研究論文

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 83 [6], 249-255 (2010)

非弾性電子トンネル分光法と原子間力顕微鏡による鉛薄膜における極性分子の浸透に関する研究

肥後盛秀^{*,†}・池田陽一^{**}・木戸口俊一^{**}・満塩 勝^{*}・吉留俊史^{*}

(2010年3月4日受付；2010年4月26日受理)

要 旨

非弾性電子トンネル分光法 (IETS) と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、鉛トップ電極をもつアルミナ接合における水、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の鉛薄膜を通しての浸透 (注入ドーピング) に関する研究を行った。各種膜厚の鉛薄膜の抵抗測定、水の浸透による接合抵抗の変化、アルミナ絶縁層のトンネルスペクトルの解析、さらに鉛薄膜のAFMによる形態観察により、鉛トップ電極の粒界を水分子が浸食しながら接合内部に浸透し、アルミナ絶縁層が成長することを確認した。浸透したギ酸、酢酸、メタンスルホン酸のトンネルスペクトルの解析と鉛薄膜のAFMによる形態観察により、これらの有機酸は水分子とともに鉛トップ電極の粒界を通して接合内部に浸透し、アルミナの表面水酸基と反応して生成したルイス酸点 (Al^+) 上に陰イオン状態で吸着されることがわかった。

1. 緒 言

非弾性電子トンネル分光法 (inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS) は絶縁層中の電子のトンネル現象を用いた分光法であり、Fig. 1に示すような金属 (M) / 絶縁層 (金属酸化物 (MO_x) と試料分子 (○)) / 金属 (Pb) 構造の接合 (junction) に流れるトンネル電流を、極低温において検出し解析することによって、金属酸化物とその表面に存在する化学種の回転・振動および電子励起スペクトルを測定する方法である。接合は真空蒸着法を用いて作製されるが、金属 (M) としては薄膜形成が容易で、酸化物が安定であり、良好な絶縁特性

をもつアルミニウムが最も広く用いられている。絶縁層上の金属 (トップ金属) としては、試料分子に悪影響を与えないこと、比較的大きな原子であり絶縁層への拡散による短絡が起こりにくいこと、さらに測定温度の4.2 Kにおいて超伝導状態になり、感度と分解能の向上をもたらす鉛が最も優れている。この分光法においては電子のトンネル現象を用いるために、絶縁層は数nmと非常に薄くなくてはならず、通常単分子層以下の試料分子が測定対象となる。IETSの原理と特徴、実験方法から各種分野への応用やトピックスについては単行本や総説¹⁻¹²⁾に記載されている。

接合の見取図をFig. 1に示す。基板は顕微鏡のスライドガラスを4分割して洗浄したものであり、この上にアルミニウムを数百nm真空蒸着し、この電極金属の表面を酸素グロー放電により酸化してアルミナ絶縁層を形成させる。次にアルミナ絶縁層の表面に試料を吸着させるが、この操作をドーピング (doping) と呼んでいる。気体試料あるいは揮発性の試料であれば、真空蒸着装置内に直接導入し、吸着させる。液体あるいは溶液試料であれば、基板を蒸着装置から取り出し、アルミナ絶縁層の表面に試料を滴下し、余分をスピナーで振り払うことにより試料を吸着させる。固体試料の場合には、試料をボートに乗せて真空蒸着装置内で加熱して昇華させ、アルミナ表面に吸着させる。最後に鉛トップ電極を数百nm蒸着して接合を完成させる。

トンネルスペクトルの測定においては、電子のエネルギーの不確定さが両金属電極のフェルミ準位近傍における電子のエネルギー分布の広がりによって決まり、これがスペクトルの分解能を支配するため、液体ヘリウム温度4.2 Kにおいて測定する。直流掃引電圧に微小な交流電圧を加えて接合に印加し、発生する倍数振動をロックインアンプで検出する変調法 (modulation technique) を用いるのが一般的である。液体ヘリウム温度4.2 K

Fig. 1 Schematic representation of a tunneling junction (left) and schematic view of tunneling junctions on a glass substrate (right). M : metal electrode ; MO_x : metal oxide insulator ; ○ : molecule ; Pb : lead-top electrode.

