

# 高分解能内殻光電子分光法で観た Si(100)(2×1)表面と有機分子との結合

山下良之

東京大学物性研究所

## The Interface Bonding between Organic Molecules and Si(100)(2×1) Surface: High-resolution Core-level Photoelectron Spectroscopic Study

Yoshiyuki YAMASHITA

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

### 1. 序

LSI の基本素子である金属/シリコン酸化膜/シリコン(MOS)デバイスでは集積度の増加に伴いシリコン酸化膜厚が減少する。現在の 1G byte DRAM ではシリコン酸化膜厚は 5nm であり、4G byte DRAM になるとその膜厚は 3nm となる。この 3nm の膜厚は数原子層に相当し、研究段階からその膜厚制御および特性制御が困難を極めている。現在まで DRAM は 4 年毎に集積度を 4 倍に増加させてきたが、ここに来て、集積度の増加は足踏み状態となっており、新しいマテリアルのブレイクスルーが必要である。一方、1970 年代に提唱されはじめた「分子エレクトロニクス」は大きさがサブ nm から数 nm の分子をユニットとしている。局所プローブ法などの測定技術がほぼ整ってきた現在、ナノテクノロジーの柱の一つとして注目を集めている。

このような状況の中、ここ数年、シリコン表面に吸着した有機分子の研究が盛んになってきた[1-4]。我々は、<有機分子/シリコン>ハイブリッド構造を作製するにあたり、次の反応に注目した。エチレン、アセチレンなどのアルケンの不飽和結合が Si(100)表面のダイマーと反応して、熱的に安定な di-σ Si-C 結合を形成する[1]。また、エチレン/Si(100)構造では、ダイマーに沿って秩序構造を形成することが知られており、その電子状態は一次元の分散をもつ[5]。ゆえに、機能性有機分子を Si(100)表面に規則正しく配列させることにより、機能性有機分子の物性のみならず、電子状態の異方性をデバイスに反映させることが可能となる。

この系をデバイスに応用するための成功のカギとしては「分子と基板の物理的・化学的性質の解明」

が重要である。高分解能内殻光電子分光法を用いると、シリコンと有機分子界面の結合様式を直接とらえることが可能である。また、そのスペクトルを定量的に解析することにより、反応サイト数、有機分子とシリコンとの電荷移動に関する知見も得ることが可能となる。

本稿では、<有機分子/Si(100)2×1>ハイブリッド構造におけるシリコンと有機分子界面を高分解能内殻光電子分光法により観測した結果について報告したい。

### 2. 実験

実験は KEK・PF BL-16B (アンジュレーターライン) にて行った。

シリコン基板はポロンドープした p 型-Si(100)基板を用いた。清浄 Si(100)2×1 面は基板を 600 にて 12 時間アウトガスし、1250 にて数回フラッシュすることにより作製した。分子はガス状でパルスバルブを用いて、清浄 Si(100)表面に液体窒素温度(サンプル温度 140K)にて吸着させた。高分解能 Si 2p スペクトル測定は半球型電子エネルギー分析アナライザーを用い、全分解能が 40~80meV の条件にて行った。

### 3. 結果・考察

#### 3-1. 清浄 Si(100)c(4×2)

Fig.1に清浄Si(100)表面のSi 2pスペクトルを示す。ピーク分離はスピン - 軌道スプリット602meV、ブランチレシオ0.50-0.52の条件にて行った。入射光エネルギー依存性および出射角依存性に関する詳細な測定から、Landemarkらの報告[6]と同様に、清

