

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

Beta-Keto esters 在 Si(100) 表面吸附及分解的密度汎函理論計算 (III)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-032-009-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學系

計畫主持人：林志興

計畫參與人員：李泳霆 (碩一)

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 12 月 19 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫報告(第三年)
Beta-keto esters 在 Si(100)表面吸附及分解的密度汎函理論計算(III)
計畫編號: NSC 92-2113-M-032-012-
執行期限:93/08/01~94/07/31
主持人:林志興 淡江大學化學系 教授

一. 中文摘要

第一原理根據賡位勢和密度汎函理論的總能量計算成功的建立了 β -diketonate 吸附在 Si(100)的表面結構。根據 SSIMS 和 TPD 研究 *tert*-Butylacetylacetate (tBAA) 吸附在 Si(100)的實驗結果^[1]所提出的 diketo 和 ester 兩種鍵結模式, 我們藉由模擬計算來瞭解 tBAA 在 Si(100)表面反應過程; 當分子吸附在 Si(100)表面產生 isobutane, 其以 ester 模式吸附於表面為主要發生吸附解離的反應途徑。在吸附後, 第一步驟解離產生 isobutane 吸附在 buckled Si=Si dimer 上, *tert*-Butyl(tBu) 反應的吸附能為 -2.9862(eV), 活化能為 0.38354 (eV)。並且針對不同取代基的影響, 以相同計算方法, 取代 *tert*-Butyl 為 methyl 進行反應, 此吸附能為 -3.061139(eV), 活化能為 0.77625 (eV)。最後依據我們計算的結果, 探討這兩種鍵結方式的熱力學穩定性與 Si(100)表面結構如何參與反應, 以及吸附能和過渡態能量。

二. 計畫緣由與目的

在 CVD 製成各種微電子工業的材料薄膜, 深入瞭解半導體表面與有機化合物之間複雜的化學反應是十分重要的^[2,3]; 化學反應的作用支配整個薄膜成長、微觀結構上的變化、薄膜與

表面的污染以及殘留的先驅物揮發。在積體電路的製成中, 為了希望能夠減少關於導電性及接觸材料電阻的問題, 進一步選擇將鋁取代成銅的金屬材料^[4]。藉由 CVD 製成的過程中, 需要鉗合金屬銅的有機金屬複合物, 當做化合物吸附在表面反應的先驅物^[5,6,7]。具有鉗合金屬銅的有機金屬複合物通常做為第一步反應的起始物; 並且包含有 β -diketonate 的官能基存在。像 acetylacetonates(acac)^[8,9]、dipivaloylmethanates(dpm)^[10,11], 此類含有金屬銅的先驅物由於不足揮發性, 具有較低解離速率; 而 hexafluoroacetylacetonates(hfac)^[12-17] 或 trifluoroacetylacetonates(tfac)^[18], 雖然在低溫下銅薄膜的生成具有較高的成長速率, 但時常不穩定及難處理; 另外, 使用 Cu(hfac)tmvs (tmvs 為 vinyltrimethylsilane)時, 除了氧與碳的污染之外, 先驅物還會產生氟化物的污染。

最近, 發展出新的 β -diketonate 先驅物, 像 bis(*tert*-butylacetoacetate)copper(II)^[19] 和 bis(ethylacetoacetate)copper(II)^[20] 具有高揮發速率和低分解溫度。其官能基 β -keto esters 顯示出改善相當多 β -diketonate 先驅物的反應性, 其原因在於 tBAA 分子具有 diketo 與 ester 的官能基及特性。最近的研究中, 張哲

政(臺灣大學化學系)研究群利用 static secondary ion mass spectrometry (SSIMS) 及 temperature programmed reaction (TPD) 的研究^[1]，使得 tBAA 在 Si(100) 表面 β -diketonate 化學氣相沉積及相關基本化學反應機制有更多瞭解。

根據此研究結果得知 1) tBAA 透過表面發生 diketo 與 ester 兩種不同反應的可能路徑。2) 在 -160°C 的 Si(100) 基質表面上，主要的反應產物可能為 isobutane，而 isobutene 的 signal intensity 則相對 isobutane 較少。由 TPD profiles 所得資料顯示，可能需要隨著基質溫度的增加，到 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之間，引起 β -hydride transfer 或 β -hydride elimination 反應，才可能產生 isobutene。3) 所有 β -diketonate 吸附在 Si(100) 表面後，經過 β -hydride transfer 的四中心環狀過渡態，而產生 isobutene 和吸附在表面的 OH。4) tert-butyl fragment 的 β -hydrogen 可能與 Si(100) 表面上的空懸鍵產生鍵結，最終產生 isobutene 和吸附在 Si(100) 的氫原子。E. Rudkevich et al. 利用 FTIR-ATR 與 TPD 研究 tert-butyl silane on Si(100) 的反應，也在表面發現有 isobutene 產生，主要是在 Si-C 斷鍵時生成 tert-butyl 的生成物^[21]。另外有實驗研究透過 Vibrational Spectroscopy 瞭解主要經由分子的 carbonyl oxygen 與表面產生鍵結^[22,23]。

我們針對張哲政研究群等所提出的實驗結果及可能發生吸附解離的反應機制；利用部份結構限制法 (partial structural constraint method)、Siesta 計算軟體^[24,25]，來瞭解 1) 能量上與結構上的關係，及 2) 表面原子與電子結

構對其發生反應機制的影響，以提供改變反應機制的因素。最近我們計算 tBAA 分子吸附於 Si(100) 表面的第一步反應，經由 ester(a) 吸附模式，吸附於表面的 tBAA 分子解離產生 isobutane，所得結果與在 -160°C 時發生解離反應的實驗相互比較，有一致的結果。並且也將 tert-butyl 官能基取代為 methyl，測量第一步反應過渡態所需的能量，進而比較兩種不同取代基的差異性；並探討經此先驅物吸附於表面時所產生的影響。但在相繼所發生的 β -hydride transfer 和 β -hydride elimination，而產生 isobutene 的反應性仍然是一個未解決的問題，我們目前持續進行研究中。

