

2014年3月

化学修飾 Si(100)表面におけるアクセプター分子の吸着構造の研究

物質系専攻 学籍番号 47-126042 藤巻 和貴

指導教員：吉信 淳（教授）

キーワード：アクセプター分子、電荷移動、吸着構造、表面拡散、Si(100)

【 研究背景 】

半導体表面にアクセプター分子を吸着させ、基板にホールを生成することで p 型のドーピングができる。これは表面トランスファードーピングとして知られている[1]。表面トランスファードーピングは、半導体表面の電子物性をナノスケールで制御できる手法として注目されている。

また、基板から吸着したアクセプター分子への電荷移動によって表面に電気双極子層が形成され、基板の仕事関数が増加する。この効果を利用して、金属電極と p 型有機薄膜との界面をアクセプター分子で修飾し、分子軌道のエネルギー準位アライメントをシフトさせることができる。つまり、電極のフェルミレベルから有機薄膜の HOMO へのホール注入障壁を下げる事ができる[2,3]。

電子親和力が $E_A = 5.24$ eV と大きなアクセプター性を持つ F4-TCNQ (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane: 図 1) と固体表面との相互作用は、以上のような半導体表面の p 型ドーピングや、金属-有機薄膜界面のホール注入障壁を下げる目的のために盛んに研究されてきた。

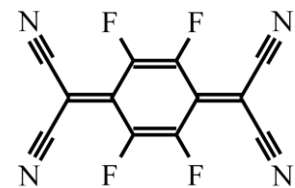


図 1、F4-TCNQ

金属基板に吸着した F4-TCNQ の微視的観察は多く報告されているが、半導体表面での吸着構造を微視的に観察した例は少ない。そこで本研究では、エチレン末端によって化学的に不活性化させた Si(100)表面に F4-TCNQ を吸着させ、低温走査トンネル顕微鏡を用いて、吸着構造の観察を行った。F4-TCNQ の吸着状態や、吸着分子の空間分布を調べることにより、吸着分子間相互作用や基板を介した相互作用について議論をした。

【 実験方法 】

本研究では CREATEC 社製の低温走査トンネル顕微鏡 (STM) システムを用いた。すべての測定は 1×10^{-8} Pa 以下の超高真空で、液体窒素により温度 77K で行った。

Si(100)清浄表面は 500°Cでの脱ガスを 13 時間行った後、1260°Cで 3 秒間のフラッシング加熱を繰り返して作製した。フラッシングの後、サンプルを 200K 以下に冷却して 20L のエチレンへ露出し、Si(100)エチレン末端面を作製した。

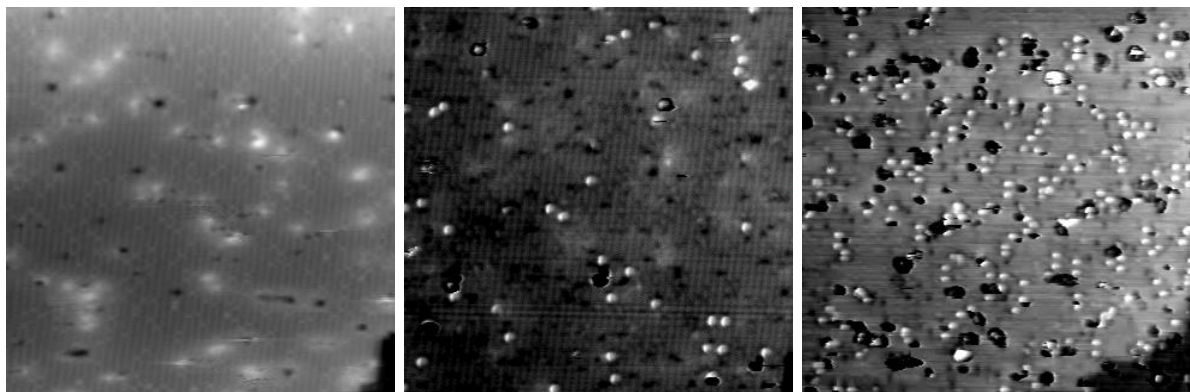
F4-TCNQ は、ホームメイドの有機蒸着用クヌーセン・セルを用いて行った[4]。室温の基板に蒸着を行った。

