p-Si(111)表面に生成する解離吸着種と CO との反応*

松崎 滋夫**・田中 勝己**・豊嶋 勇**

(受付1989年11月20日, 掲載決定1990年3月3日)

Reaction of CO with Dissociatively Adsorbed Species on p-Si(111) Surface

Shigeo MATSUZAKI**, Katsumi TANAKA** and Isamu TOYOSHIMA**

(Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

(Received November 20, 1989, Accepted March 3, 1990)

1. はじめに

Siと気体分子との基礎的な相互作用の研究は、遷移金属との比較及び半導体工業の見地から興味をもたれている。Si表面に関する研究では、水¹⁻⁵⁾・アルコール⁶⁻⁸⁾・アンモニア⁹⁻¹⁴⁾・一酸化窒素¹⁵⁻¹⁷⁾・水素^{18,19)}・酸素²⁰⁾などの吸着、脱離過程で詳細に行なわれている。しかし、Siに対するCO吸着は未だ報告されておらず、清浄Si表面にはいずれの表面構造においてもCOは吸着しないと考えられている。遷移金属表面上でCOは、解離吸着あるいは分子状吸着することが知られ、いずれの吸着状態をとるかは金属とその表面構造によることとは対照的である²¹⁾。

本研究では、水及びメタノールを前吸着させたSi(111)表面にCOを導入した場合の解離吸着種とCOとの反応及びそのとき生成する表面化合物についてX線光電子分光法(XPS)、紫外光電子分光法(UPS)により調べ検討した。

2. 実 験

単結晶Siは、Bをドーブしたp-Si(111)(比抵抗 $1.6 \sim 2.1 \Omega\text{cm}$; 小松電子金属製)を用いた。使用装置は、VG ESCA3 MARK IIで、XPS, UPSの測定はそれ

ぞれMgK α (1253.6 eV)及びHe II(40.8 eV)を線源として行なった。結合エネルギー(BE)は、Si 2pのピーク99.5 eVを基準とした。

試料はTa線で保持台に固定し、Ar⁺衝撃と加熱(約1273 K)により不純物酸素及び炭素を取り除いた。Ar⁺による清浄化は 1×10^{-5} Torr, 2 KVで行なった。Si表面の清浄さは、XPSによって確認した。装置の背圧は 1×10^{-10} Torr以下であった。

3. 結果と考察

3.1 CO/H₂O/p-Si(111)

清浄p-Si(111)表面に、室温で0.2 L (1 L = 1×10^{-6} Torr·sec)のH₂Oを前吸着した後、COを段階的に導入した場合のC 1s及びO 1s XPSスペクトル変化をFig. 1に示す。285.1 eVにピークを持つC 1s XPSスペクトルが観測され、COの導入量の増加に伴いその強度は増加した。しかしO 1s XPSスペクトルは、CO導入量の増加にもかかわらず、そのピーク位置及び強度に大きな変化は見られなかった。

Fig. 1における 4×10^4 LのCO導入後のCとOの元素比は、感度係数を考慮すると1:1となった。このことは、H₂Oを前吸着させた表面は、付着係数は低いながらCOと反応し、C:O=1:1の表面化合物(scheme, [1])が生成することを示している。EELS, UPSを用いた研究から、Si(111)表面上にH₂Oを吸着させた場合、低温では分子状吸着するが、室温では解離

* 平成元年10月26日 第30回真空に関する連合講演会(26P-10)

** 北海道大学触媒化学研究センター(〒060 札幌市北区北11条西10丁目)

Fig. 1 X-ray photoelectron spectra following CO exposure on water preadsorbed p-Si(111) at room temperature.

