

# 先端追跡

## [R-141] 陽極酸化アルミナのセル配列の高規則化

アルミニウムの陽極酸化皮膜はナノスケールの直管状の孔が規則的な配列を持ち、かつ生成電圧により孔径制御が可能のため<sup>1)</sup>、分離膜としてのみならず様々な分野での機能性材料としての利用が注目されている。このハニカム型セル構造の規則性は他の多孔性酸化物には類のないものではあるが、マイクロエレクトロニクス分野においてはその孔（セル）配列の更なる高均一性、高規則化が要求される。

益田らは先にしゅう酸<sup>2)</sup>および硫酸<sup>3)</sup>中で生成した陽極酸化膜の高規則性はそれぞれ特定の狭い電圧範囲で達成され、数千個のセルを含む範囲で欠陥のほとんどない六万セル配列が得られることを示した。しかしこれらの通常の陽極酸化条件では、数ミクロン四方程度の規則的な範囲のドメイン同士の境界では歪みが残る、それらの集合が困難になる。これらの問題を解決するため、アルミニウム素地全面にあらかじめ規則化条件に設定したテキスチャリングを施した後、陽極酸化を行った。その結果mmオーダーの試料全域にわたって無欠陥の六万セル配列をもつシングルドメインの陽極酸化アルミナが得られることを確認した<sup>4)</sup>。これらの膜を鋳型として金や白金など様々な材質で規則的なナノポーラスハニカム構造の薄膜が作製されている<sup>5)</sup>。

## 文 献

- 1) 小野幸子, 馬場宣良, 増子 昇: 表面技術 **42**, 133 (1991).
- 2) H. Masuda, K. Fukuda: *Science* **268** 1466 (1996).
- 3) 長谷川文夫, 益田秀樹, 小野幸子: 第93回表面技術協会講演大会要旨集(1996) p. 267.
- 4) 益田秀樹, 山田陽樹, 佐藤昌宏, 中尾正史, 王村敏昭: 電気化学会秋季大会要旨集(1996) p.197.  
(早大理工総研 小野幸子)

## [R-142] 金属/導電性高分子界面の光電子分光

最近有機半導体の応用として、有機電界発光素子 (electroluminescent device) が注目を集めている。この素子では、導電性高分子 (ポリ(*p*-フェニレン) (PPV) など) や低分子有機半導体の薄膜を透明電極 (ITO: インジウム錫酸化物) と低仕事関数金属の電極で挟み、金属から電子を、ITOから正孔を注入して有機膜内での両者の結合により発光を得る。このような系では金属やITOと有機膜の界面の構造、電子構造が重要である。ここでは導電性高分子と金属の界面を光電子分光で調べた例を紹介する。

Linköping大のSalaneck, StafströmとMons大学のBrédasらは、PPV, ポリチオフェンなど一連の導電性高分子とそのモデル分子にAl, Caなどの低仕事関数金属を蒸着した界面をXPS, UPSで調べた<sup>1)</sup>。彼らによれば、多くの場合に、蒸着された金属と高分子の間に共有結合や電荷移動が生じ、単純な接合とは考えられない。これは、シリコン/金属の界面でのシリサイド形成に対応するような化学変化が界面で起こり得ることを示している。

また、このような界面での電子構造については、例えばRochester大学のGaoらによるPPVオリゴマー（繰り返し単位の少ない化合物）をCa上に蒸着した系のXPS, UPSによる研究がある<sup>2)</sup>。彼らによれば、界面で0.15 eVの真空準位のシフトがあり、10 nmのPPV界面領域で0.5 eVのバンドの曲がりができる。これらの結果はPPVにCaを蒸着した時とは異なっており、金属が原子状態で飛来する後者では反応が起こり易くなっていることが示唆される。

## 文 献

- 1) W.R. Salaneck, S. Stafström, J.L. Brédas: "Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces" (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- 2) Y. Park, V. Choong, E. Etteedgui, Y. Gao, B.R. Hsieh, T. Wehrmeister and K. Müllen: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1080 (1996).

