

# シリコン表面における位置選択的反応の原子スケール観察

吉信 淳 (東大物性研)

## 1. はじめに

表面における化学反応は、触媒反応、薄膜作成、デバイス作成、腐食、鍍金など実用上たいへん重要なプロセスと密接に関係がある。ここ20年の実験と理論の革命的な進歩により、表面における原子・分子の振る舞いを直接観測し理解できるようになってきた。気相や液相ではある特定の単一分子を観察することは非常に困難であるが、表面では分子を束縛することが可能なので個々の分子を観察することができる。本講演では、有機分子の吸着 (=表面と結合する反応)、吸着分子の構造、反応機構について、走査トンネル顕微鏡 (STM)、光電子分光 (PES)、表面振動分光などによる実験と共同研究者による第一原理計算に基づいて議論する。

## 2. Si(100)c(4x2)表面の構造と局所電子状態

原子・分子のスケールで表面を観察するためには、清浄表面を準備する必要がある。シリコンの結晶はダイヤモンド構造をとるが、表面はダイヤモンド構造をそのまま切り出した構造にはなっておらず、エネルギー的により安定な構造になるため Si(100)表面ではダイマー構造が形成される。さらに、このダイマーは非対称である [1]、ここでは、上部シリコン原子を Su、下部シリコン原子を Sd と呼ぶことにする。占有状態 STM 像では Su が、非占有状態 STM 像では Sd が明るく見える。これは、Su が電子過剰 (電子供与性) であること、Sd が電子不足 (電子受容性) であることを示す [2-4]。

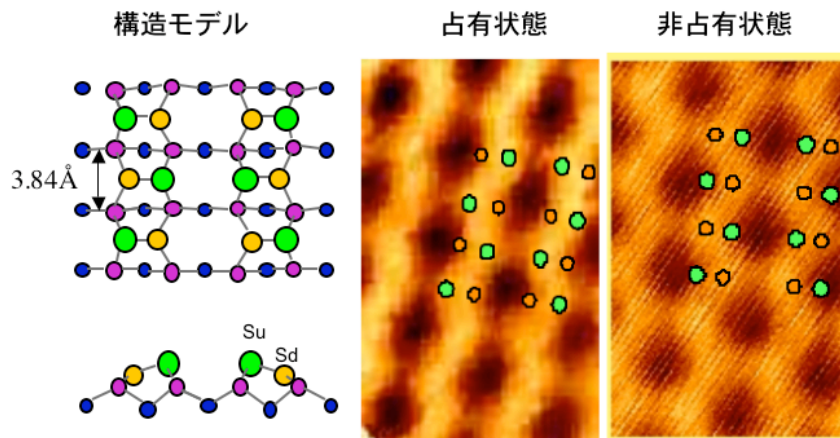


図 1 左 : Si(100)c(4x2) 表面の構造モデル (上面図と側面図). 中 : 80K の STM 像 (占有状態). 右 : 80K

## 3. Si(100)c(4x2)表面のルイス酸塩基反応

Su は電子供与性 (Lewis 塩基), Sd は電子受容性 (Lewis 酸) であることを実証するために、Si(100)c(4x2)表面におけるトリメチルアミン ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N) の吸着状態を STM, PES, 高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) で調べた [5]. STM で観察してみると Sd サイトにトリメチルアミンが吸着している姿が観察できる (図 2). 電子状態と振動状態をそれぞれ PES と HREELS で調べると、トリメチルアミンは窒素原子のローンペアを供与してシリコン表面に吸着していることがわかった。

アンモニア、アルコール、水などの分子は、Si(100)表面に解離吸着することが知られているが、最近の第一原理計算によると、分子内の窒素や酸素原子のローンペアが電子供与する形で Sd サイトとまず相互作用し、続けて解離反応がおこる。解離により生じた水素原子は Su サイトに吸着する。

