

### 3P134

#### 金属ナノ粒子を付着させた金属基板および有機単分子膜シリコン基板の 紫外光電子分光法による電子状態の測定

(慶大理工<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>) ○中村恒幸<sup>1</sup>・松本剛士<sup>1</sup>・宮島 謙<sup>1,2</sup>・中嶋 敦<sup>1,2</sup>

【序】原子、分子、クラスター、ナノ粒子等が基板に吸着すると、吸着誘起の電子状態が新たに形成される。この吸着誘起の電子状態を調べることは、表面で起こる化学反応の素過程、また有機分子デバイスの分子/基板界面でのキャリア移動原理などを理解する上で重要である。構成原子数で不連続的に性質が変化するなどのサイズ効果を示すクラスター、ナノ粒子は気相中での電子物性の評価は進んでいる一方で、基板に吸着・堆積させた表面上のクラスター、ナノ粒子の電子物性は未知の部分が多く、気相中との相違を調べることは非常に重要な役割を担っている。本研究では金ナノ粒子、銀ナノ粒子を付着させた金属基板、シリコン基板に注目し、金属ナノ粒子-基板表面の占有電子状態を紫外光電子分光法 (UPS) を用いて測定した。金属ナノ粒子を付着させた基板表面と付着前の基板表面の紫外光電子スペクトルを比較し、金属ナノ粒子吸着による電子状態の変化を観測した。

【実験方法】シリコン基板は次の手順で作製した。Si(111)基板(3×7×0.3 mm<sup>3</sup>, n 型, ~0.05 Ωcm)をピランハ溶液 (conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3 : 1) に浸漬させ、基板表面の有機物を除去すると共に、酸化膜を形成させた。次に、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エッチングを行ない、水素終端されたシリコン基板[H-Si(111)]を得た。また、有機単分子膜を表面に形成したシリコン基板[C<sub>16</sub>-Si(111)]は、水素終端化後のシリコン基板を直ちに炭素数 16 の 1-ヘキサデセン[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH=CH<sub>2</sub>] 液体中に浸漬し加熱還流を行ない作製した。

金属ナノ粒子の作製は(a)希ガス中レーザー蒸発法と(b)水中レーザー蒸発法の2種類の方法で行なった。(a)では、低圧 Ar 雰囲気中で金属試料に Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm, 30 Hz, 90 mJ/pulse) を照射し生成したナノ粒子を微分型電気移動度粒径選別器 (DMA) <sup>[1]</sup>により粒径選別して基板に 5 分間蒸着し、ナノ粒子付着基板 (図 1(a)) を作製した。(b)では、水中に金属試料を置き、集光した Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波 (1064 nm, 20 Hz, 10.6 mJ/pulse) を 30 分間照射することでナノ粒子分散液を調製した。その後基板に滴下し自然乾燥させナノ粒子付着基板 (図 1(b)) を作製した。

金属ナノ粒子付着基板は測定用 μメタルチャンバー (到達真空度 1.2×10<sup>-10</sup> Torr) に搬送し、XYZθマニピュレータに保持した。Ar<sup>+</sup>スパッタとアニール(~600 K)を数サイクル行なってクリーニングした。UPS 測定では試料にバイアス電圧-1.00 V を印加し、He I 線 (21.2 eV) を照射し放出された光電子を半球型電子エネルギーアナライザー (Thermo VG Scientific Alpha 110) によって観測してスペクトルを得た。

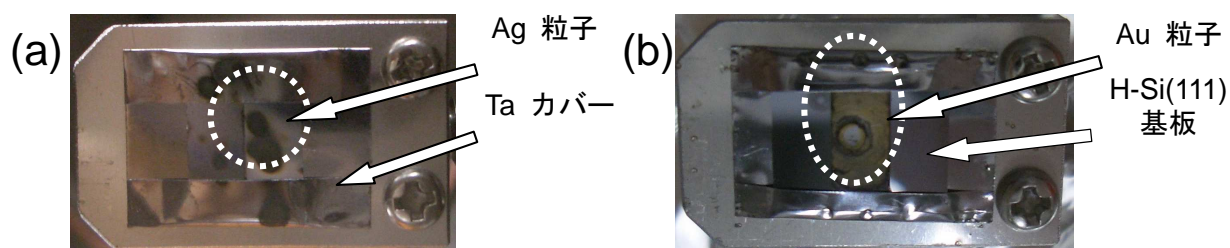


図 1 (a) 銀ナノ粒子付着 H-Si(111)基板

(b) 金ナノ粒子付着 H-Si(111)基板

## 【結果および考察】

### (1) 希ガス中で生成した銀ナノ粒子を付着させた水素終端シリコン基板

図 2 (a)に銀ナノ粒子を付着させた H-Si(111)基板の SEM イメージを、(b)に紫外光電子スペクトルを示した。SEM イメージから銀粒子の平均粒径は  $30 \pm 20$  nm とわかった。銀ナノ粒子を付着させていない H-Si(111)表面の UPS では、[2]に報告されているように  $E_F$  から 8 eV のピークにかけて滑らかなスペクトル形状であった。一方、銀粒子を付着させた基板では 4-8 eV にかけて特徴的な形状が現れた。

