

平成 22年 10月 12日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19360024

研究課題名(和文)半導体及び金属表面の有機単分子層による不動態化

研究課題名(英文)Passivation of semiconductor and metal surfaces with organic monolayers

研究代表者

山田 太郎 (Yamada Taro)

独立行政法人理化学研究所・川合表面化学研究室・専任研究員

研究者番号：10174723

研究成果の概要(和文)：平成19年度の研究開始より、東北大学、熊本大学及び米国スタンフォード大学の共同研究者と協力して、実験を開始した。平成19年度は、資金配賦から装置の発注、納品を含めて、結局年度末までの時間を要した。平成20年度は、ことに軌道放射光を使った実験が成功し、修飾ケイ素表面の「疎水性」の原動力に関する基礎的な発見ができた。また、アルミニウム表面の不動態化の実験は21年度までかけて、かなりの進展をみた。その特許申請も完了した。赤外吸収分光を用いたケイ素表面の評価法の研究は、試料作成がやや困難であったが、測定したい分子超薄膜(厚さ1nm以下)の信号が、従来にない強い感度で測定できることが確認でき、リン脂質分子など、生体関係の水溶液中吸着分子の検出等新しい応用の道が開けたのは望外の成果である。

研究成果の概要(英文)：Since the first year of this research period, FY2007, we continued the experiments collaborating with Tohoku Univ., Kumamoto Univ. and Stanford Univ. (USA). In FY2007, we ordered the equipments, and the equipments were delivered in the end. In FY2008, we achieved quite a few basic findings, led by the finding on the driving force of “hydrophobicity” of modified Si aided by synchrotron radiation. As for passivation of aluminum surfaces, a substantial progress was made until FY2009. This technology has been filed for patent application. The development infrared spectroscopy, despite some difficulties in sample preparation, ended up with strong signals of ultrathin molecular layers (less than 1 nm thick), which has been found to be applicable for organic molecules, such as phospholipids, in aqueous solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
平成20年度	2,700,000	810,000	3,510,000
平成21年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：有機単分子層、表面不動態化、ナノテクノロジー、ケイ素ウエハ表面、アルミニウム表面、赤外吸収スペクトル、吸着種振動解析、リン脂質単分子層

1. 研究開始当初の背景

従来の表面科学の微視的な構造やプロセスを追及する立場においては、表面を超高真空環境に置いて清浄に維持し、清浄表面の高い化学反応性を外界からシャットアウトして、諸々の物理的観測手段で調べていくアプローチが一般的であった。半導体デバイスの材料として実用上重要なケイ素ウエハ表面も、その清浄表面は極端に反応性が高く、その観測においては可能な限り良質の超高真空を求めなければならない。

ところが 1990 年代初頭に、ケイ素 (1 1 1) ウエハを水溶液薬液で処理することにより、空气中で安定かつ (1 × 1) 周期性をもつ完全な「水素終端表面」というものが発見されてから、微視的で再現性のある表面科学が空气中や溶液中にまで漸く拡大する機運をみせている。90 年代中盤より、炭化水素等有機分子をケイ素ウエハの最表面原子に直接共有結合させて「有機単分子層」を作製する方法が種々考案され、その微視的性質が走査トンネル顕微鏡 (STM) や分光的方法により観測されてきた。その代表的な成果が本申請の研究代表者らによる「CH₃終端ケイ素 (111)-(1×1)」である。この表面はその単純性から、基礎的な研究対象として興味深いものであるのみならず、その不動態性から種々の実用目的への利用が期待される。現実に代表者らとウエハメーカーの提携により、この表面は既にナノリソグラフィ材料として試供品供給の前段階にあった。

