

LB ヘテロ膜におけるポテンシャル 井戸の発生

正員 日野 太郎 (神奈川大)

正員 権 寧 守 (東亜大)

正員 串 田 正 人 (神奈川大)

Generation of Potential Well in LB Heterofilms

Taro Hino, Member (Kanagawa University), Young Soo Kwon, Member (Dong-A University),
Masahito Kushida, Member (Kanagawa University)

Polarization of langmuir-Blodgett (LB) films of *Z* or *X* type is very large, because dipolar moment of molecules in all monolayers are in the same direction. Accordingly, it is possible that the very high electrical field is produced in the structure of Metal/Nonpolar film/Polar film (*Z* or *X* type LB film)/Metal by the charges induced in metals and nonpolar film. Production of such a electrical field mentioned above means generation of a potential well in the LB heterofilm formed by nonpolar and polar films.

In the present investigation, 2-Pentadecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C_{15} -TCNQ) or 2-Dodecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C_{12} -TCNQ) LB film was used as a polar film, and Al_2O_3 film naturally oxidized in air or arachic acid LB film (*Y* type, small polarization) was used as a nonpolar film. Al films were deposited on the both surfaces of the LB heterofilms by evaporation.

Tunneling current and absorption charge were investigated in the experiments. As a result, thickness of the tunnel barrier of the LB heterofilms of 100~500 Å in thickness were estimated to be 10~20 Å, and charge absorbed in such thin LB films came up to 3.3 C/cm³ that is 10³ times as large as the charge of carriers in semiconductors. According to the experimental and the theoretical results, it was considered that a potential well much lower than Fermi Level was generated in the LB heterofilms in the present investigation. Further it was possible that such a deep potential well was two dimensional conductive plane by a electron gas filled in the well.

キーワード：LB ヘテロ膜，ポテンシャル井戸，電子ガス

1. ま え が き

Langmuir Blodgett(LB)膜の成膜分子は、本来その両端が親水性と疎水性であるために、分子構造が非対称となり、分子は分極されていて有極性である。従ってこれらの分子が膜面に対して直角方向にそろった単分子膜はその方向に大きな分極をもっている。更にこの単分子膜が累積される時、隣接単分子膜内の成

膜分子の方向が互いに逆向きになる Y 形膜では、分極が打ち消されてしまう(奇数単分子層の累積膜では一単分子層分のみ分極が残る)が、すべての単分子膜内の成膜分子の方向が同一方向にそろった Z 形または X 形の累積膜では、分極が全部加算されて大きな値となる。そして強誘電体の飽和分極にも匹敵する極めて大きい分極値になると考えられる。

このような有極性膜(P)と分極のない無極性膜

(NP)とを重ねてLBヘテロ膜とし、これを金属(M)で挟んでM/NP/P/M構造にして両金属を同電位に保つ。そうすると、有極性膜の分極電荷によって金属並びに無極性膜に電荷や分極が誘起され膜中に電界が発生し、両膜の間に電位の低下すなわちポテンシャル井戸ができることになる。有極性膜の分極が極めて大きいので膜内に発生する電界も強く、ポテンシャル井戸の低下は大きくなり、井戸は両側の金属のフェルミ準位より低くなる場合も考えられる。このようになれば、誘電性・絶縁性であるLBヘテロ膜の電気的性質が大きく変化することも予想される。

著者らは上述のようなLBヘテロ膜に発生するポテンシャル井戸について研究を進めてきたが、ここにその結果を報告する次第である。

2. 実験試料

LBヘテロ膜を構成する有極性LB膜としては2-Pentadecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C₁₅·TCNQ)あるいは2-Dodecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C₁₂·TCNQ)のLB膜を用いたが、この膜はZ形である。無極性膜としてはY形のアラキシン酸(C₂₀)のLB膜を使用し、またAlの表面にできる空气中自然酸化のAl₂O₃膜も利用した。LBヘテロ膜を挟んだ金属はAlの蒸着膜である。従って試料はAl/Al₂O₃膜/アラキシン酸LB膜/C₁₅·TCNQ LB膜/Al、またはAl/Al₂O₃膜/C₁₂·TCNQ LB膜/Alのような層構造であって、アラキシン酸とC₁₅·TCNQあるいはC₁₂·TCNQのLB膜の累積層数を変えたものを顕微鏡スライドガラス基板とシリコンウェーハ基板表面のSiO₂絶縁膜(厚さ:5,000Å)の上に付着させて試料を作製した。これらの実験試料を表1に示した。(GI-)の記号で表し

たスライドガラス基板に対し、(Si-)で示したシリコンウェーハ基板はLB膜累積の表面を平滑にするために用いられた。また、アラキシン酸とC₁₅·TCNQあるいはC₁₂·TCNQの分子を図1に、これらのLB膜を基板上に累積した試料の概略を図2にあげた。上述の試料などについて静電容量、電圧・電流特性、電流の低温特性、吸収電流などを求めるごく一般の測定を行った。

