

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248006

研究課題名(和文)2次元シリコン構造の電子状態チューニングと反応性制御

研究課題名(英文) Tuning of electronic property and chemical reactivity of a two-dimensional silicon structure

研究代表者

岡田 美智雄 (OKADA, Michio)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：30281116

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：地殻資源の豊富さを示すクラーク数の大きなシリコン原子を有効活用する道を開くための基礎研究を進めた。具体的には、銅や銀単結晶表面にシリコン原子を蒸着し、2次元シリコン構造を構築して、それと塩化メチル分子等との反応素過程を解明することにより、シリコン合成原料ガス生成のためのロコ反応をチューニングすることを目指した。その中で、シリコン成長基板となる銅、銅合金および銀そのものの反応性を解明した。さらに、それらの基板上にシリコン2次元構造の構築を行い、成長基板に依存した反応性の違いを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We carried out fundamental research aimed at facilitating the effective use of geochemically abundant elements that make up a large average percentage (clarkes) of the Earth's crust, e.g., silicon (25.8 clarkes). We have succeeded to deposit silicon atoms on copper and silver single crystal surfaces, produced two-dimensional silicon structures, and elucidated the elementary processes in reactions with methyl chloride and other compounds. We thus aimed at being able to tune the Rochow reaction, an important process in the industrial synthesis of silicone. We were able to elucidate and determine the reactivity of copper, copper alloy, and silver surfaces used as actual substrates to grow silicon layers. Furthermore, we succeeded to produce two-dimensional structures and determined how the reactivity changes with the choice of substrate used to grow silicon layers.

研究分野：表面化学

キーワード：表面・界面 表面反応 2次元シリコン構造

1. 研究開始当初の背景

本研究で対象とする珪素(Si)について見てみると、クラーク数では2位であり、地殻資源の豊富さは、地球上におけるSi化学産業の使命の重さを示唆している。しかし、Si化学品類は石油化学品と比べると少量で高価なものとなっている。多様な形態・機能をもつ珪素化学製品を安価に品質よく、資源比率に近づけるべく素材提供するには、その原料合成にブレークスルーが必要となっていた。

特にSiと塩化メチル(CH₃Cl)分子との反応について見ると1940年代半ばにE.G. Rochowが銅(Cu)触媒を用いた直接法による有機ケイ素化合物の合成法を発見し、シリコンはプラスチックとして確固たる地位を築いていた。その反応プロセスの解明、反応効率の改善や反応選択性の向上、ならびに環境に優しいプロセスの開発が求められていた。そこで、ブレークスルーを目指し、基礎研究の立場からバルクSiの表面ではなく、金属表面上に成長した2次元Si構造の反応に着目し、基板金属により反応性をチューニングすることによりRochow反応プロセスへの新しいアプローチを行うことを考えた。

2. 研究の目的

- (1) Siの成長基板となるCu、銀(Ag)およびそれらの合金の反応性の解明を行う。特に、酸素分子(O₂)、ブテン(C₄H₈)等の炭化水素ならびにCH₃Cl分子との反応性を解明する。
- (2) SiをCu、Agおよびそれらの合金表面に蒸着し、2次元Si構造を構築する。
- (3) (2)で構築した2次元Si構造の反応性を解明し、反応性制御のための指針を構築する。

3. 研究の方法

- (1) O₂分子と表面の反応性については、0.5 eV以上の並進エネルギーを有する超音速O₂分子ビームを用いて酸化後の表面を、シンクロトロン放射光を用いたX線光電子分光により調べることににより酸化過程を明らかにした。
- (2) C₄H₈等の炭化水素ならびにCH₃Cl分子の反応については、反射赤外吸収分光ならびに昇温脱離法を用いて反応性を調べた。エチレン(C₂H₄)分子ならびにCH₃Cl分子の反応については、それぞれを超音速分子ビームとして発生し、放射光によるX線光電子分光を用いて調べる試みも行った。
- (3) CuならびにAg表面にSiの電子ビーム蒸着を行い、生成した2次元Si構造について、低速電子回折およびオージェ電子分光を用いて調べた。
- (4)(3)でCuならびにAg基板表面に生成した2次元Si構造とCH₃Cl分子やC₄H₈分子との反応について、反射赤外吸収分光、昇温脱離法およびオージェ電子分光法を用いて調べた。CH₃Cl分子については、超音速分子ビームとして発生し反応性を調べる試みも行った。

