

# シリコン単結晶基板上に形成した金属-有機单分子層-半導体接合構造の XAFS 解析

XAFS study of metal-organic monolayer-semiconductor (M-OM-S)  
junction formed on Si(111) surface

魚崎 浩平<sup>1)</sup>、高草木 達<sup>1)</sup>、近藤 敏啓<sup>2)</sup>、北村 健<sup>1)</sup>、市川 玲奈<sup>2)</sup>、  
田村 和久<sup>3)</sup>、高橋 正光<sup>3)</sup>、水木 純一郎<sup>3)</sup>

Kohei UOSAKI, Satoru TAKAKUSAGI, Toshihiro KONDO, Ken KITAMURA, Reina ICHIKAWA,  
Kazuhisa TAMURA, Masamitsu TAKAHASHI, Jun-ichiro MIZUKI

<sup>1)</sup> 北海道大学 <sup>2)</sup> お茶の水女子大学 <sup>3)</sup> 原子力機構

シリコン単結晶表面上に末端チオール基を有するアルキル单分子層を形成後、チオール基への Pt 錯体の吸着及び還元により Pt 層を析出させ、本接合構造の XAFS による解析を行った。また Au(111) 表面の硫酸中電気化学条件下での相転移ダイナミクスを表面 X 線回折法により測定した。

キーワード：シリコン、自己組織化单分子層、金属-有機单分子層-半導体接合、XAFS

## 1. 目的

シリコン単結晶表面上に、強固な Si-C 共有結合を介した有機分子一層からなる单分子膜を構築し、その上に金属層を析出させることで、原子・分子レベルで構造制御された金属-有機单分子膜-半導体接合構造の作成法を開発した。本方法では、シリコン上に形成した有機单分子層末端に存在する官能基（チオール基）への金属錯体イオンの吸着及び（電気化学的）還元による金属析出により金属層を形成させるが、金属層の構造についてはよくわかつていなかった。そこで XAFS 測定により、Pt 周りの構造を明らかにすることを目的とした。すでに前回の課題（2006A1615）においてマシンタームに余裕があつたため、末端チオール单分子層 HSC<sub>11</sub>H<sub>22</sub>-Si(111) 上に Pt を析出させた金属-有機单分子膜-半導体接合構造の XAFS 測定を行っている。今回は測定の再現性の確認を行い、また残りの時間は表面 X 線回折による硫酸水溶液中 Au(111) 表面の電位誘起構造ダイナミクスの測定に用いた。

## 2. 方法

### ① Pt/有機单分子層/Si(111)における Pt 層の XAFS 構造解析

試料の作成は、分子層 (HSC<sub>11</sub>H<sub>22</sub>-Si(111)) を形成後、K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 水溶液に 20 min 浸漬することで Pt 錯体イオンを吸着させ、試料を 50 mM 硫酸中で +0.4 V (vs. Ag/AgCl) に電位保持することで Pt 層を析出させた。測定は、試料を BL14B1 の  $\kappa$  型六軸回折計に装着し、Pt L<sub>3</sub> 吸收端の XAFS 測定を行った。

### ② 表面 X 線回折による硫酸水溶液中 Au(111) 表面の電位誘起構造ダイナミクス

Au(111) 表面をフレームアニール後、自作のセル（電気化学条件下での測定が可能）にとりつけ、50 mM 硫酸中で電位制御しながら、 $\kappa$  型六軸回折計を用いて表面 X 線回折を測定した。電極電位を正側から負側に掃引した場合、0.35 V (vs. Ag/AgCl) 付近で表面は (1x1) 構造から再構成構造 ( $\sqrt{3} \times 23$ ) への相転移を起こす事が知られている。再構成構造と (1x1) 構造の間の相転移過程を、回折計を (1x1) ピーク位置に固定し、電位を掃引しながらその強度変化を測定することで行った。

## 3. 研究成果

①に関して：XAFS 測定の結果、偏向依存性が観察され、表面水平方向には Pt-Pt 振動が見られるが、表面垂直方向にはほとんどみられなかった。これは前回の測定を再現し、二次元的な Pt 層が形成されていることを確認した。

②に関して：(0 1 0 2) に回折計を固定し、電位を 0 V → 0.4 V → 0 V と掃引した場合の強度変化（電位は 5 mV おきにステップし、シグナルは 5 s 積算）を測定した結果、0 V から 0.4 V への走査で (1x1) 強度は 0.3 V 付近から急激に上昇し、相転移が起こったことがわかる。一方 0.4 V から 0 V への走査では (1x1) 強度は序々に減少していることがわかる。このことは ( $\sqrt{3} \times 23$ ) から (1x1) への構造変化は早いが、その逆は遅いことを示唆している。

4. 結論・考察

①に関して：末端チオール単分子層  $\text{HSC}_{11}\text{H}_{22}-\text{Si}(111)$  上に形成した Pt 層は二次元的な金属層であると考えられる。今後触媒活性を調べるなど、機能性物質としての可能性を探る。  
②に関して：硫酸中において Au(111) の構造相転移は再構成構造→(1x1)への変換過程は速いが、その逆は遅いことが示された。今後、より定量的に議論するには走査速度依存性、電位パルス法による観察等が不可欠である。

5. 引用(参照)文献等

なし。