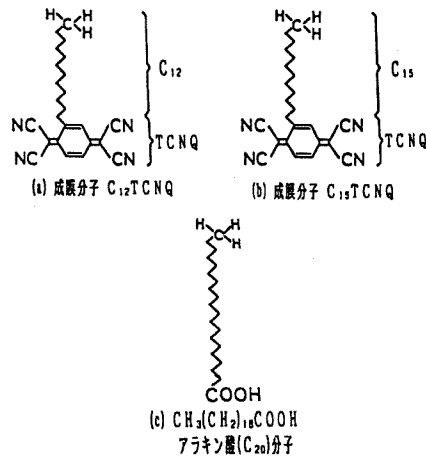
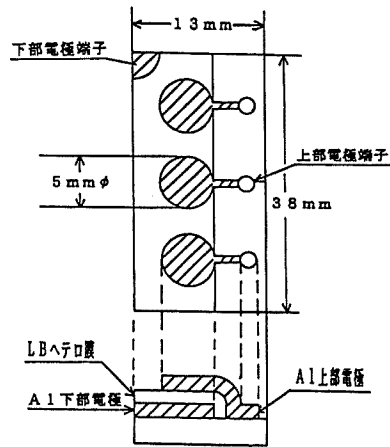


図1 LB膜の成膜分子
 Fig. 1. Molecules in LB films.

表1 試料
 Table 1. Samples.

試料	基板	層構造	(Al ₂ O ₃ +LB膜)の厚さ(Å)
GI-2L		Al/Al ₂ O ₃ /C ₁₂ ·TCNQ(2L)/Al	86
GI-3L	顕微鏡スライド	Al/ / / (3L)/Al	114
GI-4L	ライド	Al/ / / (4L)/Al	142
GI-5L	ラス	Al/ / / (5L)/Al	170
GI-6L		Al/ / / (6L)/Al	197
Si-2, 2L	シリコン	Al/Al ₂ O ₃ /C ₂₀ (2L)/C ₁₅ ·TCNQ(2L)/Al	156
Si-3, 3L	ウェーハ	Al/ / / (3L)/ / (3L)/Al	219
Si-4, 4L	SiO ₂ 絶縁	Al/ / / (4L)/ / (4L)/Al	282
Si-5, 5L	膜の厚さ	Al/ / / (5L)/ / (5L)/Al	345
Si-6, 6L	5,000 Å	Al/ / / (6L)/ / (6L)/Al	408
Si-7, 7L		Al/ / / (7L)/ / (7L)/Al	471

2L, 3Lなどは2単分子層, 3単分子層などを意味する。



シリコン・ウェーハ基盤又は顕微鏡スライド・ガラス基板

図2 試料の概略図
 Fig. 2. Schematic diagram of samples.

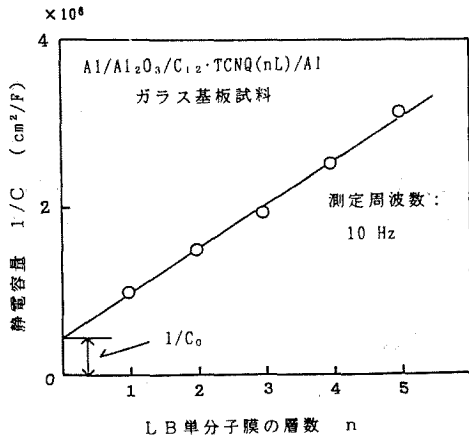


図 3 LB 膜の静電容量と単分子層数との関係

Fig. 3. Static capacitance of the samples depending on number of monomolecular layers of the LB films.

3. 実験結果

〈3・1〉 LB 膜の累積 図 3 は $C_{12}\cdot TCNQ$ LB 膜の単分子膜の層数 n を変えて試料素子の容量 C を測定した例である。試料中の Al_2O_3 膜は Al の自然酸化膜である。 $C_{12}\cdot TCNQ$ の単分子膜の容量を C_a とし Al_2O_3 膜の容量を C_0 とすれば、素子の容量 C は、

$$1/C = (1/C_0) + (1/C_a)n \dots\dots\dots (1)$$

図に示される特性は上式のような $(1/C) \sim n$ の直線関係を与え、 $C_{12}\cdot TCNQ$ LB 膜の累積がよく行われていることを示している。図の直線の傾斜から C_a が求まり、 $C_{12}\cdot TCNQ$ 単分子膜の厚さを 28 \AA 、電極面積 0.2 cm^2 を用いて $C_{12}\cdot TCNQ$ LB 膜の比誘電率が 5.3 と求められた。その他 $C_{15}\cdot TCNQ$ とアラキンの LB 膜についても図 3 と同様に、 $(1/C) \sim n$ の直線関係が確かめられ、LB 膜がよく累積されていることがわかった。

〈3・2〉 トンネル電流 図 4 は図 3 に掲げた実験試料について、トンネル伝導とわかっている⁽¹⁾ $-150^\circ C$ の温度で測った特性で、 $C_{12}\cdot TCNQ$ の単分子層数の異なる LB 膜試料の電流 (I) の印加電圧 (V) に対する依存性を示したものであるが、ここに

$$\log(I) \sim V \dots\dots\dots (2)$$

の直線関係が見られている。これはよく知られたトンネル伝導の関係であるが、単分子膜の層数 n が大きいほど直線の傾斜が緩やかになっていて、通常の絶縁膜厚依存性とは逆である。

