

# 論文審査の結果の要旨

氏名 長尾 昌志

有機分子によりシリコン表面を化学修飾して新しい機能を持ったハイブリッド表面を構築することは、分子デバイスやセンサーなどへの応用を探索する上で重要であり興味を持たれている。本論文では、高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) を主たる分析手法として、Si(100)c(4x2)表面におけるハロゲンを含んだ有機化合物の吸着過程と構造を詳細に研究した。2重結合をもつアルケン分子はSi(100)表面に di- $\sigma$  結合 (環化付加反応) することが知られている。これは有機分子をSi(100)表面に結合させる基礎反応として重要であるが、そのメカニズムは未解明のままであった。本研究により di- $\sigma$  結合への前駆状態が実験的にはじめて観測され、反応メカニズムが解明された。

本論文は8章からなり、第1章は序論、第2章は実験法、第3章は実験手段の基本原則、第4章はSi(100)c(4x2)表面におけるビニルブロマイドの吸着過程と吸着状態、第5章はSi(100)c(4x2)表面における1,2-ジクロロエチレンの吸着状態、第6章はSi(100)c(4x2)表面における1,2-ジブロモエチレンの吸着状態、第7章はSi(100)c(4x2)表面における1,1,1-トリフルオロ2-プロパノールの吸着状態、第8章は結論が述べられている。

第1章では、研究の背景を述べ、これまでに知られている実験的および理論的研究のレビューを行い、本研究の位置づけを行なった。

第2章は、本論文で用いられた実験装置と試料作成について述べられている。用いられた表面解析手段は、低速電子回折 (LEED)、高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS)、昇温脱離質量分析などである。本研究では、試料を液体ヘリウムや液体窒素を用いて冷却し温度を精密に制御することが実験において鍵であり、この点について詳述されている。

第3章では、表面振動分光、特にHREELSの原理や選択則についてやや詳しく述べられている。

第4章では、Si(100)(2x1)表面におけるビニルブロマイドの吸着過程と吸着状態についてHREELSを用いて振動スペクトルを測定し、解析を行なった。58Kから90Kで弱く吸着したビニルブロマイド ( $\pi$ 吸着錯体) がHREELSにより観測された。一定温度でのスペクトルの時間変化を測定することにより、「 $\pi$ 吸着錯体」から di- $\sigma$  結合へ変化していく様子を測定することができた。

その結果から、「 $\pi$ 吸着錯体」は di- $\sigma$  結合を形成する前の前駆状態であることがわかった。さらに、時間変化するスペクトルを定量的に解析することにより、速度論的パラメータを得ることができた。「 $\pi$ 吸着錯体」から di- $\sigma$  結合への活性化エネルギーは 283meV, 前指数因子は  $1.5 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$  と見積もられた。また、79K で吸着量に対するスペクトルの変化を測定することにより、吸着した分子同士の相互作用で「 $\pi$ 吸着錯体」から di- $\sigma$  結合への反応が促進されることを明らかにした。

第 5 章と第 6 章では、アルケン分子が di- $\sigma$  結合するときの前駆体が「 $\pi$ 吸着錯体」であることを一般化し、また前駆体の構造について詳しい知見を得るために、他のハロゲン化炭化水素についても研究を行った。その結果、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジブromoエチレンの場合も同様に「 $\pi$ 吸着錯体」が存在することが明らかになった。cis および trans-1,2-ジクロロエチレンの「 $\pi$ 吸着錯体」の振動スペクトルおよび電子遷移スペクトルから、分子面が表面にほぼ平行であること、分子は Si(100)c(4x2) 表面の非対称ダイマーのダウンダイマー原子に  $\pi$  電子を供与する形で吸着していることを示唆する結果を得た。また、ジブromoエチレンを吸着したことによって形成される「 $\pi$ 吸着錯体」はビニルブromaidの場合と比較すると熱的に安定であることを明らかにした。このことから、エチレンの臭素誘導体の場合は臭素置換基の数が増えると「 $\pi$ 吸着錯体」は安定になることがわかった。

第 7 章では、Si(100) 表面における 1,1,1-トリフルオロ 2-プロパノールの吸着状態を HREELS を用いて詳細に解析した。その結果、90K から 300K の領域で OH 結合が切断され Si-OR および Si-H が形成されることが解明された。さらに、1050K までの加熱による分解反応についても解明した。

第 8 章は結語であり、本論文によって初めて解明された Si(100)c(4x2) 表面におけるハロゲン化アルキルの前駆状態を経由した吸着過程と吸着構造、および、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まとめられている。

なお、本論文の第 2 章、第 4 章、第 5 章、第 6 章は、吉信淳、山下良之、向井孝三、梅山裕史、第 7 章は吉信淳、山下良之、向井孝三、長岡伸一、田中慎一郎との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験とその解析を行なったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、審査員全員により、博士（理学）の学位を授与できると認めた。