三. 研究方法及成果

研究方法：

使用 Siesta 軟體進行計算。利用 Standard Kohn-Sham self-consistent density functional method in the generalized gradient approximations (GGA) 執行電子結構計算。Uses norm-conserving pseudopotentials in its fully nonlocal (Kleinman-Bylander) form^[26]。

在我們的計算中，針對 tBAA 較大的分子提供一個相對較大合理的表面模型，因此以 Si(100)-(4x3) 的模型來做為 tBAA 分子的吸附表面。使用週期性重複 slab 的矽原子構成 Si(100)-(4x3) 表面模型 (共六層 slab，下面二層原子固定和上面四層原子 relaxed)，真空層約為 13 \AA ，以幾何結構最佳化計算調整為能量最穩定的表面結構。包含 tBAA 吸附於表面，此系統共含有 121

個原子。對於 ab-initio 計算而言，是相當大的計算量。另一方面，以 methyl 官能基取代 tBu 共含有 112 個原子。使用 Siesta 計算的 Exchange-correlation 為 PBE、其他參數設定為 Open Shell、SZP、one k point，整個 Unit Cell 大小為(15.632, 11.521, 20.0)。

透過 diketo 模式吸附的 tBAA 牽涉到兩個氧原子與 Si(100)表面的空懸鍵銜接，從部分態密度(partial density of state)分析得知氧原子上具有較高的電子密度；另一方面 buckled Si=Si dimer 在 tilted down 的矽原子上是具有較低的電荷密度^[27]，因此我們選定在相鄰 dimer row 間具有鏡面對稱的 Si(100)-(4x3)模型作為初步的探討(如圖一)。

最後，tBAA 直接解離在 Si(100)表面時，計算所需通過的活化能障。利用部份結構限制法，從反應物(i.e.tBAA 分子吸附在 Si(100)表面上)至反應過渡態，最後到達第一步反應步驟的終點產物(i.e.產生 isobutane 吸附在表面上)。

結果：

<1> tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)表面：

首先單獨計算 tBAA 分子較穩定的結構，以排除一些分子結構能量較高、扭曲變形而不可能與表面反應的因素外，經計算後得到兩種穩定的結構(如圖二)。

在分子吸附於表面上時，首先需推測可能的吸附模式，並刪去其他結構不穩定的吸附方式。在吸附過程中，主要經由 tBAA 分子的 carbonyl

oxygen 與表面產生鍵結^[28]，且需要與表面具備有一定的方向性(Orientation)，tBAA 分子上的氧原子才易與表面形成鍵結；至於其他非氧原子與表面的吸附可能造成較高能量及不穩定的結構，則不考慮。由穩定的 tBAA 分子結構上一個或兩個的氧原子與表面鍵結。分子吸附於表面的銜接方式，最後歸納出主要的三種吸附模式，分別為 ester(a)、ester(b)與 diketo (如圖三)。

接著需要分析在哪一種吸附模式，可能使得 tBAA 分子穩定吸附在表面上。討論分子應如何與 Si(100)表面鍵結，形成 diketo 或 ester(a)、(b)模式。比較不同鍵結模式的能量關係，以確認可能穩定吸附在表面上的分子結構。透過下列幾點來選擇主要的反應方式：

A. 比較 ester(a)與 diketo，兩種模式均為兩個 carbonyl oxygen 吸附在表面上。在表一中，ester(a)與 diketo 模式的能量差為 1.682(eV)，但 diketo 模式過於穩定，使得可能造成不易解離脫附的情形；此解離吸附反應可能牽涉到多原子之間鍵的生成與斷裂，具較多複雜的反應步驟，可能並非主要的反應路徑。

B. tBAA 分子經由 ester 模式，主要有兩種可能吸附的結構。經計算結果比較 ester(a)與 ester(b)吸附在相同 dimer 上，ester(b)的能量較高，使得在 Si(100)-4x3 表面，ester(b)的吸附模式結構相對的比較不穩定(如圖三)， $\Delta E = \text{ester(a)} - \text{ester(b)} = -0.758 \text{ eV}$ (如表一)。可能因為 ester(a)模式透過兩個氧原子與 Si(100)表面鍵

結；相對於 ester(b)模式，tBAA 分子只有一個氧原子產生鍵結。也可由基本化學觀念推測，透過兩個鍵結的生成使得分子較為穩固。相關的論文也提到類似吸附反應，Clotilde S.Cucinotta et al. 透過 first principles DFT 計算 in a super-cell approach，研究 $C_3H_6O_3$ 吸附在矽表面中，藉由兩個氧原子吸附在表面上的分子結構所得的能量最為穩定^[28]；而只有單一個氧原子吸附在表面上，能量相對較高；若為單一碳原子吸附在表面上的能量最高，最為不穩定。所以我們以 ester(a)的結構做為 tBAA 解離產生 isobutane 的起始點。

C. 在決定以 ester(a)模式吸附之後，接下來需考慮到 ester(a)模式分子中兩個氧原子的吸附方式與結構關係。在 ester(a)模式，測量 tBAA 的兩個氧原子之間的距離恰好與表面上相同 dimer 的兩個矽原子可以相互連接；但在 inter、intra dimer 之間距離較長，穩定 tBAA 分子結構下，兩個氧原子需橫跨表面兩端矽原子的空懸鍵產生作用，使得 tBAA 分子可能需要重新調整結構才能使氧原子與表面產生鍵結，以致於穩定性可能較差。另外，在 tBAA 分子吸附在表面上的立體效應，以不同角度的吸附方式是否可能會導致不利於 ester(a)吸附反應呢？例如，tBAA 分子上，位在 ester 與 beta-diketo 的兩個氧原子與表面 dimer row 相互呈 90 度垂直方向的吸附方式，可能會由於 Si(100)-4x3 表面在相鄰 dimer 上，位於 Up Site 的矽原子因距離過近而影響到 tBAA 分子穩定的吸附

模式，以致於選擇與 dimer 垂直且平行的方向與表面吸附較為恰當。所以在 ester(a)模式，分子吸附在同一 dimer 上較為穩定、能量較低。(如圖三，ester(a))

