水素終端化シリコンとジアゾニオ基の化学反応による 分子接合

(京大院工) 〇下阪 健治・一井 崇・杉村 博之

【緒言】

自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) の無機材料表面への被覆は、有機・無機複合材料創製のためのキーテクノロジーとなりうる。特に、シリコン (Si) と酸化膜を介せずに直接結合する方式のSAM (Si直接結合型SAM) 製膜プロセスは、Si-有機分子接合技術に他ならない。Si直接結合型SAM製膜において、最も重要であるのがSiと結合を形成する官能基である。われわれはこれまで、ビニル基やアルデヒド基、ヒドロキシル基などを有する分子と水素終端化シリコンとの接合について研究を進めてきた。官能基の種類を増やすことは、エレクトロニクス応用において、Si-分子間の電子移動にも大きく寄与すると考えられる。本研究では、ジアゾニウム化合物と水素終端化シリコンとの接合に取り組んだ。

【方法と結果】

4-Nitrobenzene diazoniumtetrafluoroborate (NBD-BF₄) を非プロトン性極性溶媒であるDimethyl sulfoxideに溶解し (濃度 10 mM)、これに水素終端化Si(111)基板 (n型およびp型) を浸漬し、可視光 (強度200 mW cm²) を照射することで、NBDと水素終端化シリコンを反応させた。Fig. 1にX線光電子分光 (XPS) による分析結果を示

す。n型、p型いずれにおいてもニトロ基に帰属される406 eV近傍にピークが認められ、NBD分子の接合が確認された。p型においてよりピーク強度が大きい。p型Si基板では表面近傍でバンドが表面方向に対して下向きに曲がっており、これにより光照射により生成された電子が表面に偏る。ジアゾニオ基は求電子的な官能基であるため、p型においてより反応が促進されたと考えられる。また、406 eVだけではなく、400 eVにも小さなピークが確認でき、これはアミノ基に帰属する。反応過程において、NBDのニトロ基が一部アミノ基に還元されたことが示唆される。

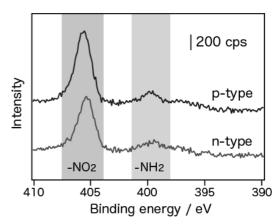


Fig. 1 XPS spectra of NBD-adsorbed Si(111) substrates

Molecular Assembly of Diazonium Compound on a Hydrogen-Terminated Si Surface by Chemical Reaction

K. SHIMOSAKA, T. ICHII, H. SUGIMURA (Kyoto Univ., shimosaka.kenji.88a@st.kyoto-u.ac.jp)

A self-assembled monolayer (SAM) where organic molecules directly bonding to a Si substrate is promising for molecular electronics integrated with Si devices. It is well known that molecules with vinyl group, hydroxyl group and aldehyde group are attached to a hydrogen-terminated Si substrate. Modification of the functional group bonding to Si is crucially important because it would heavily affect electron-transfer properties between the molecule and the Si. In this study, diazonium compound was attached to a hydrogen-terminated Si substrate. 4-Nitrobenzene diaonium tetrafluoroborate was used as a precursor molecule and the SAM-formation process was studied in detail.