

論文内容の要旨

論文題目 Control of the structures and characteristics of organic thin monolayers on Si(111) aimed at constructing functional surfaces

機能性表面の構築を目指した Si(111)上の有機薄膜の構造および物性の制御

氏名 田中 大士

【1. 序】

有機分子は高いデザイン性を持っており、有機合成の手法を用いて種々の官能基を導入できる。これら機能性有機分子を表面上に単分子膜形成させて2次的に配列化することにより、表面物性を変化させたり、表面上に機能を付与したりすることが可能となる。また、単分子膜内での分子配向は基板と分子の結合による影響を受け、3次元結晶中とは大きく異なる。これらに基づく新しい機能の開発も期待できる。

固体表面のうちでも、今日の電子デバイスに広く使われている単結晶シリコン表面においては、種々の有機単分子膜をその上に構築し、表面の撥水性・撥油性・導電性・耐久性などの物性制御や、リングラフィーの場としての利用、有機薄膜素子やバイオセンサーへの応用などが盛んに研究されている。Si(111)表面は、ハイドロシリレーションによってアルケン・アルキン類とSi-C共有結合で結合した有機単分子膜を構築することが知られている。これらの単分子膜は、用いる前駆体となるオレフィンのデザインによって、表面官能基の導入が可能である。また、原子レベルで厚さや密度を制御でき、熱的・化学的・電気的特性をチューニングすることが期待できる。そこで本研究では、単分子膜を形成する前駆体オレフィンの骨格構造によって、Si(111)上に生成する単分子膜のアルキル鎖の配向および基板表面の物性を制御し、また官能基を単分子膜表面上に配列化することを試みた。

【2. 前駆体オレフィンの分子設計】

H-Si(111)上には、前駆体オレフィンと反応しうるH-Si基が0.38 nmの距離でヘキサゴナルに配列されており、0.128 nm²あたりに1つのH-Si基が存在する。これに対し、アルキル鎖は1本あたり約0.2 nm²の断面積を持っているため、全てのH-Si基がオレフィンと反応することは立体的に困難であり、生成する単分子膜の配向や密度が、オレフィンの分子形状に依存すると考えられる。そこで、Chart 1に示す、断面積の異なる種々のオレフィンをデザイン・合成した。

長いアルキル鎖を2本持つ**2C18**については、アルキル鎖先端に官能基としてフェニル基を導入した誘導体も合成した。ベンゼン環は、芳香族相互作用により単分子膜のパッキングを強化したり、芳香族性分子を単分子膜上に集積できる可能性がある。また、ベンゼン環への官能基の導入により、表面上での更なる官能基変換と分子集積も期待できる。