* 国立大学法人 鹿児島大学大学院 理工学研究科 化学生命・化学工学専攻

鹿児島市郡元 1-21-40 (〒890-0065)

** 国立大学法人 鹿児島大学大学院 理工学研究科 応用化学工学専攻
鹿児島市郡元 1-21-40 (〒890-0065)

† Corresponding Author, E-mail : higo@apc.kagoshima-u.ac.jp

では、鉛トップ電極は超伝導状態であり、そのエネルギーギャップの値 (-1 meV) を補正しなければならない。 $1 \text{ meV} = 8.065 \text{ cm}^{-1}$ の関係から、 500 meV まで電圧を掃引することにより、 MO_x とその表面に吸着された試料分子の約 4000 cm^{-1} までの振動スペクトルを測定することができる。

トンネル接合においては、完成した接合に後から試料をドーピングすることも可能である¹³⁻²⁴⁾。このドーピング法は、注入ドーピング法 (infusion doping) と呼ばれ、あらかじめ $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ のアンドープ接合を作製しておき、試料の水溶液で飽和した高湿度の状態に一定時間放置し、試料分子を接合に導入する方法である。試料が水に溶けない場合やその蒸気圧が非常に低い場合には、試料溶液を直接トップ電極に塗布し、その後水蒸気にさらすことによって試料分子を注入することができる。水蒸気にさらさなければ注入は起こらず、水分子が重要な役割を果たしている。この注入ドーピング法を用いて各種試料分子のスペクトルが報告されているが、通常のドーピング法と注入ドーピング法による試料分子のアルミナ表面での吸着状態の比較や注入ドーピングによる鉛トップ電極の形態変化など、トンネル接合における試料分子の注入機構に関する十分な研究は行われていない。

本研究では、鉛トップ電極をもつアルミナ接合において、水、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の注入ドーピングに関する実験を行った。水の注入ドーピングによる接合抵抗の変化と鉛薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) による形態観察により、鉛薄膜を通しての水分子の注入によるアルミナ絶縁層の成長を観察した。通常のドーピング法によるアルミナ表面での吸着状態が研究されているギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の注入ドーピングによるトンネルスペクトルの解析により、その吸着状態を考察し、鉛薄膜における小さな極性分子の注入機構に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 接合作製と注入ドーピング

液体窒素トラップ付の4インチの油拡散ポンプを用いる真空蒸着装置を用いて、Fig. 1に示す接合を作製した^{9,10,12)}。よく洗浄した $13 \times 37 \text{ mm}$ のガラス基板あるいは劈開したマイカ基板にアルミニウム (三洋化学, 99.999%) を 10^{-4} Pa において数百 nm 蒸着し、幅 1 mm の薄膜を作製した。次に、直流酸素グロー放電 (10 Pa , 5 mA , $10 \sim 80 \text{ s}$) によりその表面を酸化してアルミナ絶縁層を形成させた。最後に鉛 (和光純薬, 99.999%) を $100 \sim 940 \text{ nm}$ 蒸着して、 $1 \times 1 \text{ mm}$ の接合を完成させた。

乾湿計を用いて温度と湿度を測定し、 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ と高湿度 $90 \sim 96\%$ に制御したガラス容器内において注入ドーピングを行った。水分子の注入ドーピングによる接合抵抗の時間変化の測定においては、あらかじめ接合に導線を取り付けておき、所定の時間にその値をデジタルテスターで測定した。ギ酸と酢酸においては、それらの $0.49 \sim 1.37 \text{ mg/mL}$ の水溶液を用いて高湿度の状態での注入ドーピングを行った。メタンスルホン酸においては、そのアセトン溶液 ($0.36 \sim 1.50 \text{ mg/mL}$) を接合の鉛トップ電極に滴下した後、高湿度の状態での注入ドーピングを行った。

試薬としては、市販のギ酸 (関東化学, 87.0%), 酢酸 (和光純薬, 99.7%), メタンスルホン酸 (和光純薬, 98.0%) を用

いた。

2.2 トンネルスペクトル測定

測定装置における接合抵抗の許容範囲は $50 \sim 1000 \Omega$ であり、 500 Hz の $3 \sim 4 \text{ mV}_{\text{peak-to-peak}}$ の変調電圧を用いて、アルミニウム電極に負の電圧を加えることにより、 4000 cm^{-1} までのスペクトルを時定数 3 s で約 1 h かけて液体ヘリウム中で測定した。ピーク位置は異なる接合の複数のスペクトルから得られたものの平均値であり、波数確度と分解能はそれぞれ $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ 以下と 20 cm^{-1} であった^{9,10,12)}。下記の原子レベルで平坦なアルミニウム薄膜を用いたスペクトル測定も行った。