(名大院理 関 一彦)

### [R-143] 極浅領域および極薄層のSIMS分析について

近年、半導体デバイスは、微細化と高集積化への指向が一段と顕著であるが、その質をチェックする必要上より高度なマイクロアナリシスが必要になってくる。とくに、低エネルギー注入試料の浅い領域 (< 100 nm) やデルタドーピングされたMBE試料や超格子構造試料についての正確な深さ方向濃度分布が望まれている。当然のことながら、深さ方向の分解能が高いことが重要となる。しかし、このような測定には困難な点が多い。表面効果、ノックオン効果やアトムミキシング効果、エッチング面の不均一性などは、SIMSに常に付随する問題点であるが、浅い領域、極薄層では特にその影響は大きくなる。そしてこれらは深さ方向分解能にも直接影響を与える。こうした状況の中で、以下に示すような研究もされ始めてきている。

既存の装置で、1次イオンの種類、そのエネルギーや入射角などについて最適化条件の検討がされ、低エネルギー (2~12 keV)、低電流 (~100 nA) で、垂直に近い入射角がよいなどの結果を得ている<sup>1)</sup>。

最近では、低エネルギー、高電流の新しいイオン源を開発して、300~1000 eVの超低エネルギーイオンビームを用いることによって、深さ方向分解能~1 nmを得たという報告もある<sup>2)</sup>。

また、スパッタ速度が遅くて深さ方向分析にはあまり適さないTOF-SIMSにスパッタ用のイオン源を付加して、深さ方向分析を可能にした。しかも複数のイオン源を備えることによって個々の試料に最適な測定条件を選択できるようにしている<sup>3)</sup>。

## 文 献

- 1) V.K. Smirnov, S.G. Simakin, E.V. Potapov and V.V. Makarov: Surf. Interface Anal. **24**, 469 (1996).
- 2) N.S. Smith, M.G. Dowsett, B. McGregor and P. Phillips: Proc. 10th Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X) (1996), in press.
- 3) K. Iltgen, C. Bendel, E. Niehuis and A. Benninghoven: Proc. 10th Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X) (1996), in press.

(拓殖大工 関 節子)

### [R-144] 低次元有機伝導体の表面再構成と揺らぎ

半導体表面では、Si表面の7×7構造や、ダイマー構造に代表されるように、表面構造の歪みによるエネルギー変化と電荷移動による電子構造のエネルギー変化のバランスにより再構成を生じて超構造が形成される。

BEDT-TTF系の有機材料はカチオン層とアニオン層が交互に積層した構造を持ち、カチオン層が伝導層に、アニオン層が絶縁層となることによって低次元伝導が実現されている。従って、これら材料の最表面層では他相が片側にしか存在しないことによる電荷の過不足が生じ、上記半導体表面の場合と同様の機構によって表面再構成を生じる可能性が考えられる。これまでに観察されている表面超構造を見てみると、低次元伝導軸に対して垂直方向に2倍の超周期を有する構造が共通の特徴として現れており、不思議な構造と考えられてきた<sup>1,2)</sup>。しかし、これら結果を電荷のバランスという観点からみると、表面の層内で2倍周期の電荷分布の超構造を取ることにより、層内の電荷の過不足が低減されることが理解される。実際、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>に対して絶縁層を最表面とする表面のSTM観察から、2層目にあるBEDT-TTF分子の電子状態は、最表面にある場合と異なり一様な電荷分布を有することが確認された<sup>3)</sup>。

同材料では、最表面にあるPF<sub>6</sub>分子層においても同様の超構造が観察されているが、この場合は、PF<sub>6</sub>分子の列が一列おきに抜けた、GaAs(100)面のAs原子の列欠損的な構造により2倍周期の超構造が形成されていることが確認された。有機材料の表面で、分子列が規則的に欠損するような大がかりな再構成構造が観察されたのは初めてである。さらに、この系では、BEDT-TTF分子が最表面にある場合、分子レベルで上記表面超構造のSTM像が揺らぐ様子も観察されている。Si(100)表面でも、低温でダイマー構造が揺らぐ現象が観察されているが<sup>4)</sup>、これら、微妙なエネルギー差を持つ二つの構造の間での表面超構造の揺らぎ扱うことにより、固体表面における原子間、分子間の相互作用及び相変化に関してのより詳細な情報が得られるのではないかと期待される。

## 文 献

- 1) M. Yoshimura et al.: Phys. Rev. B **44**, 1970 (1991).
- 2) H. Shigekawa et al.: Phys. Rev. B **52**, 16361 (1995).
- 3) M. Ishida et al.: Phys. Rev. B **55**, Feb. 15 (1997), in press.
- 4) H. Shigekawa et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 8B, L1081 (1996).

(筑波大 重川秀実)