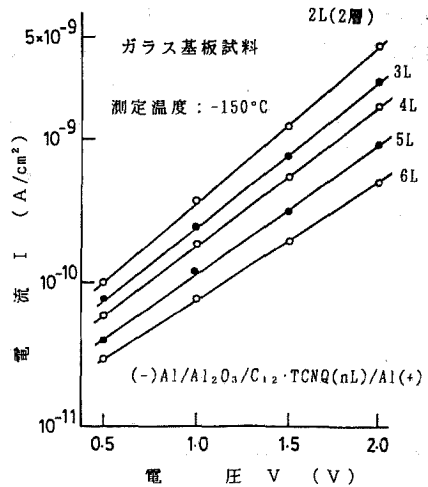


図 4 トンネル電流の電圧依存性
Fig. 4. Tunneling current depending on the applied voltage.

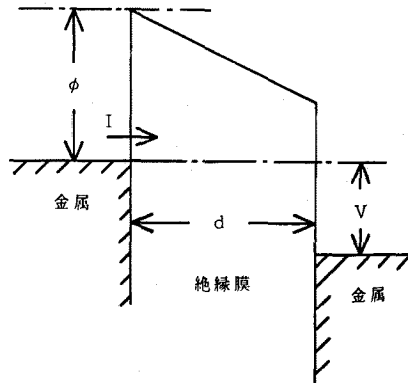


図 5 トンネル伝導の形障壁
Fig. 5. Rectangular tunnel barrier.

図 5 のように、厚さ d の絶縁膜を電極金属で挟み障壁の高さが ϕ となった MIM 素子に電圧 V を印加すれば、トンネル電流は次の関係で示される⁽²⁾。

$$I = I_0 \{ (\phi - V/2) \exp[-A(\phi - V/2)^{1/2}] - (\phi + V/2) \exp[-A(\phi + V/2)^{1/2}] \} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 I_0, A は V を含まない定数である。電圧 V がそれほど小さくなく、

$$V < \phi \dots\dots\dots (4)$$

なる範囲では、(3) 式の右辺第 2 項が第 1 項より十分小さいとしてこれを省略し、更に、

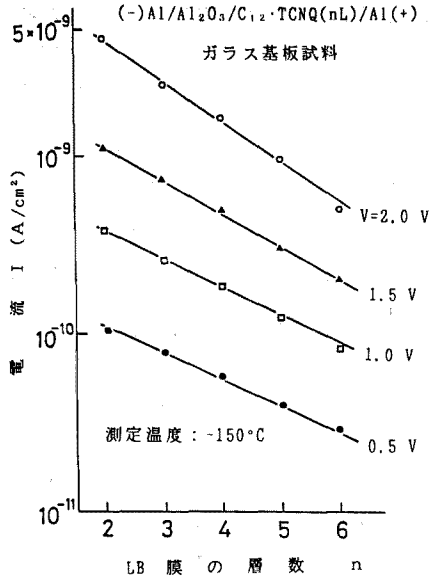


図6 トンネル電流のLB膜単分子層数依存性

Fig. 6. Tunneling current depending on number of the monomolecular layers of the LB films.

$$\phi - V/2 \approx \phi, \quad (1 - V/2\phi)^{1/2} \approx 1 - V/4\phi \quad (5)$$

の近似を用いれば、

$$\ln(I) = \ln\{I_0\phi\{\exp(-A\phi^{1/2})\} + (A/4\phi^{1/2})V\} \quad (6)$$

となり⁽³⁾、図4の $\log(I) \sim V$ の直線関係が説明される。

また、図6は電流のLB膜の単分子膜層数 n に対する依存性を示したものであるが、絶縁膜厚 d が n に比例するとすれば、

$$\log(I) \sim d \quad (7)$$

の直線関係を示している。この関係は以下のように求められる。すなわち上と同様に(3)式の右辺第2項を省略して、

$$I \approx I_0(\phi - V/2)\exp\{-A(\phi - V/2)^{1/2}\} \quad (8)$$

ここで、

$$A = 4\pi d(2me)^{1/2}/h \quad (9)$$

であり、 m は電子の質量、 e はその電荷、 h はプランク定数、 d は絶縁膜の厚さである。従って(8)式の A を(9)式で置換えて、

$$\ln(I) = \ln\{I_0(\phi - V/2)\} - \{4\pi(\phi - V/2)^{1/2}(2me)^{1/2}/h\}d \quad (10)$$

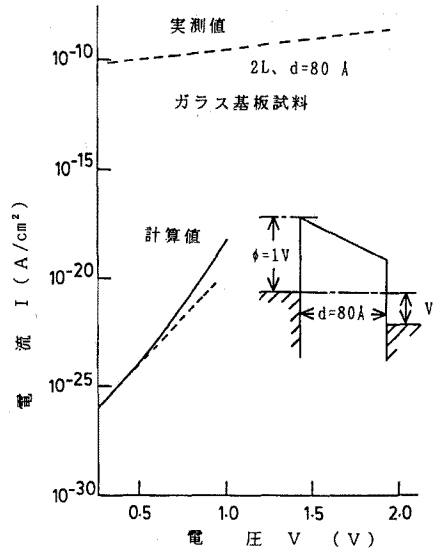


図7 トンネル電流の電圧依存性に関する実験値と理論値との比較

Fig. 7. Comparison between the experimental and the theoretical values of the tunneling current depending on the applied voltage.

