

論文の内容の要旨

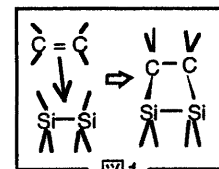
論文題目 “ The First Step Reaction towards Fabrication of Novel Hybrid Structures between Silicon Surface and Organic Molecules ”

(有機分子/Si(100)ハイブリッド系の構築を目指した反応)

氏名 濱口 香苗

Si(100)面は、学問的な見地のみならず、半導体デバイスの基板としてさまざまな表面科学的手法によって研究されており、その構造・物性について詳細な知見が得られている。一方、有機分子薄膜は、化学・生化学センサー、ナノリソグラフィのレジスト、分子素子などの電子・光デバイスへ応用できる可能性から大きな注目を集めている。このようなデバイスはさらなる微小化・多機能化が求められており、それらの性能を制御・向上させるためにも、原子レベルで構造が規定された有機薄膜を作製すると同時に、その物性を詳細に解明することが必要となってきた。

本研究では、表面化学反応を用いることにより、Si(100)面上に構造がよく制御された機能性有機分/Siハイブリッド系を作製することを目指した。着目したのは、有機分子の不飽和結合とSi(100)2x1面上のSiダンダリングボンドとの反応(図1)であり、これはSiとCの間に非常に安定な σ 結合を生成するため、原子レベルで構造を制御した有機分子薄膜を作製するために有効であると考えられる。有機分子膜に機能性を持たせるため、有機分子として二重結合を対辺の位置に二つもつ1,4-シクロヘキサジエン(1,4-CHD)を用いた。1,4-CHDの吸着構造として図2の二通りが予想される。(a)は二重結合が二つとも反応してつくえのような構造をとり、(b)は一つだけが反応する場合である。



試料の作製は、液体窒素温度に冷却したSi(100)清浄面に1,4-CHDをパルスドザーにより導入し、被覆量の制御はその照射回数を変化させることにより行った。測定には、低速電子線回折(LEED), 高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS), シンクロトロン放射光光電子分光(SRUPS)および走査トンネル電子顕微鏡(STM)を用いた。SRUPSの測定はUVSOR BL5Aにおいて、またHREELSの測定はVSI社 Delta0.5により行った。

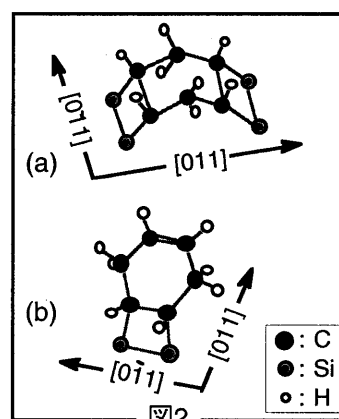


図2

(1) LEED測定 LEED測定においては1,4-CHDを飽和量吸着させた後もSi(100)基板と同じ(2x1)構造を示し、1,4-CHDはSi(100)基板のダイヤモンド列構造を保持して吸着することが示唆された。従って、図2(a)の吸着構造をとる可能性は低いと考えられる。

(2) HREELS測定 図3はin specularで測定したSi(100)c(4x2)清浄面と1,4-CHDの化学吸着層及び多層膜のHREELSの結果である。吸着量は各々のスペクトルの右に示した。5shotsがほぼ飽和量に相当する。まず、 2020cm^{-1} 付近に $\nu_{\text{Si-H}}$ に由来するピークが見られないことから1,4-CHDは解離せずに分子状で吸着していることが分かる。

また 669cm^{-1} にSi-C結合由来のピークが、 $1613, 3008\text{cm}^{-1}$ に $\nu_{\text{C=C}}$ や ν_{CH} に由来するピークが観測されている。このことから1,4-CHDとSiダイヤモンドの間にSi-C σ 結合が生成され、また化学吸着層において二重結合が残っていることが確認された。なお、 669cm^{-1} に見られる $\nu_{\text{Si-C}}$ に由来するピークが、in specularで測定した時の方が、off specularの時よりも強度が大きいことから、 $\nu_{\text{Si-C}}$ は表面垂直成分

が大きいことが予想される。また、被覆量が増加すると、化学吸着層における吸着分子由来の各々のピークは、その位置を変えずに単調に強度が増加した。なお、 $-\text{CH}_2-$ のrocking modeとscissoring modeの相対強度には変化が見られた。このことから、吸着状態は被覆量によらず基本的にはほとんど変化しないものの、被覆率の高い時には分子面がより垂直に近づく分子が現れることが考えられる。

