

## 電界効果型素子基板上的多層構造薄膜の結晶構造解析

大橋 弘孝<sup>1</sup>,

熊代 良太郎<sup>2</sup>, 廣芝 伸哉<sup>2</sup>, 渡辺 麻子<sup>2</sup>, 加藤健一<sup>4</sup>, 大坂恵一<sup>4</sup>, 木村滋<sup>4</sup>,  
油本憲志<sup>5</sup>, 和田昇<sup>5</sup>, 谷垣 勝己<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程後期 2 年

<sup>2</sup> 東北大学大学院理学研究科

<sup>3</sup>CREST/JST

<sup>4</sup>JASRI/SPring-8

<sup>5</sup> 東洋大工

### [研究背景]

近年、フラーレン、カーボンナノチューブなどの炭素系物質やゼオライトなどに代表されるクラスタ固体やペンタセンなどの有機薄膜は特異な電子構造をもつため、次世代の電子素子として基礎・応用両面において期待されている。しかし、その機構などの詳細は理解されたとはいえない。そこで本研究では、クラスタ固体や有機薄膜の構造と電界効果型デバイスの動作特性を詳細に調べることで、これらのデバイスの基礎的な知見を得ることを目的とする。

フラーレン、ゼオライトなどに代表されるナノメートル単位の構造をもつクラスタ固体やペンタセンなどの有機物固体は特異な電子状態をもち、様々な物性が発現する。元素の組成を種々に変化させた化合物を合成して、ホールあるいは電子のキャリアを変化させて物性を制御する手法は、従来より固体における化学的なキャリア制御方法として知られている。しかしこの方法ではキャリアの種類や量を制御するのは困難である。しかし、電界効果によってキャリアを注入することができれば、結晶の構造を変えずに電子およびホールの両方のキャリアが

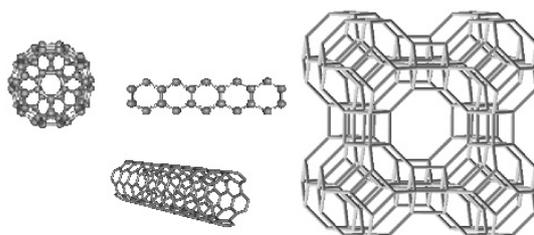


図.1. ナノクラスタ(フラーレン、カーボンナノチューブゼオライト)および有機物(ペンタセン)

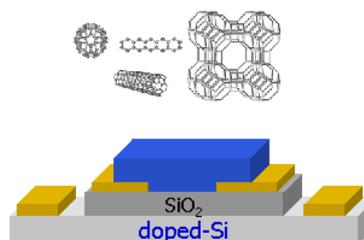


図.1.電界効果型デバイスの概略図

注入できるため、高い伝導性や新規の電子物性が発現する可能性がある。一般的な共有結合固体の場合には、固体の表面準位や端の電子状態のために電場を用いた物理的なキャリア注入は困難とされているが、ナノクラスタおよび有機薄膜では、ダングリングボンドがないため、可

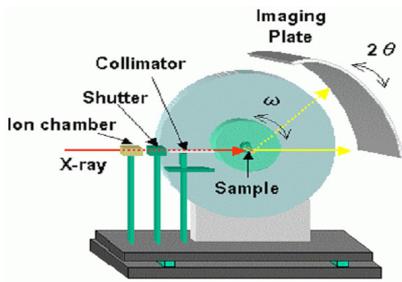


図.3. BL02B2 における X 線回折装置の概略図

能性は残されている。そこで、これらの物質に

#### [実験方法]

X 線構造解析の実験は、SPring-8 内の BL02B2 の施設を利用して行った。電界効果型デバイス基板上でのフラーレン  $C_{60}$  薄膜およびその関連物質の薄膜構造は、SPring-8 BL02B2 での低角 X 線構造解析による詳細な結果から得ており、その構造解析の結果とデバイス特性の関係性は研究成果として発表している [H. Ohashi et. al., Appl. Phys. Lett. 84, 520-522 (2004), R. Kumashiro et. al., Appl. Phys. Lett. 84, 2154 (2004), 課題番号 : 2002B0699-ND1-np, 2003A0709-ND1-np, 2003B0680-ND1b-np]。これらの課題において、低角入射 X 線を用いた X 線構造解析により薄膜構造解析が可能であるばかりでなく、X 線入射角を変化させることにより基板との格子整合まで含めて解析が行えることを実証してきた。