有機単分子層で覆われたケイ素は、その単分子層が本当にたった 1 分子層 (厚さ数 Å) であるにもかかわらず、清浄表面の激しい反応性とは正反対に空气中でも酸素等と反応することなく安定に存在し、その微視的構造をよく保つ。この安定な性質、すなわち微視的な「不動態性」は、単なる低活性ではなく、きびしい環境下でもナノメートルスケールの構造が崩壊するものではないことから、電子ビームナノリソグラフィの材料やナノ微粒子への利用が期待されており、既にいくつかの試みがなされている。有機単分子層は主にケイ素表面上で研究されてきているが、当然ゲルマニウムやダイヤモンドでも幾許かの探索があり、さらに、今まさに実用的な範囲拡大を目指して、アルミニウム等金属表面への展開が期待される。

2. 研究の目的

(1) 有機分子層による不動態化ケイ素ウエ

ハ表面の作製を作製し、原子分子レベルでの不動態特性の評価を行う。

(2) 金属アルミニウム表面上に各種の有機単分子層を作製し、不動態化特性を評価する。

(3) 赤外吸収分光による表面単分子層の高感度観測法を開発し、上記で作製される有機単分子層の評価をはじめとして、応用範囲を拡大する。

3. 研究の方法

ケイ素ウエハ表面上の有機単分子層の作製は、ウエハを NH₄F 水溶液でエッチングしてできるいわゆる水素終端表面が大気中でも 10 分程度は清浄に維持されることから、その表面を大気中で次々と化学反応処理していくことで、望みの有機単分子層を作製することができる。今回は研究代表者が以前より用いて成功してきているグリニャール反応、末端二重結合炭化水素分子の光反応を利用し、さらに、モノハロゲン化炭化水素の光反応にも挑戦した。

金属アルミニウムの清浄表面は大気中では一瞬にして多層酸化物で覆われるほど反応性が高く、したがって有機単分子層の作製は全て超高真空排気系内で行った。Al 表面上の吸着種の過去の研究例は酸素、イオウ、水素及びハロゲン化炭化水素に限られていたため、新しい吸着種を無機物、有機物に亘って探索した。その結果一連の炭化水素モノチオール吸着種を発見し、その単分子層の酸素ガスへの耐久性を試験して不動態化の評価とした。

以上の有機単分子層のそのものの構造解析、作製過程の監視、酸化防止試験には、表面科学的な観測手法が欠かせない。単分子層は勿論超微量の状態分析手法でないと検出することすら困難である。そこで我々は各グループに現有の走査トンネル顕微鏡 (STM)、超高真空中及び大気中・溶液中)、XPS、AES、HREELS 等電子分光法 (真空中)、シンクロトロン軌道放射光による X 線分光法 (XAS、XES など)、反射赤外吸収分光法 (真空中・大気中・溶液中) を常用して観測に当たった。このなかで反射赤外吸収分光法だけはまだ発展途上の手法であり、特に水溶液中の固液界面に吸着した炭化水素系分子を高感度で観測することは容易ではなかった。

そこで、感度の高い分光装置を組立てると同時に、観測用の試料セルや試料形状を工夫して感度向上と特殊な変調を用いないバックグラウンド除去を目指した。幸い本研究期間中に、今までにない高性能の検出器を備えた FTIR 装置が発売されたため、それを 1 台購入し、内面多重反射用に加工したケイ素ウエハの表面を有機単分子層で覆ったもの、さらに赤外線が透過できるほどの超薄膜で、かつ機械的強度にすぐれた金蒸着膜上の単分子層を作製することにも成功し、固液界面吸着

種の微視的でダイナミックな観測が飛躍的に向上した。

4. 研究成果

(1) ケイ素ウエハ表面上の有機単分子層

今回の一連の研究では、作製された有機単分子層のより完全な不動態化特性を追求した。既に作製されていた「CH₃ 終端ケイ素(111)-(1×1)」の作製プロセス改良の過程で、最初の水素終端面の完全性を高めることが高い不動態性につながると考えられるため、高感度のHREELSと原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、(1 1 1)ウエハのエッチングの条件を探索した。その結果、残留酸化物を表面原子密度に対しppmの桁で検出不可な完全なH:Si(111)面を作製することに成功した[1,3]。同時に同位体ラベルしたD:Si(111)面、また2次元面内異方性の利用を目指したH:Si(110)面の高完全性表面の作製も進展している。ことにこれらの表面はフォノンやサーファクタントなど各種の物理的表面観測のモデルケースとして評価が高まり、その後各種の表面物理学的観測が並列して始まっている。

