

[R-179] 金属/有機界面における反応

金属と有機化合物の反応としては、電子受容体や導電性高分子とアルカリ金属の錯体形成反応が知られていたが、最近の有機電界発光素子の発展に伴い、有機薄膜と金属の間の界面電子構造や、界面化学反応が注目されている。有機膜上に金属を堆積させる場合は反応が起こり難く、接触界面の基礎問題について調べるにはこの作製法が適しているが¹⁾、実際の素子作成では金属上有機膜を堆積させる。この場合は高反応性の金属原子が加熱されて飛来するので反応が起こりやすい。ここでは両方の場合について話題を紹介する。

ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) は、電界発光素子用に用いられる代表的高分子である。通常透明電極 ITO (In-Sn-oxide) 上に Cl を含む PPV 前駆体をコートし、焼成して PPV に変換して正孔注入界面を作製する。バイロイト大グループは、この過程で InCl₃ が界面に形成されて電界発光をクエンチすることを見出している²⁾。一方、Salaneck らは、PPV に Al 等の金属を堆積させて XPS や理論計算で解析し、Al は PPV のビニレン部と共有結合を作り高分子内の共役を壊すという結論を得た³⁾。彼らは他にもポリチエニレン系などの共役系と金属の反応を報告している⁴⁾。しかし、ベル研究所のグループは追試の結果、共有結合形成は認められなかったとしており⁴⁾、矛盾が生じている。

このほか、金属/有機低分子界面では、例えば電子受容体ペリレンテトラカルボン酸二無水和物 (PTCDA) に In を堆積させると In が PTCDA 中に拡散し、平均膜厚数十 nm まで金属 In が生じないのでに対し、Sn, Ag, Au, Ti などでは反応はおこらず、すぐに金属膜の形成が見られることが報告される⁵⁾など、実用的素子の開発と並行して、金属・有機界面形成過程の詳細が次々と詳しく調べられ始めている。

文 献

- 1) K. Ueda, K. Ishikawa and M. Yoshimura: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 1254 (1997).
- 2) K. Ishikawa, M. Yoshimura, K. Ueda and Y. Sakai: Rev. Sci. Instrum. **68**, 4103 (1997).

(日本電子 境 悠治)

- 1) H. Ishii, et al.: IEEE J. Selec. Top. Quant. Electronics, in press.
- 2) M. Herold, et al.: J. Mat. Sci. **32**, 5709 (1997).
- 3) W.R. Salaneck, et al.: "Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces" (Cambridge Univ. Press, 1996) およびその文献。
- 4) K. Konstadinidis, et al.: J. Appl. Phys. **77**, 5642 (1995).
- 5) Y. Hirose, et al.: Appl. Phys. Lett. **68**, 217 (1996).

(名大物質研・院理 関 一彦)

先端追跡

[R-178] ESD による水素像の測定

従来、試料表面における水素の面分布測定は非常に困難な技術として実用化されていなかつたが、電子励起イオン脱離法 (Electron Stimulated Desorption: ESD) を応用した固体表面上の水素像の観察が報告されている¹⁾。ESD は、低加速電圧 (200~800 eV) の電子プローブを試料に照射すると表面に吸着している、あるいは表面を構成している原子、分子が電子的に励起されてイオンとして脱離する現象が生じるため、この脱離したイオンを飛行時間形質量分析器 (TOF-MASS) で検出し元素分析を行う手法である²⁾。文献の研究例では励起起源として超高真空にて動作する特殊な超小形の走査型電界放射電子顕微鏡を用いている。電子照射系には、入射電子ビームをパルス化するための静電偏向器およびビーム走査のための静電偏向器が構成されており、ビームをデジタルに走査しながら TOF-MASS を制御して各種イオンを検出して画像として観察できる。測定例では Si(100) 基板の自然酸化膜面を超高真空 (2×10^{-8} Pa) 中にて約 900 °C に加熱後、室温でタンゲステンフィラメント点灯中に 300 ML の水素を導入して原子状水素を吸着させた表面にエネルギー 800 eV、ビーム径 0.3 μm の電子ビームで文字を描画する。ビーム照射の位置の水素は脱離されるが、その他の部所の水素は吸着した状態を保っている。このようにして作成した表面の走査水素像を測定することにより水素の脱離した文字を観察している。この装置により、半導体や鉄鋼中に介在する水素の挙動が観察できるようになり、材料開発の分野に大きく貢献することが期待される。