4. 研究成果

(1) Cu基板のO₂分子との反応性については、これまで長年にわたり良く研究してきており、詳細がわかっているため、将来二次元Si成長の基板として有力なCu-Au合金表面系の酸化反応を調べた。清浄な銅金(Cu-Au)合金の金(Au)原子の分布をAu-4f X線光電子分光スペクトルの検出角度依存性より求めると表1のようになった。

表1 Cu₃Au(111), CuAu(111)およびAu₃Cu(111)表面におけるAu原子の原子数組成(%)分布

	1層目	2層目	3層目
Cu ₃ Au(111)	51	32	bulk (25)
CuAu(111)	94	72	bulk (50)
Au ₃ Cu(111)	100	100	bulk (75)

並進エネルギー2 eV程度のO₂分子ビームを照射し酸化したCu₃Au(111)表面について清浄表面と同様の方法でAu原子層比率を求めると、表面第1~3層のAu原子の原子数組成はそれぞれ0、47および45%であった。この結果から、最表面にはCu酸化層が析出し、第2層目以降にAu組成比の高い原子層が形成されていることがわかった。この表面下のAu原子層は、酸素原子のバルクへの拡散および銅原子の表面への拡散を妨げることで、酸化に対する保護膜として働くため、Cu単体のようにバルク内部まで酸化されないことがわかった。表1に示したようにAu₃Cu(111)では、表面第1、2層がほぼ100%のAu原子組成で構成されており、強力な耐酸化保護膜のため、室温では、2eV程度のO₂分子ビームを照射してもほとんど酸化が進まないが、500 K程度に加熱すると表面濃度の揺動のため、わずかに析出したCu原子が反応核となり酸化反応が進み、保護膜機能が破れてしまうことがわかった。

(2) 1-ブテン、シス-2-ブテンならびにトランス-2-ブテン分子をCu(410)ステップ表面に吸着した場合の昇温脱離スペクトルを図1に示す。三つのピークα₁、α₂およびβが観察された。どのブテン分子もステップエッジに優先的に吸着することがわかった。赤外反射吸収分光スペクトルの測定結果からβピークはステップエッジにdi-σ結合したブテン分子に対応しており、αピークはテラスにπ結合または物理吸着したブテン分子に対応している。また、吸着した分子の配座の違いを反映して飽和被覆率が変化する。吸着後に昇温するとどのブテンも、脱水素化反応を起こした。ステップエッジに吸着した分子が脱水素化反応を起こしている。また、高い基板温度でブテンを露出し脱水素化反応を観察すると露出するブテンの構造の違いによる脱水素化反応速度の違いが観察された。これは、異

性体の構造に依存した立体効果と考えている。

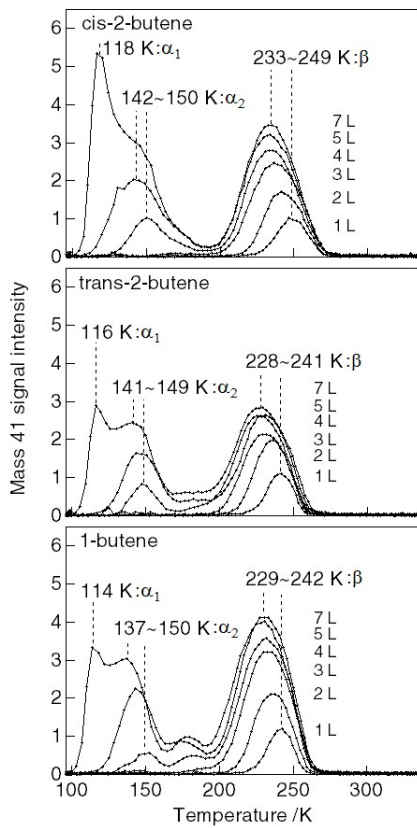


図1 Cu(410)表面でのブテンの昇温脱離スペクトル

(3) CH_3Cl 分子を Cu(410)表面に吸着し昇温脱離スペクトルを測定すると2つのピークが観察された。それぞれ、ステップエッジとテラスに吸着した CH_3Cl 分子に対応している。図2に示した赤外反射吸収スペクトルより CH_3Cl 分子が Cl 原子を表面側にして直立して吸着していることがわかった。非常に低被覆率では赤外反射ピークが観察されることから、詳細な解析により塩化メチル分子は、横向きに表面に吸着していることがわかった。また、加熱しても脱水素化反応は起こらなかった。