しかし今までの低角入射 X 線を用いた X 線構造解析の手法は、薄膜試料を手動で固定し、X 線入射角を低角に設定していたため、定量的な X 線入射角設定が困難であった。そのために薄膜の構造によっては測定結果おもわしくないものもあった。今期の実験では、入射角の設定が自動で行えるようになったために、定量的に入射角の設定ができた。

定量的な低角 X 線の入射は、試料ホルダーの

対して、如何に多量のキャリアを注入するかが重要になってくる。したがって、デバイス構造とキャリア注入との関係を基礎的観点から把握する必要がある。

そこで本研究ではナノクラスタ固体および有機物における電界効果型素子構造上の薄膜構造を薄膜 X 線構造解析の手法を用いて、詳細に解析し新たな知見を得ることを目的とし、実験を行った。

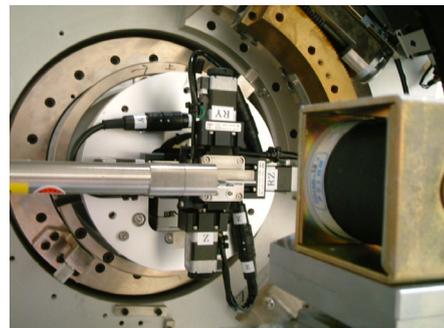


図.4. BL02B2 における薄膜用回折装置

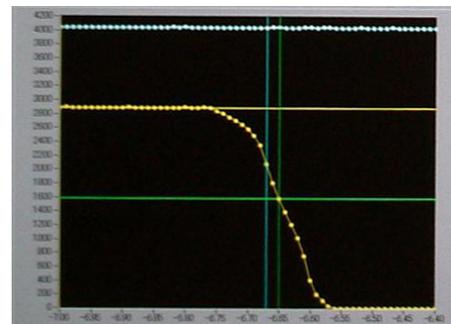


図.5. X 線入射角調整プログラム 1

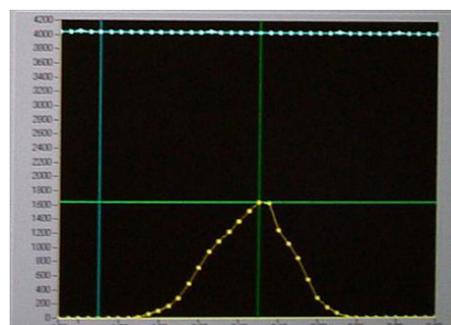


図.6. X 線入射角調整プログラム 2

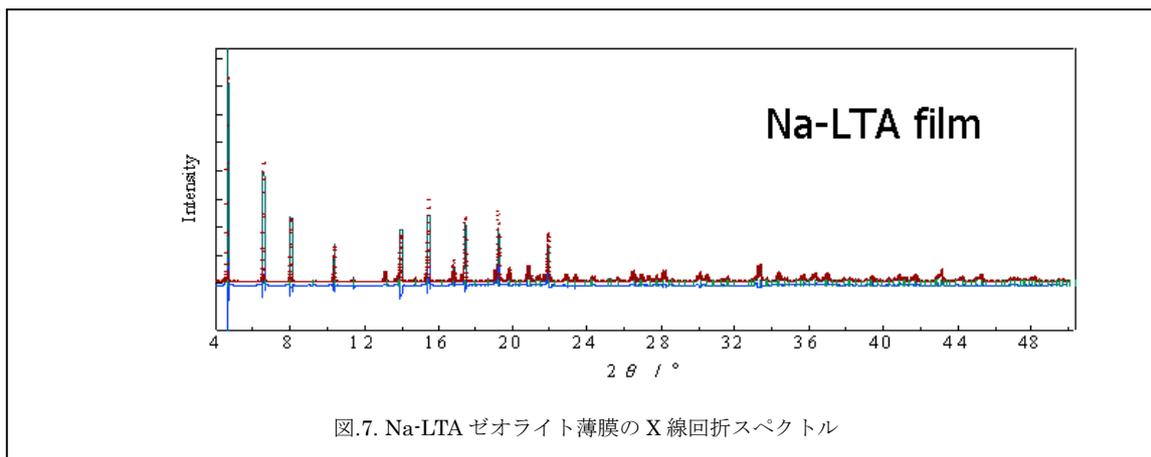


図.7. Na-LTA ゼオライト薄膜の X 線回折スペクトル

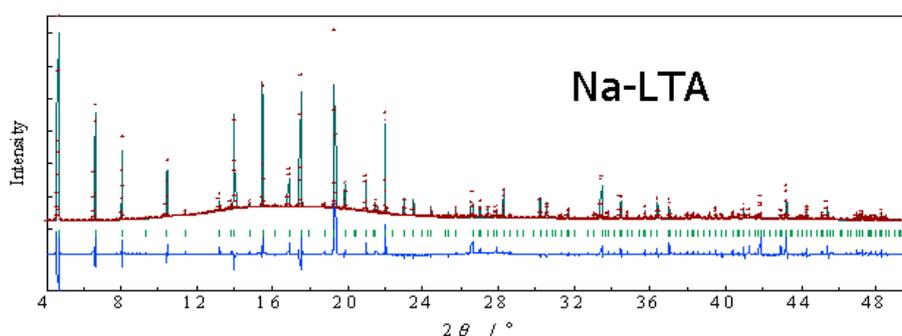


図.8. Na-LTA ゼオライト粉末の X 線回折スペクトル

改良および新たな測定プログラムにより成し遂げられた。次にその方法を説明する。

