準安定励起原子電子分光法による自己組織化単分子膜の研究： 表面電子状態と表面選択反応

瀬戸山寛之^{*1}・解良 聡^{*2}・奥平 幸司^{*2}・原 正彦^{*3}・上野 信雄^{*2}

Metastable Atom Electron Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers: Surface Electronic States and Surface-Selective Reaction

Hiroyuki SETOYAMA^{*1}, Satoshi KERA^{*2}, Koji K. OKUDAIRA^{*2},
Masahiko HARA^{*3} and Nobuo UENO^{*2}

^{*1}Kyushu Synchrotron Light Source Research Center, 8-7 Yayoi-gaoka, Tosu, Saga 841-0005, Japan

^{*2}Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

^{*3}Local Spatio-Temporal Functions Laboratory, Frontier Research System, RIKEN,
2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

(Received November 24, 2004, Accepted March 5, 2005)

1. はじめに

ボトムアップ法による機能性材料薄膜の創成では、有機薄膜最表面の官能基に新たな機能性分子を配置し、ナノスケールで制御された分子積層を行う必要がある。このためには、有機薄膜最表面の官能基の物性、特に電子状態を選択的に研究することが重要である。準安定励起原子電子分光(MAES, または、ペニングイオン化電子分光法 (Penning Ionization Electron Spectroscopy: PIESE と呼ばれる。本稿で紹介する研究例ではペニングイオン化過程が主たる脱励起過程であるため、後者を用いる)は現在最も表面感度が高い電子分光法で、単分子膜など有機超薄膜の最表面電子状態を選択的に観測できる手法である^{1,2)}。これまで、我々のグループでは、この“非常に”表面敏感な PIESE を、有機半導体薄膜^{3,4)}や自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM)⁵⁻⁷⁾の、表面電子状態や分子配向に関する研究に活用してきた。また、水素終端化シリコン表面の、表面準位を解明するツールとして用い、成果をあげてきた⁸⁾。一方、PIESE でプローブとして用いた準安定励起原子が、薄膜最外層と選択的に相互作用することを利用した、準安定励起原子による表面化学反応に関する研究も行ってきた^{9,10)}。本稿では、(i)応用面からも興味深い幾つかの SAM に対して PIESE を適用し、最表面電子状態の解明を行った研究と、(ii)準安定励起原子を用いた、SAM 最表面のエッチング (最表面の改質/最表面化学反応) について紹介する。

1.1 自己組織化単分子膜 (SAM) について

チオール基 (-SH) を含む、チオール系有機分子の多くは、Au, Ag, Cu などの金属表面上に自発的に単分子膜を形成する。特に Au(111) 上に作製した *n*-アルカン系チオール SAM は、1980年代より、Ulman^{11,12)}, Fenter^{13,14)},

Nuzzo^{15,16)}, Hara^{17,18)}らのグループによって精力的に研究が展開されてきた。接触角測定やエリプソメトリ、赤外分光 (IR), X 線光電子分光 (XPS) などのほか、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) など表面観測技術の発展にも支えられ、SAM の物性や分子配列や二次元配列、膜表面の局所的な摩擦力などの情報も得られるようになった。現在では、チオール系 SAM の作製法はほぼ確立したと言ってもよい段階に入っており、バイオセンサー (特定 DNA の検出など) への応用や、光電変換官能基を導入した研究などが報告されるなど SAM デバイスの実用化は目前まで迫っている。我々のグループでは、分子エレクトロニクスへの応用が期待できる、HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さな (2.7 eV), フラーレン (C₆₀) 分子を修飾した SAM を実現している¹⁹⁾。

1.2 ペニングイオン化電子分光法および準安定励起原子を用いた表面反応について

PIESE は準安定励起状態にある希ガス原子をプローブとした電子分光法である。光や電子と異なり、プローブが原子であるため、膜表面よりも内部へは侵入せず、表面最上層のみを「イオン化」するという特徴を持つ。例えば準安定励起ヘリウム原子: He* (1s2s; 2¹S または 2³S) が絶縁体表面に衝突する場合、膜表面に存在する一つの電子が He* の 1s 正孔へ移動し、続いて He* の 2s 電子が放出される。この脱励起プロセスはペニングイオン化過程 (もしくはオージェ脱励起過程) と呼ばれる。このとき放出された電子の運動エネルギーを観測することで、表面最外層の状態密度を反映した PIESE スペクトルが得られる^{1,2)}。He* は、固体表面から外側へのしみだしの大きい波動関数と有効に相互作用することから、放出電子の強度は表面電子軌道の空間分布に依存する。この特徴により、分子が特定の配向で表面に吸着した場合、外側に大きく張り出した分子軌道のバンドが強く観測され、PIESE スペクトル中の構造の強度解析により、吸着分子の配向を明らかにすることが可能である。

