

Si(111)上にSi-C共有結合を通して生成した
結晶性有機単分子膜の分子配向の評価
**Evaluation of Molecular Orientation of Crystalline Organomonolayer
on Si(111) Generated via Si-C Covalent Bond Formation**

田中健太郎^a, 田中大士^b, 長谷川健^c, 角田洋幸^c, 木村滋^d, 坂田修身^d

Kentaro Tanaka^a, Taishi Tanaka^b, Takeshi Hasegawa^c, Hiroyuki Kakuta^c, Shigeru Kimura^d, and Osami Sakata^d

^a名古屋大学, ^b東京大学, ^c東京工業大学, ^d(財)高輝度光科学研究センター

^aNagoya University, ^bThe University of Tokyo, ^cTokyo Institute of Technology,

and ^dJapan Synchrotron Radiation Research Institute

ジアルキル型の化合物である2C18を、水素終端したSi(111)上にヒドロシレーションでSi-C結合を形成し、有機単分子膜を形成したところ、この単分子膜が、密にパッキングした高い配向性を持ち、さらに、高い導電抵抗性を示すことを明らかにしてきた。本研究は、Si基板上における2C18単分子膜のin-plane結晶性および、Si基板表面構造との相関性を評価することを目的とした。

Recently, we founded 2C18 with a two-forked, long alkyl chain forms a close-packed, highly-insulating 2 nm-self-assembled monolayer on a hydrogen-terminated Si(111) surface via hydrosilylation. This research aimed to evaluation of in-plane molecular orientation of the crystalline organomonolayer and correlation between structures of the organomonolayer and the Si surface.

Organomonolayer, Molecular Orientation, Si(111), Hydrosilylation

デザイン性に富んだ新しい界面の創出は、エレクトロニクス、エネルギー変換デバイス、化学反応場、医用材料など、ナノ界面構造が重要となる様々な分野の基盤として重要である。特に、有機化合物は官能基の導入や変換など、分子設計がしやすいことから、有機単分子膜を用いることにより、界面への様々なキャラクターの付与が期待できる。構造的に均一な無機結晶表面を利用し、規則性の高い有機単分子膜を構築するためには、無機結晶と有機化合物という化学的に異なる性質を化学的につなぐ方法と、きわめて微小領域である厚さ数ナノメートルの有機単分子膜の構造を評価する方法の開発が必要である。我々は、Si(111)単結晶表面にヒドロシレーションによりSi-C結合を介し

て長鎖有機化合物を導入したところ、ジアルキル型化合物である2C18が、結晶性の高配向、高絶縁性の単分子膜を形成することを見いだした (Fig. 1) (1)。

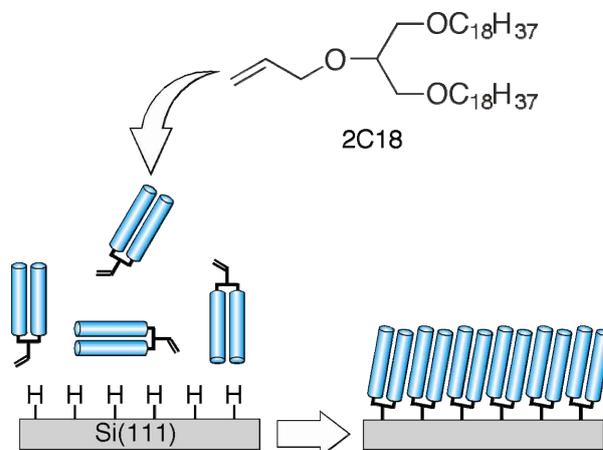


Fig. 1 Si(111)上での2C18単分子膜の形成

また、単分子膜内での有機分子の配向構造を評価することが可能な、赤外吸収スペクトルを用いた新しい分析方法である MAIRS 法(2)を用いて、これらの単分子膜を解析したところ、*trans* 構造で高配向したアルキル鎖が、基板法線から 45°の角度で傾いていると見積もられた(1)。