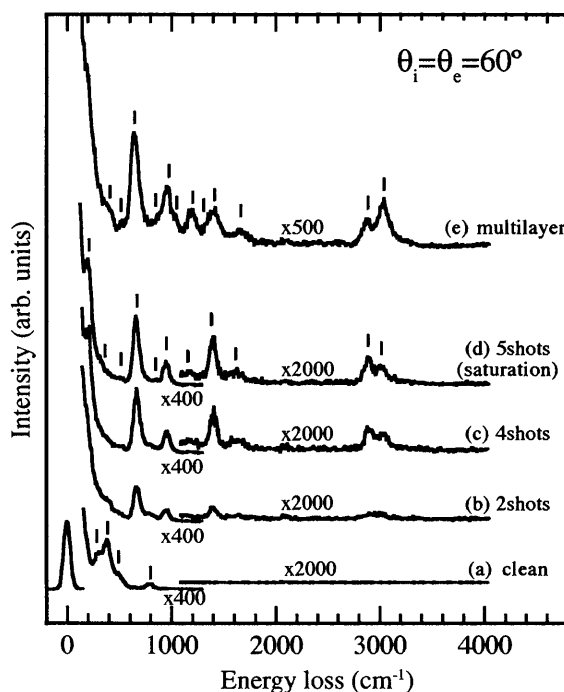


図3

(3) PES測定 s偏光(垂直入射)を用いて測定したSRUPSの結果を図4に示す。(a)はシングルドメインのSi(100)面、(b)は1,4-CHDの多層膜、(c)と(d)は1,4-CHDをSi(100)上に化学吸着させたもので、(c)は入射光の電気ベクトル(E)がSiダイマー列方向に垂直、(d)は平行になる条件で測定した。また、(e)は1,4-CHDより二重結合が一つ少ない分子構造を持つシクロヘキセン(図4挿入図)の多層膜である。まず、(a)で見られたSiダングリングボンドに由来するピーク(A)は、1,4-CHDを飽和量吸着させることにより、(c)と(d)ではほぼ消失している。また気相のデータと比較することにより、ピーク(B), (C), (E)は π 結合に由来するピーク(π : HOMO)であることが分かった。1,4-CHDを化学吸着

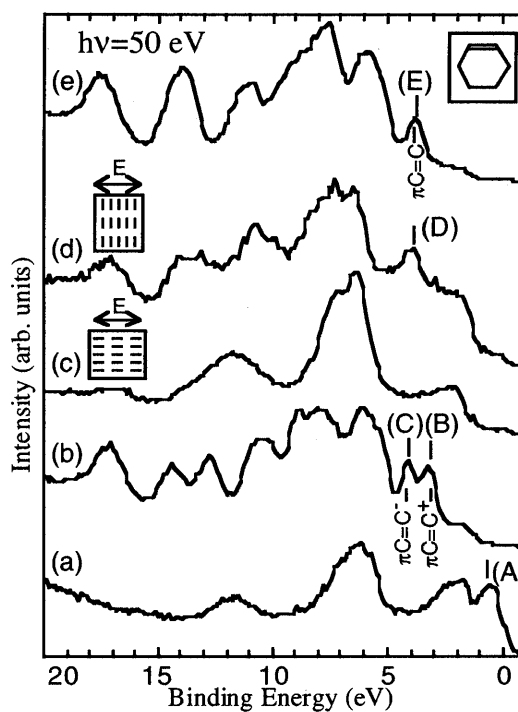


図4

させた後((c), (d))ではC=C π 結合に由来する二つのピーク(B), (C)が消失し、(d)においては新たにピーク(D)が一つ現れた。ピーク(D)はピーク(E)とほぼ同じ位置にあることから、C=C π 結合由来であると考えられる。従って、1,4-CHDをSi(100)面上に化学吸着させると、二つある二重結合のうち一つだけがSiのダングリングボンドと反応し、もう一つの二重結合は反応せずに残っていることが分かり、先のLEEDとHREELSの結果と一致した。さらに、残った二重結合に由来するピーク(D)は、(c)のEがダイマー列に垂直であるときは見られず、(d)の平行であるときのみ観測され、偏光依存性を示した。光電子分光における軌道対称性選択則に基づいて吸着構造を考察すると、残った π 軌道の表面平行成分はダイマー列に平行な面に対して偶対称、垂直な面に対して奇対称を示すことになる。従って、1,4-CHDは、残った二重結合をSiダイマー方向に対して平行にして配列していることが分かった。なお、p偏光(50°入射)を用いて測定したところ、残った π 軌道に由来するピークはEがダイマー列に平行・垂直であるときのいずれにおいても観測された。このことから、C=C π 軌道はSi表面に垂直な成分を持っていることになり、1,4-CHD分子の分子面がSi表面に垂直な方向から傾いていることが明らかとなった。