ところで、He* の運動エネルギーは熱エネルギー程度であるため、PIESE は非破壊的な測定手法として捉えられてき

^{*1}九州シンクロトロン光研究センター (〒841-0005 鳥栖市弥生が丘 8-7)

^{*2}千葉大学工学部 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

^{*3}理化学研究所フロンティア研究システム局所時空間機能研究チーム (〒351-0198 和光市広沢 2-1)

ノール溶液（濃度：(a, b)は1 mmol/l, (c)は0.1 mmol/l）中に、Au(111)基板を24時間浸漬してチオール分子を吸着させた後、エタノールを用いて慎重に濯ぎ、大気中で乾燥させてSAMを作製した。

8BrT SAM の PIES および UPS スペクトルを図 1 に示す。参考のため、OT SAM の PIES および UPS と、試料を加熱し SAM 分子を加熱脱離させた基板の UPS も示す。各スペクトルはそれぞれの全電子収量で規格化し、横軸は真空準位を基準とした束縛エネルギーで示した。OT SAM の PIES/UPS で観測されたバンド P_1 , P_2 が観測された。これらのバンドは、末端のメチル基に由来するバンドに帰属され

る³²⁾。一方、8BrT SAM の PIES(c) において、主なバンドとして A~C が観測された。これらのバンドは、類似分子の UPS や分子軌道計算結果より次のように帰属される^{5,6)}。バンド A は、分子の末端に存在する臭素原子に局在する臭素原子の非結合性軌道 $n_{\parallel}/Br$ および $n_{\perp}/Br$ に帰属される。バンド B は、C-Br 結合性軌道 (σCBr) に帰属される。バンド C は、分子の末端に存在する $-CH_2Br$ 基に分布する結合性軌道 (σCH) に帰属される。PIES において、(i) 8BrT 分子の末端に存在する $-CH_2Br$ 基に由来するバンド、特に A (nBr) が非常に強く観測され、(ii) 硫黄原子に局在する非結合性軌道 $\cdot nS$ に起因するバンドは観測されなかったことから、8BrT SAM の表面最上層は臭素原子で構成されていることが分かる。なお、STM による 8BrT SAM の観察では、分子配列構造については確認できなかったが、SAM 分子が密に配列した際に観測される特徴である「エッチピット」を確認している³³⁾。

3.2 フッ素化アルカンチオール SAM の最表面電子状態

有機フッ素化合物は、自然界にはほとんど存在せず、炭化水素系化合物に比べると非常に特異な物性や反応性を有する。更に、他の有機ハロゲン化合物とも物理的にも化学的にも異なる物性を持つことが多い。特に、部分的にフッ素化された化合物の場合、化学的・物理的な性質のみならず、生理学的な性質³⁴⁾ という観点からも非常に興味深く応用面からも非常に注目を集めている。以上の点を踏まえ、部分フッ素化アルカンチオール分子 (F8H2SH) を用いて SAM を作製し (F8-SAM), その表面電子状態を明らかにした。また、PIES の温度依存性から、F8-SAM の耐熱性と、分子が脱離する際の膜構造変化を明らかにしたのでこれを紹介する。

F8-SAM 作製直後の PIES/UPS を図 2 に示す。また分子軌道計算³⁵⁾ [B3LYP/6-311G(d,p)] 結果を図 2 下に示す。まず UPS に着目すると、主なバンドとして A および B が観測された。PIES においても、バンド A, B に対応するエネルギー値において、バンド A', B' が観測された。分子軌道計算結果から、バンド A はフッ素化アルキル鎖に多く分布する軌道 σCC , σCF に由来するバンドに帰属できる。また、バンド B は主に分子の末端に存在する $-CF_3$ 基に分布する σCF に帰属できる。UPS とは逆に、PIES においてバンド A' に対する B' の相対強度が強いことから、F8-SAM 表面には $-CF_3$ 基が露出しているものと言える。つまり、分子鎖を基板に対して立てた配向を取っていると結論される。なお、偏光角依存性 NEXAFS から、分子鎖は基板法線方向から約 18° 傾斜していることが分かっている³⁶⁾。なお、分子軌道計算結果より HOMO は nS であることが示唆されるが、PIES においてこの HOMO に対応するバンドは観測されておらず、“逆立ちした”分子が無いことが分かる。