吸着すると考えられている¹⁻⁵⁾。ここでは、室温かつ低被覆率であることから Si(111)表面上に H 基、OH 基が生成していると考えられる。

CO 導入前後における UPS スペクトルを測定し、その差スペクトルを求めた。H₂O 吸着によって生成する特徴的な OH 基のピーク位置 (7.5 eV) に強度の減少が観測され、9.5 eV に新たなピークが観測された。このことから、Si(111)表面に解離吸着した H 基、OH 基のうち、OH 基が CO と反応し、消費されて表面化合物を生成するものと考えられる。

次に、H 基が CO との表面化合物生成反応に関与するかどうかを検討するために、Si(111)表面上で H₂O と同様に解離吸着することが知られている、NH₃ を前吸着させた表面上で CO との反応を行なった。この場合の H 基は NH₃(a) ⇌ NH₂(a) + H(a) によって生成する^{8,13)}。NH₃ の導入量は、0.2 L ~ 10 L まで変化させ、また温度も R.T. ~ 373 K まで変化させた。しかし、CO を 5 × 10³ L 以上導入したにもかかわらず C 1s 及び O 1s XPS スペクトルのピークは観測されなかった。従って、NH₃ の解離吸着を用いて H 基を調製した表面では、CO を含んだ表面化合物は生成しないことが分かった。

以上のことより、Si 上に H₂O を解離させた表面に CO が取り込まれて生成する C : O = 1 : 1 の表面化合物 (scheme, [1]) は、表面に生成した OH 基と CO との相互作用によって生成し、H₂O の解離によって生成する H 基は CO の挿入に関与しないと考えられる。

3.2 CO/H₂O/p-Si(111) で生成する表面化合物の検討—methoxy 基の分解及び formaldehyde の吸着—

3.1 で生成した表面化合物を検討する目的で、C と O の元素比が 1 : 1 のメタノール (CH₃OH) とホルムアルデヒド (HCHO) の吸着を行なった。Si(111)表面上で CH₃OH は、室温で解離吸着し methoxy 基 (CH₃O-) と H 基を生成することが知られている⁶⁾。ここではスペクトルを示さないが、清浄 Si 表面に液体窒素温度で CH₃OH を 0.1 L 導入した場合には、表面に凝縮相を形成した。その後 123 K に昇温するとピーク強度は大きく減少し、O 1s XPS スペクトルのピークは低 BE 側に shift した。このことは、物理吸着していた CH₃OH が脱離し monolayer の解離吸着種が残ることを示している。Si(111)表面上での CH₃OH の解離によって生成する吸着種は、methoxy 基と H 基であり 123 K ~ 573 K の温度域で安定に存在する⁶⁾。この事実、我々の実験における 123 K ~ 573 K の昇温過程で、生成した methoxy 基の C 1s 及び O 1s XPS スペクトルのピークの BE 値及びそれらの強度に変化が見られないことから支持された。しかしながら、さらに昇温し 673 K 以上ではピーク強度の減少及び低 BE 側への shift が観測された。このことは、飽和吸着していた解離吸着種の一部が昇温により脱離し、空いた site で methoxy 基の分解が進行すると解釈される。

室温で安定に存在すると考えられる methoxy 基の C 1s XPS スペクトルのピークの BE 値は 287.0 eV であった。CO/H₂O/p-Si(111) で生成する C : O = 1 : 1 の表面化合物 (scheme, [1]) の与える BE 値 (285.1 eV) は methoxy 基の BE 値とは大きく異なり、両者は異なる表面化合物と考えられる。室温で methoxy 基を生成した試料を 773 K まで昇温すると、BE 284.5 eV に C 1s、532.5 eV に O 1s のピークを持つ種に変化した。これは methoxy 基の熱分解により生成する種 (scheme, [3]) で、BE 値から CO/H₂O/p-Si(111) で生成した種 (scheme, [1]) と類似したものと考えられる。

Si(111)表面上に methoxy 基と同様に C : O = 1 : 1 の元素比で吸着種を生成する例として HCHO を取り上げ、その吸着状態を XPS 及び UPS で観察した。paraformaldehyde を熱分解後、水及び二量体を除去した monomer gas を 0.1 L 導入後、773 K まで昇温し、吸着状態を XPS で観察した。昇温過程において O 1s XPS スペクトルのピークの BE 値 (532.0 eV) は全く変化しないのに対し、C 1s XPS スペクトルのピークは、573 K 付近で BE 285.6 eV から BE 284.5 eV への shift が観測された。このことは、monomer gas が Si(111)表面に吸着後、重合して多量体を形成、573 K において再び monomer に分解し、monolayer の吸着相を表面に形成したとして説明される。また、monomer gas が吸着し

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra following CO exposure on methanol preadsorbed p-Si(111) at room temperature.

