

Cu(110)表面でのアジピン酸の吸着状態[†]

柳生進二郎・吉武道子・知京豊裕

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 ㊚ 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

(2005年2月17日受付; 2005年5月16日掲載決定)

Adsorption Structure of Adipic Acid on Cu(110) Surfaces

Shinjiro YAGYU, Michiko YOSHITAKE and Toyohiro CHIKYOW

Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science
3-13, Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

(Received February 17, 2005 ; Accepted May 16, 2005)

We have investigated thermal stability and adsorption structure of adipic acid ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) on Cu(110) surfaces as a function of sample temperature using temperature programmed desorption (TPD), low energy electron diffraction (LEED) and fourier transform infrared adsorption spectroscopy (FT-IRAS). From 350 to 400 K, adipic acid adsorbed as mono adipate ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$) forms corresponding structure of $c(2 \times 2)$. As the temperature increases until about 600 K, mono adipate changes to bi adipate ($^- \text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-$) corresponding structure of $p(1 \times 2)$ or $p(6 \times 2)$. Bi adipate structure is stable until 600 K and then desorption occurred.

1. はじめに

近年、カルボン酸やアミノ酸などの有機分子と金属表面との相互作用の研究が、生体材料やセンサー（分子認識）などの応用から注目されてきている。我々は、特にカルボン酸とSiテクノロジーで重要な配線材料であるCuとの相互作用について研究を行っている。カルボキシル基を持つ分子で最も単純な構造であるギ酸（Formic acid; $\text{H}-\text{COOH}$ ）のCu(110)表面での吸着状態は、紫外線光電子分光法（UPS）、X線光電子分光法（XPS）やX線吸収端微細構造解析法（NEXAFS）、高分解能電子線損失分光（HREELS）、フーリエ変換反射吸収赤外分光（FT-IRAS）によって良く研究されている^{1~12)}。ギ酸イオンは、Cu(110)の短軸（ $[\bar{1}10]$ 方位で原子間距離は、 $a/\sqrt{2}=2.55\text{Å}$, $a=3.61\text{Å}$ ）のCu原子のブリッジサイトに吸着する。（Cu原子のオントップに酸素原子が位置しCu-O-C-O-Cuで共鳴構造を作っていると考えられている。）また、(100)および(111)の低指数面でも $a/\sqrt{2}$ の原子間距離は存在するために、同様の吸着構造が存在する。また、ギ酸よりも炭素数が1つ多い酢酸（Acetic

acid; CH_3-COOH ）においても同様な吸着構造が報告されている²⁾。このようにカルボキシル基は、金属表面で化学結合を作るため、分子の固定化（アンカー）材料として有力である。この分子とSi系デバイスとの融合を考えた場合、その固定化分子の熱的安定性や吸着構造が重要である。これまで我々は、カルボキシル基が1つである酢酸とカルボキシル基が2つであるコハク酸の吸着構造および熱的安定性について報告した¹⁴⁾。酢酸に比べてコハク酸の方が脱離温度が高く熱的安定性が高いことが明らかになった。これは、コハク酸の2つあるカルボキシル基のうち2つともイオン化してCu原子に吸着している状態（Bisuccinate: $^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ）であるために、脱離温度が高くなったと考えられる。本研究では、メチレン基が2つ多いアジピン酸を用いて、炭素数の違いが熱的安定性に与える影響および吸着構造について昇温脱離、低速電子線回折（LEED）およびFT-IRASを用いて検討を行った。

2. 実 験

実験装置としてLEED/オージェ電子分光（AES）、FT-IRAS、四重極質量分析計（QMS）およびイオンガンが設置されている超高真空装置を用いた。サンプルとしてCu(110)単結晶表面を用い、そのクリーニングは、1kV

[†] 第24回表面科学講演大会（2004年11月8日~11月10日）にて発表

E-mail: YAGYU.Shinjiro@nims.go.jp

のアルゴンイオンスパッタと 750 K でのアニールを繰り返すことによって行った。AES にて Cu 元素以外が検出されないことより清浄性を確認した。アジピン酸は、常温で白い粉末である。ガラス製の坩堝にアジピン酸を入れ、およそ 370 K 程度加熱することでアジピン酸の蒸着を行った。清浄表面に室温にておよそ 10 Langmuir 導入し、 $c(2 \times 2)$ 構造のアジピン酸イオン (adipiate) の吸着表面を作成した。その後、温度変化による測定をそれぞれ行った。

