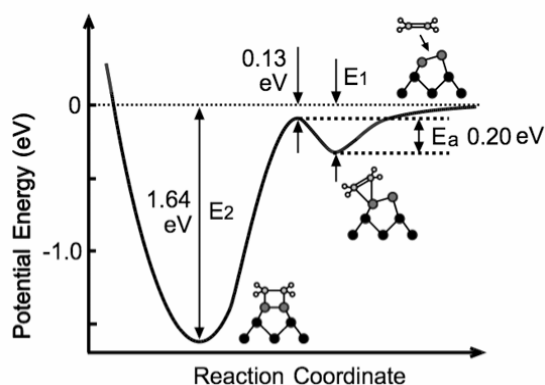


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-1. 表面・界面
小項目	3-1-3. 半導体表面上での有機分子の化学

概要（200字以内）

4 族半導体表面に有機分子を化学結合させることができる。真空中では、清浄表面のダングリングボンドと気相有機分子の間の環化付加反応や Lewis 酸塩基反応を用いて様々な化学修飾が可能となった。微視的吸着状態が解明されており、反応機構も理解されつつある。また液相ラジカル反応で水素終端化したシリコン表面を有機分子で化学修飾する方法も開発された。今後、半導体と有機分子の特性を生かした新機能デバイスが期待される。



現状と最前線

シリコン、ゲルマニウム、ダイヤモンド等の4族半導体の単結晶表面に有機分子を結合させて半導体表面を化学修飾する試みは、約20年前から主に表面科学の分野で研究が行われてきた。1980年代半ばから京都大学の恩地・西嶋グループが、超高真空中でSi(111)(7x7)表面やSi(100)(2x1)表面におけるメタノール、アセチレン、エチレン、ベンゼンなどの基本的な有機分子の吸着状態と熱反応について、表面振動分光を用いて精力的に研究を行った[1]。これらの研究により、アルコール類は水酸基が解離して吸着すること(Si-OR)、簡単なアルケンやアルキンはCC不飽和結合を再混成して分子状でSi表面に環化付加反応することが解明された。米国ピッツバーグ大学のYatesグループも熱脱離分析により小分子や不飽和炭化水素とシリコン表面の反応を研究した[2]。1990年代に入り走査型トンネル顕微鏡(STM)が普及するとともに、原子レベルで半導体表面における分子の吸着状態が解明され始めた[3,4]。米国ウィスコンシン大学のHamersらは、Si(100)(2x1)表面に環化付加したシクロペンテンなどがダイヤモンド列上にきちんと配列することをSTMで示した[5]。Hamersや米国スタンフォード大学のBentらは、Lewis酸塩基反応をシリコンやゲルマニウム表面で展開した[6]。また、1,3-ブタジエンが、シリコンやダイヤモンド表面に[4+2]付加反応することも発見された[7,8]。これらの研究から局所的な表面電子状態が重要であることが分かってきた。

21世紀に入ると、半導体表面に有機分子を直接化学結合させ、表面を分子で修飾する研究が世界的に波及した。Si(100)再構成表面のシリコンダイマーへのアルケンの[2+2]環化付加反応のメカニズムについては理論と実験により精力的に研究され、中間体を經由する2段階反応あることが解明された[9]。この反応を用いると、シリコンダイマー上にアルケン分子を共有結合で固定することができるので、単分子のSTM観察やトンネル物性測定が可能になり、分子エレクトロニクスの基礎研究として、現在、精力的に研究されている。

一方、液相ラジカル反応を用いてシリコン表面に有機分子を結合させる反応も開発された[10]。この手法は、ビーカーの中でシリコンウェファを有機分子で化学修飾できる簡便で拡張性の高い方法である[11]。現在では、半導体基板-有機分子-金属電極という簡単なデバイス構造を構築し、有機分子層の厚さや界面電子状態と伝導特性の関係について基礎的な研究が行われている。今後は、半導体基板上に配列した有機分子の低次元物性、有機分子が結合した半導体表面ハイブリッドデバイスの物性探索など、機能や物性の探索と評価に研究がシフトすると考えられる。最後にこれまでの発展をまとめた最近の日本語のレビューをあげておく[12]。

<文献>

[1] J. Yoshinobu, S. Tanaka and M. Nishijima, Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)1171. [2] J. T. Yates, Jr., J. Phys. Cond. Mat. **3**(1991)S143. [3] J. Yoshinobu, D. Fukushi, M. Uda, E. Nomura and M. Aono, Phys. Rev. B **46** (1992)9520. [4] R. J. Hamers and Y. Wang, Chem. Rev. **96** (1996)1261. [5] R.J. Hamers et al., Acc. Chem. Res. **33** (2000) 617. [6] S.F.Bent, J. Phys. Chem. B **106**(2002) 2830. [7] M.Z.Hossain, T. Aruga, N. Takagi, T. Tsuno, N. Fujimori, T. Ando and M. Nishijima, Japn. J. Appl. Phys. **38**(1999) L1496. [8] G T. Wang, S. F. Bent, J. N. Russell, Jr., J. E. Butler, and M. P. D'Evelyn, J. Am. Chem. Soc., **122** (2000)744 [9] M. Nagao et al., J. Am. Chem. Soc. **126**(2004)9922. [10] M. R. Linford and C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. **115**(1993)12631. [11] J.M.Buriak, Chem. Rev. **102**(2002)1271. [12] 吉信淳, 固体物理 **39**(2004) 631.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
常温で固体の有機分子とシリコン表面を化学結合させる方法の開発
有機分子-半導体ハイブリッド表面の界面電子状態の解明
半導体表面に吸着した単一有機分子の電子状態の解明
吸着有機分子最表面への金属電極のコンタクト方法
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
有機分子-半導体表面ハイブリッド系を使ったデバイスの実証実験

キーワード

シリコン表面、ルイス酸塩基反応、環化付加反応、局所電子状態、局所プローブ

(執筆: 吉信 淳)