たとえられる状態 (scheme, [2]) での C 1s のピーク位置は, CO/H₂O/p-Si(111) (scheme, [1]) で観測されたスペクトルの BE 値とほぼ一致し, 両者は同様の表面化合物と考えられる。

3.3 CO/CH₃OH/p-Si(111)

p-Si(111)表面上 OH 基に CO が挿入され, C : O = 1 : 1 の表面化合物が生成することを 3.1 で示した。ここでは, CO を含む表面化合物生成に及ぼす OH 基の役割りを検討するために alkoxy (RO) 基を表面につくり CO との反応性を調べた。前述したように CH₃OH を室温で Si(111)表面に導入すると methoxy 基と H 基に解離吸着する。清浄 p-Si(111)表面に室温で CH₃OH を 0.1 L 前吸着させた後, CO を段階的に導入した場合の C 1s 及び O 1s XPS スペクトル変化を Fig. 2 に示す。O 1s のピークは, CO 導入にもかかわらずそのピーク強度及び BE 値に変化がみられない。これに対し, C 1s では CH₃OH の前吸着で観測された methoxy 基のピークは CO 導入によって全く変化しないが, 低 BE 側に新たなピークが出現し, CO 導入量の増加に伴いピーク強度は増加した [スペクトル (c)~(g)]。このときに増加するピークの BE 値 (285.1 eV) は, CO/H₂O/p-Si(111) のときに生成する表面化合物 (scheme, [1]) の BE 値 (285.1 eV) と一致し, 同様の過程で CO が取り込まれることが分かった。更に 285.1 eV のピーク強度がほぼ飽和する CO 2×10^4 L 導入後, 773 K まで昇温を行なった。昇温過程において methoxy 基のピーク (287.0 eV) は減少, 消滅し, 285.1 eV のピークは増加した。以上のことから, methoxy 基に CO を反応させた場合にはその methyl 基は変化せずに CO を取り込み (scheme, [4]), 昇温によって methyl 基が分解していることが分かる (scheme, [5])。methyl 基の分解によって生成した炭素

Fig. 3 Ultraviolet photoelectron spectra of C₁ oxygen-containing surface compound on p-Si(111) at room temperature [He II 40.8 eV]. (a) H₂O 0.2 L on p-Si(111) clean surface, (b) CO 40000 L on surface (a), (c) He II 45 min. after CH₃OH 0.1 L exposure on p-Si(111) clean surface, (d) HCHO 0.1 L on p-Si(111) clean surface.

種 (scheme, [5] $\underline{\text{CH}}_2$) は, CO との反応で生成した炭素種 (scheme, [4] $\underline{\text{CH}}$) とほぼ同様のものと考えられる。

3.4 表面化合物の UPS スペクトル

—methoxy 基の紫外光 (He II) 光分解—

清浄 p-Si(111)表面に CH₃OH 0.2 L 導入後, UPS を測定したところ, そのスペクトルは測定中に大きく変化し methoxy 基の分解を示唆した。UPS の測定後, XPS を測定したところ, O 1s XPS スペクトルは, その前後においてピーク位置及び強度に大きな変化がみられないのに対し, C 1s XPS スペクトルでは, UPS の測定後, 低 BE 側に新たなピークが出現した。このピークの BE 値は 285.0 eV で, CO/H₂O/p-Si(111) (scheme, [1]), HCHO 吸着 (scheme, [2]) 及び 3.3 で示した methoxy 基熱分解で観測された表面化合物 (scheme, [3]) の BE 値とほぼ一致し, 同様の化合物と考えられる。このことは, Fig. 3 に示したそれぞれの化合物が存在する表面の UPS スペクトルにおいて, そのスペクトルが類似していることから説明される。また, methoxy 基の光分解によって O 1s XPS スペクトルのピークに変化がみられず, C 1s XPS スペクトルのピークのみが変化したことから, methoxy 基の methyl 基部分が分解したと考えられる。