3.3 分子配向の温度依存性

この SAM の分子配向の温度依存性を調べるため、PIES, UPS の温度依存性を測定した。F8-SAM の UPS の温度依存性を図 3 左に示す。26°C から 100°C まで試料温度を上昇させても UPS には大きな変化は見られないが、150°C の加熱により、基板である金の 5d バンドが強く観測されるようになり、平均膜厚が減少したことが分かる。次に、PIES の温

図 2 (上) F8-SAM の PIES および UPS スペクトル。(下) F8H2SH の分子軌道計算結果による状態密度。バンド A' およびバンド B' に対応する代表的な分子軌道を(上)に挿入図として示した。

図 3 F8-SAM の温度依存性 UPS スペクトル(左), および PIES(右)スペクトル。

度依存性 (図 3 右) に着目する。バンド A', B' の相対強度の逆転は、150°C の加熱でも観測されず、フッ素化アルキル鎖部 (F8H2SH 分子の「側面」) は露出しなかったと言える。以上の結果から、F8-SAM は (i) 100°C までの加熱に耐えられる、(ii) 150°C の加熱により F8H2SH 分子がドメイン構造を形成しながら脱離する³³⁾ことが分かった。

4. 準安定励起ヘリウム原子照射による単分子膜最表面反応

8BrT SAM は、前述の通り、臭素原子が膜表面に配置された単分子膜である。この高配向性を利用して、 He^+ による最表面エッチング (最表面の改質/最表面化学反応) の可能性を調べた。具体的には、8BrT SAM に He^* を連続的に照射し、同時に PIES 測定を行った¹⁰⁾。SAM 作製直後に測定した PIES スペクトル(a)から、 He^* を 9 時間照射した後の PIES (b) までを図 4 に示す。また、照射実験後、400°C・

図4 8BrT SAMのHe*照射時間依存性PIES. 低束縛エネルギー領域の拡大図を右のパネルに示した.

2時間の加熱処理を施した、ほぼ清浄な基板のPIESを(c)に示す。8BrT SAM作製直後のPIES(a)より、8BrT SAMの成膜が確認できる。この8BrT SAMにHe*を照射すると、時間と共にバンドの相対強度が大きく変化した。特に、非結合性軌道nBrに由来するバンドA (nBr)の強度が急激に減少していくとともに、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 基に存在するバンドB (σCBr)、およびバンドC (σCH)の強度も減少する。また、バンドAの高束縛エネルギー側へのシフトも観測される。更に、新たなバンド(X', B', C')も観測されるようになる。

バンドA~Cの強度の減少は膜の表面に存在する臭素原子数の減少を示している。今回示していないが、UPS測定でもnBr由来のバンド強度の減少を確認している他、XPS測定(ex. situ)でも、Br 3dバンドが消失したことを確認している³³⁾。なお、PIESスペクトル(b)の構造は(a)と大きく異なるが、ほぼ清浄な基板のスペクトル(c)とも異なることから、基板の露出は起こらなかったものと考えられる。He*は、8BrT SAMの表面を“覆う”臭素原子に局在するnBr軌道と非常に有効に相互作用し励起させることから、nBr準位において効率よくホールが形成され、その結果、主としてC-Br結合が切断されたものと考えられる。大きなvan der Waals半径を持つ臭素原子が脱離した後、分子の“横腹”に分布する擬(pseudo) π 軌道由来のバンドC'が観測されるようになる。この結果は、より安定な分子配向となるように、分子間距離が短い分子鎖を傾けた配向をとったためと考えられる。また、バンドAのピークシフト(0.2 eV)は、臭素原子への緩和エネルギーが分子配向変化によって減少したものと考えられる。一方、新たなバンドX', B'の出現は、表面に於いて新しい官能基が形成されたことを示唆する結果である。一般にアルカンチオール自己組織化単分子膜内に新たに形成された二重結合に起因するバンドは低束縛エネルギー側に観測される(約7~8.5 eV)³⁷⁾。バンドX'のエネルギー値は7.5 eVであり、臭素原子の脱離後、二重結合