D. 接著我們推測反應主要如何產生在 -160°C 時主要產生 isobutane 的方式，當確定以 ester(a)吸附結構時，仍需選擇由 Alkyl Reaction Pathway 或者 Alkoxy Reaction Pathway 進行主要反應。首先可以比較原本 tBAA 分子的鍵長和吸附在表面後的鍵長(如表二、三、圖四所示)，在 C_2-O_3 與 O_3-C_4 鍵長均有變長， C_2-O_3 鍵長相差 $0.189(\text{\AA})$ ， O_3-C_4 鍵長相差 $0.068(\text{\AA})$ 。在氧原子與矽原子產生鍵結後，使得分子的 C_2-O_3 及 O_3-C_4 鍵變長；顯示表面對 tBAA 分子有催化作用，讓分子在吸附後容易產生解離反應。此反應將可能形成 tert-butoxy 與 tBu 兩種 fragmentation。在論文中的 SSIMS 及 TPD profiles 顯示，在 -160°C 時，所量測到的產物主要為 isobutane，而非 tert-butoxy 分子；在 alkoxy reaction 可能並非為主要形成 isobutane 的反應途徑。當 tBAA 吸附至表面後，分子部份鍵長明顯改變。

E. 在 tBAA 上的 tBu，可能隨著 tBu 中心碳原子的旋轉而有不同的反應機制。如圖五，若選擇(i)結構的反應路徑，則在 tBu 分子中 β 碳上的氫原子將直接吸附在另一端 dimer 的矽原子上(如圖六連續過渡態結構圖所示)；所以選擇(ii)結構進行反應。

F. 在計算解離後產生 isobutane 吸附結

構之前，需瞭解在 dimer 的哪一個位置吸附能量較低，以及選擇最短距離的吸附位置來降低所需跨越的活化能。分別在 Up Site 或 Down Site 的 buckled Si=Si dimer 上，計算其吸附穩定性。計算的結果吸附在 Up Site 的能量較低，能量相差約 0.021eV。在確定 isobutane 吸附位置後，經由 ester(a) 模式，可計算出第步反應終點的能量。到此，我們可以確定第一步反應起始點與終點的反應結構，透過計算所得的能量差約為 2.9862 (eV) (如表一、圖七)。

<2> 過渡態反應計算：

在確認了起始結構與終點結構後，透過部份結構限制法來尋找反應活化能與過渡態結構。過程中必須同時移動兩個原子，分別是 O₃ 與 C₄ 原子 (如圖四內所標示原子的號碼)。在起始點結構上的 O₃ 原子至終點結構上的 O₃ 原子之間建立一條直線；同樣地，也在起始點結構上的 C₄ 原子至終點結構上的 C₄ 原子之間建立一條直線。每一次以等比例的方式移動 O₃ 和 C₄ 原子，使其從起始點朝著終點結構的位置前進；在每一步的移動皆固定 O₃ 與 C₄ 原子，而且除了底層二層的矽原子也固定結構之外，其餘原子都給予 relaxed 做結構最佳化的計算。另外，以 methyl 取代 tBu 官能基結構也以相同方式計算。

經計算後，得到 ester(a) 吸附模式的過渡態結構及活化能：

A. ester(a) 吸附模式的 Transition State tBu 的過渡態：

計算後的結構和能量變化關係

如圖八、圖九所示。透過 ester(a) 的 Alkyl Reaction Pathway，計算所得的 Transition Energy = 0.38354 (eV)，Adsorption Energy = -2.9862 (eV) (如圖九)。隨著 O₃-C₄ 之間距離拉長，能量越高；當 O₃-C₄ 鍵長在 1.938Å 時，有最高的過渡態能障 (Transition Energy)。

B. 以 methyl 官能基取代 tBu 的過渡態：

相同方式計算 methyl 解離後吸附於表面的結構，得到反應活化能及過渡態結構變化。Transition Energy = 0.77625 (eV)，Adsorption Energy = -3.061139 (eV) (如圖十、圖十一)。當 O₃-C₄ 鍵長在 1.803Å 時，有最高的過渡態能障。

<3> 計算結果比較分析：

tBu 與 methyl 的整個反應過程，可能主要由於 steric effect 所致，使得在 tBAA 分子吸附後，原子間鍵的斷裂 (cleavage) 較有利於 alkyl-substituted carbon atoms (C(CH₃)₃>CH₃)。我們可從表五中觀測出在原本 tBAA 分子的 O₃-C₄ 鍵長為 1.533Å，相對於以 methyl 取代 tBu 的 O₃-C₄ 縮短為 1.460Å；可能是因為 C₄ 原子的不同碳原子取代數目，使得 C₄ 原子的電荷分佈而有所不同。明顯地，methyl 因旁邊多個氫原子推電子基的影響，電子被集中在 C₄ 原子上，造成 C₄ 原子所提供與 O₃ 原子的作用力較大，鍵長較短。更進一步在過渡態反應，因鍵結強度的不同而導致過渡態能量大小的差異；Transition Energy 的差為 0.393 (eV) (如表四、圖四中，相對應所標示原子及 dimer 號碼)。如圖四、表四所示，在 tBu 的斷鍵解離是相對的較 methyl 容易。另外在反應終

點結構，tBu的C₄-Si₇鍵長也相較於在 methyl長；顯示tBu中心的碳原子與O₃及Si₇原子作用力較弱，使得鍵結能力較差、鍵長較長。

隨著開始反應解離吸附的過程，C₂-O₃的鍵長隨著 tBu 或 methyl 的脫附而減小，造成 O₃ 原子與 C₂ 原子之間的相互作用力變強。並且在 tBu 或 methyl 經過翻轉後，tBu 中心的碳原子與另一端 dimer 的空懸鍵產生作用，為了產生鍵結的穩定能量與結構，使得此 dimer 的長度與角度發生改變；同時也造成此 dimer 電荷重新分佈，與表面 dimer 的 Si₇ 之間鍵長的改變。