次に, CH₃OH を 0.1 L 前吸着させた後に CO を $2 \times$

10⁴ L 導入し CO を取り込ませた表面でも同様の現象が観測された。Fig. 2 に示した様に, methoxy 基が存在する表面に CO を導入していくと, C 1s XPS スペクトルでは高 BE 測のピークは変化せず, 新たに低 BE 側にピーク強度の増加が認められる [スペクトル(c)~(g)]。この様な 2 種類の炭素種が存在する表面 (scheme, [4]) を UPS 測定すると, そのピークは測定中に大きく変化し methyl 基の分解を示唆した。その後, XPS を測定すると Fig. 2, (h) に示される様に高 BE 側のピーク強度 (methyl 基のピーク) は減少し, 低 BE 側のピーク強度 (CO 挿入に伴うピーク) の増加が観測された。更に, この表面を 773 K まで昇温すると高 BE 側のピーク強度は減少し 773 K で完全に消滅した。このとき高 BE 側のピーク強度の減少に伴い, 低 BE 側のピーク強度は増加した。

以上のことから, methoxy 基と CO を反応させた場合に生成する表面化合物 (scheme, [4]) には methyl 基が存在し, その methyl 基が紫外光 (He II) 及び熱によって光分解, 熱分解していると考えられる。分解後, 表面に存在する化合物 (scheme, [5]) は, C 1s XPS スペクトルのピークの BE 値から CO/H₂O/p-Si(111) で生成する表面化合物 (scheme, [1]) あるいは HCHO 吸着種 (scheme, [2]), methoxy 基熱分解生成物 (scheme, [3]) と類似したものと判断される。

4. 結 論

清浄 Si 表面には, CO は吸着しないと考えられている。しかし, H₂O あるいは CH₃OH を前吸着させ表面を OH 基あるいは RO 基で修飾した場合には, CO が

その表面で反応し化合物として取り込まれる。このことは, XPS, UPS のスペクトルから説明され, そのときの機構及び化合物は以下に示す様なものと考えられた。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費・01650501 によって行なわれた。

【文 献】

- 1) H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **42** (1982) 457.
- 2) K. Fujiwara, *Surf. Sci.*, **108** (1981) 124.
- 3) D. Schmeisser, F. J. Himpsel, and G. Hollinger, *Phys. Rev.*, **B27** (1983) 7813.
- 4) J. A. Schaefer, J. Anderson, and G. J. Lapeyre, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** (3) (1985).
- 5) D. Schmeisser, and J. E. Demuth, *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 4233.
- 6) Joseph A. Stroscio, Simon R. Bare, and W. Ho, *Surf. Sci.*, **154** (1985) 35.
- 7) Z. Ying, and W. Ho, *Surf. Sci.*, **198** (1988) 473.
- 8) K. Edamoto, Y. Kubota, M. Onchi, and M. Nishijima, *Surf. Sci.*, **146** (1984) L533.
- 9) T. Isu, and K. Fujiwara, *Solid State Commun.*, **42** (1982) 477.
- 10) E. K. Hlil, L. Kubler, J. L. Bichoff, and D. Bolmont, *Phys. Rev.*, **B35** (1987) 5913.
- 11) F. Bozso, and Ph. Avouris, *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 3937.
- 12) J. L. Bischoff, L. Kubler, and D. Bolmont, *Surf. Sci.*, **209** (1989) 115.
- 13) M. Fujisawa, Y. Taguchi, Y. Kuwahara, M. Onchi, and M. Nishijima, *Phys. Rev.*, **B39** (1989) 12918.
- 14) P. A. Taylor R. M. Wallace, W. J. Choyke, M. J. Dresser, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **215** (1989) L286.
- 15) L. Kubler, E. K. Hlil, D. Bolmont, and G. Gewinner, *Surf. Sci.*, **183** (1987) 503.
- 16) A. G. B. M. Sasse, D. G. Lakerveld, and A. Van Silfhout, *Surf. Sci.*, **195** (1988) L167.
- 17) A. G. B. M. Sasse, P. M. Kleinherenbrink, and A. Van Silfhout, *Surf. Sci.*, **199** (1988) 243.
- 18) K. C. Pandey, T. Sakurai, and D. Hagstrum, *Phys. Rev. Lett.*, **35** (1975) 1728.
- 19) K. M. Ho, Marvin L. Cohen, and M. Schluter, *Phys. Rev.*, **B15** (1977) 3888.
- 20) D. Schmeisser, *Surf. Sci.*, **137** (1984) 197.
- 21) 豊嶋 勇, 田中勝己, 宮原孝四郎, “表面の科学” 田丸謙二編, 第15章—化学吸着—, 学会出版センター, (1985) 245.