【 結果 】

図 2(a)はエチレン末端した Si(100)表面の STM 像である。エチレンは Si(100)表面のダイ

マーに対して1分子吸着し、(2×1)構造をとる。基板の付着物や欠陥の割合はSiの表面原子に対して3%程度であった。

図2(b)、(c)はF4-TCNQをそれぞれ3秒間、23秒間蒸着した表面のSTM像である。輝点(protrusion)が蒸着時間とともに増加しているため、これらをF4-TCNQ分子と同定した。図2(b)、(c)の被覆率はそれぞれ 3×10^{12} 、 1.3×10^{13} molecules/cm²である。図2(b)でF4-TCNQ分子はテラス上にほぼランダムに吸着しているが、近接してペアになっているものが約30%見られた。図2(c)でF4-TCNQ分子は、ほとんどがペアやトライマーなどのクラスターになっていることが観測された。このことは、室温で吸着したF4-TCNQが、表面への衝突の後、表面を拡散し、液体窒素温度になって静止したことを示している。また拡散する中で、分子どうしに引力的な相互作用が働いていたことがわかる。



(a)、エチレン終端 Si(100)

(b)、3秒蒸着

(c)、23秒蒸着

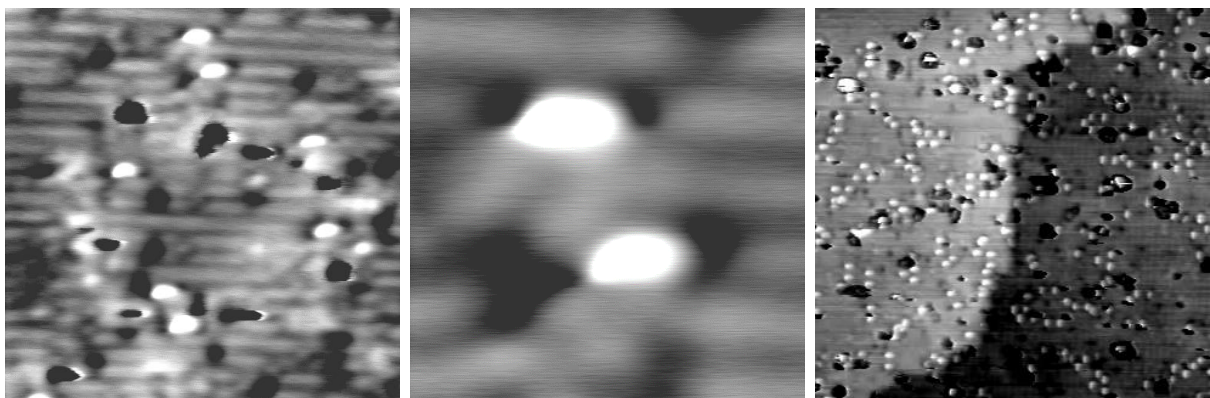
$I=80\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

$I=30\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

$I=30\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

図2、エチレン終端 Si(100)基板表面と F4-TCNQ 3秒、23秒蒸着した表面の STM 像 (40nm×40nm)

図3(a)、(b)は、F4-TCNQを3秒蒸着した表面の拡大図である。F4-TCNQの長軸方向は、エチレンに終端されたSiダイマー列に沿っているか、わずかに傾いていることがわかる。またF4-TCNQが吸着した周辺では、分子の長軸方向の隣接部が暗く見えている。図3(b)では、



