

超薄膜分子集団のフォノン情報制御による新多重多元記録方式の開発

田中 國昭

千葉大学工学部
電気電子工学科 教授

1. はじめに

近年、分子電子デバイスに向けて有機薄膜の分子オーダーでの制御性、およびその基礎物性の研究が活発に行われている。特に、有機超薄膜の機能性を有効に利用するためには目的とする分子の配列・配向制御技術が必要となり、分子素子を実現するには欠くことのできない技術である。LB (Langmuir-Blodgett)法は単分子膜単位で分子を配列させることが可能であり、有機超薄膜の高機能性発現に有力な手法である。これまで筆者らは分子の立体構造因子と分子間相互作用を積極的に利用した吸着LB法を用いて作製したLB膜の膜物性、さらに水相中から機能性色素が展開単分子膜(L膜)へ吸着する際の表面圧変化と面積変化から分子吸着状態について調べた結果を報告してきた。^{1, 2)}

本研究では、電極界面における分子オーダーでの評価法として有力である非弾性トンネルスペクトロスコピー (IETS: Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) を用いて有機単分子膜の分子状態評価、および、トンネルスペクトロスコピーを利用した有機高密度記録方式開発への基礎実験を行った。³⁻⁵⁾ ここでは、分子間相互作用を利用した自己構築膜である吸着LB膜のIETSおよびトンネルスペクトロスコピーのフォノン情報を用いた高密度記録方式を目指した技術原理を確認した研究結果とその成果について述べる。

2. 非弾性トンネルスペクトロスコピーの測定原理

ここでは、本研究の技術原理と密接に関係するIETSのフォノン情報の測定について検討する。有機分子を吸着させたトンネル接合における電流-電圧特性の2次微分に多くのピーク構造が見られることがR. C. Jaklevic, J. Lambe⁶⁾によって示された。これらのピーク構造は吸着分子の振動モードに対応し、非弾性トンネルスペクトロスコピー (IETS) と呼ばれる。この手法は、絶縁膜をトンネルする電子と試料分子の相互作用に基づく電子エネルギーのスペクトロスコピーであり、赤外分光法やラマン分光法で得られるピーク、および、それらに禁制な振動モードも同時に観測可能と考えられる。^{7, 8)} また、この測定法は非常に高感度で1分子層以下(10^{10} 分子/mm²程度)の評価も可能であり、超薄膜における分子状態評価には非常に有力な手段であるといえる。^{8, 9)} 一方、IETSはその測定領域とその他の測定手法の組み合わせにより、個々の分子振動モードから分子種、分子配向を評価するのみならず、不純物準位、