2.3 AFM測定

液体窒素トラップ付の6インチの油拡散ポンプを用いる別の真空蒸着装置を用いて、劈開した $7 \times 8 \text{ mm}$ のマイカ (日新EM薄手) 基板上に 350°C において、膜厚 $175 \sim 202 \text{ nm}$ の原子レベルで平坦な表面のアルミニウム薄膜を作製した。接合作製と同様に酸素グロー放電 (10 Pa , 5 mA , $20 \sim 30 \text{ s}$) を行った後、鉛薄膜 ($295 \sim 382 \text{ nm}$) を蒸着して接合同じ構造の測定サンプルを作製した。なお、原子レベルで平坦なアルミニウム薄膜の作製方法と表面形態の解析、またその利用法についてはすでに報告した²⁵⁻³⁰⁾。その薄膜の平坦さは $1 \times 1 \mu\text{m}$ の表面において、表面高さの自乗平均粗さ R_{ms} が $0.47 \pm 0.17 \text{ nm}$ 、その分布の半値幅 W が $0.87 \pm 0.37 \text{ nm}$ である^{29,30)}。

窒化シリコンのカンチレバー (長さ $200 \mu\text{m}$, 力定数 0.06 N/m) を用いて Digital Instruments NanoScope III のコンタクトモードにより鉛薄膜表面の AFM 画像 (256 pixels wide) を測定した。

3. 結 果

3.1 蒸着鉛薄膜の構造

ガラス基板上に蒸着した各種膜厚の鉛薄膜の抵抗値を Fig. 2 に示す。薄膜のサイズは接合同様、幅 1 mm 、長さ 37 mm である。このグラフより膜厚約 100 nm を境にして抵抗値と膜厚の関係が異なることがわかる。薄い膜厚においては、厚さが減少するにつれて抵抗は急激に上昇し、Fig. 2中の模式図のような不連続な構造であることを示す。この境界膜厚よりも薄い薄膜においては、蒸着鉛薄膜は孤立した島状構造であり、電子はトンネル現象あるいは熱放出によって伝導すると考えられる^{31,32)}。一方、 100 nm を超える膜厚においては、抵抗は膜厚に反比例しており (直線の傾き: -1.0)、通常の導体中の導電性を示す。ガラス基板上の蒸着金薄膜においても境界の膜厚が 15 nm と薄い^{31,32)}。蒸着鉛薄膜の抵抗測定から、薄い鉛薄膜は孤立した粒子から構成されるが、膜厚が厚くなるにつれて粒子が成長して連続状態になると推定され、蒸着鉛薄膜には粒子のすき間や欠陥が存在すると考えられる。

3.2 水の注入ドーピング

各種膜厚の鉛トップ電極の接合に水を注入ドーピングした際の接合抵抗の時間変化を Fig. 3 に示す。接合抵抗 $4 \sim 36 \Omega$ のものを対象として、温度 $24 \sim 26^\circ\text{C}$ 、湿度 $90 \sim 96\%$ において測定を行った。 100 nm の鉛トップ電極の接合においては、注入開始から接合抵抗が上昇し始め、島状構造の鉛薄膜の粒子のすき間から水分子が直接注入されアルミナ表面に到達し、絶縁層の厚さが増加すると考えられる。鉛トップ電極の厚さが増加するにつれ

Fig. 2 Resistance of deposited lead films on glass substrates as a function of the thickness. The width and length of the lead films were 1 and 37 mm, respectively.

Fig. 3 Changes of the resistance of junctions having lead-top electrodes with various thickness measured in 90 ~ 96 % relative humidity of water vapor at 24 ~ 26 °C.

て接合抵抗が一定値を保つ誘導時間が存在し、接合抵抗の上昇速度も遅くなる。ここで誘導時間はFig. 4に示すように鉛トップ電極の厚さが厚いほど、また湿度が低いほど長くなり、鉛トップ電極の粒界を水分子が拡散しながら浸透していることを示唆している。なお、測定中の鉛とアルミニウム薄膜の抵抗値に変化はなかった。

水を注入ドーブした接合とアンドープの接合のトンネルスペクトルをFig. 5に示す。膜厚295 nmの鉛トップ電極の接合を用いて、温度26 °C、湿度96 %において水の注入を180 min間行った。スペクトル測定直前の接合抵抗は72 Ωであった。アンドープの接合においては、酸素グロー放電を長時間行い (10 Pa, 5 mA, 120 s), 380 Ωの抵抗値を得た。両スペクトルの300 cm⁻¹のピ

Fig. 4 Changes of the resistance of junctions having lead-top electrodes with thickness of 420 and 940 nm measured in 54 and 96 % relative humidity of water vapor at 25 °C.