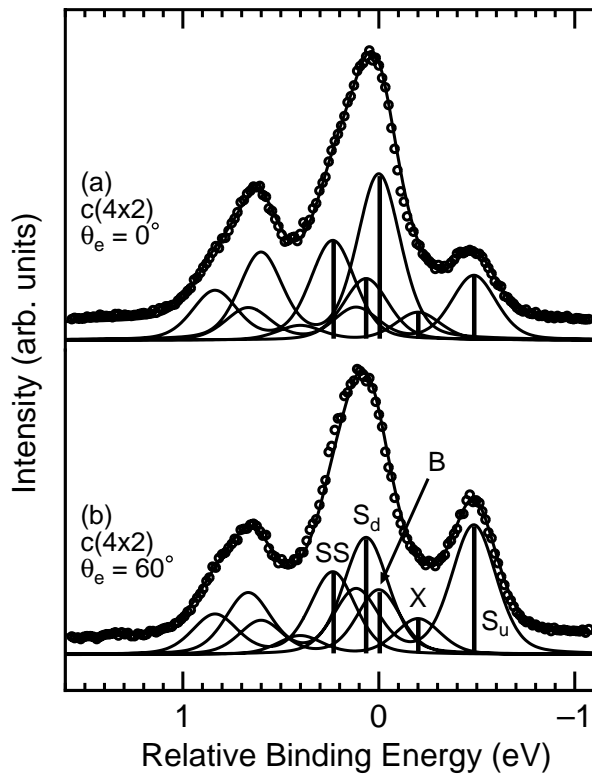


Figure 1. Si 2p HRPES spectra ( $h\nu = 129$  eV) for the clean Si(100)c(4×2) surface at (a) 0° and (b) 60° emission angle. B: bulk,  $S_u$ : up dimer,  $S_d$ : down dimer, SS: second layer, X: unknown component. The fitting curve is solid line and the experimental data are open circles.

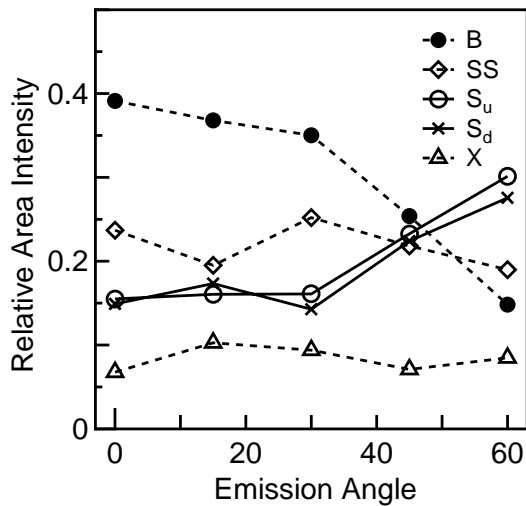


Figure 2. Relative area intensity of each component as a function of emission angle, obtained from the deconvolution for the clean Si(100)c(4×2) spectra in Fig. 1.

浄表面のSi 2pのスペクトルを次のような成分に分離することができた[7,8]。  $S_u$  : 非対称ダイマーの上部Si原子、  $S_d$  : 非対称ダイマーの下部Si原子、 B :

バルクSi原子、 SS : サブサーフェス (2層目) Si原子、 X : 未帰属のSi原子。また、バルクを基準とした相対結合エネルギー位置は、  $S_u$  : -485meV、  $S_d$  : 62meV、 SS : 235meV、 X : -205meVである。  $S_u$ と  $S_d$ のエネルギー差547meVは  $S_u$ 、  $S_d$ 間で電荷移動が起こっていることを意味する。すなわち、非対称ダイマーの上部Si原子は負に帯電し、非対称ダイマーの下部原子は正に帯電している。また、SSが  $S_d$ より高結合エネルギー側に観測されているのは終状態の効果によるものと解釈されている[9]。

### 3-2 . エチレン/Si(100)(2×1)

Fig.3はエチレンをSi(100)表面に飽和量吸着させたSi 2pスペクトルである。清浄Si(100)表面のスペクトルと比較すると  $S_u$ に由来するピークがほぼ消失していることがわかる。また、出射角を大きく (表面敏感に) するとスペクトルが高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。ゆえに表面種由来のコンポーネントが高結合エネルギー側に存在していることがわかる。以上のことを考慮してピーク