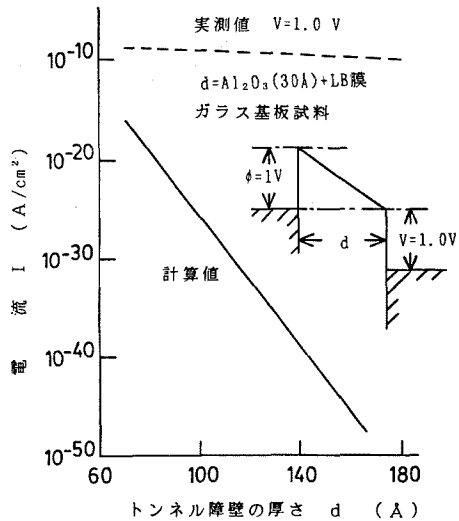


図8 トンネル電流の障壁の厚さ依存性に関する実験値と理論値との比較

Fig. 8. Comparison between the experimental and the theoretical values of the tunneling current depending on the barrier thickness.

$I_0 = e^2/2\pi\hbar d^2$ にも d が含まれるが対数項であるからこれを定数と見ると、

$$\ln(I) \approx C - Dd \quad \dots\dots\dots (11)$$

となり、 $\ln(I) \sim d$ の直線関係が成立する。 C, D は定数である。図6の実験試料の場合、 30\AA 程度の Al_2O_3 膜は $\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$ LB膜に比べて薄く、また絶縁性が悪くトンネル障壁になっていないと考えることができるので⁽⁴⁾、 $\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$ のLB膜の厚さをトンネル障壁の厚さ d としてよいと考えられる。

以上、 -150°C の低温におけるトンネル電流の特性を示したが、電流の大きさと、図4と図6に掲げた直線の傾斜は理論値とは大きく離れた値となる。すなわち、図7と図8にこの結果を示す。これは既に発表されたもの⁽¹⁾であるが、本論文の後節での議論のために再び引用した。図7では、図4の $\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$ LB膜の二単分子膜 ($n=2$) の試料のデータを実測値として用いているが、 Al_2O_3 膜の厚さを 30\AA として、絶縁膜の厚さがほぼ 80\AA に近い。両図の挿入図は理論計算に用いたトンネル障壁である。

<3・3> 吸収電荷 [Si-3, 3L], [Si-5, 5L], [Si-7, 7L] のシリコンウェーハを基板にした試料について充放電による吸収電流を測定し、吸収電荷特性あるいは漏れ電流特性を求めた。図9には充放電による吸収電流の一例を示す。両電流とも20分程度経過しても、十分には定常状態に達しない。けれども20分に時限を定めて図に示す充電の最終電流値 I を漏れ電流とし、これを差し引いた斜線の面積で充電の際の吸収電荷を計算した。同じく放電による吸収電荷を放電の吸収電流と時間軸で囲まれた斜線をほどこした面積から求めた。

図10は、漏れ電流を電流 I としてその対数を比較的低い印加電圧 V に対してプロットしたものである。トンネル電流の特徴である直線性が現れている。この直線関係と高電圧印加による、

$$\ln(I/V^2) \sim 1/V \quad \dots\dots\dots (12)$$

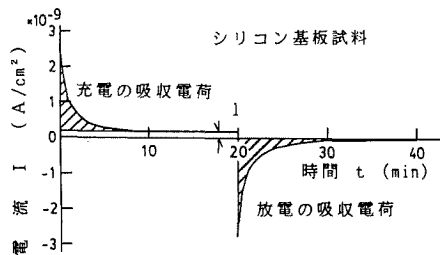


図9 試料の吸収電流の例
Fig. 9. An example of the absorption current of the samples.

の Fowler-Nordheim の直線関係を用いてトンネル障壁の厚さを評価した。しかし、これらの試料の絶縁膜の厚さは表1に示す通り、 $86\sim 471\text{\AA}$ 程度であり、図10の電流の実測値はこの厚さの絶縁膜としては極めて大きいこと、あるいは図の直線の傾斜が理論値より相当小さいことは図7、図8に示したことと同様である。

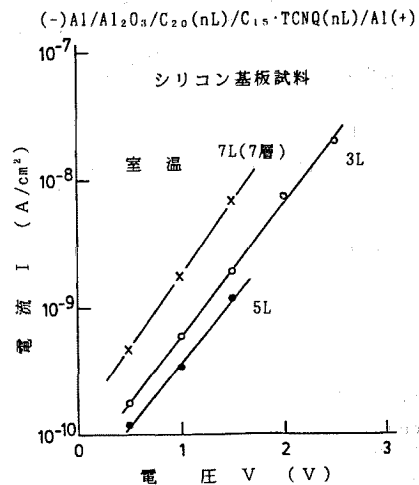


図10 トンネル電流の電圧依存性
Fig. 10. Tunneling current depending on the applied voltage.

