

論文内容の要旨

論文題目 The Adsorption Process and Structure of Halogenated Hydrocarbons on Si(100)
(Si(100)におけるハロゲン化炭化水素の吸着過程と構造)

氏名 長尾 昌志

序論

有機分子による Si(100) 表面の化学修飾は学問的見地からだけでなく、将来の分子デバイス構築と関連して多くの研究が行われている。特にアルケン分子を吸着すると、アルケンの二重結合と Si のダイマーとが一对一で反応し、基板上に分子の配列を制御して吸着させることができるため特に興味をもたれている。このような有機分子/Si(100) ハイブリッド系を構築していくためには、有機分子が吸着する時の吸着過程を理解することが重要である。

アルケン分子が Si(100) 表面に吸着した場合、多くの分子は図 1 (d) に示すような di- σ 結合を形成し化学吸着する。このアルケン分子の吸着過程についてはいくつかの研究^{1,2)}が報告されており、前駆状態として、diradical intermediate state (図 1 (b)), three-atom intermediate state (図 1 (c)) が提案されている。しかし、反応機構を調べた過去の実験的研究では化学吸着したあとの立体化学から前駆状態の構造を推察し議論しており、その構造の詳細は明らかでなかった。

本研究ではビニルブロマイド分子を Si(100) 表面上に吸着することにより、分子が化学吸着する前の前駆状態を直接観測することに成功し、その構造を提案した。また、前駆状態から化学吸着への反応の速度論的パラメータを求めた。この結果からハロゲン元素が前駆状態の安定性に関与していることが推察される。そこで、置換基である臭素の数を 2 個にした、1,2-ジブロモエチレン、置換基を同族元素である塩素に変えた 1,2-ジクロロエチレンについても吸着状態の研究を行った。その結果、ビニルブロマイドと同様に前駆状態を観測することができた。また、ハロゲンの一つであるフッ素と、水酸基を持つ 1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールを Si(100) 表面上に吸着し、そ

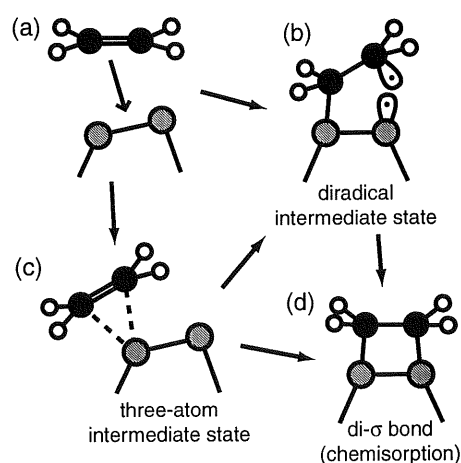


図 1. 現在までに提案されたアルケン分子が Si(100) 表面に吸着する時の吸着過程モデル

の吸着状態を調べた。

実験

実験は超高真空チャンバー内で行った。Si 基板は液体 He, 液体 N₂, 固化 N₂, 液体 N₂ 中に He ガスを流す各手法により冷却し 58 K から 90 K の領域で測定を行った。Si(100) 基板は通電加熱法により清浄化を行い, 各有機分子はパルスドーズを用いてチャンバー内に導入し吸着させた。表面振動スペクトルの測定は高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) を用いて行った。

結果と考察

1. ビニルプロマイド/Si(100)

最初に異なる基板温度におけるビニルプロマイドの吸着状態の違いについて述べる。図 2 に 58 K, 90 K で submonolayer のビニルプロマイドを吸着した時のスペクトル, 90 K で multilayer を形成した時のスペクトルをそれぞれ示す。multilayer のスペクトルのピーク位置は IR で測定した気相のビニルプロマイドのピーク位置と良く一致した。58 K と 90 K のスペクトルを比較すると, その形状が大きく異なっていることから基板温度によって吸着構造が異なることがわかる。そこで, スペクトルから各温度での吸着構造を決定した。