3. 実験結果および考察

3.1 熱的安定性計測 (昇温脱離 (TPD))

室温にて蒸着したアジピン酸の昇温脱離スペクトルを Fig. 1 に示す。昇温速度は 1 K/s であり、測定した質量数は 2, 28, 44 および 27 amu. である。27 amu. は、アジピン酸由来の質量数である¹³⁾。測定したすべての質量数で、590 K 付近に脱離のピークが観測された。質量数 44 amu. では、わずかではあるが 400 K 付近から強度の増加が見られ、550 K より急激に増加している。また、昇温速度を 2 K/s で行った TPD 実験では、測定したすべての質量数でピーク位置が高温度側に移動した。このことから 1 次の脱離であると考えられる。また脱離の活性化エネルギーを求めるとおよそ 2 eV であった。この結果は、コハク酸での TPD 測定結果とほぼ一致をしている^{14~16)}。コハク酸とアジピン酸の違いは炭素 (メチレン基) 数の違いであり、炭素数が変わっても脱離温度がほぼ同じであることより、表面との結合性は、カルボキシリイオンが決定していると考えられる。

3.2 2次元構造計測 (低速電子線回折 (LEED))

室温にてアジピン酸を蒸着した後、各温度まで加熱し

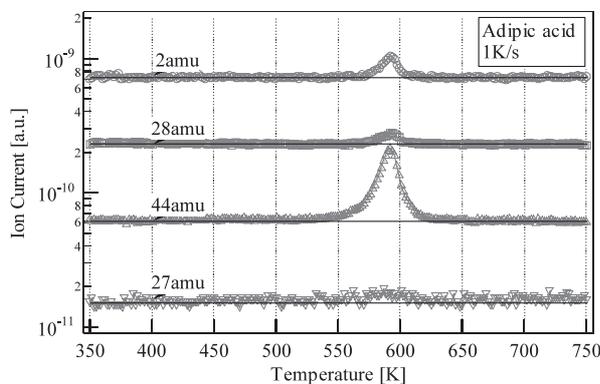
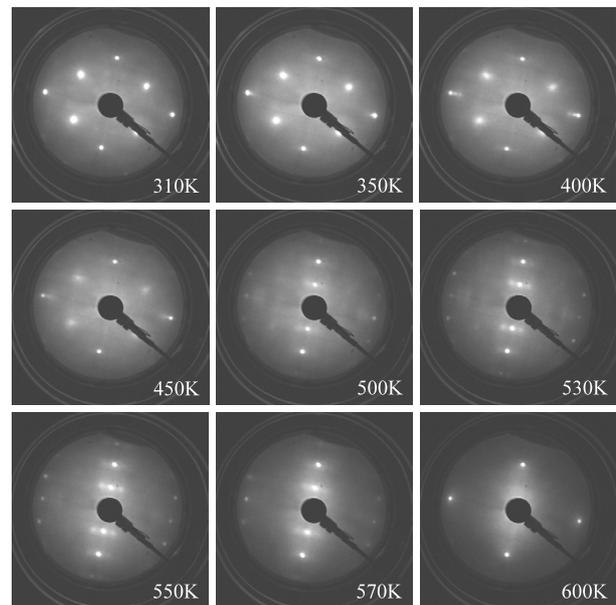
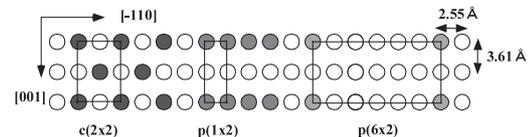
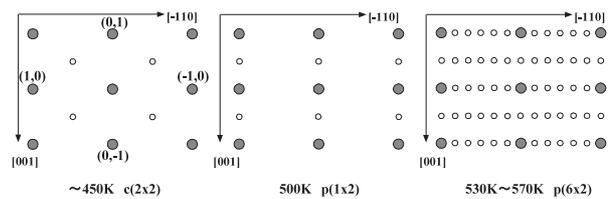


Fig. 1. TPD spectra for adipic acid on Cu(110). The initial adsorption structure of $c(2 \times 2)$ was created at 350 K. The measured masses were 2(H_2), 28(CO), 44(CO_2) and 27 (adipic acid) amu., and the heating rate was 1 K/s. The solid line is the background level.