Fig. 5 Tunneling spectra of water-infused and undoped alumina measured at 4.2 K. The junction having a lead-top electrode with thickness of 334 nm was exposed to 96 % relative humidity of water vapor at 26 °C for 180 min.

ークはAlの格子振動 (フォノン) による。940 cm⁻¹のブロードなピークは表面アルミナのAl-Oの伸縮振動 (ν AlO) による。1820と620 cm⁻¹のブロードなピークはAlとAl₂O₃の界面に存在するAlHのν AlHと変角振動 (δ AlH) である。アルミナ表面の水素結合した水酸基のν OHは3620 cm⁻¹にブロードなピークとして存在する。2900と1060 cm⁻¹の非常に弱いピークは有機物汚染のν CHとδ CHであり、アルミナ表面が清浄であることを示す^{9,10,12}。注入ドーブとアンドープの接合のスペクトルにおける大きな違いは見られない。

水の注入ドーブによる鉛トップ電極薄膜の形態変化をAFMを用いて観察した。膜厚295 nmの鉛トップ電極の接合を20 °Cにおいて96 %の水蒸気に30と60 min間さらした際のAFM画像を注入前のものとともにFig. 6に示す。画像のサイズは10 × 10 μm, 200 nmグレースケールである。Fig. 6には鉛薄膜の表面高さ分布も示している。注入前の鉛薄膜の表面は直径が300 ~ 500 nmの無定形の粒子から構成されており、表面高さ分布の半

Fig. 6 AFM surface plots (top) and bearing histograms (bottom) of lead-top electrodes with thickness of 295 nm of junctions exposed to 96 % relative humidity of water vapor at 20 °C for 0, 30, and 60 min. Image size : 10 × 10 μm, 200 nm height.

値幅の平均値 $W = 14.9 \pm 2.7$ nm より判断して、15 nm 程度の凹凸が存在する。水が注入されると表面粗さにはあまり変化はないが、接合内部に向かって溝が発達することがAFM画像と表面高さ分布から明らかである。ここでAFMの針の先端の曲率半径が40 nm程度であることを考慮すると、この大きさよりも小さな溝を画像化することは困難であるが²⁵⁻³⁰⁾、最も深い溝はアルミナ表面に到達していると考えられる。これらのAFM画像により、注入ドープにおいて、水分子が鉛の粒界を浸食しながら接合内部に浸透していると考えられる。

3.3 ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の注入ドープ

注入ドープと通常の蒸気ドープによるギ酸のトンネルスペクトルをFig. 7に示す。鉛の膜厚334 nmの接合を用いて、温度25 °Cにおいて湿度90 %のギ酸水溶液 (0.49 mg/mL) の蒸気に45 min間さらした。ギ酸の吸着が起こると3620 cm^{-1} のアルミナの表面水酸基の νOH のピークがFig. 5のアンドープや水を注入した接合のスペクトルのピークよりも弱くなり、表面水酸基が吸着反応に関与していることを示す。赤外吸収スペクトルにおいては水素結合したギ酸のカルボキシル基は、2600 ~ 3100と1700 cm^{-1} にそれぞれ νOH と $\nu \text{C}=\text{O}$ を示すが、トンネルスペクトルにはこれらに対応するピークは存在しない。一方、1620 cm^{-1} にカルボキシレート基の非対称伸縮振動 ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) のピークが存在し、カルボン酸陰イオンとして吸着されることがわかる。対称伸縮振動 ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) のピークは1390 cm^{-1} のCHの面内変角振動 ($\delta \text{CH}_{\text{in}}$) のピークと重なっている³³⁻³⁶⁾。CHの面外変角振動 ($\delta \text{CH}_{\text{out}}$) は強いピークとして1060 cm^{-1} に存在する。 νCH のピークは2880 cm^{-1} に存在するが、注入ドープでは2820 cm^{-1} にも存在する。2760と3010 cm^{-1} のピークは、それぞれ1390 cm^{-1} の倍音と1390と1620 cm^{-1} の結合振動に帰属される³⁵⁾。790 cm^{-1} には δCOO^- による弱いピークがある³⁴⁻³⁶⁾。注入ドープと通常の蒸気ドープによるスペクトルの違

Fig. 7 Tunneling spectra of formic acid on alumina by infusion and vapor doping measured at 4.2 K. The junction having a lead-top electrode with thickness of 334 nm was exposed to 90 % relative humidity of water vapor of an aqueous solution (0.49 mg/mL) at 25 °C for 45 min.