空気中の修飾表面の不動態特性は、水分子に対する反発すなわち撥水性が重要な要素であるが、有機吸着種と水分子の相互作用が他に比べて弱いことから撥水性が発現すると一般には理解されている。この弱い相互作用はVan der Waalsカレレベルのものであり、その化学的相互作用様式に実験的にアプローチすることは困難であった。我々はこの課題の開始後に米国スタンフォード大学付設のX線軌道放射光源施設(SSRL)のマシントイムを取得し、ケイ素ウエハ吸着種について各種サーベイを行ってきたが、その中でCH₃:Si(111)表面上に水分子を氷着させてX線吸収スペクトルを観測したところ、吸着種内の炭素原子の最低非占有電子軌道に大きな摂動が及ぼされることを発見した[4]。非占有軌道の状態密度上昇であることから、新たな共有結合の形成はないが、弱い水素結合の形成にむけた明らかな電子状態変化であった。このことは、実用的には撥水性が著しいとされる「CH₃ 終端ケイ素(111)-(1×1)」(接触角は80°程度)においても、まだ水に対する化学的アフィニティーが残余していることを示す。従ってこのメチル基の周りの結合を化学合成的に弄ることにより、一段と高い撥水性の(つまり、水分子と接して電子状態変化しにくい)有機単分子層を作製する可能性を如実に示している。このことを目指して、長鎖の炭化水素吸着種の作製、試験に着手している。これら結果は、撥水性の原動力に物理的に迫ったものとして評価が高い。

さらにまた、ケイ素ウエハ表面上に密度高く有機分子を吸着させて単分子層を作り、そこに外から物理的な刺激を加えて、隣り合う

吸着種同士を橋渡しする共有結合を作り、吸着単分子層を一連の組織層とすることも早い時期から手がけた[2]。隣の吸着種と結合し易い分子として、C=C二重結合を含むアリル、2-プロペニルあるいは4-ビフェニルといった吸着種をグリニャール反応で作製し、加熱または紫外線照射で橋渡しの結合(クロスリンクという)の作製を試みた。環状付加反応等が起こることを期待した。C=C二重結合吸着種は計画通りにでき、振動スペクトルで確認できているが、加熱は反応の制御が困難であり、また紫外線は270nm以上の波長のもものでは、通常の水銀灯等の出力では弱すぎてクロスリンクできないことがわかった。そこで真空中において電子線照射してクロスリンクさせることを目指して、実験に着手したのが現在の段階である。電子線照射によるクロスリンクは、次項で述べるとおりアルミニウム表面上では先行して成功していることから、間違いなく実現できると見ている。

なお、この研究に付随して、振動スペクトル測定法の試験のため金単結晶上の芳香環化合物分子の単分子層の測定を行った。この測定は大変うまく進行し、新しい発見として発表できるようになったのは喜ばしい副産物である。

(2) アルミニウム表面上の有機単分子層

アルミニウムは酸素とのアフィニティーが最上級に高く、空気中では勿論酸化物に覆われており、10⁻¹¹Torr 台の超高真空中でも時間の経過と共に酸素が蓄積するほどである。そこでまず酸素を絶つために、Al(111)単結晶表面を超高真空中でアルゴンイオン衝撃と400°Cまでの加熱によって清浄化し、XPSで不純物がないことを確かめ、また低速電子線回折で清浄な格子が出来ていることを確かめた。

今回は最初から不動態特性を付与する目的の探索であるため、吸着種を作る毎に、室温で酸素ガス耐性を酸素ガス圧10⁻⁸~1000 Torrの範囲で曝露し、そこで生成する酸化アルミニウム表面薄膜の厚さをXPSで測定した。この薄膜の厚さをゼロにもっていくことが目標である。