さらに、高分解能Si2p測定においては、吸着面において新たな成分が生じた。この成分は出射角に対してSi表面最外層の成分に特有の強度変化を示し、また吸着によるSiダングリングボンド成分の減少分と同じ強度を示した。このことからこの新たな成分がCに結合したSiに由来することが分かり、界面においてSi-C結合が生成されていることが確認された。

また、さまざまな被覆量の化学吸着層についてSRUPSの測定を行ったところ、吸着

分子に由来するピークはいずれも被覆量が増加するとともに単調増加した。このことから、価電子帯の電子状態は被覆量に関わらずほとんど変化しないことが分かった。

(4) STM 観察 図5に1,4-CHDを低被覆量吸着させたとき、占有状態(a)及び非占有状態(b)について室温で測定したSTM像を示す。右上から左下にかけて縞状にみえているものがSiダイマー列であり、占有状態においてダイマー列内にある個々の楕円状のものが各Siダイマーに相当する。そのダイマー列の上に存在する明るい楕円状の輝点が吸着した1,4-CHD分子である。STM観察の結果、1,4-CHDの吸着状態はほとんど単一であり、被覆量が増加するとほぼその吸着状態のまま単調に増加することが分かった。さらに個々のSTM像を詳しく解析するとその吸着状態はSiダイマー列に対して対称となっており、先のSRUPSの結果を支持した。また、非占有状態において、1,4-CHDのSTM像にはダイマー列方向に節が観察された(図5(b))。従ってSTMで観測された局所状態密度は、真空側へはり出した分子の π 軌道(HOMOとLUMO)からの寄与が大きいと考えられる。さらにこのSTM像がSiダイマーとSiダイマーの間に観察されたことから、1,4-CHDの分子面はSi表面に垂直な方向から傾いていると考えられる。

また吸着量を増加させていくと、基板表面に対して分子面がより垂直になった1,4-CHDに由来すると思われるSTM像が新たに観察された。これは、分子が密に配列したために生じる立体障害による反発力などの分子間相互作用が原因であると考えられる。

以上の結果より、1,4-CHDはSi(100)2x1表面上において二つある二重結合のうち一つだけがSiダイマーと1:1で反応して、 $di-\sigma$ SiC結合を生成して吸着し、残った二重結合を真空側にして、かつSiダイマー方向に平行に配列した異方性のある構造をとっていることが分かった。さらに、この吸着状態はほぼ単一であり、吸着量の増加とともに分子面がSi表面に対してより垂直になった分子が現れてくるものの、1,4-CHD分子が $di-\sigma$ 結合によってSiダイマーに1:1で結合しているというこの吸着構造は、被覆量によってほとんど変化しないことが明らかとなった。

従って、1,4-CHD/Si(100)ハイブリッド系は、二重結合がSi(100)(2x1)面のダイマー列構造をテンプレートとして、原子レベルで秩序正しく配列している構造を実現するものであり、非常に興味深い有機分子膜としてさらなる展開が期待できる。

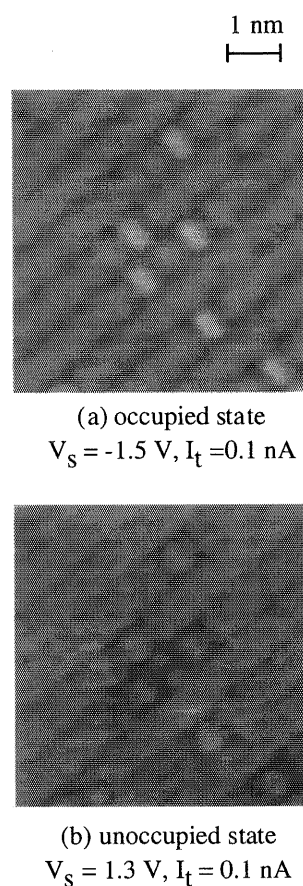


図5