いは2820 cm^{-1} の νCH のピーク以外には見られない。ギ酸分子はアルミナ表面に存在する塩基性の水酸基と反応して陰イオンになり、生成したルイス酸点 (Al^+) 上に存在すると考えられる¹⁻¹²⁾。

注入ドープと通常の前液ドープによる酢酸のトンネルスペクトルをFig. 8に示す。鉛の膜厚380 nmの接合を用いて、温度25 °Cにおいて湿度96 %の酢酸水溶液 (0.67 mg/mL) の蒸気に25 min間さらした。酢酸はギ酸と同様にアルミナ表面で解離して陰イオン状態で吸着される¹⁻¹²⁾。そのトンネルスペクトルには、1600 cm^{-1} 付近に $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ によるピークが存在する。 $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$

Fig. 8 Tunneling spectra of acetic acid on alumina by infusion and liquid doping measured at 4.2 K. The junction having a lead-top electrode with thickness of 380 nm was exposed to 96 % relative humidity of water vapor of an aqueous solution (0.67 mg/mL) at 25 °C for 25 min.

のピークはメチル基の変角振動のピークと重なるが、 1470 cm^{-1} 付近に存在する。メチル基の対称伸縮振動 ($\nu_s\text{CH}_3$) と非対称伸縮振動 ($\nu_{as}\text{CH}_3$) のピークが 2940 と 2990 cm^{-1} に、対称変角振動 ($\delta_s\text{CH}_3$) と非対称変角振動 ($\delta_{as}\text{CH}_3$) のピークが 1350 と 1420 cm^{-1} に存在する^{37,38)}。メチル基の横揺れ (ρCH_3) のピークが 1060 cm^{-1} に存在し、 νAlO と重なった νCC のピークが 940 cm^{-1} に存在する。 δCOO^- と ρCOO^- の弱いピークがそれぞれ 680 と 620 cm^{-1} に存在する^{37,38)}。両ドーブ法によるスペクトルの違いは見られない。

メタンスルホン酸は沸点が水よりも高いため、そのアセトン溶液 (0.36 mg/mL) を膜厚 334 nm の鉛トップ電極に滴下した後、温度 25 °C において湿度 96 % の水蒸気に 25 min 間さらして注入ドーブを行った。通常の原因ドーブによるトンネルスペクトルとともに Fig. 9 に示す。メタンスルホン酸もアルミナ表面で解離して陰イオン状態で吸着され、そのスペクトルには、 1050 と $1170\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれスルホネート基の対称伸縮振動 ($\nu_s\text{SO}_3^-$) と非対称伸縮振動 ($\nu_{as}\text{SO}_3^-$) によるピークが存在する^{39,40)}。 $\nu_s\text{CH}_3$ と $\nu_{as}\text{CH}_3$ のピークが 2940 と 3020 cm^{-1} 、 $\delta_s\text{CH}_3$ と $\delta_{as}\text{CH}_3$ のピークが 1340 と 1420 cm^{-1} にそれぞれ存在する。 νCS のピークが 790 cm^{-1} に存在し、スルホネート基の対称変角振動 ($\delta_s\text{SO}_3^-$) と ρSO_3^- のピークがそれぞれ 550 と 340 cm^{-1} に存在する³⁹⁾。両ドーブ法によるスペクトルの違いは見られない。スルホネート基は三脚状であり、スルホン酸陰イオンはアルミナ表面に対して垂直に配向する^{39,40)}。

上記のトンネルスペクトルを測定した際の注入ドーブと同一の方法と条件を用いて、酢酸とメタンスルホン酸の注入ドーブを行い、鉛トップ電極薄膜の形態変化を観察した。酢酸とメタンスルホン酸において、それぞれ温度 20 °C、湿度 96 % の状態で 60 と 40 min 間注入を行った際の鉛薄膜の AFM 画像と表面高さ分布を Fig. 10 に示す。画像のサイズは $10\times 10\text{ }\mu\text{m}$ 、1000 nm グレースケールである。注入ドーブの操作方法が異なるにもか

Fig. 9 Tunneling spectra of methanesulfonic acid on alumina by infusion and liquid doping measured at 4.2 K. One drop of an acetone solution (0.36 mg/mL) was dropped on the lead-top electrode with the thickness of 334 nm and excess solutions were spun off. The junction was exposed to 96 % relative humidity of water vapor at 25 °C for 25 min.