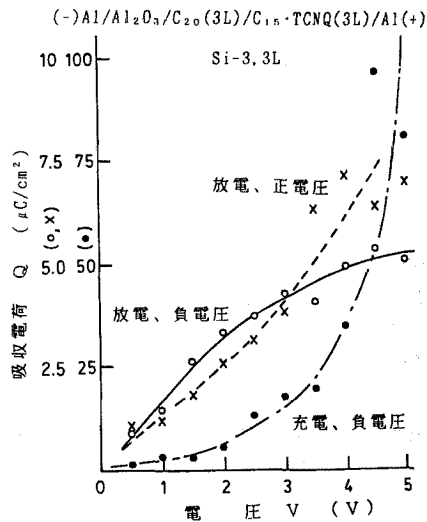


図11 吸収電荷の充放電および電圧極性依存性
Fig. 11. Absorption charge depending on the polarity of the applied voltage.

図11は充電と放電の際に得られた充電吸収電荷と放電吸収電荷を比較し、印加電圧の極性も変えたものである。図に見られるように、両吸収電荷の値が異なり、また極性によってもその値が相違している。従って吸収電荷は双極子の分極や可動イオンの空間電荷分極によるものではなく、注入電子性電荷によって生じたことを示している⁽⁶⁾。一般に注入された電荷が放電されるときは両方の電極へ移動するから、注入された電荷は測定された吸収電荷よりも大きい。

図11に見られるように、放電吸収電荷は $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ にもなり、更に充電吸収電荷は $10^2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ にも達する。他試料の放電吸収電荷も注入電荷として併せて表2に示した。すなわち放電吸収電荷から見ても、 Al_2O_3 膜およびLB膜中に注入された電荷密度は $3 \text{C}/\text{cm}^2$ にもなり、 $10^{-3} \text{C}/\text{cm}^3$ 程度と考えられる半導体の電荷密度よりはるかに大きい。なお金属の自由電子密度は $10^{23} \text{C}/\text{cm}^3$ 程度である。

4. 検 討

(4・1) ポテンシャル井戸 本試料でLB膜を挟む両側の金属Mを等電位に保てば、有極性膜である C_{12} ・TCNQ LB膜の分極電荷 $\pm P$ (分極の方向は累積によって図12のようになる) によって、図12に示すように電極には $\pm Q$ なる電荷が誘起され、無極性膜に $\pm q$ の分極が発生し、また有極性膜である分極膜自体にも $\pm p'$ の分極が新たに誘起される。そしてこれらの電荷によって膜内には電界が発生し、図のようにポテンシャルの凹みつまりポテンシャル井戸ができることになる。

そこで図のように無極性膜と有極性LB膜の膜厚と

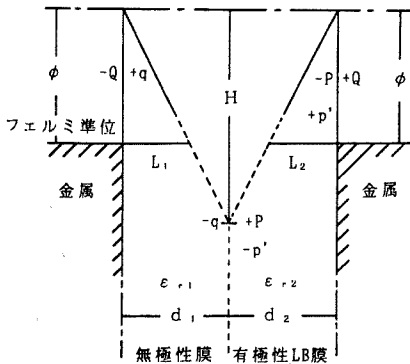


図12 トンネル障壁の中のポテンシャル井戸

Fig. 12. Potential well in the tunnel barrier.

比誘電率を d_1, d_2 および $\epsilon_{r1}, \epsilon_{r2}$ とし、そこに発生する電界を E_1, E_2 、金属と絶縁膜の間の障壁の高さを ϕ とすると、井戸の深さ H は次のように求められる。すなわち ϵ_0 を真空誘電率として、

$$E_1 = Q/\epsilon_{r1}\epsilon_0, \quad E_2 = (P-Q)/\epsilon_{r2}\epsilon_0 \quad \dots\dots (13)$$

ここで E_1, E_2 の大きさだけを考えている。井戸の深さ H は、

$$H = E_1 d_1 = E_2 d_2 \quad \dots\dots (14)$$

(13), (14)式より E_1, E_2 を消去して、

$$Q = \{\epsilon_{r1} d_2 / (\epsilon_{r2} d_1 + \epsilon_{r1} d_2)\} P \quad \dots\dots (15)$$

上の式を(13)式に入れ、

$$E_1 = (1/\epsilon_0) \{d_2 / (d_2 \epsilon_{r1} + d_1 \epsilon_{r2})\} P \quad \dots\dots (16)$$

$$E_2 = (1/\epsilon_0) \{d_1 / (d_2 \epsilon_{r1} + d_1 \epsilon_{r2})\} P \quad \dots\dots (17)$$

井戸の深さ H は、

$$H = E_1 d_1 = E_2 d_2 = (1/\epsilon_0) \{d_1 d_2 / (d_2 \epsilon_{r1} + d_1 \epsilon_{r2})\} P \quad \dots\dots (18)$$

と求められる。著者らの実験⁽⁶⁾によれば、 C_{12} ・TCNQ分子の永久双極子モーメントはほぼ13デバイであり、分子の体積 [C_{12} ・TCNQ分子の長さ: 28\AA , 断面積: $40 (\text{\AA})^2$, 体積: $1120 (\text{\AA})^3$] から計算してこの有極性LB膜の分極 $P [3.9 (\mu\text{C}/\text{cm}^2)]$ を求め、(18)式を用いてポテンシャル井戸の深さ H を評価することができる。計算した結果を表2に示した。 C_{15} ・TCNQ分子のモーメントも13デバイとして井戸の深さ H を同様に評価した。酸アミン系LB膜の飽和分極が

表2 試料の特性
Table 2. Characteristics of samples.