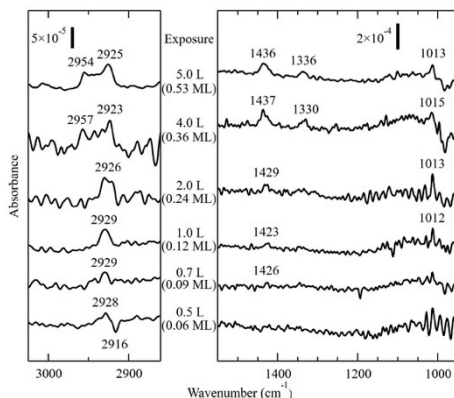


図2 Cu(410)表面での塩化メチル分子の赤外反射吸収スペクトル

一方、 CH_3Cl 分子を Ag(111)表面に吸着すると、メチル基由来の赤外吸収ピークが観察されないことから、幅広い被覆率に渡って CH_3Cl 分子は、横向きに表面に吸着していると考えられる。以上、Ag と Cu の基板の違いを反映した結果となっている。

(4) Cu(410)ならびに Cu(111)表面に並進エネルギー2 eV 程度の超音速 C_2H_4 分子ビームを照射して、脱水素化反応を X 線光電子分光により調べた。どちらの表面でも脱水素化反応が起こり、グラフェンの生成を示唆する可能性のある C-1s ピークが観察された。また、表面温度に依存した脱水素化反応が進行することがわかった。

(5) Si(111)ならびに Si(100)表面に並進エネルギー (2~4 eV) の CH_3Cl 分子を照射して、その反応過程を X 線光電子分光により調べた。両表面ともに CH_3Cl 分子が解離吸着することがわかった。Si(111)では低エネルギーの分子では反応しないが、高エネルギーになると反応することを見出した。

(6) Cu(410)表面に Si 原子を電子ビーム蒸着して超構造を低速電子回折により調べた。図3に清浄な Cu(410)表面と Si 原子を 0.25 層程度蒸着した表面の低速電子回折パターンを並べて示す。明らかな超構造が出現している。

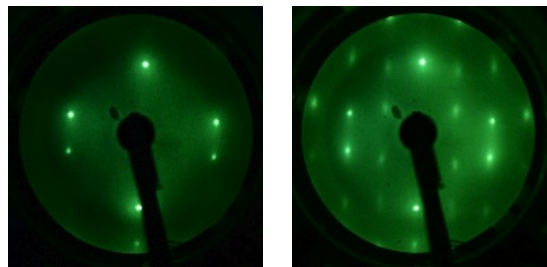


図3 清浄表面(左)と Si 蒸着表面(右)の低速電子回折パターン

この超構造に対応した表面構造モデルとして、Si 被覆率を考慮して図4のような構造モデルを考えている。

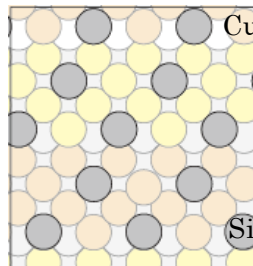


図4 構造モデル

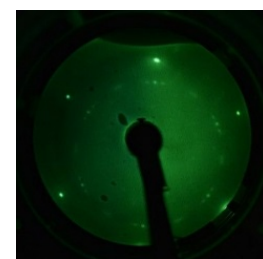


図5 Si/Ag(111)の LEED パターン

一方、Ag(111)表面に Si 原子を電子ビーム蒸着して超構造を低速電子回折で観察した結果を図5に示す。これまで報告された単層シリセンに対応するパターンが観察された。