1. まず基板ホルダーに薄膜基板をマウントする。マウントするときに基板ができるだけ水平になるようにする。さらに基板角度を低角(今回の実験では $1^\circ$ で行った)に傾ける。
2. ビームを入射しながら、基盤の高さを調整する。このとき入射角調整プログラム1(図.5)を用いて定量的に高さを調整する。
3. さらにビームの強度を入射角調整プログラム2(図.6)で最大になるように調整する。
4. 基板を $1^\circ$ から $0.1^\circ$ 揺動させながらX線回折を行う。

この手順により薄膜の低角X線回折像を得た。

#### [結果および考察]

まず、ゼオライト薄膜の低角X線構造解析の結果について説明する。今回、構造解析した試

料はシリコンおよびアルミニウムによって骨格が形成されているNa-LTAゼオライトを薄膜に形成したものを、薄膜は、 $\text{SiO}_2$ 基板上に成膜した。Na-LTAゼオライト薄膜のX線構造解析結果を図.7に示す。この結果とバルク粉末Na-LTAを用いたX線構造解析の結果を比較すると、薄膜試料と粉末試料では、ピーク位置がほとんど変わらないことがわかった。これはNa-LTA薄膜試料の構造がバルクの構造と変わらないことを示している。

次に有機薄膜の低角X線構造解析の結果について説明する。有機薄膜はペンタセンの薄膜を用いた。薄膜は金電極の上に自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers, SAMs)を形成した基板の上からさらにペンタセンを熱蒸着することにより得られた。SAMsはそれぞれ、ベンゼンチオールにメチル基、ニトロ基、アミノ基を結合した化合物を用いた。これらのSAMsがSAMs