試料	注入電荷の最大値 (C/cm ²)	ポテンシャル井戸の深さ H (V)	井戸から計算した障壁の厚さ d _i (Å)	α, βより求めた障壁の厚さ (Å)
GI-2 L		1.25	24.0	9.66
GI-3 L		1.36	22.0	8.98
GI-4 L		1.42	21.1	8.55
GI-5 L		1.46	20.5	8.16
GI-6 L		1.48	20.2	7.48
Si-2, 2 L		4.61	18.6	
Si-3, 3 L	3.3			9.45(α)
Si-4, 4 L (4 V印加)		8.76	17.6	11.2(α, β)
Si-5, 5 L	2.4			8.98(α)
Si-6, 6 L (3 V印加)		12.3	16.1	8.31(α, β)
Si-7, 7 L (5 V印加)	1.3			10.4(α)
ポリエチレンフィルム	注入電荷密度: $1.2 \times 10^{-5} \text{C}/\text{cm}^2$ (厚さ: $40 \mu\text{m}$, 印加電圧: $5,000 \text{V}$)			
半導体	キャリアの電荷密度: $\approx 10^{19} \text{C}/\text{cm}^3$ (キャリア濃度を $10^{19}/\text{cm}^3$ として計算)			
金属	自由電子の電荷密度: $\approx 10^{23} \text{C}/\text{cm}^3$ (自由電子濃度を $10^{23}/\text{cm}^3$ として計算)			

4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と報告⁽⁷⁾されていて、膜に使用されている $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ などの分子を本研究の成膜分子 $\text{C}_{15}\cdot\text{TCNQ}$ と同様に 1000(\AA)³ 程度の体積と見積もれば、それらの分子の双極子モーメントはほぼ 12 デバイスとなる。障壁の高さ ϕ は著者らの測定⁽¹⁾ で $\text{Al}/\text{C}_{12}\cdot\text{TCNQ}$ LB 膜についてほぼ 1 V の値が得られている。また $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ については 1.5 V 程度の報告⁽⁸⁾ もある。しかし、表に示した深さ H の値は 10 V 以上にも達し、この評価値から見る限り、両側の金属のフェルミ準位より十分低い井戸の発生する可能性がある。

〈4・2〉 トンネル障壁 前章の図 7, 図 8 でトンネル電流の実測値が理論値と非常に違うことが示された。すなわち、 $\log(\text{電流})\sim(\text{電圧})$ の直線関係はよく成立はしているもののその電流は理論値より極めて大きく、直線の傾斜も実測値の方が非常に小さい。電流が大きいことは式(3)の I_0 すなわち、

$$I_0 = e/2\pi\hbar d^2 \dots\dots\dots (19)$$

の中の障壁の厚さ d の小さいことと、障壁の高さ ϕ

$$\phi = (1/d) \int_0^d \phi(x) dx \dots\dots\dots (20)$$

の低いことを示している。図 12 のようにポテンシャル井戸が発生すれば、障壁の幅は絶縁膜の厚さ ($d_1 + d_2$) ではなく、図示するような、

$$L = L_1 + L_2 \text{ (あるいは } L_1 \text{ か } L_2) \dots\dots\dots (21)$$

が問題となり、障壁の高さも図の ϕ ではなく、(20) 式のように低下するであろう。直線の傾斜も(6)式の

$$\text{傾斜} = A/4\pi\phi^{1/2} = \{\pi(2me)^{1/2}/\phi^{1/2}\hbar\}d \dots\dots\dots (22)$$

で表されるので、 d の減少と共に緩やかになる。図 8 では実測値は計算値より非常に小さい。このような相違は試料のポテンシャル障壁の構造が図 7 や図 8 の挿入図のような単純なくし形ではないことを示している。

更に、著者らは前報でトンネル障壁の厚さの測定方法を示した⁽⁹⁾。すなわち、電圧を V 、電流を I として、

$$\left. \begin{aligned} \log(I) \sim V \text{ の直線の傾斜} &= \alpha \\ \log(I/V^2) \sim 1/V \text{ の直線の傾斜} &= \beta \end{aligned} \right\} \dots\dots (23)$$

の α と β を用いて

$$d = 3.05(\alpha^2\beta)^{1/4} [\text{\AA}] \dots\dots\dots (24)$$

によって障壁の厚さ d を評価するものである。もちろん、この式は図 7, 図 8 の挿入図に示したような単純なくし形障壁に対する理論計算の結果であるが、一応図 4, 図 10 で得られた α や測定された β の値を用いると、表 2 にあげたように d の値は 10 \AA ほどとなった。

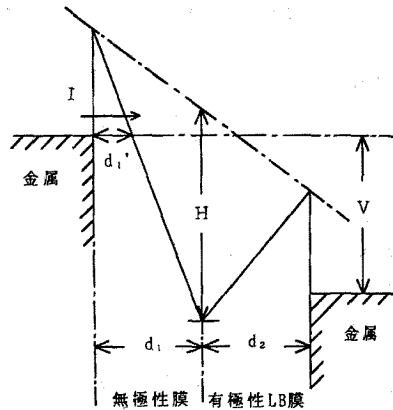


図 13 強電界印加の場合のトンネル障壁
Fig. 13. Tunnel barrier in application of high field.