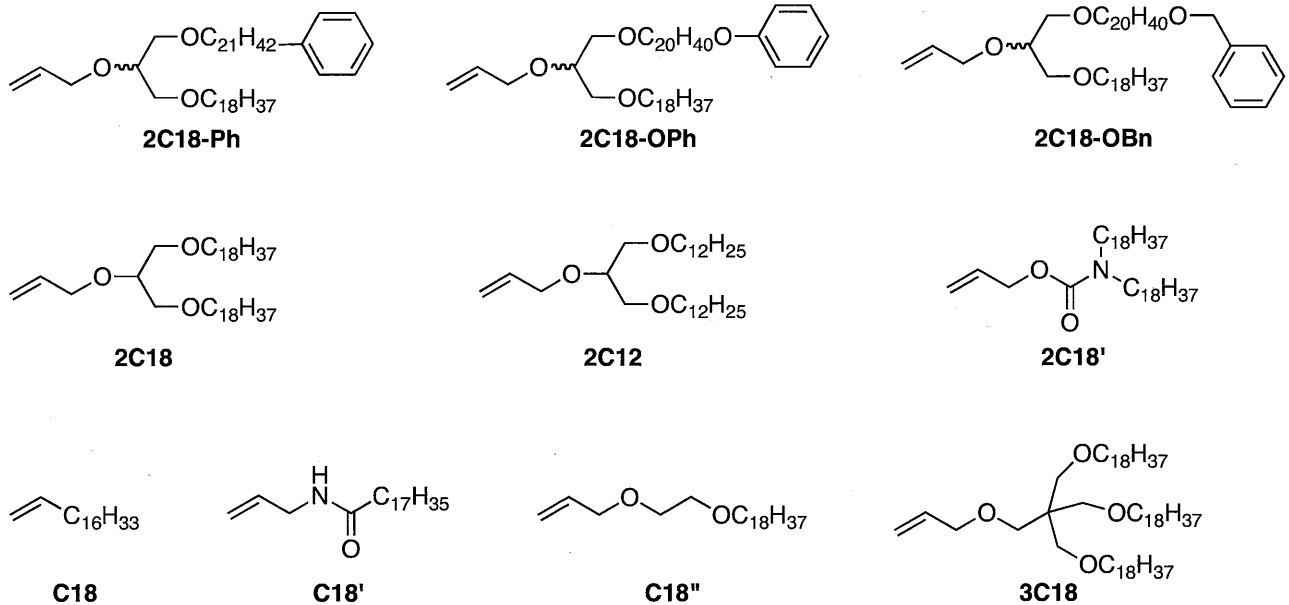


Chart 1. Various olefins used in this study.

【3. 単分子膜形成・構造解析】

Si(111)基板上的のSiO₂自然酸化膜をHF水溶液で除去し、続いて(NH₄)₂SO₃水溶液にて表面をエッチングして得られた、原子レベルでフラットなH-Si(111)を2C18に浸し、254 nmのUV光を照射した。表面の水の静的接触角にて単分子膜形成反応をモニターしたところ、基板表面の水の接触角は30分で106°に収束し、基板表面が疎水的なアルキル鎖で覆われたことが示唆された。

得られた2C18-Si(111)の表面形状をAFMにて観測したところ、原子レベルで平坦なテラスと0.3 nmのステップが観測され、表面が一様に単分子膜修飾されたことが示唆された。

続いて、単分子膜の分子配向を、透過IR吸収スペクトルから求めた。本研究では、Multiple-Angle Incidence Resolution Spectroscopy (MAIRS)を用いた。MAIRSとは、赤外領域で透明な基板上的の薄膜に対し、非偏光赤外光を入射角を変えて透過させ、異なる入射角におけるシングルビームスペクトルを集めて多変量解析することにより、基板と平行な面内方向(IP)および基板と垂直な面外方向(OP)の吸収スペクトルを得る手法である。Figure 1(a)に、MAIRS法から求めた2C18-Si(111)のIP, OPの吸収スペクトルを示した。IP, OPの両スペクトルとも、メチレン基の対称・逆対称伸縮振動の吸収波数が、それぞれ2850 cm⁻¹、2917 cm⁻¹に見られ、アルキル鎖がall-transのコンフォメーションをとった、密にパッキングした構造が示唆された。一方、Figure 1(b)に示したC18-Si(111)のスペクトルにおいては高波数に吸収が観られ、gauche構造を含む乱れた単分子膜構造となっていることが示唆された。まっすぐに伸びた2C18単分子膜のアルキル鎖は、IPとOPの吸光度の比から、基板法線から44°傾いていると算出された。また、メチレン基の伸縮振動の吸光度から計算した2C18単分子膜のアルキル鎖の密度は、密にパッキングしたLB膜と比較してほぼ同様の値となり、Si基板上で密にパッキングした単分子膜ができていることがわかった。

種々の前駆体オレフィンから単分子膜を作成したところ、AFM観察上、いずれも均一な単分子膜を形成したが、分子形状を反映して、接触角や分子配向に大きな違いが見られた。表面への分子の導入率が低い単分子膜は、接触角が低く、分子配向も乱れたものとなった(Table 1)。長いアルキル鎖を2本

持つ**2C18**が、もっとも高密度、高配向の単分子膜を形成し、同様に長いアルキル鎖を2本持つ**2C18'**がこれに続き、アルキル鎖が1本・3本の場合や2本であっても短い場合は、生成した単分子膜は乱れたものとなった。

2C18骨格の先にフェニル基を導入した誘導体は、**2C18**とは異なり乱れた低密度の単分子膜を生成した。これは、比較的強い分子間の芳香族相互作用が、ファンデルワールス力でパッキングしていたアルキル鎖を乱してしまったためと考えられる。