四. 討論與結論

根據實驗 SSIMS 及 TPD 研究於 tBAA 吸附反應於 Si(100)的論文^[1]及相關文獻提到的資訊，我們建立 tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)的表面結構，對 diketo 和 ester 兩種模式選擇主要可能反應路徑做計算，並且比較這兩種鍵結方式的熱力學穩定性與 Si(100)表面結構的如何參與鍵結。在確認主要發生反應的吸附模式為 ester(a)之後，以 ester(a) 模式將 tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)表面上的結構做為起始點。並且 isobutane 對 buckled Si=Si dimer 在 Up Site 吸附位置，有較相對的穩定性與較低的能量；藉由此方法推測主要發生的反應機制，瞭解經由 ester(a)模式，第一步反應解離產生 isobutane 吸附在 Si(100)-4x3 表面上的反應活化能及過渡態結構。並以 methyl 取代 tBu，進行相同反應機制的計算。我們計算 tBu 反應的吸附能為 -2.986(eV)，活化能為 0.383 (eV)，與實驗結果一致；利用 methyl 官能基取

代的反應吸附能為-3.061(eV)，活化能為 0.776 (eV)。進而藉由所得能量差，來比較不同取代基的影響。

五. 參考資料

- 1) Che-Chen Chang, I. J. Huang, C. H. Lung, H. Y. Hwang, L. Y. Teng, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 994-1002.
- 2) Kodas, T.; Hampden-Smith, M. J.; Eds.; *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Publishers Inc.: Weinheim, Germany, 1994.
- 3) Vossen, J. L.; Kern, W.; Eds., *Thin Film Processes II*; Academic Press: Boston, 1991.
- 4) Ho, P. S.; d'Heurle, F. M.; Gangulee, A.; *Electro- and Thermo-Transport in Metals and Alloys*; Hummel, R. E., Huntington, H. B., Eds.; American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers: New York, 1977; pp 124-126.
- 5) Anjana Devi ; J. Goswami ; R. Lakshmi ; S. A. Shivashankar ; *J. Mater. Res.* Vol. 13 , No. 3 , **Mar 1998** , 687-692.
- 6) Sukanya Mukhopadhyay ; K. Shalini ; R. Lakshmi ; Anjana Devi ; S. A. Shivashankar ; *Surface and Coating Technology* 150 , (2002) , 205-211.
- 7) Anjana Devi ; S. A. Shivashankar ; *J. Mater. Sci.* 17 , (1998) , 367-369.
- 8) Pauleau, Y.; Fasasi, A. Y. *Chem. Mater.* 1991, 3, 45.
- 9) Awaya, N.; Arita, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30, 1813.
- 10) Zama, H.; Miyake, T.; Hattori, T. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1992, 31, L588.
- 11) Maruyama, T.; Ikuta, Y. *J. Mater. Sci.*

- 1993, 28, 5540.
- 12) Temple, Reisman, A. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3525.
- 13) Kaloyeros, A. E.; Feng, A.; Garhart, J.; Brooks, K. C.; Ghosh, S. K.; Saxena, A. N.; Luehersch, F. *J. Electron. Mater.* **1990**, 19, 271.
- 14) Lecohier, B.; Calpini, B.; Philippoz, J.-M.; van den Bergh, H.; Laub, D.; Buffet, P. A. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 789.
- 15) Lai, W. G.; Xie, Y.; Griffin, G. L. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 3499.
- 16) Kim, D.-H.; Wentorf, R. H.; Gill, W. N. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3273.
- 17) Awaya, N.; Arita, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 3915.
- 18) Van Hemert, R. L.; Spendlove, L. B.; Sievers, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112, 1123.
- 19) Goswami, J.; Raghunathan, L.; Devi, A.; Shivashankar, S. A.; Chandrasekaran, S. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, 15, 573.
- 20) Devi, A.; Shivashankar, S. A. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, 17, 367.
- 21) Rudkevich, E.; Saulys, D.; Gains, D.; Kuech, T. F.; McCaughan, L. *Surf. Sci.* **383** (1997) 69.
- 22) Zahidi, E.; Castonguay, M.; McBreen, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5847.
- 23) Sexton, B. A.; Hughes, A. E.; Avery, N. R. *Surf. Sci.* **1985**, 155, 366.
- 24) P. Ordejon, E. Artacho and J. M. Soler, *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)* **53**, R10441 (1996).
- 25) Jose M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto Garcia, Javier Junquera, Pablo Ordejon and Daniel Sanchez-Portal, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- 26) L. Kleinman, D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1425.
- 27) J. S. Lin and Y. T. Kuo, *Thin Solid Films* **370** (2000) 192.
- 28) Clotilde S. Cucinotta, Alice Ruini, Marilia J. Caldas, Elisa Molinari, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17278.

六. 圖表

表一：ester(a)、ester(b)、diketo 吸附模式在 Initial State 的能量比較

表二：原本 tBAA 分子鍵長與吸附後的鍵長比較

表三：在不同環境中，各原子的所含電荷量

表四：tBu 與 methyl 解離吸附反應的 Initial State、Transition State、Final State 的鍵長、dimer 的傾斜角度、Energy

表五：tBu 與 methyl 解離吸附反應的 Transition Energy 與 Adsorption Energy 關係

圖一：Si(100)-(4x3) 表面側視圖(a)與俯視圖(b)

圖二：tBAA 分子的兩種穩定模式

圖三：tBAA 的三種吸附模式的表面結

構。ester(a)、ester(b)、diketo 吸附結構。

圖四：ester(a)吸附模式的起始點

圖五：tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)時，選擇不同的 tBu 立體結構，解離產生 isobutane

圖六：選擇圖五(i)的 tBu 立體結構，tBu 的氫原子可能直接吸附在另一端 dimer 的矽原子上(由 1 至 4)

圖七：ester (a)第一步反應途徑的起始

點與終點

圖八：tBu解離過程，過渡態結構圖

圖九：tert-butyl 解離過渡態反應能量變化關係

圖十：以methyl取代tBu官能基結構翻轉的過渡態

圖十一：methyl 解離過渡態反應能量變化關係

表一：ester(a)、ester(b)、diketo 吸附模式在 Initial State 的能量比較

	<i>via ester (a)</i> in Initial State	<i>via ester (b)</i> in Initial State	<i>via diketo</i> in Initial State
Total Energy(eV)	-10856.224635	-10855.466892	-10857.906996
ΔE (eV)	-	0.757743	-1.682361