室温にて測定した LEED 像を Fig. 2 (a) に示す。また、その回折点を書き写したものおよび回折点をもとに実空間に変換した図を Fig. 2 (b) に示す。LEED 測定における 1 次電子のエネルギーは 60 eV である。また各温度までの昇温速度は、TPD 測定と同様に 1 K/s である。Fig. 2 (b) における黒丸は、Cu(110) の基本構造である。310 K および 350 K では $c(2 \times 2)$ 構造を示す。その後加熱により $(\pm 1/2, \pm 1/2)$ のスポットは弱くなり $c(2 \times 2)$ 構造は崩れ、500 K では $p(1 \times 2)$ 構造になる。530~570 K では $p(6 \times 2)$ 構造を示す。(Fig. 2 (a) の 530 K および 550 K の像では、 $(\pm 1/6, \pm 1/2)$, $(\pm 1/6, \pm 1)$ の



(a)



(b)

Fig. 2. (a) LEED patterns measured at room temperature after following annealing temperatures: 310 K, 350 K, 400 K, 450 K, 500 K, 530 K, 550 K, 570 K and 600 K. The primary electron energy was 60 eV. (b) The schematic spots and real space unit cells represented by these LEED patterns. Filled circles were Cu(110) original spots.

スポットが強く見られるが、1次電子のエネルギーを変えた測定から [110] 方向に6倍の周期構造が得られている。) 600 K以降ではCu(110)の基本構造が現れる。

3.3 吸着分子の同定および3次元構造計測 (フーリエ変換反射吸収赤外分光 (FT-IRAS))

LEED測定と同様に室温にてアジピン酸を蒸着して $c(2 \times 2)$ 構造を作成し、各温度まで加熱し350 Kで測定したIRASスペクトルをFig. 3 (a)に示す。なお、310 Kはその温度で測定している。また、 $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近を拡大した図をFig. 3 (b)に示す。600 K以上では、特徴的なピークは見られなかった。570 K以下では、2,900、1,650 および $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近で特徴的なピークが見られる。2,900 cm^{-1} 付近ピークは CH_2 伸縮に関するピークであり、2,935 cm^{-1} は逆対称伸縮 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) であり、2,881 cm^{-1} は対称伸縮 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) であると考えられる。