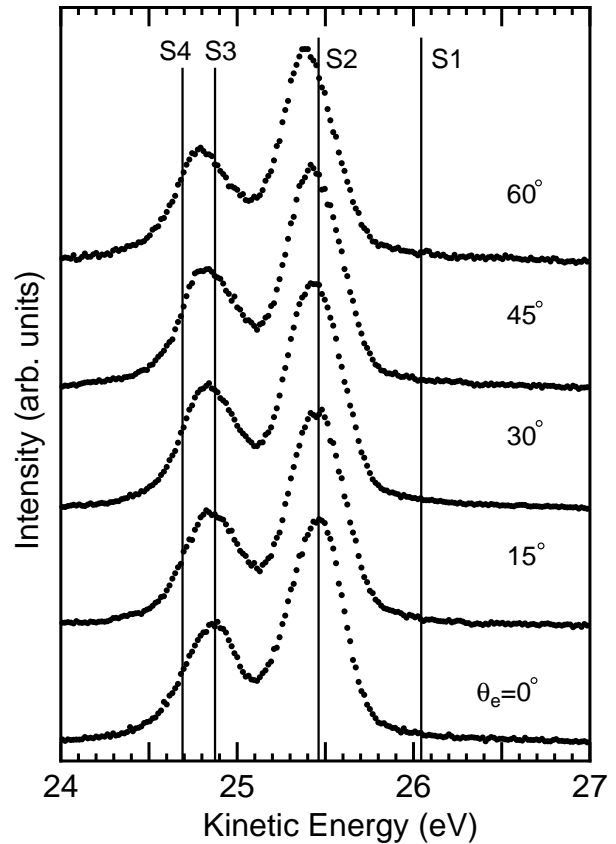


Figure 3. Si 2p HRPES spectra for the ethylene adsorbed Si(100)(2×1) surface at 140K as a function of emission angle from 0° to 60°.  $h\nu = 129$  eV.

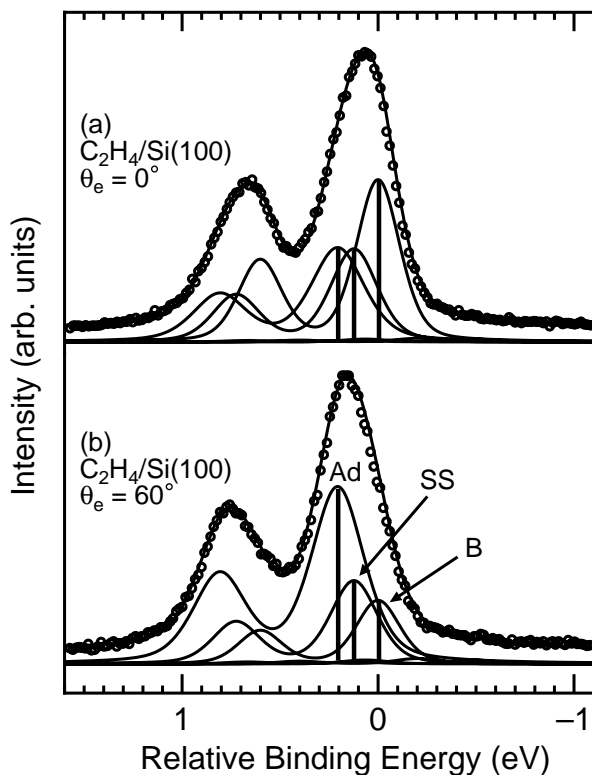


Figure 4. Si 2p HRPES spectra ( $h\nu = 129$  eV) for the ethylene adsorbed Si(100)( $2 \times 1$ ) surface at (a)  $0^\circ$  and (b)  $60^\circ$  emission angle. See the text for deconvolution procedure. B: bulk, Ad: surface Si bonded to carbon,  $S_u$ : up dimer,  $S_d$ : down dimer, SS: second layer, X: unknown component. The fitting curve is solid line and the experimental data are open circles.

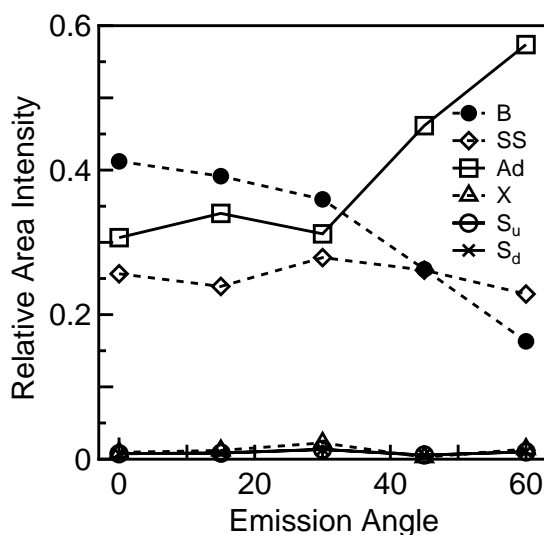


Figure 5. Relative area intensity of each component as a function of emission angle, obtained from the deconvolution for the ethylene adsorbed Si(100)( $2 \times 1$ ) spectra in Fig. 4.

