フェニルアセチレンと水素終端化シリコンとの 表面化学反応による有機単分子膜形成

杉村博之*, 斎藤永宏*, 角谷愉貴*, 林 和幸*, 高井 治**

*名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)
**名古屋大学 理工科学総合研究センター (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Formation of an Organic Monolayer through the Surface Chemical Reaction of Hydrogen-Terminated Si with Phenyl-Acetylene

Hiroyuki SUGIMURA*, Nagahiro SAITO*, Yutaka KADOYA*
Kazuyuki HAYASHI* and Osamu TAKAI**

*Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)
**Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Key Words: Self-Assembled Monolayer, Silicon, π -Conjugation

1. 緒 言

有機分子が固体基板上に化学吸着する際に、吸着分子同士の相互作用によって、分子配向性の比較的揃った単分子膜が形成されることがある。このような有機単分子膜は、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) と呼ばれている¹⁾。分子を一つ一つ積み上げるボトムアップアプローチで作製される超薄膜であり、膜厚を分子レベルで制御可能なことなどから、ナノテクノロジーにおけるキーマテリアルの一つとして期待されている。

化学吸着, すなわち化学反応がおきることが, SAM 形成のドライビングフォースであり, SAM 形成には, ある特定の分子種-固体基板の組み合わせが必要不可欠である。シリコン基板上への SAM 形成は, 機能性有機分子材料と半導体シリコンデバイスとを融合化するという観点から, 特に重要な技術である。これまでは, シリコン基板上へ SAM を形成するには, 金薄膜を蒸着しその上にチオール系の SAM を形成する方法, あるいは, 酸化シリコン膜を形成してから有機シラン分子とのシランカップリング反応によって SAM を形成する方法が用いられている。いずれの手法でも, 有機分子とシリコンの間には金属ないし酸化物が存在し, シリコンに直接有機分子を接合することはできない。

上記の欠点を解決する新しいプロセスが最近報告され, シリコン基板上に Si-C 結合を介して有機分子を固定化し SAM を形成することができるようになった^{2)~6)}。具体的には, シリコン基板表面を水素終端化してから炭素-炭素二重結合を含有する炭化水素分子と反応させるプロセスと, シリコン基板表面をハロゲン化してから有機金属分子と反応させるプロセスを経由する。

本論文では, 水素終端化シリコン基板と炭素-炭素三重結

合を有するフェニルアセチレン分子との表面化学反応による SAM 形成について報告する。この SAM は, シリコン基板上へ直接有機分子が接合されているだけでなく, 分子全体が π 共役系でつながっているため, 高い導電性を有するものと期待される。さらに, 形成したフェニルアセチレン SAM のマイクロ加工と AFM による導電性評価結果について報告する。

2. 実 験

ビニル基と水素終端化シリコンの反応では, シリコン表面の水素が引き抜かれて炭素-炭素二重結合に付加し, 二重結合を形成する一方の炭素が残されたシリコンと反応して Si-C 結合を形成する。炭素-炭素三重結合を有するフェニルアセチレンの場合も同様の反応経路で進むが, Si-C 結合に隣接した炭素-炭素結合が二重結合になるため, SAM を形成しても全体として π 電子共役系が保存され, 導電性の高い SAM になることが期待できる (図 1 a, b)。

光洗浄した p-Si (111) 基板を, 室温で 5 % HF 水溶液中で 20 分間処理し, 表面酸化膜の除去と表面の水素終端化を行った。水素終端化基板とフェニルアセチレン原料を減圧式オートクレーブ中に入れ, 真空ポンプで 10 Pa 以下まで排気する。排気後, 180°C まで加熱し 1 ~ 24 時間保持した。冷却後, サンプルを取り出し, トルエン, エタノール, 純水の順で洗浄した。洗浄後の試料の水滴接触角および X 線光電子スペクトル (XPS) を測定した。

次に, SAM 被覆基板を, 真空紫外光を用いてマイクロパターニングする (図 1 c)⁷⁾。試料表面にフォトマスクを置き, フォトマスク越しに波長 172 nm のエキシマランプ光を照射した。VUV 照射された領域では, SAM が光分解しさらに基板のシリコンが酸化されて膜厚 2 nm 程度の酸化シリコン膜が形成される。マイクロ構造化試料の導電性を, 電流計測

Fig. 1 Schematic illustrations for the sample preparation and experimental procedures.

a) thermal chemical reaction between hydrogen-terminated silicon and phenyl-acetylene, b) SAM on Si formed from phenyl-acetylene, c) photochemical micropatterning, and d) local electrical conductivity measurements based on AFM.

AFM 法⁸⁾によって評価した(図 1 d)。

3. 結果および考察

水素終端化シリコン基板の水滴接触角は、約 85° であったが、フェニルアセチレン処理を行うと処理時間に応じて接触角が増加した。反応時間が数時間経過するとその接触角は約 90° となり、その後、24 時間まで反応時間を延長しても接触角に変化はなかった。接触角 90° という値は、フェニルシラン系 SAM の水滴接触角とほぼ同じ値であり、フェニルアセチレン処理された試料表面がフェニル基で覆われていることを示している。

図 2 a に反応時間 10 時間の試料の XPS-C1s スペクトルを示す。285 eV 付近にピークのあるスペクトルが得られており、フェニル基によって表面が終端化されていることを示している。Si2p スペクトルからは、試料表面に酸化シリコンは検出されなかった。以上の結果より、図 1 a に示した

Fig. 2 a) C1s-spectrum of the SAM and b) a current image of the VUV-patterned SAM.

反応模式図に示すような表面化学反応が進み、図 1 b に示す有機単分子膜が形成されたものと考えられる。

図 2 b に、マイクロパターン化したフェニルアセチレン SAM(図 1 d)の電流像を示す。印可電圧 3 V(試料側が+)で測定した。図では、電流が多く流れたところをより明るく表示している。SAM の被覆された領域(光照射されていない領域)が明るく、酸化シリコンで被覆された領域(光照射された領域)よりも、多くの電流が流れている。SAM 被覆領域での平均電流値は約 4 nA であり、酸化シリコン被覆領域での平均電流値は検出限界(100 pA)以下であった。フェニルアセチレン SAM の膜厚は 1 nm 程度と考えられるので、酸化シリコンの膜厚 2 nm と差は無い。それに関わらず、SAM には大きな電流が流れており、フェニルアセチレン SAM が導電性を有していることを示している。

4. 結 論

水素終端化シリコンとフェニルアセチレンとの熱化学反応によって、SAM を形成した。この SAM は Si-C 結合によってシリコン基板に固定化されており、分子全体が π 電子共役系でつながっているため、導電性を有している。このような SAM は、有機分子デバイスとシリコン半導体デバイスを電気的に接合するインターフェース機能を果たすものと期待される。

(Received September 30, 2002 ; Accepted November 14, 2002)

文 献

- 1) A. Ulman ; *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1999)
- 2) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger and C. E. D. Chidsey ; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995)
- 3) M. M. Sung, G. J. Kluth, O. W. Yauw and R. Maboudian ; *Langmuir*, **13**, 6164 (1997)
- 4) A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter ; *Langmuir*, **14**, 1759 (1998)
- 5) W. Feng and B. Miller ; *Langmuir*, **15**, 3152 (1999)
- 6) J. M. Buriak ; *Chem. Rev.*, **102**, 1272 (2002)
- 7) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai ; *Langmuir*, **16**, 885 (2000)
- 8) S. Morita, Y. Sugawara and Y. Fukano ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 2983 (1993)