図5 He*照射前[(a) He*0h]およびHe*9時間照射後[(b) He*9h]のPIESと、右パネルのモデル分子[$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6\text{S}-\text{Au}_3$]を用い、DFT法で行った分子軌道計算結果[(c) Calculated DOS]との比較。

が形成されることが期待される。そこで、臭素原子が脱離した後の分子構造として、二重結合を持つモデル分子(図5右)の分子軌道計算³⁵⁾(B3LYP/LanL2DZ)を行った。図5左に、分子軌道計算結果(c)と共に、図4(a), (b)を示す。分子軌道計算から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ 基の π 準位は低束縛エネルギー側に位置することが示唆された。計算結果およびPIESの特徴、(i)PIESは表面最上層の分子軌道と相互作用し表面最上層の電子準位を検出する、(ii)He*照射によるスパッタ効果は無視できる、を考慮すると、新しく観測されたバンドX'はC-Br結合の切断後に生成された二重結合によるバンドであると結論付けるのが妥当である。なお、バンドB'の帰属については、このエネルギー領域にはアルキル鎖に存在するpseudo π 軌道やC-S結合・C-C結合等様々な軌道の寄与が大きく難しい。今後、質量分析スペクトロスコピー測定を行うことにより、臭素原子がどのような形で脱離するのか(イオンになる、 $\text{C}=\text{C}$ 結合形成時に放出されるであろう水素原子と結合してHBrとなる、など)が明らかになり、最表面反応の理解が進むものと期待している。

5. おわりに

本報告では、準安定励起原子をプローブとして用いるPIESが、SAMの最表面電子状態や分子配向等に関する知見を得る有効な方法であることを示してきた。大気中で作製できかつ高い配向性が得られるSAMは、応用面からも興味深い。STMによる膜評価には困難な点があった。しかしながら、STMと同様に表面敏感な手法であるPIESが、本報告で示したようにSAM膜に適用できることは、表面物性解析におけるPIESの有効性を示している。一方、準安定励起原子が膜内部に入り込まない事を利用して、高強度の準安定励起原子(本報告ではHe*)を用いることで、最表面エッチング(最表面の改質/最表面化学反応)が可能であることを示した。この膜最表面反応の過程を表面敏感なPIESを用いて測定することで、有機超薄膜における「真の」表面反応の理解だけでなく、単分子膜の表面改質などへの応用が期待される。