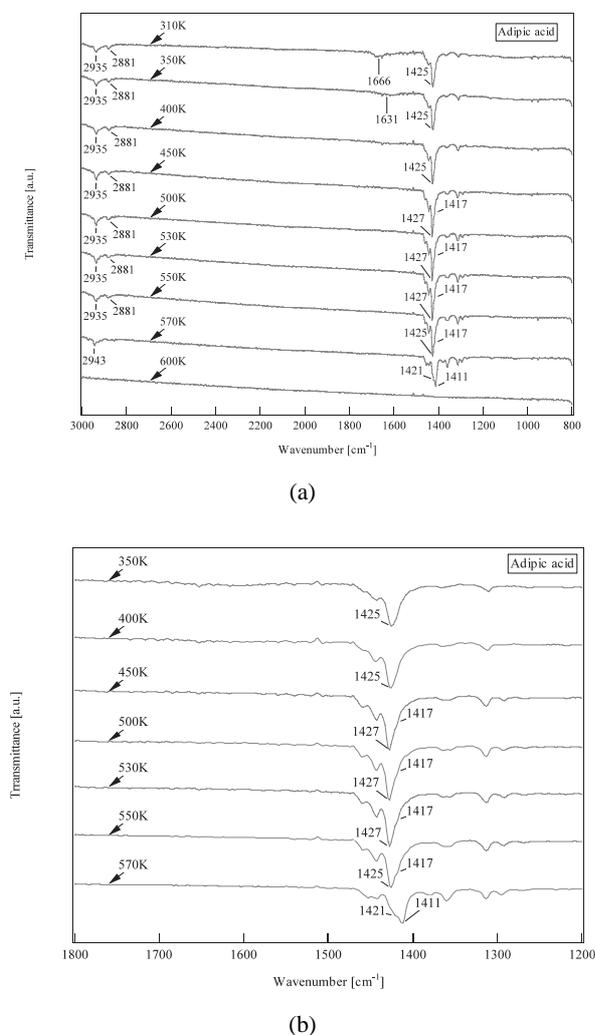


Fig. 3. (a) FT-IRAS spectra measured at 350 K after following annealing temperatures: 310 K, 350 K, 400 K, 450 K, 500 K, 530 K, 550 K, 570 K and 600 K. (b) Expanding Fig. 3 (a) at around $1,400 \text{ cm}^{-1}$.

$1,650 \text{ cm}^{-1}$ 付近ピークは、カルボン酸由来の $\text{C}=\text{O}$ 逆対称伸縮 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$) であると考えられる。カルボン酸由来の $\text{C}=\text{O}$ のピークは、コハク酸や酒石酸^{15, 16)}では、 $1,700 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れることが報告されているが、結果ではこれらに比べ低くなっている。これは、カルボン酸同士が水素結合によりダイマー化したためであると考えられる。また、対称伸縮 ($\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$) は、Nujol サンプルなどを用いた赤外スペクトルでも測定されない¹³⁾。 $1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、カルボン酸イオンに由来する OCO の対称伸縮である。Nujol サンプルの赤外スペクトルでは、カルボン酸イオンに由来するピークは、逆対称伸縮 ($1,600 \text{ cm}^{-1}$) と対称伸縮 ($1,400 \text{ cm}^{-1}$ 付近) の2つが観測される^{13, 18)}。実験結果では逆対称伸縮は観測されていない。これまでギ酸などで提案されている表面 Cu 原子のブリッジサイトにカルボキシルイオンの吸着を仮定し、そして IRAS は、表面垂直方向のダイポールモーメントの変化しか観測できないことより、逆対称伸縮は赤外で不活性になったと説明することができる。したがって 310、350 K および 400 K では、2つあるカルボキシル基のうち1つはカルボキシル基で、もう1つはカルボキシル基の水素が外れている状態 (Monoadipate) で吸着しており、そして、隣り合う別のカルボキシル基同士で水素結合 ($-\text{CO}(\text{OH}) \cdots \text{O}(\text{OH})\text{C}$) を作りダイマー構造になっていると考えられる。このようにダイマー構造を作ることは、コハク酸での走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) による測定でも報告されている¹⁶⁾。また、450 K から、 $1,427 \text{ cm}^{-1}$ のピークのほかに新たに $1,417 \text{ cm}^{-1}$ にピークが現れてくる。このピークは温度が高くなるにつれてはっきりしてくるのがわかる。これは、2つの同等な OCO 振動子のカップリングのために生じたと考えられ、2つあるカルボキシル基の両方の水素が外れ吸着している状態 (Biadipate) になったと考えることができる。このようなことは、Cu(110) 表面での酒石酸、コハク酸でも観測されている^{15, 16, 19)}。

3.4 吸着ダイアグラム

これまでの結果をまとめると Fig. 4 のようになる。室温にて蒸着後は $c(2 \times 2)$ 構造を示し、隣り合う Monoadipate は、水素結合をつくりダイマーを形成している。温度の上昇に伴い、次第に $c(2 \times 2)$ 構造が崩れ、それと同時に分子の脱離が徐々に起こる。その後、biadipate になりさらに分子の脱離が進み、 $p(1 \times 2)$ および $p(6 \times 2)$ 構造へ変化する。そして、600 K 付近で biadipate の脱離が起こる。