Fig. 10 AFM surface plots (top) and bearing histograms (bottom) of lead-top electrodes with thickness of 295 nm of the junctions by the infusion of acetic acid and methanesulfonic acid with the same procedures as those used for obtaining the tunneling spectra. The junctions were exposed to 96 % relative humidity of water vapor at 20 °C for 60 and 40 min for acetic acid and methanesulfonic acid, respectively. Image size : $10\times 10\text{ }\mu\text{m}$, 1000 nm height.

かわらず、両鉛薄膜表面には鉛が試料により溶解して固まったのではないかと考えられる 200 ~ 300 nm の高さに及ぶ山のよう な構造が存在する。また接合内部に向かって深さ 100 nm 以上の溝が発達しており、最も深い溝はアルミナ表面に到達してい

ると考えられる。酢酸とメタンスルホン酸は水分子とともに鉛の粒界を浸食しながら接合内部に浸透してアルミナ表面に到達し、その表面に吸着されると考えられる。

4. 考 察

Jacklevic ら^{13,14)} は、青酸やギ酸のような小さな分子から、フェノールやナフトールのような大きな分子まで、水分子とともに鉛トップ電極を通過してアルミナ表面に到達し吸着されることを初めて報告した。重水蒸気にさらした接合のトンネルスペクトルには、 2640 cm^{-1} 付近に ν OD のピークが存在し、表面水酸基と注入した重水分子との交換反応を示す。接合の抵抗は注入時間とともに上昇し、試料分子の吸着による絶縁層の厚さの増加を示す。彼らはトップ電極の表面をグリンスでマスクすることによって注入を阻止できることから、電極の端の界面ではなくトップ電極の表面から試料分子が注入されると結論した。Nelson ら¹⁷⁾ は、水分子の注入による接合抵抗の変化と鉛トップ電極の形態を報告した。接合を水蒸気にさらすとその抵抗はある時間一定値を保ち、その後上昇する。誘導時間は鉛トップ電極が厚いほど長くなり、トップ電極における水分子の拡散がその律速過程であることを示唆する。膜厚 15 nm の蒸着鉛薄膜の透過電子顕微鏡写真は、薄膜が直径約 100 nm の孤立した島状の粒子から構成され粒界にすき間があるが、水分子の注入の後にはそのすき間がさらに広がることを示した¹⁷⁾。彼らは水分子が鉛トップ電極の粒界に沿ってこれを浸食しながら浸透し、アルミナ表面に水とともに試料分子を拡散注入させると結論した。Mallik ら¹⁹⁾ も、試料分子の注入による接合抵抗の変化と絶縁層の厚さの増加を報告した。

本研究において、蒸着鉛薄膜の抵抗値の膜厚依存性と水の注入ドープによる接合の抵抗値の測定、さらに水を注入ドープした接合のトンネルスペクトルの測定と鉛トップ電極のAFMによる形態観察を行い、トンネル接合における注入機構に関する基礎的な知見を得ることができた。蒸着鉛薄膜には粒子のすき間や欠陥が存在し、Jacklevic ら^{13,14)} や Nelson ら¹⁷⁾ の指摘どおり、水分子は鉛トップ電極の表面からこの粒子のすき間や欠陥を侵食しながら接合内部に浸透し、アルミナの表面水酸基と水素結合を作って絶縁層として接合内部に蓄積されと考えられる。各種膜厚の鉛トップ電極の接合における水の注入ドープにより、接合の抵抗値の上昇における誘導時間の変化を確認し、鉛トップ電極における水の拡散を指摘することもできた。またギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の注入ドープによるトンネルスペクトルの解析と鉛トップ電極のAFMによる形態観察により、これらの試料分子は水分子とともに鉛トップ電極の粒界をさらに侵食して接合内部に浸透し、アルミナ表面の塩基性の水酸基と反応して陰イオン状態で吸着されることが示唆された。

Bellingham ら²²⁾ は、金トップ電極においても鉛の場合と同様に水分子の注入が起こり、接合の抵抗と容量が変化することを報告した。Hippes ら²³⁾ は、 $10\sim40\text{ nm}$ の金トップ電極の接合に注入したチオシアン酸のトンネルスペクトルを報告した。金トップ電極の接合は、金が安定で不活性な金属であることから耐久性があり、空气中に放置した後注入ドープを行っても、また一度液体ヘリウム温度に冷却した後、室温に戻し再度冷却し