試作した単原子層または単分子層は、フッ素、硫黄、タングステンカルボニル、一連の長鎖モノハロゲン化炭化水素、バルキーな分岐モノハロゲン化炭化水素、ポリフッ化カルボン酸、直鎖アルカンチオール及び芳香族炭化水素チオール等多種類の素材に亘った。このうち多くが、未だ作製されたことのない吸着種であった。

その中であって、作製操作が比較的単純で、生成単分子層の再現性がよく、不動態特性が期待できる炭化水素チオール類の吸着種に絞って開発を展開することとなった。アルミニウム上のチオールは、既に頻繁に応用されているAu上のチオールと同様、末端-SH基が解離して-S-A1結合となって炭化水素基を結合すると考えられる。Al(111)の表面単位格子がやや小さいため、チオール単分子層が超格子をなすところは観測されていない。また、直鎖のアルカンチオールを炭素数3

から18まで増やしていくと、吸着層内炭素原子数の飽和レベルがそれに比例することから、単分子層内のチオール分子数は鎖長によらず一定で、一分子あたりの占有面積は一定である。

Al(111)清浄表面はO₂ガスに触れるとたちどころに酸化膜を生成する。その平衡酸化膜厚は室温においてO₂ガス圧10⁻⁵Torr以下で0.25nm(単分子層相当)で一定するが、それ以上になるとO₂ガス圧の対数にほぼ比例して膜厚が増加し、1気圧近辺で2nm前後となる。そこにチオール単分子層を事前に作製してからO₂曝露すると、10⁻⁵Torr以下では酸化を殆ど停止できるが、1気圧近辺では炭素数18の直鎖チオールでも1nm以上の酸化膜ができる。即ち、これだけではあまり不動態化に有効ではない。注目すべきことは、チオール吸着種を清浄表面上に作製した後のO₂曝露によって金属アルミニウムとチオール層の間に酸化アルミニウム膜が挿入される構造になることである。即ち炭化水素層は1気圧の酸素でも酸化されず、酸素分子がチオール層を掻い潜って金属アルミニウムに到達し、酸化層が形成されるということになる。そこで、酸素の透過性を抑えた有機単分子層が必要となった。

炭化水素チオール単分子層はイオウ原子でアルミニウム表面に固定化されているだけで、単分子層内となりあった分子同士に結合はないが、単分子層同士をクロスリンクさせ、2次元的なシート層に作り上げることができれば、酸素透過性を抑えることができると考えた。

そこで、チオール単分子層を作製した後、直ちに100 eV、密度10mC cm⁻²程度の電子線照射処理を行ってO₂曝露試験を行ったところ、生成酸化膜厚は劇的に薄くなり、不動態性に大きな改善が見られた[5]。炭素数12の直鎖チオールや4-ビフェニルチオールを素材として、O₂1000Torrで酸化層厚0.4nm以下まで減少させられた。有機単分子層の厚さが1nm前後であることを勘案すると、実用的に有効な不動態化である。さらに電子ビーム照射の条件や、繰り返し吸着などの条件設定により、同条件で酸化膜厚を0.12nmまで減らすことに成功した【特許1】。

大気圧下においてまだまだ完全な不動態化には到達していないが、全く新しい吸着層、ことにクロスリンクによる2次元組織層の機能が明確に反映した結果となり、今後の展開が大いに期待される。

具体的には、チオール基をアンカーとした、色々な種類の、酸素を含まない有機分子の単分子層の作製、クロスリンクのための励起源の選択、さらには生成クロスリンク層の原子分子レベルでの構造解明、吸着及び電子ビーム衝撃プロセスの各段階におけるナノ化学反応の追跡など、さらなる性能向上