90 K の吸着構造を決定するために 90 K のスペクトルと multilayer のスペクトルを比較する。90 K のスペクトルでは 1580 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$) のピークが消失し, 688 (ν_{SiC}), 1087 cm⁻¹ (ν_{C-C}) のピークが新たに現れ, 3056 cm⁻¹ (ν_{CH} (sp²)) のピークが 2920 cm⁻¹ (ν_{CH} (sp³)) にシフトした。 $\nu_{C=C}$ のピークが消失していることから, ビニルプロマイドの二重結合が反応していることが分かる。これは, ν_{C-C} が現れていること, ν_{CH} が 2920 cm⁻¹ にシフトしていることから支持される。また, ν_{SiC} が現れていることから SiC 結合が新たに形成されていることが分かる。これらの結果から, ビニルプロマイドの二重結合は Si 表面と相互作用して反応し, SiC 結合を形成している。他のアルケン分子 (エチレンなど) が Si(100) 表面上に吸着した時も類似のスペクトルを示す。したがってそれらは同じ吸着構造を取ると考えられ, ビニルプロマイドは Si(100) 表面に di- σ 結合を形成し化学吸着していると結論づけた。

次に 58 K での吸着構造を考える。58 K のスペクトルと multilayer のスペクトルを比較すると, 58 K のスペクトルには multilayer に現れているすべての主要なピークがほぼ同じ位置に現れているのに加え, 208 cm⁻¹ に新たにピークが現れている。まず, 主要なピークが位置をほとんど変化させていないことから, Si 表面上に吸着したビニルプロマイドの内部結合はほとんど変化していないと考えられる。次に, 58 K でビニルプロマイドの吸着量を変化させた時の各ピークの強度変化を測定すると, 208 cm⁻¹ のピークは飽和

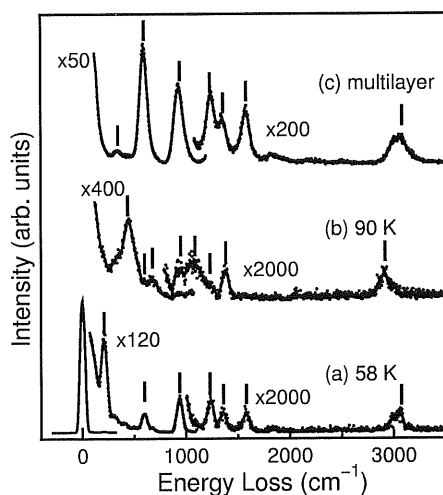


図 2. ビニルプロマイドを Si(100) 表面に吸着した時の HREELS スペクトル。(a) 58 K, (b) 90 K で submonolayer 吸着, (c) multilayer

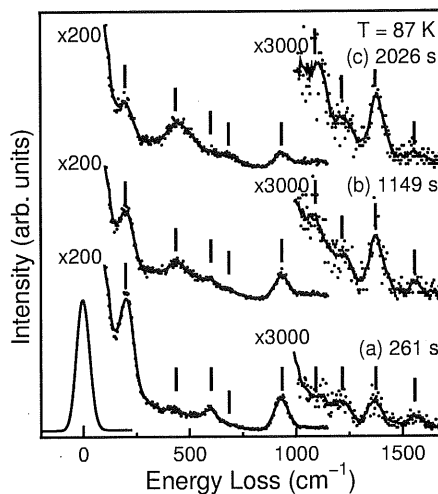


図 3. 87 K でビニルプロマイドを Si(100) 表面に吸着した時の時間変化 HREELS スペクトル

吸着するまではその強度が増大するが、それ以上吸着させても強度に変化はない。一方、他のピークは吸着量の増加とともにその強度が増大する。ピークの強度が飽和吸着量で最大になることから、 208 cm^{-1} のピークは Si 表面と分子との間の相互作用に由来するものと帰属した。以上の結果からビニルブロマイド分子は内部結合をほとんど変化させることなく Si 表面と相互作用している。したがって吸着状態は、分子の π 電子が Si のダウダイマー原子に電子を供与し結合を形成したものと考えられる。よって、その吸着構造は図 1 (c) に示した three-atom intermediate state であると結論づけた。また、Si 基板を加熱すると 58 K のスペクトルは 90 K で吸着した時のスペクトルへと変化する。したがって、 58 K の吸着状態は化学吸着を形成する前の前駆状態であると結論した。