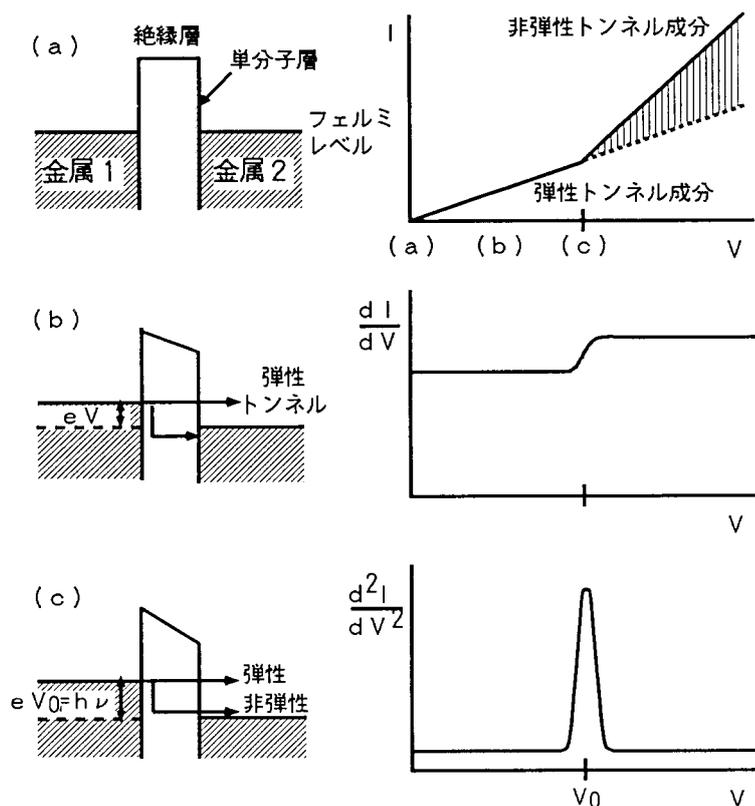


図1 IETSの測定原理

バンド構造や電子遷移に寄与するエネルギー準位等の情報が得られる。特に、最近急速な進展をみせている走査型トンネル顕微鏡(S TM)とその周辺技術の進歩により、個々の分子にアクセスできるトンネル分光法(S T S)による評価^{10, 11)}、さらには有機分子とS TM針を用いたクーロンブロッケイドの観測等¹²⁾の研究がにわかに注目されるようになってきた。以下、本研究の動作原理に直接関与するI E T Sの概要を述べる。

図1に示す金属/絶縁体/金属構造トンネル接合(a)を考える。最初、印加電圧Vを増加させた場合(b)、金属1の電子はエネルギーを保存しつつ金属2に弾性トンネルする。印加電圧が分子の振動励起エネルギーに対応する時($eV_0 = \hbar\omega$)、弾性トンネル電子に加え、分子を励起する非弾性トンネルのチャンネルが開く(c)。この非弾性トンネル過程の始まりとなる電圧 V_0 において微分コンダクタンス(dI/dV)はステップ状の増加を示し、2次微分(d^2I/dV^2)をとることによって $V = V_0$ でピークがみられることになる。トンネル電子と分子振動の相互作用についてD. J. Scalapino, J. Lambeら^{6, 8)}は赤外活性、ラマン活性モードに対する非弾性トンネル電流成分を量子力学的に各々、次式のように示している。

・赤外活性モード

$$I_I = N(dj/dV)_0 [(4\pi me)/(h^2\Phi)] \sum | \langle m | P_z | 0 \rangle |^2 | t | \ell / r_0 | \times \int_{-\infty}^{\infty} dE \{ f(E)[1 - f(E + eV - \hbar\omega_m)] \} \times N_1(E)N_2(E + eV - \hbar\omega_m) \quad (1)$$

・ラマン活性モード

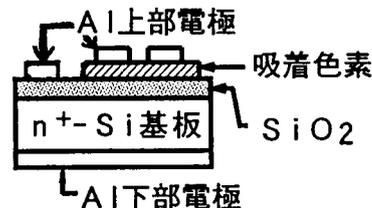
$$I_R = N(dj/dV)_0 [(4\pi me^3)/(16\ell^6 h^2\Phi)] \sum | \langle m | \alpha | 0 \rangle |^2 \times \int_{\mathbf{r}} \int_{\mathbf{r}'} t^2 r d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dE \{ f(E)[1 - f(E + eV - \hbar\omega_m)] \} N_1(E)N_2(E + eV - \hbar\omega_m) \quad (2)$$

ここで、 $N_1(E_1)$ 、 $N_2(E_2)$ は実効トンネル状態密度、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 $| \langle m | P_z | 0 \rangle |^2$ 、 $| \langle m | \alpha | 0 \rangle |^2$ は個々の振動励起確率、 N は分子数、 ℓ はトンネルバリアの厚さ、 r は吸着分子の位置に関する量である。

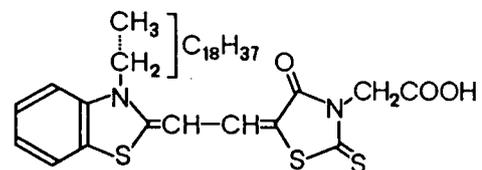
ここでは、理想的な金属/絶縁体/金属トンネル接合について述べたが、半導体基板、金属酸化膜、あるいはLB成膜分子のようにアルキル鎖が新たな絶縁層を形成するときは半導体バンド構造や酸化膜界面、および二重障壁層を考慮した解析が必要であり、注意を要する。