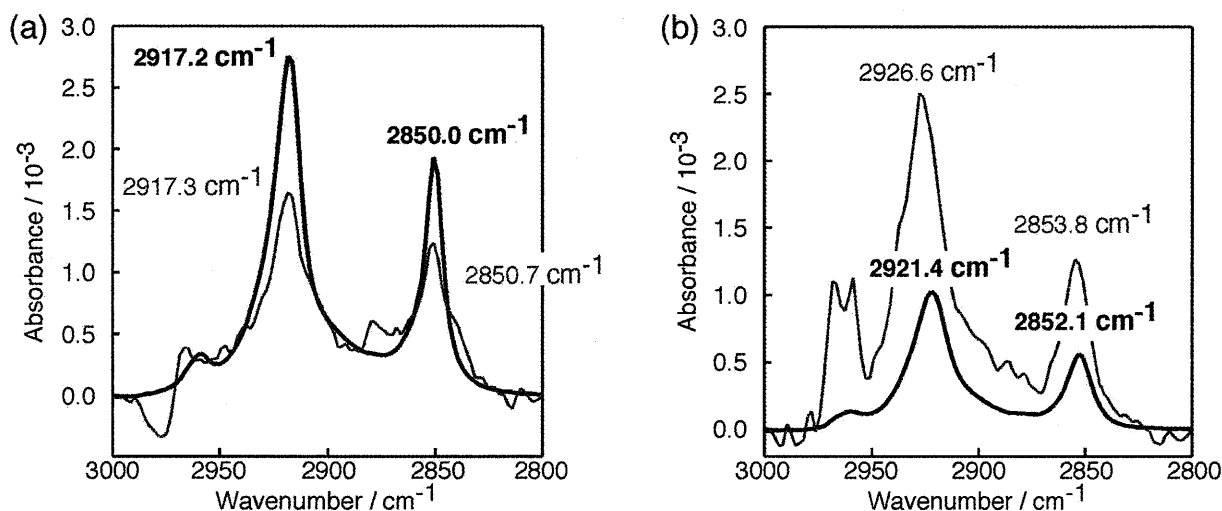


Figure 1. MAIRS spectra of (a) **2C18**-Si(111) and (b) **C18**-Si(111). IP spectra in black and OP spectra in gray.

| SAM | $\theta / ^\circ$ ^a | $\nu_a \text{CH}_2 / \text{cm}^{-1}$ (abs. / 10^{-3}) | | $\nu_s \text{CH}_2 / \text{cm}^{-1}$ (abs. / 10^{-3}) | | relative density ^b | $U_{\text{th}} / \text{V}^c$ |
|-----------------|--------------------------------|--|-------------|--|-------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | IP | OP | IP | OP | | |
| 2C18 | 106 | 2917 (2.80) | 2917 (1.75) | 2850 (1.98) | 2851 (1.34) | 105% | 9 |
| C18 | 102 | 2921 (1.06) | 2927 (2.53) | 2852 (0.59) | 2854 (1.27) | 56% | 5 |
| C18' | 99 | 2923 (0.71) | 2927 (1.76) | 2853 (0.40) | 2854 (0.70) | 31% | 6 |
| C18'' | 100 | 2921 (0.97) | 2926 (3.18) | 2852 (0.65) | 2854 (1.74) | 53% | - |
| 2C18' | 105 | 2918 (2.22) | 2922 (2.36) | 2850 (1.42) | 2852 (1.32) | 87% | 5 |
| 2C12 | 102 | 2922 (0.48) | 2926 (2.94) | 2853 (0.33) | 2856 (0.91) | 45% | - |
| 3C18 | 102 | 2922 (1.20) | 2926 (3.60) | 2852 (0.76) | 2854 (2.05) | 71% | - |
| 2C18-Ph | 95 | 2920 (1.45) | 2925 (3.67) | 2851 (0.93) | 2854 (2.03) | 70% | - |
| 2C18-OPh | 94 | 2923 (0.73) | 2926 (3.62) | 2853 (0.46) | 2855 (1.81) | 50% | - |
| 2C18-OBn | 91 | 2923 (0.77) | 2926 (3.43) | 2853 (0.50) | 2855 (1.93) | 53% | - |

Table 1. The maximum static water contact angle, the IR spectral data, and the threshold voltage to initiate SPO for each SAM. *a*: The error was within 1°. *b*: The surface densities of the SAMs were calculated relative to the close-packed LB films from the $\nu_s \text{CH}_2$ absorbance. *c*: The error was within 1 V.

