

微少化, 高速化エレクトロニックデバイスへ向けて. SFI ナノサイエンス研究所およびノースカロライナ大学での研究

トリニティ大学 SFI ナノサイエンス研究所 (Dublin, Ireland) およびノースカロライナ大学 Chapel Hill 校の研究者たちは、シリコン(100)面上への 1,3-cyclohexadiene (1,3-CHD)の結合構造の研究に Accelrys 社の CASTEP を活用しています。

これらの反応は、既存のシリコンベースの技術への有機分子や分子薄膜の集積にとって特に興味深いものです。走査トンネル顕微鏡による生成物分布の観測結果との比較により、これらの反応が速度論支配であることが示されています。

この結果は、より小さく、高速なエレクトロニックデバイスの開発への支援材料となるものです。

既存のシリコンベース技術は、より小さく、高速なデバイスへの絶えざる要求にさらされています。最近、小さな有機分子が Si(100) 表面に Si-Si 二量体結合を介して付着できるという実験的な観察結果により、有機分子や分子薄膜をシリコン表面上に集積する技術が劇的に改良されてきました^{1,2}。もし有機物が Si(100) 面上に分子的ブロックを形成することが出来るとすると、その反応機構や、表面への分子付着をコントロールする因子の詳細な理解は必須なものとなります。

この研究では³、平面波法密度汎関数理論に基づく CASTEP^{4,5} を活用し、シリコン(100)表面上への 1,3-cyclohexadiene (1,3-CHD)の種々の結合構造について検討し、結果は最近の STM 実験結果と比較議論しました。

結果

全ての可能な複合体は完全に構造最適化し、結果は全エネルギーと構造の詳細から解析しました。得られた最適化された複合体の構造を図1に示します。

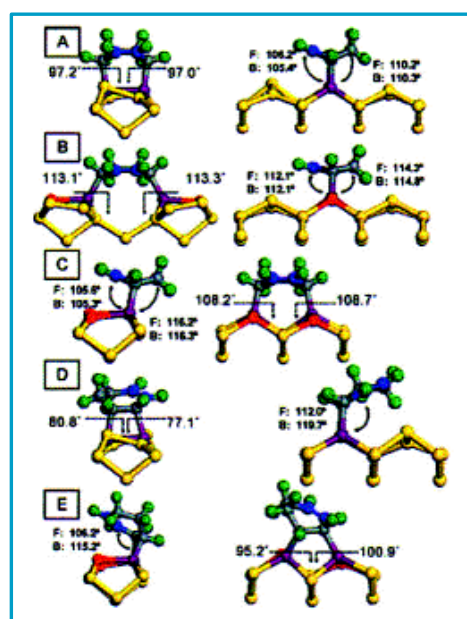


図 1. Si(100)上に結合した 1,3-CHD の、異なる結合モードでの最適化構造

Products
CASTEP

Company
Trinity College
Dublin

University of
North Carolina
at Chapel Hill

研究者達は、[4+2]シクロ付加(図1の構造 A-C)がエネルギー的には[2+2]シクロ付加よりも有利であることを見いだしましたが、これは以前の計算結果^{7,8}と一致するものでした。[4+2]付加物では図1 . A 構造が有利でした。しかし、表面ダングリングボンドの生成を許すと、B および C がそれぞれ 3kcal/mol の差でダイマー間生成物の A に比べ上下になります。このエネルギー順は環のひずみで説明できました。

実験による観測結果では、速度論的に有利な[4+2]付加物に加え、かなりの量(約20%)の[2+2]付加物があり、[2+2]付加ではバリアーがあるのに[4+2]付加ではバリアーが無いという遷移状態の計算結果とは一致しませんでした^{7,8}。反応に必要な特別な配置と関係したダイナミックなボトルネックがあるかどうかは今後の課題です。シリコン(100)表面上の1,3-CHDの反応性が高いことは確実です。しかしながら、可能な生成物(図1 . の右側)が実験的に観測された表面量からは明らかに除外される事から、反応は区別できないものではありません。

参考文献

1. Teague, L.C. ; Boland, J.J., J. Phys. Chem B 2003 ,107, 3820.
2. Filler, M. A. ; Bent, S. F., Prog. Surf. Sci. 2003 ,73,1.
3. Teague, L. C.; Chen, D.; Boland, J.J., J. Phys. Chem B 2004 ,108, 7827.
4. Milman, V.; Winkler, B; White, J. A.; Pickard, C.J.; Payne, M. C.; Akhmatkaya, E. V.; Nobes, R. H.; Int. J. Quant. Chem. 2000, 77, 895.
5. CASTEP is described at http://www.accelrys.com/mstudio/ms_modeling/castep.html.
6. Figure taken from ref. 3 with kind permission of the authors
7. Konecny, R.; Doren, D.J., J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11098.
8. Choi, C.H.; Gordon, M. S., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11311.

アクセリス株式会社

〒105-0003 東京都港区西新橋 3-3-1 西新橋 TS ビル

Tel: +81 3 3578 3860 Fax: +81 3 3578 3872

www.accelrys.com/jp/ e-mail: info-japan@accelrys.com