表二：原本 tBAA 分子鍵長與吸附後的鍵長比較

	tBAA 分子鍵長	在表面吸附後的 tBAA 分子鍵長
C2-O3	1.387 (Å)	1.576 (Å)
O3-C4	1.465 (Å)	1.533 (Å)

表三：在不同環境中，各原子的所含電荷量

charge	tBAA	tBAA 吸附在 Si(100) 表面 in initial state	tBAA 吸附在 Si(100) 表面 in final state	Si(100)-4x3 表 面
O(1)	6.206	6.238	6.208	
C(2)	3.768	3.845	3.722	
O(3)	6.166	6.175	6.216	
C(4)	3.93	3.927	3.985	
Si(5)		3.804	3.821	3.844
Si(6)		3.827	3.841	4.108

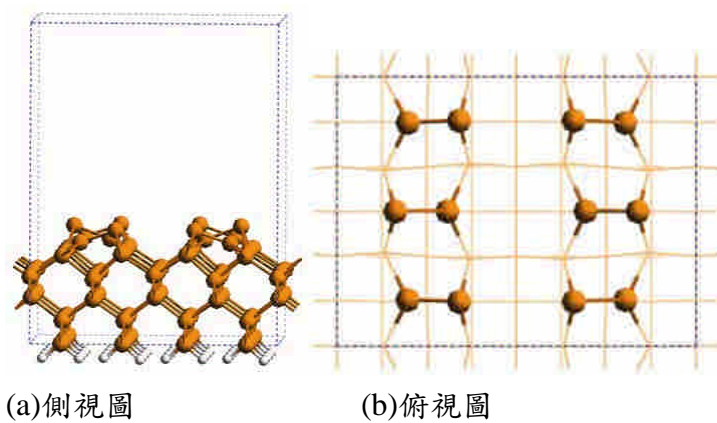
表四：tBu與methyl解離吸附反應的Initial State、Transition State、Final State的鍵長、dimer 的傾斜角度、Energy

	Initial State (tBu)	Transition State (tBu)	Final State (tBu)	Initial State (CH ₃)	Transition State (CH ₃)	Final State (CH ₃)
Bond Length						
O ₁ -C ₂ (Å)	1.348	1.372	1.307	1.345	1.372	1.308
C ₂ -O ₃ (Å)	1.576	1.475	1.316	1.555	1.473	1.317
O ₃ -C ₄ (Å)	1.533			1.460		
O ₁ -Si ₅ (Å)	1.764	1.750	1.827	1.768	1.759	1.826
O ₃ -Si ₆ (Å)	1.875	1.794	1.832	1.890	1.780	1.829
C ₄ -Si ₇ (Å)			1.937			1.914
title angle (°)						
(Bond Length (Å))						
Dimer title(1)	22.6° (2.334)	22.9° (2.334)	21.3° (2.317)	22.4° (2.332)	22.2° (2.323)	21.2° (2.314)
Dimer title(2)	-21.2° (2.337)	-20.5° (2.328)	-23.0° (2.350)	-21.3° (2.336)	-20.1° (2.329)	-22.9° (2.346)
Dimer title(3)	-22.8° (2.402)	-21.1° (2.393)	-5.1° (2.396)	-22.4° (2.406)	-22.3° (2.407)	-3.1° (2.407)
Dimer title(4)	0.8° (2.362)	1.3° (2.360)	4.6° (2.360)	0.9° (2.369)	1.1° (2.365)	3.9° (2.361)
Dimer title(5)	21.2° (2.341)	21.4° (2.340)	19.8° (2.325)	21.2° (2.341)	20.3° (2.339)	19.8° (2.325)
Dimer title(6)	-20.7° (2.333)	-20.0° (2.330)	-22.9° (2.358)	-21.1° (2.339)	-19.8° (2.332)	-22.9° (2.357)
Energy (eV)	-10856.224635	-10855.841096	-10859.21084	-10296.528592	-10295.75234	-10299.58973

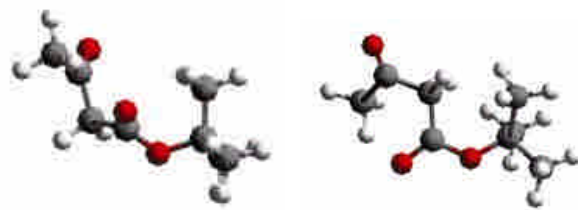
表五：tBu與methyl解離吸附反應的Transition Energy與Adsorption Energy關係

	Transition Energy	Adsorption Energy
tBu (C(CH ₃) ₃)	0.38354 (eV)	-2.9862 (eV)
methyl (CH ₃)	0.77625 (eV)	-3.061139 (eV)
$\Delta E = E_{\text{tBu}} - E_{\text{methyl}}$	-0.39271 (eV)	-0.074939 (eV)