て測定を行っても、そのスペクトルに変化はなかった。金トップ電極の走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察の結果、鉛と同様にその表面には数十 nm のしわがあり、深い谷はアルミナ表面に到達していた。鉛薄膜の場合とは異なり、注入ドープ前後での金トップ電極の形態に変化はなかった。また、彼らは非常に薄い鉛薄膜を含む $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ (1 nm)/ Au ($15\sim20\text{ nm}$) 構造の接合を用いたギ酸のトンネルスペクトルを報告した²⁴⁾。この Pb/Au トップ電極の接合抵抗の増加速度は金だけのトップ電極の場合よりも大きく、鉛薄膜によって注入が起こりやすくなっていることを示している。この接合の金トップ電極の表面は金だけのトップ電極の場合よりも凹凸が激しく、 50 ppm の濃度においても明確にギ酸が検出されている。金だけのトップ電極の場合には 7000 ppm においてもギ酸を検出することはできないことから、鉛薄膜が検出感度を著しく向上させているとしている。

5. 結 言

本論文では $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ 構造の接合における水、ギ酸、酢酸、メタンスルホン酸の注入ドープに関する IETS と AFM による研究成果を報告した。蒸着鉛薄膜に存在する粒子のすき間や欠陥から水分子がその粒界を浸食しながら接合内部に浸透してアルミナ絶縁層に到達し、その界面の特性を変化させる。これらの有機酸分子は水分子とともに接合内部に浸透し、表面水酸基と反応して絶縁層の表面に陰イオン状態で吸着され、通常のドープと同様のトンネルスペクトルが測定された。また注入ドープによるアルミナ絶縁層の成長と鉛トップ電極の表面形態の変化についても観察した。

本研究において、蒸着鉛薄膜の抵抗値の測定、注入ドープによるトンネルスペクトルの測定によるアルミナ上での表面反応の解析、さらに鉛トップ電極のAFMによる形態観察により、トンネル接合における注入機構に関する明確な知見を得ることができた。また金トップ電極の接合における研究結果と比較することにより、鉛薄膜において注入が起こりやすいことがわかった。

金属／絶縁層／金属 (MIM) 構造のトンネル接合は、その構造の中に試料と測定システムを内蔵しており、注入ドープ法を用いれば、その系内へ試料を導入あるいは交換することができる。接合は金属酸化物触媒や電子素子、あるいは固体センサーなどのモデルシステムであり、IETSによりこの構造を破壊することなく、そのままの状態では絶縁層と金属薄膜との界面の状態やそこに存在する化学種の状態分析が可能である。

文 献

- 1) T. Wolfram (Ed.): "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy", Springer, Berlin (1978).
- 2) W. H. Weinberg: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 115 (1978).
- 3) 池田重良, 村田勝夫, 文珠四郎秀昭: 化学の領域, **34**, 287 (1980); **34**, 363 (1980).
- 4) P. K. Hansma (Ed.): "Tunneling Spectroscopy", Plenum, New York (1982).
- 5) 伊理武男: 表面, **21**, 509 (1983).
- 6) N. M. D. Brown: "Spectroscopy of Surfaces", R. J. H. Clark, R. E. Hester, Eds., John Wiley and Sons, p.215, New York (1988).