58 K で前駆状態が、 90 K で化学吸着状態がそれぞれ安定に観察された。したがって温度をその間で制御することにより、前駆状態から化学吸着への反応が測定できる。ビニルブロマイドを吸着し、スペクトルの経時変化を調べたところ 83 K から 88 K で時間とともにスペクトルの形状が変化した。その例の一つとして図 3 に 87 K でビニルブロマイドを吸着した時の時間変化スペクトルを示す。このスペクトルから、ビニルブロマイドの吸着状態が時間とともに前駆状態 (図 3 (a)) から化学吸着 (図 3 (c)) へと変化していることがわかる。 208 cm^{-1} のピークは前駆状態に特徴的なピークで、その面積強度が分子の吸着量に比例するので、面積強度の変化から前駆状態の量の変化が分かる。したがって、図 3 のスペクトルから時間と前駆状態の分子の量の関係が分かり、 87 K でのビニルブロマイドの前駆状態から化学吸着への反応速度定数が求まる。同様の実験、解析を 83 K から 88 K で行うことにより温度と反応速度定数の関係を求めた。これらのデータを Arrhenius プロットすると図 4 のようになり、前駆状態から化学吸着への活性化エネルギーは 283 meV (E_a)、前指数因子は $1.5 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ と求まった。

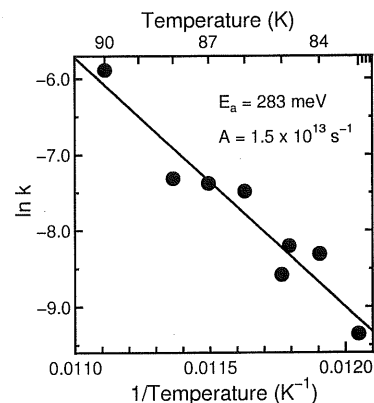


図 4. 前駆状態から化学吸着状態への反応の Arrhenius プロット

過去の理論と実験の結果から、アルケン分子が Si(100) 表面に吸着した時の吸着エネルギーは、前駆状態で約 0.4 eV (E_1)、化学吸着で約 1.6 eV (E_2) である。ビニルブロマイドが吸着した時の各吸着エネルギーもほぼ等しいとすると、それらのデータと本研究のデータを用いて反応過程のポテンシャルエネルギー図を描くことができる。その結果を図 5 に示した。

2. 1,2-ジクロロエチレン/Si(100)

図 6 に *cis*-1,2-ジクロロエチレンを 43 K で submonolayer 程度吸着した時と、 90 K で multilayer を形成した時のスペクトルをそれぞれ示す。multilayer のスペクトルのピーク位置は気相の *cis*-1,2-ジクロロエチレンの IR スペクトルと良く一致した。 43 K で submonolayer 吸着した時のスペクトルは、 $110, 200, 295\text{ cm}^{-1}$ のピークを除き multilayer に現れるピークと位置がほぼ一致した。このことから吸着した分子はその内部構造をほとんど変化させないことが分かる。次に multilayer のピークで帰属できなかった $110, 200, 295\text{ cm}^{-1}$ のピークについて考察する。この 3 本のピークは、吸着分子が飽和吸着量吸着するまではその強度が増大するが、それ以上吸着しても強度は増加しなかった。したがって、分子と表面の間の相互作用に由来するピークであり hindered translation/rotation と帰属した。以上の結果から 43 K で *cis*-1,2-ジクロロエチレンが吸着した時、その内部結合による振動ピークは凝集分子と同じ位置に現れ、さらに基板と分子間の相互作用

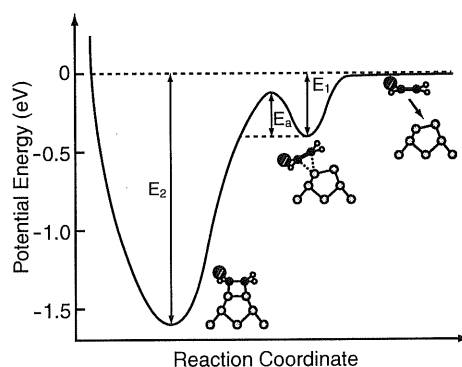


図 5. ビニルブロマイドが Si(100) 表面に吸着する時のポテンシャルエネルギー図

用に由来するピークが現れる。同様の結果がビニルプロマイドの場合でも得られていることから、その吸着構造はほぼ同じと考えられる。したがって、その吸着構造は図 1(c) の様になると考えられる。また、分子を吸着した後 110 K 以上に加熱すると吸着構造が変化し C-Cl 結合が解離した吸着種と C=C 二重結合が反応した吸着種が観察された。したがって、基板温度を加熱することで図 1(c) の吸着状態から化学吸着状態（解離吸着や di- σ 結合など）へと吸着状態が変化している。このことから、43 K で観察した吸着状態は化学吸着を形成する前の前駆状態である。

