

課題番号 : F-15-TT-0008  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 表面ナノ構造の構築および走査プローブ法を用いた科学計測  
Program Title(English) : Fabrication of surface nanostructure and evaluation using SPM  
利用者名(日本語) : 岡田有史  
Username(English) : A. Okada  
所属名(日本語) : 京都工芸繊維大学 材料化学系  
Affiliation(English) : Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

## 1. 概要(Summary)

本研究は表面にナノ構造を作製し、その構造や物性を走査プローブ顕微鏡を用いて調べるものであり、大別して二つのテーマからなっている。一つめは酸化物や III-V 族半導体によるナノ構造形成の初期過程を調べるもので、超高真空(UHV)環境において無機結晶(Si, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)表面にガリウムを蒸着し、それによって誘起される構造を観察するテーマである。二つめは Au 表面にメラミンをベースとした分子ナノ構造を作製し、金属析出や窒素含有二次元構造作製のテンプレートとするものである。前者では Si(100)上に Ga を蒸着して酸素曝露した表面の走査トンネル顕微鏡(STM)観察と、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)上に Ga を蒸着した表面の非接触原子間力顕微鏡(NCAFM)観察を行った。後者では、真空蒸着によって作製した Au(111)に溶媒蒸発法でメラミンによるネットワーク構造の構築を行った。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

走査型プローブ顕微鏡、真空蒸着装置

### 【実験方法】

Si(100)(n 型)はカットし洗浄後 UHV チャンバに導入した。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)はカットし厚さを調整した後大気中で 12-24 h 焼成し、再度洗浄後、カットした Si(111)または 4H-SiC ヒーターと重ねて UHV チャンバに導入した。いずれも約 8 h の脱ガスを行い、フラッシング・アニールによって表面清浄化を行った。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のアニールの際は 1×10<sup>-5</sup> Pa の O<sub>2</sub>を導入した。Ga 蒸着は自家製の蒸着源を用い、室温の試料表面を蒸着源に対向させることで行った。蒸着速度は昨年度の Si(111)の実験データを用いて校正した。

Au(111)は 2-3×10<sup>-4</sup> Pa において 350 °C のへき開マイ

カに Au を蒸着し、フレームアニールすることで作製した。この表面に、超純水を溶媒としたメラミン溶液を滴下し、ホットプレート上で溶媒蒸発させた。蒸発中、試料にはビーカーまたはルツボを被せ、外気による蒸発速度の乱れを抑制した。またホルムアルデヒド溶液を調製し、メラミン水溶液と混合またはメラミンに続いて逐次的に溶媒蒸発させることで 2 種類の分子からなるネットワークの作製を試みた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Si(100)上の Ga 蒸着では、文献 [1]と同様の構造が観察され、酸素曝露によって構造の周期性が失われる様子が観察された。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)では清浄表面を達成するアニール条件の見直しを行い、1000 °C を最適値と結論した。1/3 ML 蒸着後に、Fig. 1 に示すような約 1 nm の起伏がテラス上に観察された。この起伏は代表的に約 5 nm の間隔を持っており、基板上に二次元的な層が形成されたことによって現れた可能性を考えた。β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の層 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)層の上に重ねて回転させ、coincidence lattice の作成を試みたところ、β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(010)の層を用いた場合に実験と類似した間隔を持つパターンが現れた。

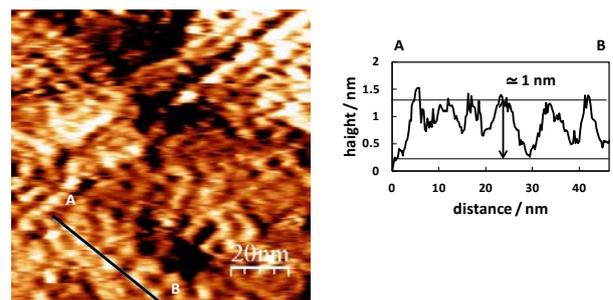


Fig. 1 NCAFM image of Ga/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) surface. Right panel: cross-sectional profile along the line

AB indicated in the image.

さらに Ga 蒸着量が増加すると粒子状の構造物で表面が被覆される様子が観察された。このことから、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ では Ga 蒸着が進行すると三次元的なクラスターが生成することがわかった。

Au(111)上にメラミンからなるネットワークを作製した実験では、文献 [2]などでよく見られている水素結合したハニカム構造が見られた。しかし蒸発温度を  $85\text{ }^\circ\text{C}$  から  $95\text{ }^\circ\text{C}$  に上げると、Cu や Ni、Pd などの基板で見られている分子が基板に対して直立した構造 [3-5]と類似した構造が見られた。このことは、分子ネットワークの構造制御の上で温度が重要なファクターであることを示唆している。またホルムアルデヒドを混在させた実験では、溶媒蒸発温度を下げた場合においても分子がハニカムネットワークにならず、一次元的なストライプ構造となる様子が観察された。これらは未反応の分子によるものと考えられるが、化学反応による分子の変化の有無、また配列の詳細は現時点では不明である。今後はメラミン/ホルムアルデヒドの濃度比や蒸発温度を変化させた実験を通じて構造変化を調べることにしている。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

- [1] T. Sakamoto and H. Kawanami, *Surf. Sci.*, **111**, 177-188 (1981).
- [2] F. Silly, A.Q. Haw, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, M. Mura, N. Martsinovich and L. Kantorovich, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11476-11480 (2008).
- [3] Y-P. Lin, O. Ourdjini, L. Giovanelli, S. Clair, T. Faury, Y. Ksari, J-M. Themlin, L. Porte and M. Abel, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9895-9902 (2013).
- [4] J. Greenwood, H.A. Früchtl and C.J. Baddeley, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 6685-6690 (2012).
- [5] J. Greenwood, H.A. Früchtl and C.J. Baddeley, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22874-22879 (2013).

#### 5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) M. Kizu, K. Nishimura, A. Okada, M. Yoshimura and K. Kadono, “Initial Oxidation of Ga/Si(100) Studied by Scanning Tunneling Microscopy”, The 23rd International

Colloquium on Scanning Probe Microscopy (10 December, 2015, Hokkaido, Japan, Poster session).

- (2) Y. Nakata, K. Minou, A. Okada, M. Yoshimura and K. Kadono, “Two-Dimensional Molecular Networks on Au(111) Fabricated by Solvent Evaporation”, The 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (10 December, 2015, Hokkaido, Japan, Poster session).
- (3) 西村慶也、岡田有史、吉村雅満、角野広平、“原子間力顕微鏡を用いた  $\text{Ga/MgAl}_2\text{O}_4(111)$  の観察”、第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス、ポスター発表)。
- (4) 美濃宏亮、岡田有史、吉村雅満、角野広平、“Au(111)表面におけるメラミンを用いた分子ナノ構造の作製”、第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016 年 3 月 21 日、東京工業大学大岡山キャンパス、ポスター発表)。