメチル基 (CH₃-) の非対称伸縮、対称伸縮、およびメチレン基 (-CH₂-) の非対称伸縮、対称伸縮振動と帰属した。また、2084 cm⁻¹ の負のピークは Si-H 結合の伸縮振動に対応している。ATR スペクトルにおける C-H の増大と Si-H の減少は Si-H 結合が Si-C 結合に置き換わったことを示唆している。XPS および ATR スペクトルの結果から、シリコン基板表面上に有機単分子膜が形成されたことがわかった。

【実験方法】 レーザー蒸発法により生成させたバナジウム原子にベンゼン蒸気を混合し、気相中でバナジウム-ベンゼンサンドイッチクラスター [V_n(benzene)_{n+1}] を合成した。合成したクラスターの中からイオンガイド、質量選別を経てバナジウム-ベンゼン 1:2 クラスターカチオン [V(benzene)₂⁺] だけを選別し、200K に冷却した基板に衝突エネルギー 20eV で蒸着した。昇温脱離法 (TPD) を用いて蒸着した V(benzene)₂ の熱的安定性の評価を行った。

【結果・考察】 図 3 に C₁₆-Si(111)基板の上に V(benzene)₂ (m/z = 207) を 4.0 × 10¹³ ions 蒸着させた後に測定した TPD スペクトル、また比較として、ヘキサデカンチオール [CH₃(CH₂)₁₅SH] SAM を金表面上に構築した基板 (C₁₆-SAM/Au) に同量のクラスターを蒸着して測定した TPD スペクトルも併せて示した。C₁₆-Si(111)および C₁₆-SAM/Au 基板の上の有機単分子膜は、まったく同じ炭素数のアルキル鎖で構成されていることから、担持クラスターと有機マトリクス間の相互作用の強さに大きな違いはないと考えられる。ところが、C₁₆-Si(111)基板における V(benzene)₂ の脱離ピークは 285 K であるのに対して、C₁₆-SAM/Au 基板では 310 K であり、両者の基板で担持クラスターの熱的安定性が大きく異なっていることがわかった。つまり C₁₆-Si(111)基板におけるクラスターは C₁₆-SAM/Au 基板とは大きく異なる吸着状態をとっていると考えられる。このような吸着状態の違いをもたらした要因の一つとして、金-チオール系とシリコン-アルケン系における有機単分子膜の性質の違いが考えられる。これまでの研究結果から、C₁₆-SAM/Au 基板に対して V(benzene)₂ を蒸着させた際、クラスターが SAM 内部に侵入、捕捉されることによって高い熱的安定性が発現することを見出してきた[1,2]。金-チオール系 SAM では、チオール分子-固体表面間の結合は比較的弱いいため、クラスターとの衝突によって単分子膜に大きなエネルギーが加えられた場合には、チオール分子の脱離やそれに伴う単分子膜の構造の再構成などが誘起されるため、クラスターが膜内へ侵入することができていると考えられる。一方、シリコン-アルケン系では、Si-C 結合によって分子の 1 つ 1 つがシリコン表面に強く固定化されているため、クラスターとの衝突によって脱離は誘起されず、結果的にクラスターが膜内に侵入することができず、膜上に吸着していると考えられる。今後は 1-アルケンの鎖長効果などからクラスターの吸着状態を金-チオール系と比較しながら明らかにするとともに、末端に官能基を有するシリコン-アルケン系有機単分子膜の作製にも着手し、担持クラスターの吸着形態制御へと展開する予定である。

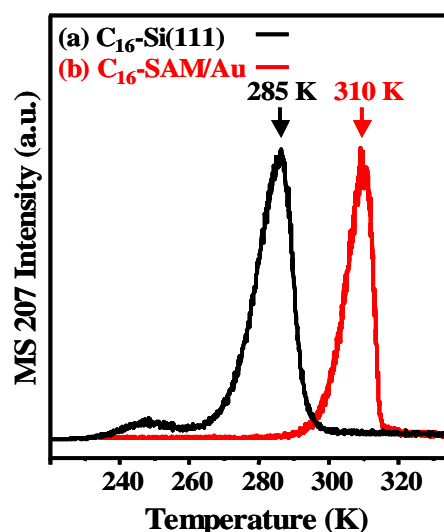


図 3 C₁₆-Si(111)、C₁₆-SAM/Au 基板に蒸着した V(benzene)₂ の TPD スペクトル

[1] M. Mitsui, S. Nagaoka, T. Matsumoto and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2968 (2006)

[2] S. Nagaoka, T. Matsumoto, E. Okada, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. B* (in press)

[3] M. Ara, R. Yamada and H. Tada, *Thin Solid Films*, **499**, 8 (2006)