(a) $I=30\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

(b) $I=30\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

(c) $I=30\text{pA}$, $V_s=2.74\text{V}$

16nm×16nm

4nm×4nm

40nm×40nm

図3、F4-TCNQが吸着したエチレン終端 Si(100)の STM 像

F4-TCNQ の分子間距離は Si ダイマー列間の 2 倍になっている。図 3(c)は、F4-TCNQ を 23 秒蒸着した表面の STM 像である。左の高いテラスではエチレン列は横方向、右の低いテラスでは縦方向だと分かっている。F4-TCNQ 分子の長軸は、エチレン列の方向を向いており、ステップを境に長軸の向きが 90 度変化している。

クラスター化した F4-TCNQ の分布を定量的に解析するために、F4-TCNQ を 23 秒蒸着した表面の STM 像を二値化し、動径分布 $G(r)$ を調べた。図 4(a)はフィッティングとしきい値での二値化を行った後、ステップやノイズを取り除いた STM 像である。輝点の重心どうしの距離を 4\AA ごとにヒストグラムにし、動径の長さに対する単位面積で規格化した動径分布関数 $G(r)$ を図 4(b)に示す。図 4(b)は横軸が距離、縦軸は動径方向の分子数である。図 4(b)から最近接距離は約 14\AA にピークを示すことがわかる。第二近接以上では、 34\AA 付近にピークが観測された。

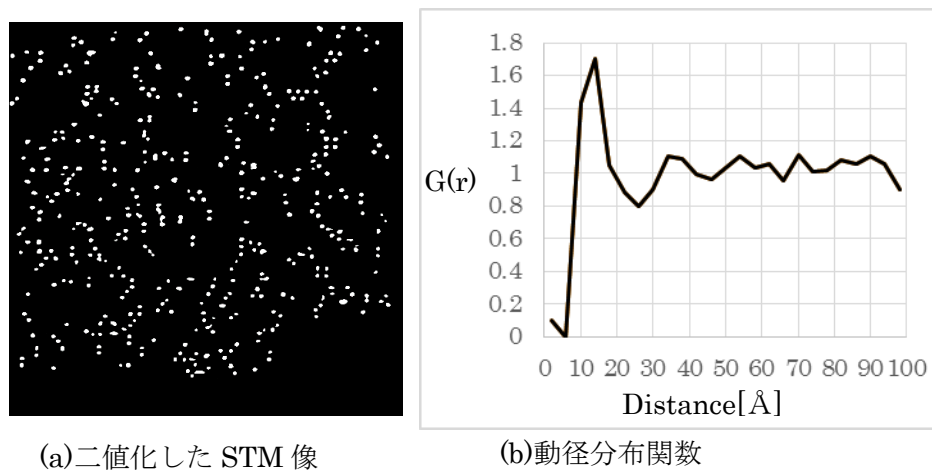


図 4、エチレン終端 Si(100)表面上の F4-TCNQ の分布とその動径分布

【 考察 】

紫外光電子分光による先行研究から、エチレン終端 Si(100)表面に F4-TCNQ を吸着すると、仕事関数は単調増加し、飽和吸着量で $\Delta\Phi=+2.0\text{ eV}$ となる[5]。 $3.4\times 10^{13}\text{ molecules/cm}^2$ のとき $\Delta\Phi=+0.6\text{ eV}$ となり、1 分子あたり平均の双極子が $\mu=1.6\times 10^{-29}\text{ Cm}$ をもつ。分子どうしは、ダイポールによる斥力的な相互作用をおよぼすと考えられる。しかし STM 観察によって、エチレン終端 Si(100)表面に F4-TCNQ を室温吸着すると、分子が表面を拡散して 1.4 nm の間隔で近接して吸着することが分かった。この理由については、分子間の静電的な相互作用だけでは説明できず、基板を介して引力的な相互作用が働いたことを示唆している。

参考文献

- [1] W. Chen *et al.* *Prog. Surf. Sci.* **84** (2009) 279
- [2] N. Koch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 237601
- [3] S. Yoshimoto *et al.*, *Organic Electronics* **15** (2014) 356
- [4] J. Yoshinobu, K. Mukai, and T. Katayama, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 076107
- [5] K. Mukai *et al.*, unpublished data.