そこで、本研究では、Si(111)単結晶表面上に結合した、2C18 単分子膜の面内の結晶性を評価することを目的とした。結晶構造の評価、Si(111)表面とのエピタキシー性についての評価を行い、これらの結果を MAIRS 法で得られたアルキル鎖の配向に関する情報と比較することを目的とした。

Si(111)表面をフッ化水素酸および亜硫酸アンモニウム水溶液で処理をし、原子レベルで平坦な水素終端 Si(111)面を調製した。アルゴン雰囲気下、水素終端 Si(111)面に 55 °C にて 2C18 液滴を乗せ、254 nm の紫外光を 2 時間照射したのち、洗浄した。同様に作成したサンプルは再現性良く、結晶性の有機単分子膜が精製することを確認した。

得られたサンプルを用いて、ビームライン BL13XU にて、2C18 単分子膜を形成した Si(111) 単結晶表面に基板面に低角度で入射した X 線により 2C18 の in-plane の結晶構造を評価することとした。高輝度の X 線による、サンプルのダメージを最小限にするため、サンプル上をカプコン製のフィルムで覆い、内部をヘリウムガスで置換した(Fig. 2)。測定データには、サンプル由来の回折に比べはるかに強い、カプコンフィルムに由来する回折が 12.5 deg に現れ、サンプルの構造を評価することができなかった(Fig. 3)。カプコンの代わりに、6 micrometer 厚のポリプロピレンフィルムやポリエステルフィルムを用いたが、同様に、カプトンとは異なる強

い回折が生じ、サンプル構造の評価には至らなかった。

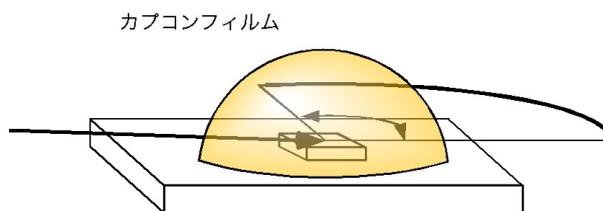


Fig. 2 基板への X 線入射と保護材としてのカプコンフィルムの使用

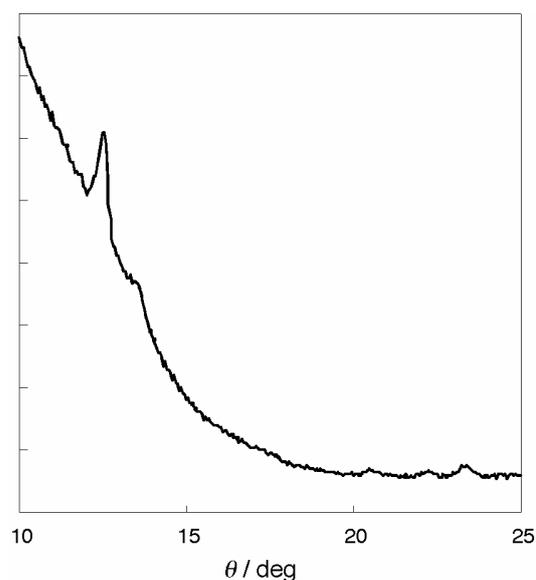


Fig.3 カプコンでカバーしたサンプルの X 線回折パターン

サンプルが、きわめて薄い有機単分子膜である点から、強い回折が得られず、窓材の影響が相対的に強く現れた。今後は、微量物質の測定に有用な、窓材となるフィルムを探索する必要があるが、それにより、測定サンプルの測定限界が広がる可能性がある。

文献

- (1) K. Tanaka, T. Tanaka, T. Hasegawa, M. Shionoya, Chem. Lett., **37**, 440 (2008).
- (2) T. Hasegawa, J. Phys. Chem. B, **106**, 4112 (2002).