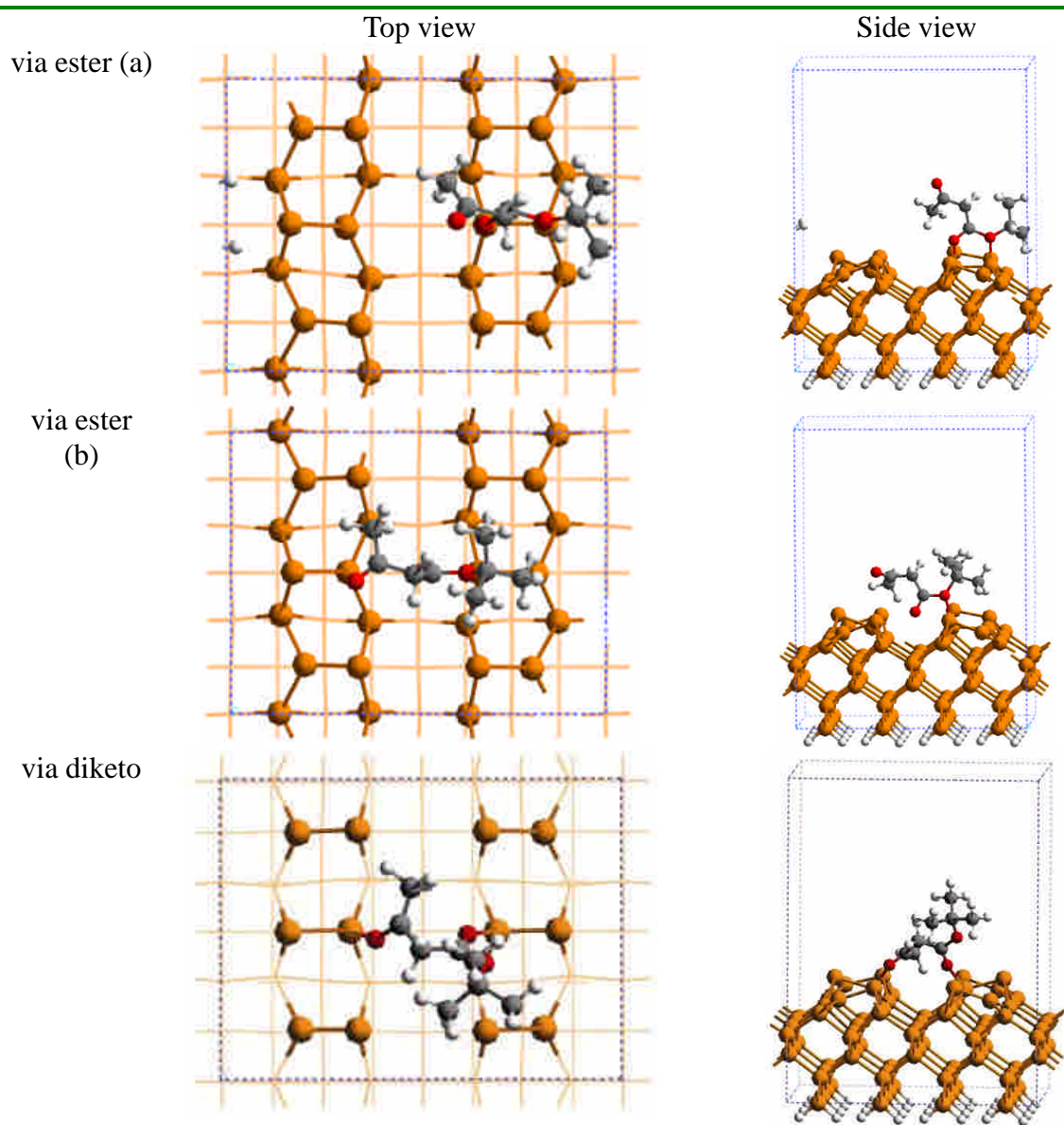
圖一：Si(100)-(4x3)表面側視圖(a)與俯視圖(b)



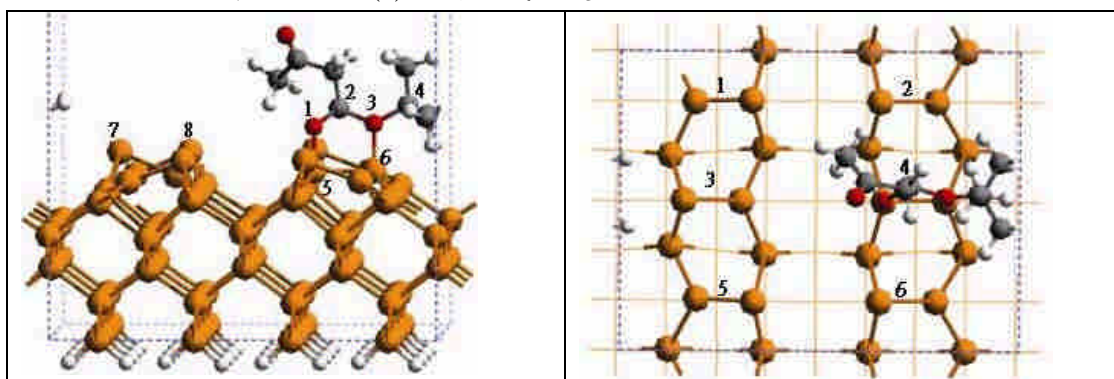
圖二：tBAA分子的兩種穩定模式



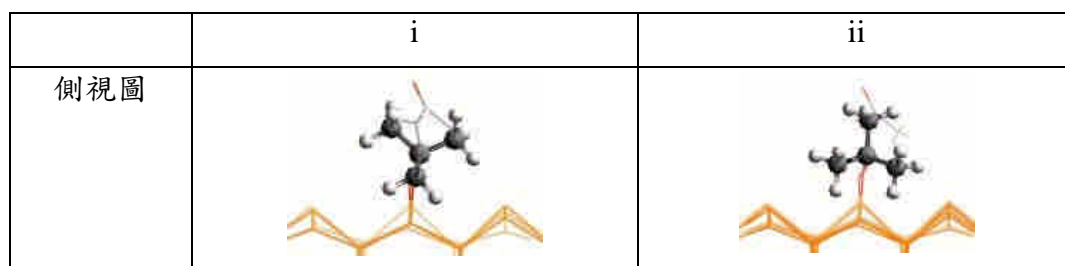
圖三：tBAA 的三種吸附模式的表面結構。ester(a)、ester(b)、diketo 吸附結構。