- 7) J. L. Tomlin : *Prog. Surf. Sci.*, **31**, 131 (1989).
- 8) D. G. Walmsley, J. L. Tomlin : *Prog. Surf. Sci.*, **18**, 247 (1985).
- 9) 肥後盛秀 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 637 (2001).
- 10) M. Higo, S. Kamata : *Anal. Sci.*, **18**, 227 (2002).
- 11) K. W. Hipps, U. Mazur : "Handbook of Vibrational Spectroscopy", J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, Eds., vol.1, John Wiley and Sons, p.812, Chichester (2002).
- 12) M. Higo, M. Mitsushio : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* (色材), **81**, 294 (2008).
- 13) R. C. Jaklevic, M. R. Gaertner : *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 646 (1977).
- 14) R. C. Jaklevic, M. R. Gaertner : *Appl. Surf. Sci.*, **1**, 479 (1978).
- 15) M. R. Gaertner, R. C. Jaklevic : *Surf. Sci.*, **88**, 517 (1979).
- 16) R. C. Jaklevic : *Appl. Surf. Sci.*, **4**, 174 (1980).
- 17) W. J. Nelson, D. G. Walmsley, J. M. Bell : *Thin Solid Films*, **79**, 229 (1981).
- 18) J. L. Heiras, J. G. Adler : *Appl. Surf. Sci.*, **10**, 42 (1982).
- 19) R. R. Mallik, R. G. Pritchard, D. P. Oxley, C. C. Horley, J. Comyn : *Thin Solid Films*, **112**, 193 (1984).
- 20) B. O. Field, R. Hart, D. M. Lewis : *Spectrochim. Acta*, **41A**, 1069 (1985).
- 21) B. O. Field, J. E. D. Spencer : *Spectrochim. Acta*, **45A**, 445 (1989).
- 22) J. R. Bellingham, C. J. Adkins, W. A. Phillips : *Thin Solid Films*, **198**, 85 (1991).
- 23) K. W. Hipps, U. Mazur : *J. Phys. Chem.*, **96**, 1160 (1992).
- 24) U. Mazur, X. D. Wang, K. W. Hipps : *Anal. Chem.*, **64**, 1845 (1992).
- 25) M. Higo, X. Lu, U. Mazur, K. W. Hipps : *Langmuir*, **13**, 6176 (1997).
- 26) M. Higo, X. Lu, U. Mazur, K. W. Hipps : *Thin Solid Films*, **384**, 90 (2001).
- 27) M. Higo, T. Futagawa, M. Mitsushio, T. Yoshidome, Y. Ozono : *J. Phys. Chem.*, **B107**, 5871 (2003).
- 28) M. Higo, K. Fujita, Y. Tanaka, M. Mitsushio, T. Yoshidome : *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5083 (2006).
- 29) M. Higo, K. Fujita, M. Mitsushio, T. Yoshidome, T. Kakoi : *Thin Solid Films*, **516**, 17 (2007).
- 30) M. Higo, T. Miake, M. Mitsushio, T. Yoshidome, Y. Ozono : *Anal. Sci.*, **24**, 313 (2008).
- 31) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo : *Anal. Sci.*, **19**, 1421 (2003).
- 32) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo : *Sens. Actuators A*, **111**, 252 (2004).
- 33) E. Spinner : *Spectrochim. Acta*, **39A**, 189 (1983).
- 34) M. Liehr, S. Ewert : *Surf. Sci.*, **126**, 208 (1983).
- 35) M. Liehr, P. A. Thiry, J. J. Pireaux, R. Caudano : *Phys. Rev.*, **B31**, 42 (1985).
- 36) M. Liehr, P. A. Thiry, J. J. Pireaux, R. Caudano : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 1645 (1985).
- 37) S. de Cheveigne, S. Gauthier, J. Klein, A. Leger, C. Guinet, M. Belin, D. Defourneau : *Surf. Sci.*, **105**, 377 (1981).
- 38) D. G. Walmsley, W. J. Nelson, N. M. D. Brown, S. de Cheveigne, S. Gauthier, J. Klein, A. Leger : *Spectrochim. Acta*, **37A**, 1015 (1981).
- 39) J. T. Hall, P. K. Hansma : *Surf. Sci.*, **71**, 1 (1978).
- 40) A. Hida, M. Higo, S. Kamata : *Chem. Lett.*, **1991**, 837.

Study of Penetration of Polar Molecules through Lead Films by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy and Atomic Force Microscopy

Morihide HIGO ^{*,†}, Youichi IKEDA ^{**}, Shunichi KIDOGUCHI ^{**},
Masaru MITSUSHIO ^{*} and Toshifumi YOSHIDOME ^{*}

^{*} Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

^{**} Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

[†] Corresponding Author, E-mail : higo@apc.kagoshima-u.ac.jp

(Received March 4, 2010 ; Accepted April 26, 2010)

Abstract

Penetration of water, formic acid, acetic acid, and methanesulfonic acid through lead-top electrodes of tunneling junctions of Al/Al₂O₃/Pb was studied by inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) and atomic force microscopy (AFM). From the measurements of resistance of deposited lead films with various thickness, changes of junction resistance by penetration of water (water infusion), and IET spectra of water-infused junctions along with AFM morphology observation of the lead-top films, the mechanism of the penetration of water through the lead-top films was confirmed. It was found that water molecules penetrate the lead-top films along grain boundaries and reach the alumina surfaces, which results in the increase of the junction resistance. From the analysis of IET spectra of penetrated formic acid, acetic acid, and methanesulfonic acid and the morphology observation of the lead-top electrodes, these organic acids were found to penetrate the lead films together with water molecules and are adsorbed as anions at Lewis-acid sites (Al⁺) on the alumina surfaces.

Key-words : Penetration, Infusion, Lead films, Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS), Atomic force microscopy (AFM)