H-Si(111)に蒸着した銀薄膜[3]および Mo 上に蒸着した銀薄膜[4]のスペクトルとの比較から、このピークは銀ナノ粒子の Ag  $d$ -band 由来であると帰属した。

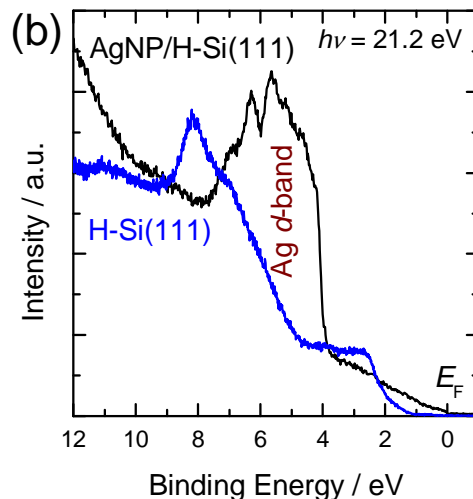
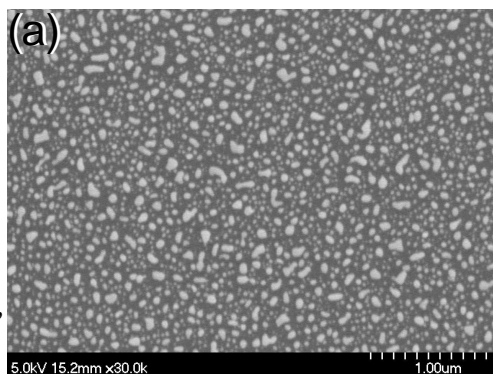


図 2 銀ナノ粒子付着基板の  
(a) SEM イメージ  
(b) 紫外光電子スペクトル (He I)

### (2) 水中で生成した金ナノ粒子を付着させた水素終端シリコン基板

図 3 (a)に金ナノ粒子を付着させた H-Si(111)の基板の SEM イメージを、(b)に紫外光電子スペクトルを示した。SEM イメージによると金粒子は一部凝集しており、平均粒径は  $50 \pm 20$  nm とわかった。また

金粒子付着基板表面の UPS では 2.5 eV, 4.5 eV, 6 eV に特徴的な形状が現れた。Si(111)に蒸着した金薄膜[5], HOPG に蒸着した金薄膜[6]および Mo 上に蒸着した金薄膜[4]のスペク

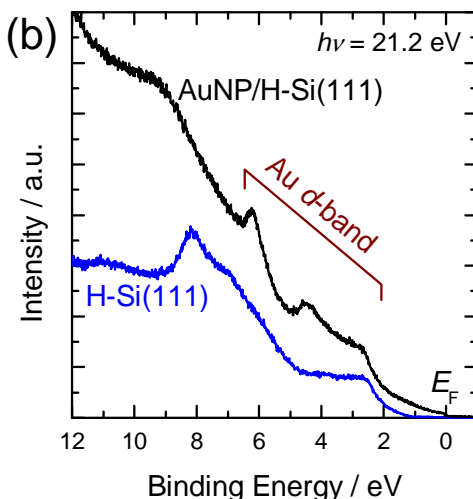
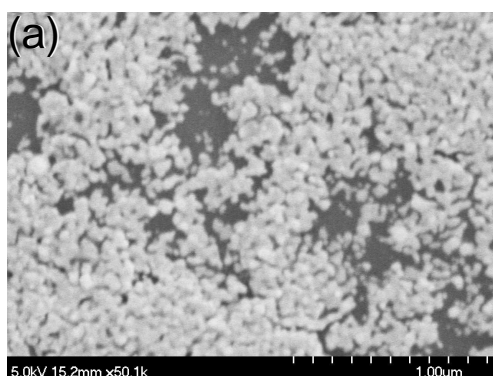


図 3 金ナノ粒子付着基板の  
(a) SEM イメージ  
(b) 紫外光電子スペクトル (He I)

トルとの比較から、このピークは金ナノ粒子の Au  $d$ -band 由来であると帰属した。

以上に加えて、金属ナノ粒子を蒸着させた金属基板および有機単分子膜シリコン基板の測定を進めており、詳細を当日発表する。

- [1] Y. Naono *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **7** (2), 209-215 (2006).
- [2] K.C. Pandey *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (25), 1728-1731 (1975).
- [3] T. Müller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **93** (2), 924-929 (2003).
- [4] D.E. Eastman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(7), 310-313 (1970).
- [5] I. Abbati *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(5), 930-935(1980).
- [6] H. Hövel, *Appl. Phys. A*, **72**, 295-302(2001).