これらの結果、ロコ-反応プロセスを研究するための Si 超構造を作製するための手法は確立できた。

(7)(6)で作製した Si/Cu(410)表面を CH₃Cl 分子に露出し、その反応性をオージェ電子分光により調べると図 6 のようになる。

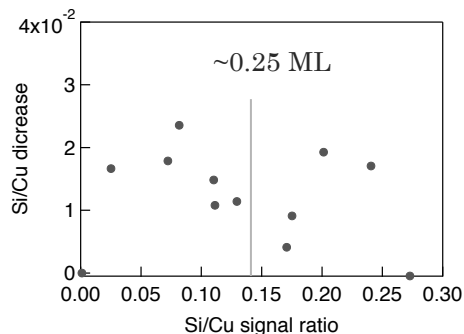


図 6 Si/Cu(410)表面の反応性

ここでは、Si 原子の減少量で反応性を評価している。反応性が Si 蒸着量に依存して変化することがわかった。図 4 に示した構造が完成すると反応性が低くなることがわかった。次に反応機構を調べるために、反応性の高い Si 蒸着量 0.13 ML 程度のところで、CH₃Cl 分子の昇温脱離スペクトルを測定した結果を図 7 に示す。

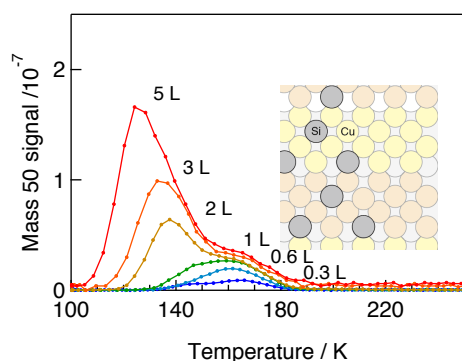


図 7 塩化メチルの昇温脱離スペクトル

その結果、反応が起こるためには、Si の吸着していないステップエッジの銅原子領域に β ピークに相当する CH₃Cl 分子が吸着する必要があることがわかった。反応が進む表面温度まで CH₃Cl 分子が表面に存在する必要がある、ステップエッジがその反応場を提供していると考えている。この Si 被覆率による反応性の違いは、0.4 eV 程度の超音速 CH₃Cl 分子ビームを用いた反応性の評価においても確認できた。

一方、(6)において準備をした Si を蒸着した Ag(111)表面では、Cu 表面上のような反応性は確認できなかった。このことは、Si 蒸着する下地基板が反応性に大きな寄与をしていることを示唆しており、ロコ-反応のメカニズムに迫る発見ができたと考えている。

以上、本研究課題で得られた(1)-(7)の研究成果を踏まえて、今後 Si の次元制御によるロコ-反応制御の研究を進展させる土台ができたと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① A. Kokalj, T. Makino, M. Okada, DFT and TPD study of the role of steps in the adsorption of CO on copper: Cu(410) versus Cu(100), *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, 29, 2017, pp. 194001-1~14.
DOI: 10.1088/1361-648X/aa66a3
- ② M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W. A. Diño, A. Yoshigoe, H. Kasai, Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces -Effect of Bulk Au Concentration-, *Scientific Reports*, 査読有, 6, 2016, pp. 31101-1~8
DOI:10.1038/srep31101
- ③ S. Amino, E. Arguelles, W.A. Diño, M. Okada, H. Kasai, C₂H₄ adsorption on Cu(210), revisited: bonding nature and coverage effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 18, 2016, pp. 23621-23627
DOI: 10.1039/C6CP02488B
- ④ M. Nakamura, S-Jr. Yang, P.-Y. Tsai, T. Kasai, K.-C. Lin, D.-C. Che, A. Lombardi, F. Palazzetti, V. Aquilanti, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 120, 2016, pp. 5389-5398
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02410
- ⑤ Y. Tsuda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Okada, Surface temperature dependence of oxidation of Cu₃Au(111) by an energetic oxygen molecule, *Mater. Res. Express*, 査読有, 3, 2016, pp. 035014-1~8
DOI: 10.1088/2053-1591/3/3/035014
- ⑥ S. Ogura, M. Okada, K. Fukutani, Complete H-D Exchange of Butene via D Adsorbed in a Pd-Au Alloy, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 119, 2015, pp. 23973-23977
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07216
- ⑦ M. Okada, Surface Oxide Formation by Supersonic Molecular Beams, 査読有, 58, 2015, pp. 6-12
DOI: 10.3131/jvsj2.58.6
- ⑧ T. Makino, M. Okada, A. Kokalj, Adsorption of C₂H₄ on Stepped Cu(410) Surface: A Combined TPD, FTIR, and DFT Study, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 118, 2014, 27436-27448