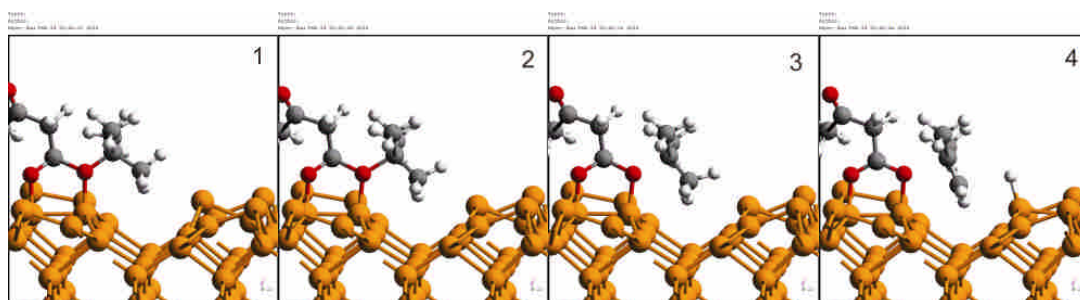
圖四：ester(a)吸附模式的起始點



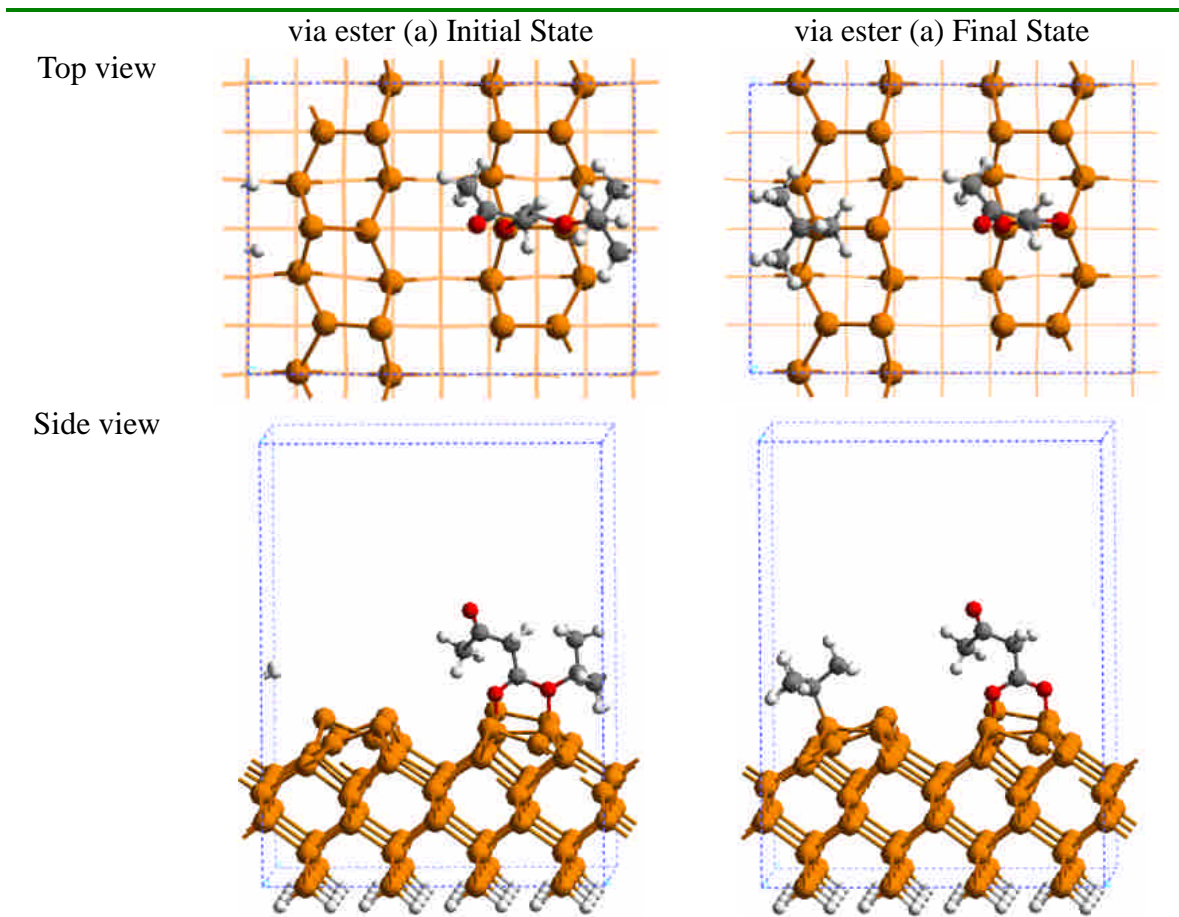
圖五：tBAA 吸附在 Si(100)-(4x3)時，選擇不同的 tBu 立體結構，解離產生 isobutane



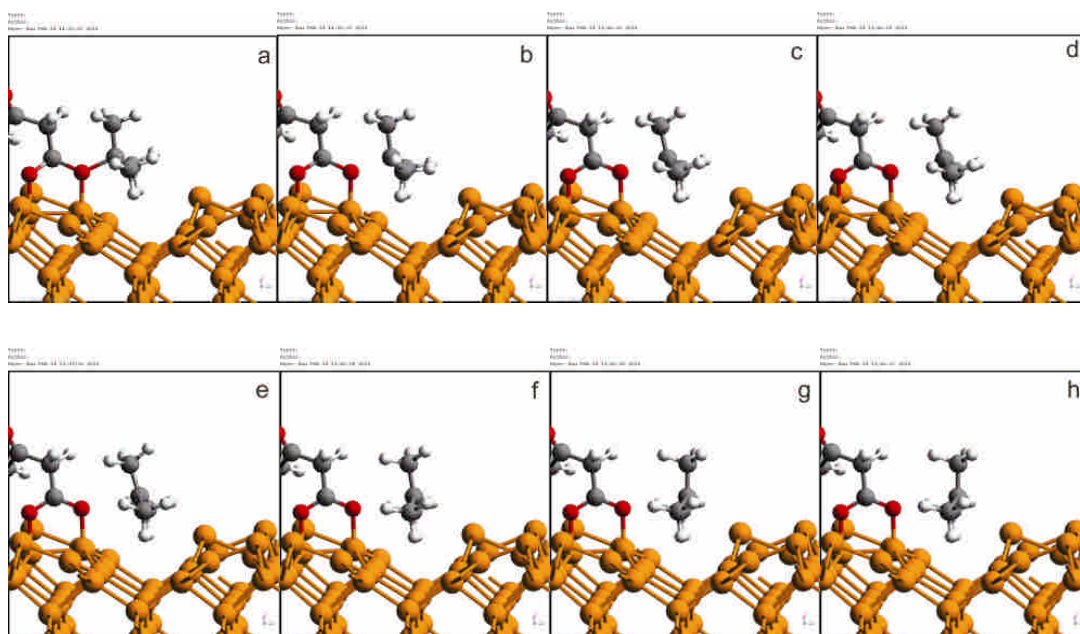
圖六：選擇圖五(i)的 tBu 立體結構，tBu 的氫原子可能直接吸附在另一端 dimer 的矽原子上(由 1 至 4)