論文中では、*trans*-1,2-ジクロロエチレンの吸着状態についても同様に考察し、*cis* の場合と同様に図 1(c) の吸着状態をとることが分かった。そして、*cis*-, *trans*-1,2-ジクロロエチレンの低被覆量のスペクトルを multilayer のスペクトルと比較することにより前駆状態における吸着分子の分子面の向きについて考察し、分子面が Si 表面とほぼ平行であることを明らかにした。また、*cis*-1,2-ジクロロエチレンが前駆状態で吸着している時の電子遷移について研究を行い、その結果分子は down dimer 原子に吸着していることが示唆された。さらに、900 K までの各温度での分子の吸着状態について考察した。

3. 1,2-ジブromoエチレン/Si(100)

1,2-ジブromoエチレンを 90 K で Si(100) 表面上に吸着し、その吸着状態を調べた。その結果、ビニルプロマイド、1,2-ジクロロエチレンの場合と同様に three-atom intermediate state で安定に存在することが分かった。また、分子を吸着した後、基板を加熱し吸着状態の温度依存性を測定した結果、1,2-ジブromoエチレンは 110 K 以上で化学吸着状態を形成することが分かった。よって、90 K での吸着状態は前駆状態である。さらに、900 K までの各温度での吸着状態について考察した。

4. 1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール/Si(100)

90, 300 K で 1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールが Si(100) 表面上へ吸着した時の吸着状態について調べた。その結果、90, 300 K どちらの温度でも O-H 結合が切れて解離吸着していることが分かった。また、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールを 1050 K まで加熱した時の吸着分子の分解について検討を行った。

結論

58 K から 90 K でビニルプロマイドが Si(100) 表面に吸着した時の吸着状態を明らかにした。その結果、90 K ではビニルプロマイドは Si ダイマーと di- σ 結合を形成し化学吸着していることが分かった。また、58 K でビニルプロマイドは前駆状態として安定に吸着し、その構造は three-atom intermediate state (図 1 (c)) であることを解明した。さらに、前駆状態から化学吸着への活性化エネルギー、前指数因子をそれぞれ 283 meV, $1.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と求めることができた。また、ビニルプロマイドと類似した 1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジブromoエチレンの吸着状態を調べ、90 K で両方の分子は three-atom intermediate state を取ることを明らかにした。さらに、それらの分子が 90 から 900 K の各温度でとる吸着構造について考察した。以上の結果は、アルケン分子の Si(100) 表面への [2+2] 環化付加反応が、中間体 (図 1(c)) を経由して進行することを初めて証明した物である。

また、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールの吸着状態について調べ、90, 300 K で O-H 結合が切れて解離吸着することが分かった。

参考文献

- 1) H. Liu and R. J. Hamers, J. Am. Chem. Soc. **119** 7593 (1997).
- 2) G. P. Lopinski *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **122** 3548 (2000).

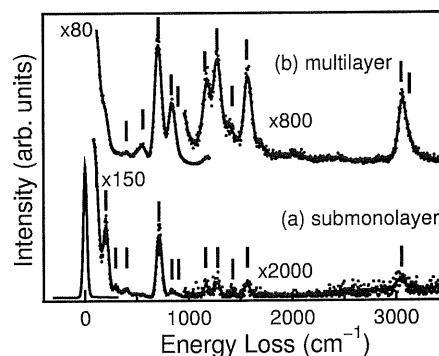


図 6. *cis*-1,2-ジクロロエチレンを Si(100) 表面に吸着した時の HREELS スペクトル。(a) 43 K で submonolayer, 90 K で multilayer.