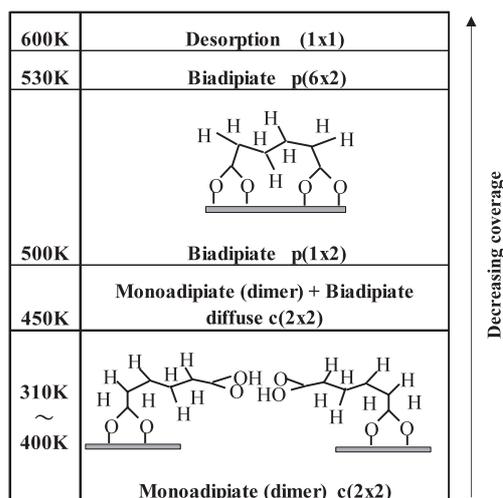


Fig. 4. The adsorption phase diagram summarizing the molecular adsorption states and ordered overlayer structures observed as a function of temperature.

4. 結 論

昇温脱離法 (TPD), 低速電子線回折 (LEED) および、フーリエ変換反射吸収赤外分光 (FT-IRAS) を用いて、アジピン酸の熱的安定性および吸着構造についての実験を行った。アジピン酸は、600 K 付近で脱離をし、これは炭素数が 2 つ少なく分子構造が似ているコハク酸の結果とほぼ一致した。脱離温度は、表面 Cu 原子と吸着しているカルボキシルイオンが決定していると考えられる。室温でのアジピン酸蒸着によって得られた c(2×2) 構造は、温度の上昇とともに崩れ、500 K では p(1×2) 構造に 530 K 以上では p(6×2) 構造に変化した。c(2×2) 構造では、2 つあるカルボキシル基のうち 1 つがイオン化して吸着している状態 (Monoadipiate) であると考えられる。p(1×2) および p(6×2) 構造では、2 つあるカルボキシル基の両方がイオン化して吸着している状態

(Biadipiate) であると考えられる。

文 献

- 1) K.-U. Weiss, R. Dippel, K.M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche and A.M. Bradshaw: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3196 (1992).
- 2) A.M. Bradshaw: *Surf. Sci.* **331-333**, 978 (1995).
- 3) B.A. Sexton: *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 141 (1980).
- 4) P. Baumann, G. Pirug, D. Reuter and H.P. Bonzel: *Surf. Sci.* **335**, 186 (1995).
- 5) W. Erley and D. Sander: *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2238 (1989).
- 6) J. McCarty, J. Falconer and R.J. Madix: *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 266 (1974).
- 7) D. Sander and W. Erley: *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3357 (1990).
- 8) A.P. Graham: *J. Chem. Phys.* **115**, 524 (2001).
- 9) P. Stone, S. Poulston, R.A. Bennett, N.J. Price and M. Bowker: *Surf. Sci.* **418**, 71 (1998).
- 10) M.P. Seah: *Appl. Surf. Sci.* **144/145**, 161 (1999).
- 11) A.F. Carley, P.R. Davies and G.G. Mariotti: *Surf. Sci.* **401**, 400 (1998).
- 12) J. Hasselström, O. Karis, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L.G.M. Pettersson, M.G. Samant and J. Stöhr: *Surf. Sci.* **407**, 221 (1998).
- 13) SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (adipic acid, L-tartaric acid, succinic acid)
- 14) S. Yagyu, M. Yoshitake and T. Chikyow: *Appl. Surf. Sci.* **241**, 183 (2005).
- 15) S.M. Barlow and R. Raval: *Surf. Sci. Repr.* **50**, 201 (2003).
- 16) V. Humblot, M.O. Lorenzo, C.J. Baddeley, S. Haq and R. Raval: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6460 (2004).
- 17) 表面科学会編: “ナノテクノロジーのための表面電子線回折法” (丸善株式会社, 2003) p. 69.
- 18) 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修, 鎌田利紘訳: “有機化合物のスペクトルによる同定法” (東京化学同人, 2003) p. 85, p. 99.
- 19) M.O. Lorenzo, V. Humblot, P. Murray, C.J. Baddeley, S. Haq and R. Raval: *J. Catal.* **205**, 123 (2002).