謝辞

本研究に用いた試料合成に関して、千葉大・山本忠教授、理研・村瀬友英博士（現在、三菱化学）にご協力いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。理研局所時空間機能研究チームの方々には金基板作製の他、有益な議論をして頂きました。有り難うございました。また、千葉大上野研の学生達のご協力にも感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) V. Čermák: J. Chem. Phys., **44** (1966) 3781.
- 2) Y. Harada, S. Masuda and H. Ozaki: Chem. Rev., **97** (1997) 1897.
- 3) S. Kera, H. Setoyama, M. Onoue, K. K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: Phys. Rev., **B63** (2001) 115204.
- 4) S. Kera, K. K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 783.
- 5) A. Abdureyim, S. Kera, H. Setoyama, R. Suzuki, M. Aoki, S. Masuda, K. K. Okudaira, M. Yamamoto, N. Ueno and Y. Harada: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **322** (1998) 203.
- 6) S. Kera, H. Setoyama, K. Kimura, A. Iwasaki, K. K. Okudaira, Y. Harada and N. Ueno: Surf. Sci., **482-485** (2001) 1192.
- 7) A. Abdureyim, S. Kera, H. Setoyama, K. K. Okudaira, R. Suzuki, S. Masuda, N. Ueno and Y. Harada: Appl. Surf. Sci., **144-145** (1999) 430.
- 8) H. Yasufuku, K. Megura, S. Akatsuka, H. Setoyama, S. Kera, Y. Azuma, K. K. Okudaira, S. Hasegawa, Y. Harada and N. Ueno: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 1706.
- 9) H. Yasufuku, K. Meguro, K. K. Okudaira, N. Ueno and Y. Harada: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 4126.
- 10) H. Setoyama, S. Kera, K. K. Okudaira, M. Hara, Y. Harada and N. Ueno: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 597.
- 11) A. Ulman: *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Brodgett to Self-Assembly* (Academic Press, 1991); A. Ulman: *Self-Assembled monolayers of Thiols, Thin Films 24* (Academic Press, 1998); A. Ulman: Chem. Rev., **96** (1996) 4.
- 12) S. R. Johnson, S. D. Evance, S. W. Mahon and A. Ulman: Langmuir, **13** (1997) 51.
- 13) P. Fenter, F. Schreiber, L. Berman, G. Scoles, P. Eisenberger and M. J. Bedzyk: Surf. Sci., **412-413** (1993) 213.
- 14) P. Fenter, A. Eberhardt, K. S. Liang and P. Eisenberger: J. Chem. Phys., **106** (1997) 1600.
- 15) R. G. Nuzzo and D. L. Allara: J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 4481.
- 16) R. G. Nuzzo, E. M. Korenic and L. H. Dubois: J. Chem. Phys., **98** (1990) 767.
- 17) M. Hara, H. Sasabe and W. Knoll: Thin Solid Films, **273** (1996) 66.
- 18) M. Hara, K. Tamada, C. Hahn, N. Nishida and W. Knoll: Supramolecular Sci., **3** (1996) 103.
- 19) A. Patnaik, H. Setoyama and N. Ueno: J. Chem. Phys., **120** (2004) 6214.
- 20) S. Nowak, T. Pfau and J. Mlynek: Appl. Phys., B **63** (1996) 203.
- 21) A. Bard, K. K. Berggren, J. L. Wilbur, J. D. Gillasp, S. L. Rolston, J. J. McClelland, W. D. Phillips, M. Prentiss and G. M. Whitesides: J. Vac. Sci. Technol., B **15** (1999) 1805.
- 22) S. B. Hill, C. A. Haich, F. B. Dunning, G. K. Walters, J. J. McClelland, R. J. Celotta and H. G. Craighead: Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 2239.
- 23) K. Tanaka, E. O. Sako, E. Ikenaga, K. Isari, S. A. Sardar, S.-I. Wada, T. Sekitani, K. Mase and N. Ueno: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **119** (2001) 255.
- 24) *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-I~V*, (Springer-Verlag, 1983-1993).; DIET-VI Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B **101** (1995) 1; DIET-7 Surf. Sci. **390** (1997) 1; DIET-8 Surf. Sci., **451** (2000) 1; DIET-9 Surf. Sci., **528** (2003) 1.
- 25) K. K. Berggren, A. Bard, J. L. Wilbur, J. D. Gillasp, A. G. Helg, J. J. McClelland, S. L. Rolston, W. D. Phillips, M. Prentiss and G. M. Whitesides: Science, **269** (1995) 1255.
- 26) M. L. Chabinyc, J. C. Love, J. H. Thywissen, F. Cervelli, M. G. Prentiss and G. M. Whitesides: Langmuir, **19** (2003) 2201.
- 27) 原 正彦: 表面科学, **21** (2000) 724.
- 28) K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita and T. Usui: Thin Solid Films, **327-329** (1998) 150.
- 29) Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts and W. Knoll: Langmuir, **12** (1996) 2976.
- 30) J. I. Henderson, F. Sue, G. M. Ferrence, T. Bein and C. P. Kubiak: Inorganica Chimica Acta, **242** (1996) 115.
- 31) A. Abduaini: 学位論文, 千葉大学, 1999.
- 32) B. Heinz and H. Morgner: Surf. Sci., **372** (1997) 100.
- 33) 瀬戸山寛之: 学位論文, 千葉大学, 2003.
- 34) 石川延男: フッ素系生理活性物質の開発と応用, (CMC, 1999).
- 35) M. J. Frisch, et. al.: Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian Inc.; Pittsburgh PA, 1998.
- 36) H. Setoyama, S. Kera, T. Murase, M. Imamura, K. Mase, K. K. Okudaira, M. Hara and N. Ueno: Nucl. Instr. and Meth., B **199** (2003) 275.
- 37) S. P. Chenakin: Vacuum, **66** (2002) 157.