フィッティングを行った。Fig.4がその結果である。表面Siのダングリングボンドに由来する成分 $S_u$ と $S_d$ がほとんど消失する。一方、新たな単一成分Adを導入することによりスペクトルは再現できた。バルクを基準にした相対結合エネルギー値は $S_u$ : -485meV、 $S_d$ : 65meV、SS: 123meV、X: -200meV、Ad: 206meVである。減少した $S_u$ と $S_d$ の規格化された強度とAdのそれはほぼ一致する。SiとCの電気陰性度がそれぞれ1.8と2.5であることを考慮すると、Adの相対結合エネルギーが206meVであるので、ピークAdはエチレンのC原子に直接結合したSi原子に帰属できる。

### 3-3. 他の有機分子と Si (100)表面との相互作用

Fig.6 (a), (b)はそれぞれ Si(100)( $2 \times 1$ )表面上にシクロペンテン、1,4-シクロヘキサジエンを飽和量吸着させた Si 2p スペクトルである。入射光エネルギー依存性および出射角依存性に関する詳細な測定から、シクロペンテン、1,4-シクロヘキサジエンも

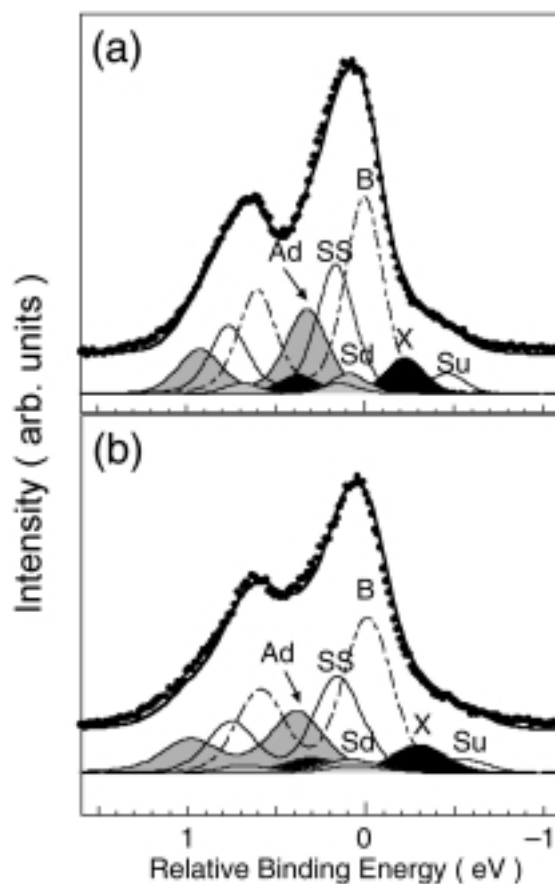


Figure 6. Si 2p HRPES spectra ( $h\nu = 129$  eV,  $\theta=0^\circ$ ) for (a) cyclopentene adsorbed Si(100)( $2 \times 1$ ) surface and (b) 1,4-cyclohexadiene adsorbed Si(100)( $2 \times 1$ ) surface.

エチレンの場合同様、 $S_u$  と  $S_d$  が消失し、ピーク Ad が生じることがわかった。しかし、未反応の  $S_u$  及び  $S_d$  が存在した。また、その相対結合エネルギー、ピーク強度に吸着する分子種による違いが見られた。

### 3-4. 反応サイト数、分子 基板間の電荷移動

$S_u$  及び  $S_d$  の減少量から反応サイト数に関する情報が得られる[8]。その結果を Table 1 にまとめた。エチレンはほとんどのダイマーと反応するのに対して、シクロペンテン、1,4-シクロヘキサジエンには未反応のダイマーが存在した。エチレンのような小さな分子は隣のダイマーに吸着した分子との相互作用は無視でき、そのため、ほとんどのダイマーが反応したと解釈できる。一方、シクロペンテン、1,4-シクロヘキサジエンのような比較的大きく、分子面が傾いた分子の場合[10-13]、吸着分子間に立体反発力が生じる。このため、未反応のダイマーが存在すると考えられる。

また、Si-C 結合の結合エネルギー (Ad) が吸着分子に依存していることがわかった。点電荷モデルを用いると分子 基板間の電荷移動を見積もることが可能である[8,14,15]。その電荷移動量を Table 1 にまとめた。その電荷移動量は吸着分子に依存しているものの、比較的小さな値 (0.028 - 0.050) をとっていることがわかる。部分的にイオン結合を持つ GaAs およびバルク SiC がそれぞれ 0.203、0.71 と比較的大きな値であることを考慮すると全ての分子で分子 シリコン間の結合は共有結合であることがわかる。

	Si-C (meV)	$\theta$ (%)	$\Delta q$
ethylene	206	98	0.028
cyclopentene	320	76	0.043
1,4-cyclohexadiene	398	90	0.050

Table 1. Relative binding energies of the Si 2p peaks corresponding to the Si-C bonds, the amounts of the reacted asymmetric dimers at saturation coverages ( $\theta$ ) and the charge transfer ( $\Delta q$ ), for the alkene/Si(100) systems. The relative binding energy is referred to the bulk position.