文 献

[R-180] パターン依存酸化法 (PADOX 法) を用いた単電子トランジスタの作製

Si 表面の熱酸化は LSI の製造には欠くことのできない基本的な現象である。中でも段差を有する Si 表面の酸化現象は非常に複雑であることが広く知られている。最近、この複雑な現象をうまく利用した単電子トランジスタの作製例が報告されている^{1,2)}。Fig. 1 のように SIMOX 基板上部に一次元 Si 細線とその両端に二次元 Si 層を有するパターンを用意して熱酸化すると細い細線の中央部では回りをすぐに酸化膜で囲まれるため酸化による強い圧縮応力が生じてしまう。この結果、細線中央部ではすぐに酸化が停止して Si 層が厚く残る。一方、二次元 Si 層の周縁部は裏面からの酸化も加わるため、他の部分より Si が薄くなる (パターン依存酸化 (PADOX))^{1,2)}。こうして最終的に、細線中央部に島をもつ単電子トランジスタ構造が形成され、コンダクタンス振動が比較的高い温度で観測される^{1,2)}。さらに、より複雑なパターンを熱酸化することによって単電子メモリ、単電子スイッチ等、より複雑な機能を有する単電子デバイスの実現例も報告されるようになってきた^{3~5)}。

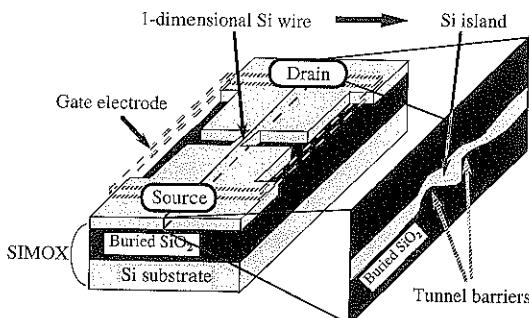


Fig. 1 Schematic view of the pattern dependent oxidation (PADOX).

文 献

- 1) 高橋庸夫 : 応用物理 **66**, 703 (1997).
- 2) Y. Takahashi, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Iwadate, M. Nagase, K. Murase and M. Tabe: IEEE Trans. Electron. Devices **43**, 1213 (1996).
- 3) A. Fujiwara, Y. Takahashi, K. Murase and M. Tabe: Appl. Phys. Lett. **67**, 2957 (1995).
- 4) A. Fujiwara, Y. Takahashi, K. Yamazaki, H. Namatsu, M. Nagase, K. Kurihara and K. Murase: Tech. Dig. IEDM (1997) p.163.
- 5) Y. Takahashi, A. Fujiwara, K. Yamazaki, H. Namatsu, K. Kurihara and K. Murase: Electron. Lett. **34**, 45 (1998).

(NTT 基礎研 白石賢二)

[R-181] 表面・低次元系の STM

TTF-TCNQ (tetraphiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) や BEDT-TTF (bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene) 系の有機錯体は低次元伝導性を示し、超伝導や電荷密度波 (CDW) 等の面白い物性を有することから、走査トンネル電子顕微鏡 (STM) による原子レベルでの解析が試みられてきた。

TTF-TCNQ 結晶表面では、面内で TTF, TCNQ 分子列が交互に配列して一次元的な電気伝導が生じる。理論的には、臨界温度以下で伝導軸方向に 2 倍の周期を持つ CDW が形成され、伝導軸に垂直な方向では、一次元鎖間の相互作用から CDW の位相差による超構造を生じる。しかし、Pan らにより報告された STM 観察の結果は、伝導軸に垂直な方向に明暗の 2 倍周期を示すだけ理論との不一致が謎であった¹⁾。

最近、TTF-TCNQ 結晶の表面で温度変化に伴う CDW 形成の詳細な様子が STM を用いて原子レベルで直接観察され検討された²⁾。Pan らの結果とは異なり、理論から予測される伝導軸に沿った 2 倍の超構造が確認されたが、CDW のピン止めや、伝導軸間の相互作用等について予想と異なる興味深い観察結果が得られている。

一方、BEDT-TTF 系錯体では、BEDT-TTF 分子層とアニオン層が交互に積層する構造を持ち、BEDT-TTF 面内で TTF-TCNQ と同様に低次元伝導を示す。しかし、積層構造の差から TTF-TCNQ の場合とは異なり表面での電荷分布が不安定で、伝導軸間の相互作用等により無機材料表面と同様の機構で表面再構成を起こすことが確認されている³⁾。再構成の機構は、CDW 等の物性に影響を与える可能性が高い⁴⁾。

半導体表面においても、水素終端と STM の加工技術を利用して作成した Ga/Si 低次元伝導系における磁性の問題等⁵⁾、興味深い結果が示されている。

表面・低次元系に関して、新たな物性の発現等、今後の展開が期待される。

文 献

- 1) S. Pan, et al.: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1017 (1991).
- 2) 西口哲也ほか : 応用物理学会, 1998 年春期講演大会 29 aY B 6.
- 3) M. Ishida, et al.: Phys. Rev. B **55**, 6773 (1997).
- 4) H. Shigekawa, et al.: Phys. Rev. B **52**, 16361 (1995).
- 5) S. Watanabe, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L 929 (1997).
(筑波大 重川秀実)