【4. 単分子膜の導電性評価】

導電性AFMを用いた Scanned Probe Oxidation (SPO)により、各単分子膜の絶縁性を見積もった。SPOにおいては、導電性AFMチップから単分子膜を通して基板に電流が流れ、表面のSi原子が SiO_2 へと酸化されて上方方向に盛り上がる。

単分子膜で覆われていないH-Si(111)、**C18-Si(111)**、および**2C18-Si(111)**に対して、同じ温度・湿度の条件下で、同じAFMチップを用いて連続してSPOを行った。SPO後の各基板のAFM形状像の断面図をFigure 2に示す。H-Si(111)は2 V、**C18-Si(111)**は5 VからSPOが起こった。これらの結果に対し、**2C18-Si(111)**は、9 VまでSPOが起こらず、10 Vの電圧をかけても僅かに酸化されるにとどまった。これは今までに報告されて

いる有機単分子膜修飾Si基板のSPO開始電圧の中で最も高い値であり、高配向の**2C18-Si(111)**が高い絶縁性を示すことが明らかとなった。この結果は、**2C18**単分子膜中の密にパッキングしたアルキル鎖が非常に欠陥が少なく、絶縁性が高いことに由来すると考えられる。

【5. 結論】

前駆体オレフィンの骨格構造を精密に設計することにより、Si(111)上に生成する単分子膜の構造・物性が制御できることを見いだした。特に、2本の長いアルキル鎖をもつ**2C18**は高密度・高絶縁性の単分子膜を形成した。アルキル鎖の本数と長さが、生成する単分子膜の質を決定する要因であることが分かった。一方、**2C18**骨格にフェニル基を導入した誘導体は乱れた単分子膜を生成し、分子骨格の官能基修飾により、生成する単分子膜の構造が影響を受けることが分かった。

有機単分子膜は高いデザイン性があり、様々な官能基が導入できる。高密度・高配向性の**2C18**単分子膜表面に官能基を配列化することにより、ボトムアップ的なデバイス構築や生体適合性材料、リソグラフィー基板などの新規表面材料への応用が期待できる。

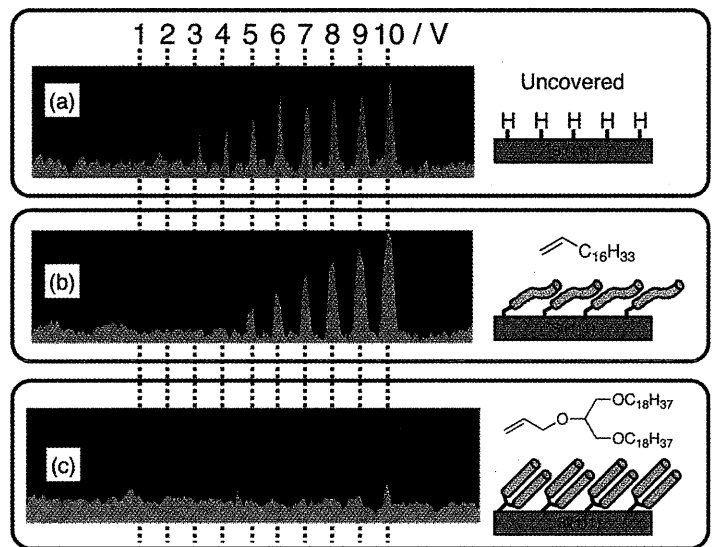


Figure 2. The profiles of (a) H-Si(111), (b) **C18-Si(111)**, and (c) **2C18-Si(111)** after SPO. Scanned at $0.25 \mu\text{m/s}$ and 25°C under 53% relative humidity using the same AFM tip.