## 4 . まとめ

<有機分子/Si(100)2 × 1 > ハイブリッド構造におけるシリコンと有機分子界面を高分解能 Si 2p 光電

子分光法により観測した。エチレン、シクロペンテン、1,4-シクロヘキサジエンを Si(100)表面に吸着させると、ダイマーの上部及び下部原子のピークが減少し、Si-C 結合に由来するピークが観測された。また、そのスペクトルを定量的に解析することにより、反応サイト数、有機分子とシリコンとの電荷移動に関する知見も得た。

また、KEK・PF BL-16B で得られた Si 2p スペクトルは世界的にも最も質の高いスペクトルである。最近はこのビームラインにて振動構造が分離された内殻準位も見出している。

## 謝辞

本研究は吉信研究室のメンバー(吉信 淳助教授、向井孝三、浜口香苗、町田真一、長尾昌志、安井英美子、山本 達、掛札洋平)のみならず、以下の方々との共同研究や協力により行われた。高エネ研PF: 伊藤健二助教授、足立純一助手、東大物性研: 木下豊彦助教授、奥田太一助手、原沢あゆみ技官、常行真司助教授、赤木和人助手。また、東レ科学技術振興財団、住友財団、花王芸術・科学財団、日本証券奨学財団、村田学術振興財団および日本学術振興会(未来開拓推進事業「表面界面ダイナミクス」、科学研究費基盤B、奨励研究A)からの研究費助成に対して感謝する。

## 引用文献

- [1] J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **87**, (1987) 7332.
- [2] R.A. Wolkow, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **50** (1999) 413.
- [3] J. T. Yates Jr., *Science* **279**, (1998) 335.
- [4] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers, *Sur. Sci.* **402-404** (1998) 1.
- [5] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998) 4269.
- [6] E. Landemark, C.J. Karlsson, Y.-C. Chao, and R.I.G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 1588.
- [7] Y. Yamashita, S. Machida, M. Nagao, S. Yamamoto, Y. Kakefuda, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2002), **in press**.
- [8] Y. Yamashita, M. Nagao, S. Machida, K. Hamaguchi, F. Yasui, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.*

- 114-116 (2001) 389.
- [9] E. Pehlke and M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2338.
- [10] K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai, Y. Yamashita and J. Yoshinobu, Phys. Rev. B, **62**(2000)7576.
- [11] Kanae Hamaguchi, Shinichi Machida, Masashi Nagao, Fumiko Yasui, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita and Jun Yoshinobu, Hiroyuki Kato, Hiroshi Okuyama, Maki Kawai, Tomoshige Sato, Masashi Iwatsuki, J. Phys. Chem. **105** (2001), 3718.
- [12] Shin-ichi Machida, Kanae Hamaguchi, Masashi Nagao, Fumiko Yasui, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Jun Yoshinobu, Hiroyuki Kato, Hiroshi Okuyama, and Maki Kawai, J. Phys. Chem. B, **in press**.
- [13] Y. Yamashita, K. Hamaguchi, S. Machida, K. Mukai, J. Yoshinobu, S. Tanaka and M. Kamada, Appl. Surf. Sci., **169/170** (2001)172.
- [14] W. Mönch, Semiconductor Surfaces and Interfaces 2nd Edition, 1995, Springer, chapter 6.
- [15] F. J. Himpsel, B.S. Meyerson, F. R. McFeely, J.F. Morar, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, in: M. Campagna, R. Rosei (Eds.), Photoemission and Adsorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation, North-Holland, Amsterdam, 1990, p. 203.

## 著者紹介



山下良之  
Yoshiyuki YAMASHITA  
東京大学物性研究所 助手  
〒277-8581  
柏市柏の葉 5-1-5  
TEL : 0471-36-3323

FAX : 0471-36-3475

e-mail : yyama@issp.u-tokyo.ac.jp

略歴 : 1996 年日本学術振興会特別研究員、1998 年大阪大学基礎工学研究科博士課程終了、1998 年東京大学物性研究所助手、現在に至る。理学博士。  
最近の研究 : 高分解能内殻光電子分光、STM による分子操作。

趣味 : サッカー、映画鑑賞。