にむけてやるべきことは無数に考えられる。

(3) 赤外吸収分光による表面単分子層の高感度観測法の開発

赤外吸収分光による吸着種の振動解析は、吸着種内部の化学構造を的確に知る上で不可欠であるが、吸着種が分量的にはあまりに微量であること、空間的には2次元平面に閉じ込められて分布していること、その周りでバックグラウンドとなる物質(反応ガス、空気、水など)が3次元に大量に分布し、吸着種のシグナルが埋もれてしまうことなど、不利な条件も多く、特に振動子強度の弱い結合(C-H、N-H、O-H伸縮、変角など)の吸着層内観測は容易ではなかった。そこで、ケイ素固体の赤外透過性を生かした手法としてすでに常用されている「内面多重反射法」を水溶液中の吸着種に応用するためのサンプル構成を考案した。まず単純には、前述のケイ素表面有機単分子層をウエハ表面に作製し、そのものを測定すること、あるいは水溶液中においては、その撥水性を利用して、hydrophobic forceによる物理吸着種の観測に利用することである。この方法はほぼ自動的に成功した。

さらに、同様の観測を金の表面を基板とした測定に応用したいという話が持ち上がったが、Auの固体は勿論赤外透過性ではなく、数十nm以下の薄膜にして始めて充分の透過性が得られるため、ケイ素ウエハ表面に金薄膜を蒸着して、擬似的な多結晶(111)面を作製して利用することを考えた。50nm以下の金薄膜は機械的に弱く、直接蒸着しただけでは水溶液中の僅かな水流に対しても表面から剥がれてしまうが、ケイ素ウエハをあらかじめアミノ基終端有機単分子層で覆ってから蒸着すると、密着性が飛躍的に向上し、殆どどんな測定にも耐えられることを見出した。

そこでこの基板を利用して、生物細胞の細胞膜のモデルをリン脂質分子を吸着させて観測したところ、十二分の感度でリン脂質単分子膜の内部構造を明らかにすることができた。現在はモデル細胞膜内の化学反応の追跡に向けて大いに利用されている。

ケイ素上有機単分子層の直接的応用が生体分子観測にまでも斯くも短時間で進展したことは望外の喜びである。

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5件)

1. H. Kato, T. Taoka, S. Nishikata, G. Sazaki, T. Yamada, R. Czajka, A. Wawro, K. Nakajima, A. Kasuya, S. Suto; "Preparation of an Ultra-clean and Atomically Controlled Hydrogen-terminated Si(111)-(1×1) Surface Revealed by HREELS, AFM and STM: Aqueous NH₄F Etching Process of Si(111)" *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 5701-5705.

2. T. Yamada, R. Yokomori, K. Shirasaka, H. S. Kato, and Maki Kawai; "Identification of Allylamine and Allyl alcohol Adsorbate on Hydrogen-terminated Si(111)" *ECS Transactions* **3** (2007) 15-23.
3. H. Kato, T. Taoka, S. Suto, S. Nishikata, G. Sazaki, K. Nakajima, T. Yamada, R. Czajka, A. Wawro, A. Kasuya, "Preparation and Characterization of Ultraclean H:Si(111)-(1×1) Surfaces Studied by HREELS, AFM and STM-STs", *e-Journal of Surface Science and Nano-Technology* **7** (2009) 557-562.
4. I. Waluyo, H. Ogasawara, M. Kawai, A. Nilsson, T. Yamada; "Direct interaction of water ice with hydrophobic methyl-terminated Si(111)" *J. Phys. Chem. C.*, in press.
5. S. Nomura, T. Yamada and M. Kawai; "Blocking Oxidation of Al Surfaces with Organic Thiol Monolayers Cured by Electron Beam" *Chem Lett.*, in press.