DOI:10.1021/jp509228v

- ⑨ K. Oka, Y. Tsuda, T. Makino, M. Okada, W. A. Diño, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Kasai, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 16, 2014, pp. 19702-19711
DOI: 10.1039/C4CP02675F

[学会発表] (計 66 件)

- ① 武安光太郎, 岡田美智雄, Cu(410)および Ag(111)表面における Si 超構造と塩化メチルの反応性, 日本物理学会 第72回年次大会, 2017年3月20日, 大阪大学 (大阪府豊中市)
- ② 津田泰孝, 牧野隆正, 塚田千恵, 吉越章隆, 福山哲也, 岡田美智雄, “超熱エネルギー酸素分子による Cu₃Pt(111)表面の酸化過程”, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月16日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
- ③ K. Takeyasu, M. Okada, The reactivity of methyl chloride with Si/Cu(410) and Si/Ag(111) superstructures, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai 2017, 2017年1月25日, 京都市国際交流会館 (京都府京都市)
- ④ T. Makino, A. Kokalj, M. Okada, The Role of Steps in the Adsorption of CO on Cu Surface, Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai 2017, 2017年1月25日, 京都市国際交流会館 (京都府京都市)
- ⑤ 武安光太郎, 岡田美智雄, “金属表面の Si 超構造と塩化メチルの反応性”, 2016年真空・表面科学合同講演会, 2016年12月1日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)
- ⑥ Y. Tsuda, A. Yoshigoe, M. Okada, “Initial oxidation of Cu₃Pd(111) surface with hyperthermal O₂”, Stereodynamics 2016, 2016年11月9日, Institute of Atomic Molecular Sciences (Taipei, Taiwan)
- ⑦ M. Okada, Oxidation of Cu-Au alloy surfaces with hyperthermal oxygen, Stereodynamics 2016, 2016年11月7日, Institute of Atomic Molecular Sciences (Taipei, Taiwan)
- ⑧ 武安光太郎, 牧野隆正, 岡田美智雄, “Cu(410)-Si 蒸着表面の構造と塩化メチルとの反応性”, 第10回分子科学討論会, 2016年9月14日, 神戸ファッションマート (兵庫県神戸市)
- ⑨ W. A. Diño, M. Okada, K. Oka, K. Kojima, A. Yoshigoe, H. Kasai, *Experimental and Theoretical Studies on Oxidation of Cu-Au Alloy Surfaces—Effect of Bulk Au Concentration—*, 32nd European

Conference on Surface Science (ECOSS 32), 2016年8月29日, Alpeexpo (Grenoble, France)

- ⑩ 武安光太郎, 岡田美智雄, Cu(410)表面におけるブテンの吸着状態と脱水素化反応, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月24日, 同志社大学 (京都府京田辺市)
- ⑪ 牧野隆正, 岡田美智雄, Cu(410)面への塩化メチルの吸着と吸着分子の配向”, 日本化学会第96春季年会 2016年3月24日, 同志社大学 (京都府京田辺市)

[図書] (計 1 件)

- ① M. Okada, and Y. Teraoka, *American Scientific Publishers (ASP), Molecular-beam controlled chemical reactions on Si surfaces, in Encyclopedia of Semiconductor Nanotechnology*, Ed. Ahmad Umar, 2017, Vol. 4, chapter 2, pp 61-111, ISBN: 1-58883-199-X.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 美智雄 (OKADA Michio)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 30281116

(2) 研究分担者

デイニョ ウィルソン (DIÑO Wilson)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 60379146

蔡 徳七 (CHE Dock-Chil)

大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号: 20273732

(3) 連携研究者

寺岡 有殿 (TERAOKA Yuden)
量子科学技術研究開発機構・上席研究員
研究者番号: 10343922

(4) 研究協力者

武安 光太郎 (TAKEYASU Kotaro)
津田 泰孝 (TSUDA Yasutaka)
牧野 隆正 (MAKINO Takamasa)