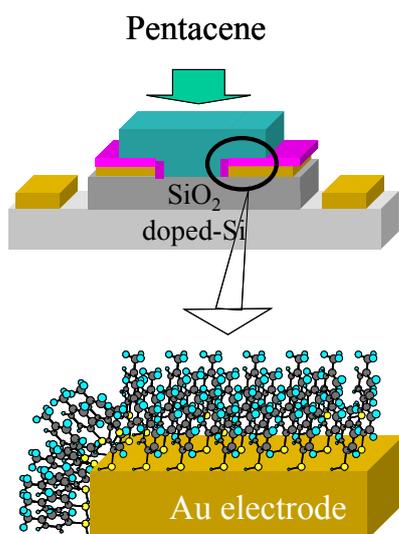


図.9. 基板で金と結合した SAMs 上のペンタセン

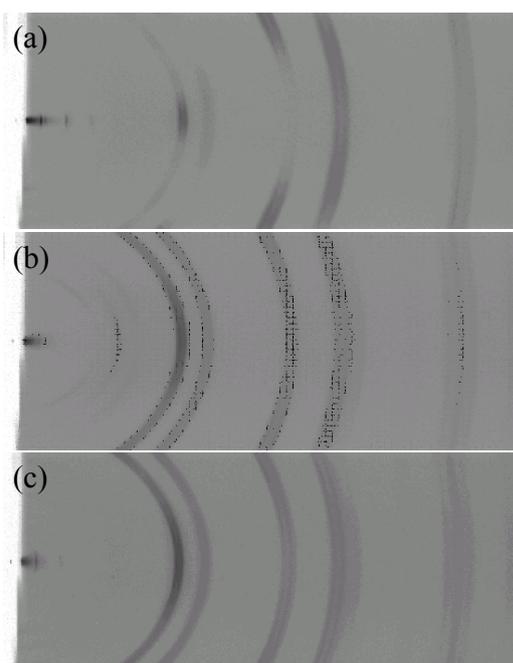


図.10. 基板で金と結合した SAMs 上のペンタセンの薄膜回折像。(a) メチル基が結合した SAMs 上のペンタセン薄膜。(b) ニトロ基。(c) メチル基。

上のペンタセン薄膜の構造にどのような影響を与えるかを X 線構造解析を用いて、詳細に議論することがこの実験の目的であるため、メチル基、ニトロ基、アミノ基それぞれの基板の X 線回折像を測定した。その回折像を、図. 10 に示す。この回折像を見ると、何本かのデバイシエラー

環が観測された。これは基板上的金薄膜からの反射であると考えられる。今回得た回折像からは、ペンタセンからの反射は確認できなかった。この原因として、薄膜が薄すぎるもしくは X 線の入射角が基板に対して大きすぎる可能性がある。そのために X 線が薄膜を貫通し、金表面まで到達し、その反射により今回得られた回折像が観測されたと考えられる。

#### [まとめ]

今回の実験では、ナノ構造体として有望である Na-LTA ゼオライトの薄膜試料と有機薄膜電界効果型デバイスとして最も注目されているペンタセン薄膜を SAMs 上に成膜した試料の 2 種類の薄膜を用いて、低角 X 線構造解析を行った。その結果、ゼオライト薄膜に関しては、薄膜の構造が粉末試料と同様の構造であるという結果を得た。ペンタセン薄膜に関しては今回の実験では残念ながら、ペンタセン薄膜の回折像を得ることができなかった。

今回の実験では、BL02B2 の装置の改良により X 線の入射角を定量的に決めることができた。このことにより入射角を細かく変化させることができた。

#### [今後の課題]

ペンタセンなどの有機薄膜の X 線回折を行うときにはさらに低い角度から X 線を入射する必要がある。さらに金基板からの反射を抑える工夫が必要になると考えられる。

#### [参考文献]

- [1] H. Ohashi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, S. Sugihara, S. Hiroshiba, S. Kimura, K. Kato and M. Takata, Appl. Phys. Lett., **84**, 520-522 (2004)
- [2] R. Kumashiro, K. Tanigaki, H. Ohashi, N.

Tagmatarchis, H. Kato, H. Shinohara, T. Akasaka, K. Kato, S. Aoyagi, S. Kimura and M. Takata, Appl. Phys. Lett., **84**, 2154–2156 (2004)

[3] J. Wang, D. J. Gundlach, C. C. Kuo, T. N. Jackson, 41st Electronic Materials Conference Digest, page 16, June 1999

[4] Y. Nozue, T. Kodaira, T. Goto, Phys. Rev. Lett., **68**, 3789 (1992)

[5] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. Okamoto, J. Mater. Sci. Lett., **14**, 206 (1992)