[学会発表] (計 13 件)

1. 加藤大樹、田岡琢巳、西方督、佐崎元、山田太郎、R. Czajka, A. Wawro, 中嶋一雄、粕谷厚生、須藤彰三、「高品位 H:Si(111)1×1 表面作成法と表面フォノン」、第 62 回日本物理学会 (札幌市、H19-9-21)
2. T. Yamada, H. Ozawa, H. S. Kato, M. Kawai; "Reactivity of n-type/p-type H:Si(111) for Photoadsorption of CH₃Br" 54th AVS (米国シアトル市、H19-10-8)
3. 瀧川知昭、中矢博樹、山田太郎、粕谷厚生、須藤彰三、「H:Si(111)-(1×1)表面の初期酸化過程の研究Ⅱ」 2008 年秋季日本物理学会 (盛岡市、H20-9-21)
4. H. Kato, T. Taoka, S. Nishikata, G. Sazaki, T. Yamada, R. Czajka, A. Wawro, K. Nakajima, A. Kasuya, S. Suto; "Preparation and Characterization of Ultra-clean H:Si(111)-(1×1) Surfaces Studied by HREELS, AFM and STM-STs" The 8th Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces (仙台市、H20-10-21)
5. 加藤大樹、山田太郎、粕谷厚生、須藤彰三、「水素及び重水素終端 Si(111)-(1×1)の表面フォノン」 2009 年春季日本物理学会 (東京都豊島区、H21-3-27)
6. T. Yamada, I. Waluyo, H. Ogasawara, M. Kawai, A. Nilsson; "Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)" ECOSS 26 (イタリア パルマ市、H21-9-1)
7. 山田太郎、I. Waluyo、小笠原寛人、川合眞紀、A. Nilsson、「メチル終端 Si(111)表面上の水分子の軌道放射 X線分光による研究」 2009 年秋季応用物理学会 (富山市、H21-9-10)
8. 加藤大樹、瀧川知昭、中矢博樹、山田太郎、粕谷厚生、須藤彰三、「H:Si(111)-(1×1)表面の初期酸化過程」 2009 年秋季日本物理学会 (熊本市、H21-9-25)
9. T. Yamada, I. Waluyo, H. Ogasawara, M. Kawai, A. Nilsson; "Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)" ICESS-11 (奈良市、H21-10-7)
10. T. Yamada, I. Waluyo, H. Ogasawara, M. Kawai, A. Nilsson; "Synchrotron X-ray spectroscopic study of H₂O interacting with methyl-terminated Si(111)" 2009 SSRL/LCLS Workshop (米国メンロパーク市、H21-10-19)
11. T. Yamada, M. Kawai; "Passivation of Al(111) with organic and inorganic adlayers" 56th AVS (米国サンホゼ市、H21-11-15)
12. 野村周平、山田太郎、川合眞紀、「Al(111)の不動態化のための有機単分子層の探索」 表面・界面スペクトロスコーピー 2009 (札幌市、H21-12-4)
13. 山田太郎、「半導体及び金属表面の有機単分子層による修飾と不活性化」平成 21 年度日本表面科学会東北北海道支部講演会 (仙台市、H22-3-10)

[図書] (計 2 件)

1. A. J. Bard, M. Staratmann, M. Fujihira, I. Rubinstein, J. F. Rusling eds., T. Yamada, "Modification of Silicon Wafer Surfaces with Small Organic Moieties", "Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 10, Modified Electrodes", pp.157-170, (Wiley, 2007)

2. 谷口功・山田太郎編、「第 5 版実験化学講座 第 2 4 巻表面・界面」(日本化学会編、丸善・2007 年)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

1. 名称: 酸化防止膜皮膜金属の製造方法および酸化防止膜皮膜金属
発明者: 山田太郎
権利者: 独立行政法人理化学研究所
種類: 特許出願
番号: 2010-172083
出願年月日: 2010 年 7 月 30 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www.riken.jp/lab-www/surf-chem/bio/IndexJ/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 太郎 (Yamada Taro)
独立行政法人理化学研究所・川合表面化学研
究室・専任研究員
研究者番号：10174723

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

須藤 彰三 (Suto Shozo)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：40171277

西山 勝彦 (Nishiyama Katsuhiko)
熊本大学・工学部・准教授
研究者番号：10202243