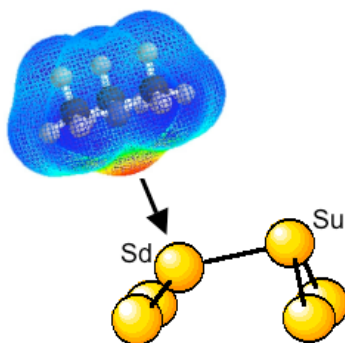
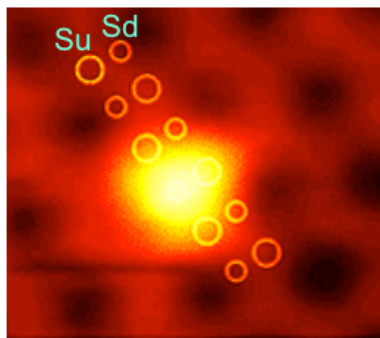


図2 左: Si(100)表面に吸着した1個のトリメチルアミン分子のSTM像. 右: トリメチルアミンの窒素孤立電子対が電子受容性のSdに電子を供与する.

#### 4. Si(100)c(4x2)表面へのアルケンの環化付加反応

Si(100)c(4x2)へのエチレンの環化付加反応(di- $\sigma$ 吸着)の発見[6]以来, 数多くの不飽和有機分子とSi(100)表面との相互作用が研究され, 環化付加反応は有機分子をSiダイマーに化学結合させる重要な反応ファミリーとなっている.

この反応は見かけ上[2+2]環化付加に相当するので, そのメカニズムについて数多くの研究がなされてきた. 最近我々は, エチレンが準安定な前駆状態を経由して環化付加反応(di- $\sigma$ 吸着)することを低温における表面振動分光により明らかにした. さらに, 第一原理計算により, エチレンが一段階で協奏的にダイマーに反応する場合は活性化障壁が存在するが, 前駆状態経由の場合は気相分子から見てバリアレスであることを報告した(図3)[7].

ここで, エチレンは $\pi$ 電子をSdに供与して弱く吸着し(前駆状態), 続けてdi- $\sigma$ 結合する.

2メチルプロペンやプロピンなどの非対称アルケンをSi(100)c(4x2)表面にdi- $\sigma$ 吸着させた場合, メチル基と結合した $sp^2$ 炭素原子がSuと選択的に結合することが, 最近の我々のSTM実験と第一原理計算で明らかになった[8]. これはマルコフニコフ則が表面反応でも適用できることを示している. このようにシリコン表面における化学反応(ルイス酸塩基反応, 環化付加反応)において, 局所電子状態が反応をコントロールしていることを原子レベルで明快に示すことができた.

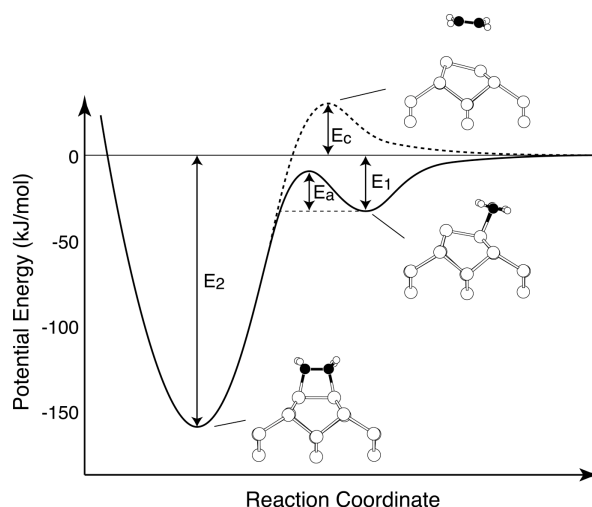


図3 エチレンがSi(100)c(4x2)に吸着する機構とエネルギーダイアグラム.

#### 【参考文献】

1. D.J.Chadi, Phys. Rev. Lett., **43**(1979)43
2. J.M.Buriak: Chem. Rev. **102**(2002)1271
3. M.A.Filler and S.F. Bent, Prog. Surf. Sci. **73**(2003)1.
4. Jun Yoshinobu; Prog. Surf. Sci. **77** (2004)37.
5. M.Z.Hossain, S.Machida, Y. Yamashita, K.Mukai and J.Yoshinobu, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 9252; J. Phys Chem. B **108** (2004) 4737.
6. J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, and M. Nishijima, J. Chem. Phys., **87** 7332 (1987).
7. M. Nagao et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 9922.
8. K. Oguchi et al., submitted to J. Am. Chem. Soc. (Aug, 2006)