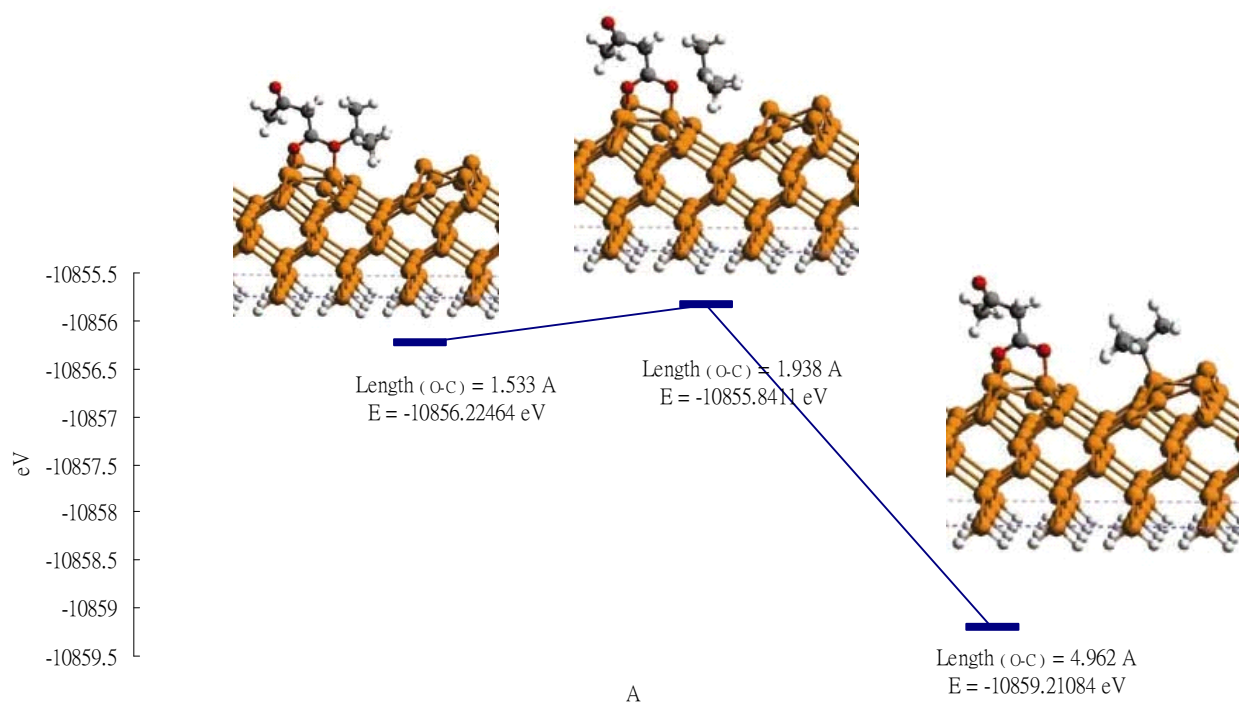
圖七：ester (a) 第一步反應途徑的起始點與終點



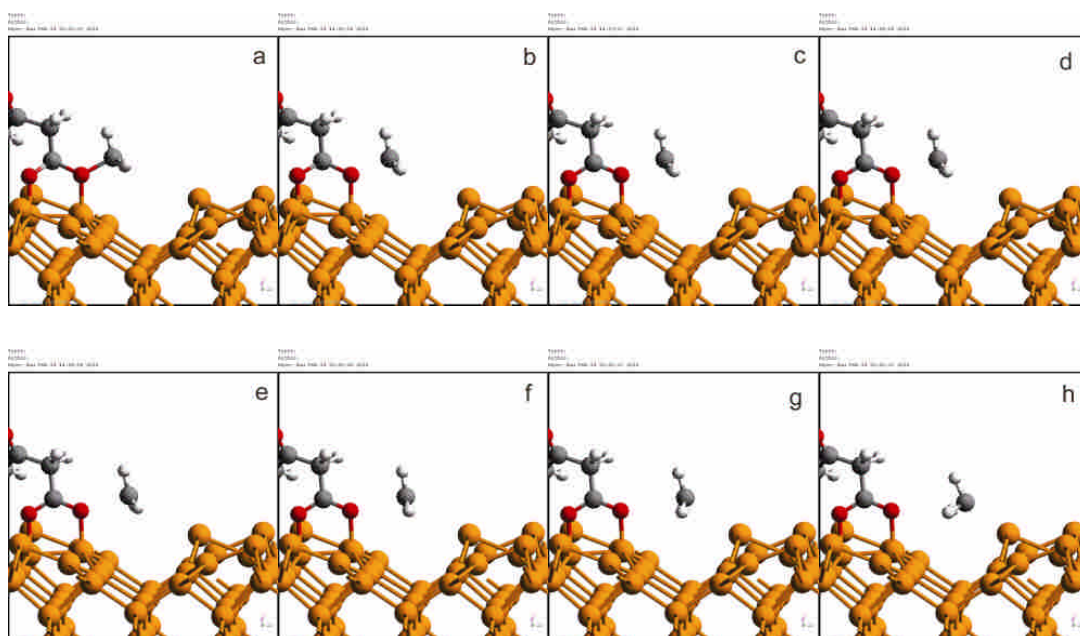
圖八：tBu解離過程，過渡態結構圖(由a至h)



圖九：tert-butyl 解離過渡態反應能量變化關係



圖十：以methyl取代tBu官能基解離過程，過渡態結構圖(由a至h)



圖十一：methyl 解離過渡態反應能量變化關係