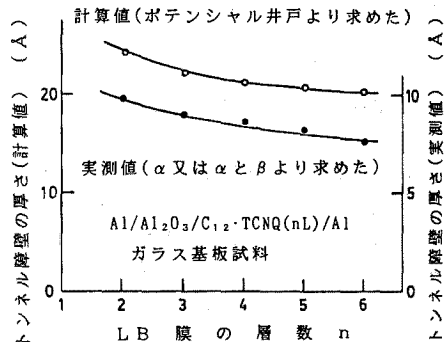


図 14 トンネル障壁の厚さに関する実験値と理論値との比較

Fig. 14. Comparison between the tunnel barrier thickness obtained in the experiments and the theory.

α, β の測定では、図 4, 図 10 に見られるように、印加電圧が 1~5 V 程度と大きい。本 LB ヘテロ膜構造で、図 12 のような深いポテンシャル井戸が発生すれば、大きい電圧印加で図 13 のようにポテンシャルがひずみ、無極性膜の障壁だけによってトンネル電流が制限され、障壁の厚さ d が問題になると考えられる。表 2 の井戸の深さ H を用いて電圧が印加されていないときの d_1 の大きさ、つまり対応する図 12 の L_1 を計算すると、表 2 にあげたように膜厚より相対的に小さくなり、更に図 14, 表 2 に計算値と α, β より求めた測定値とを比較した。 α や β によって障壁の厚さを求める方法は単純なくし形の障壁に対してのものであって、ポテンシャル井戸をもつような本研究の障壁についてはかなり大略的なものではあるが、得ら

れた測定値は (LB 膜 + Al_2O_3) の絶縁膜厚に対していかにも小さい値を示している。なお GI-2 L~6 L やまた [Si-3, 3 L], [Si-5, 5 L], [Si-7, 7 L] の試料について、図 4 から得られる α の値と障壁の高さとして $\phi=1\text{ V}$ を用い、(22) 式すなわち、

$$L_1 = d = \{h\phi^{1/2}/\pi(2me)^{1/2}\}a \dots\dots\dots (25)$$

を使用して L_1 の測定値を求めることも行った。

更に図 4 には LB 膜の単分子層数 n の増加すなわち膜厚の増大に伴って傾斜 α の減少する様子が見られているが、くし形障壁のトンネル伝導ではその逆であって、(22) 式に見られるように、障壁の厚さ d が大きくなれば、傾斜 α は増大するものである。図 14 は (25) 式から求めた L_1 と LB 膜の単分子層数 n との関係を示したもので、LB 膜が厚くなるにつれて障壁は薄くなっている。この特性は同図に示した図 12 のポテンシャル井戸からの計算にも現れているが、図 12 から見ると、これらの試料の無極性膜は自然酸化の Al_2O_3 膜であって膜厚が一定であるので、有極性の分極膜が厚くなるにつれて逆に無極性膜の障壁が薄くなると考えられる。

〈4・3〉 吸収電荷 図 11 と表 2 にシリコンウェーハ基板の Si-3, 3 L などの試料について測定された吸収電荷を示したが、この電荷は電子性の注入電荷で、その量が非常に大きいことを述べた。例えば、本実験で用いられた $1 \times 10^8\text{ V/cm}$ 程度の印加電界で単位体積中に注入される電荷量を比較すると、絶縁体である厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムでは、 $1.2 \times 10^{-5}\text{ C/cm}^3$ 程度の注入電荷量が報告⁽⁵⁾されているが、本研究の LB ヘテロ膜の場合は、表 2 に示したようにこれより 10^5 倍も大きい。また、半導体のキャリア濃度を 10^{16} 個/cm^3 とすれば、その電荷密度は 10^{-3} C/cm^3 ほどになるが、本試料の場合は数 C/cm^3 にもなる。 C_{15} -TCNQ 分子の永久双極子モーメントが前述したように 13 デバイであるとすると、この分子の LB 膜の内表面に発生する分極電荷は約 $3.1\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ となる。この値は図 11 に示した放電吸収電荷とオーダが合っている。しかし吸収電荷が分極に起因するものとするれば、充電と放電の吸収電荷はもとより、印加電圧極性によっても吸収電荷は同じ値になるはずである。図 11 はこのような分極に起因する吸収電荷の特性を示してはいない。以上のように、本 LB ヘテロ膜に生じる大きな吸収電荷は膜内への電荷の注入によるものと考えられる。なお金属自由電子の電荷密度は、キャリア濃度を 10^{22} 個/cm^3 とすると、 10^3 C/cm^3 ほどとなる。LB ヘテロ膜が通常の絶縁性であれば、前述したような高密度のキャリアの注入は無理と考えられる

が、十分に深いポテンシャル井戸が形成されれば、この井戸は図 12 に示すように両側の障壁に挟まれた、大きな電子トラップであり、ここに注入電子を受け入れることができるであろう。なおシリコンウェーハ表面の平坦性が良いために、実験試料ではポテンシャル井戸がよく形成されたとも考えられる。本研究試料に用いた LB 膜の成膜分子の中にある TCNQ はアクセプタの働きがあるけれども、半導体のキャリアよりもはるかに大きい濃度の電子を TCNQ が受入れるのは難しいと思われる。

本研究報告は、有極性と無極性の LB 膜を重ねて作製された LB ヘテロ膜に深いポテンシャル井戸が形成されると考えられる理論的、実験的な結果を述べて終わるが、この井戸に電子ガスが満たされたときは井戸が二次元導電面となることが予想される。著者らはこの LB ヘテロ膜の膜面方向の電気特性も研究していて、この膜が金属より $10^4 \sim 10^5$ 倍も高い導電率を示す結果を得ている。つづいて報告することを予定している。

5. おわりに

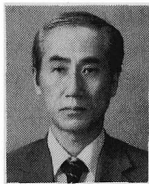
有極性の 2-Pentadecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C_{15} -TCNQ) あるいは 2-Dodecyl-7, 7', 8, 8'-Tetracyanoquinodimethane (C_{12} -TCNQ) の LB 膜と無極性の自然酸化 Al_2O_3 膜または無極性に近いアラキシン酸 LB 膜とを重ねた LB ヘテロ膜を用いて MIM 構造素子を作製し、その障壁の中にポテンシャル井戸が発生していると思われる実験的、理論的な結果を得た。研究によれば、この井戸は両側の金属のフェルミ準位よりも相当に深く、吸収電荷測定を行ったところ、この構造中に吸収される電子性電荷密度は半導体キャリアの電荷密度より極めて大きく、どちらかといえば金属の自由電子の電荷密度のほうに近い値であった。従って、井戸には電子ガスが充満し、井戸は二次元導電面を形成していると考えられる。著者らは既にこの LB 膜の面内の抵抗を研究していて、金属よりも $10^4 \sim 10^5$ 倍も大きな導電率を測定している。次回に報告する予定である。

(平成元年 12 月 21 日受付, 同 2 年 3 月 26 日再受付)

文 献

- (1) 日野・権: 「LB 膜ヘテロ構造における内蔵電界の発生」, 電学論 A, 108, 66(昭 63-2)
- (2) J. G. Simmons: "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Films", *J. A. P.*, 34, 1793(1963)
- (3) 日野・串田: 「ヘテロ絶縁超薄膜におけるトンネル障壁」, 電学論 A, 109, 413(平元-9)

- (4) 日野・申田：「ポリイミド Langmuir-Blodgett 絶縁薄膜の超高電界における現象」, 電学論 A, 107, 142(昭 62-3)
- (5) 日野・山下：「熱刺激電流による絶縁膜への注入電荷と注入距離の測定」, 電学論 A, 95, 79(昭 50-2)
- (6) 日野・権・姜：「熱刺激電流による LB 膜の分極測定」, 電学論 A, 107, 407(昭 62-9)
- (7) G. W. Smith: "Pyroelectric activity in noncentrosymmetric Langmuir-Blodgett multilayer films", *Thin Solid Films*, 132, 125(1982)
- (8) S. P. S. Arys & F. P. Singh: "Conduction properties of thin Al₂O₃ Films", *Thin Solid Films*, 91, 363 (1982)



日野 太郎 (正員)

昭和 2 年 5 月 31 日生。28 年 3 月東北大学電気工学科卒業。35 年 3 月東京工業大学大学院電気工学専攻博士課程修了。工学博士。東京工業大学理工学部助手, 助教授, 教授を経て, 63 年 4 月より同大学名誉教授。中国南京工学院 (現在は東南大学) 客員教授。63 年 4 月より神奈川大学工学部電気工学科教授, 現在に至る。誘電体, 電気絶縁体の研究に従事。応用物理学会, IEEE 会員。



権 寧 守 (正員)

1950 年 1 月 17 日生。1973 年 2 月韓国嶺南大学工科大学電気工学科卒業。1976 年 2 月韓国慶北大学学校教育大学院修了。1988 年 3 月東京工業大学大学院理工学研究科電子物理工学専攻博士課程修了。工学博士。現在, 韓国東亜大学校電気工学科助教授。主として電気絶縁材料, 有機薄膜の研究に従事。応用物理学会会員。



申 田 正 人 (正員)

昭和 34 年 9 月 1 日生。60 年 3 月千葉大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月東京工業大学工学部電気・電子工学科助手, 63 年 9 月神奈川大学工学部電気工学科助手, 現在に至る。電気絶縁材料, 有機超薄膜の研究に従事。応用物理学会会員。