3. 試料作製と実験方法

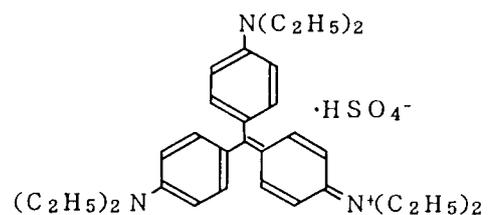
図2に試料構造と展開膜として使用したメロシアニン系色素(MC:(株)日本感光色素研究所)と水相中からの吸着色素として使用したエチルバイオレットG色素(EVG:和光純薬工業(株))を示す。このMCはP型半導体的性質、EVGはN型半導体的性質を有することが知られている。図3に吸着LB法の概略図を示す。使用したトラフはムービングウォール型LB装置(



(a) 試料構造



(b) メロシアニン (MC)



(c) エチルバイオレットG (EVG)

図2 試料構造と単分子膜の分子構造

日本レーザ電子(株)製)である。ここでは、あらかじめ水相中にE V G色素を注入した後、MC単分子膜を展開、圧縮後、LB膜を基板に累積した。本研究では、測定結果の再現性を高めるため、試料作製にはSi半導体プロセスを最大限に利用している。測定試料は吸着酸化法または分圧酸化法により、薄いSiO₂(~25 Å)を形成した高ドープSi基板(n型、抵抗率0.008 Ω・cm)上に吸着LB膜(単分子膜)形成し、最後に、直径1.2 mmのAl上部電極を真空蒸着法で形成した。

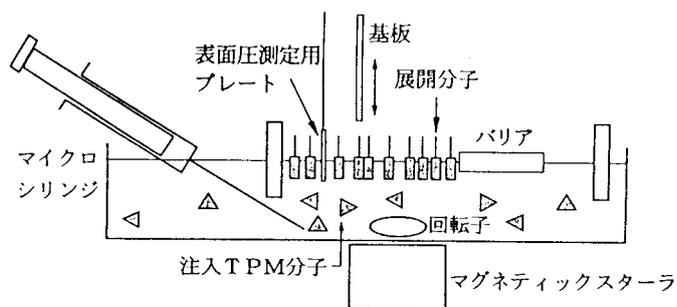


図3 吸着LB法の概略図

なお、IETSにおいてはトンネル障壁およびその界面の状態が測定結果と再現性に強い影響を与えるため、試料作製はすべてクリーンルーム内で行い、LB膜上へのAl電極蒸着には磁気浮上式(オイルフリー)のターボ分子ポンプを用いた真空蒸着装置を使用した。IETS信号は直流バイアス電圧に小信号流電圧(2-10 mV)を重畳し、試料に流れる電流の2次高調波成分を検出する定電圧2次高調波モード、および抵抗の低い試料に対しては定電流2次高調波モードで測定を行った。基本波周波数は測定回路系と雑音の関係から48 kHzを選んでいる。なお、IETS信号として不要なリーク電流・変位電流成分やSi/SiO₂に起因する成分を取り除くために、同一基板上に形成したトンネル接合素子(図2(a))との差動増幅を行い、測定感度を上げている。測定試料温度は極低温冷却器を用いて20 Kから室温まで可変としている。

4. 吸着LB膜の測定結果及び考察

吸着LB膜における分子間相互作用を調べる目的で、MCとE V G単分子膜および色素吸着LB膜のIETSを測定した。図4(a)に示したMC単分子膜のIETSではベンゼン環のC-C、C-H振動(図中ピークC)やC-S振動、CH₃振動、COO⁻振動(図中ピークA)などMC色素の分子構造に対応する振動が見られている。E V GのIETS(図4(b))にもベンゼン環の振動モード(図中ピークC)と置換基グループ-N(C₂H₅)₂の振動モード(図中ピークB)など分子骨格に起因するピークが得られている。一方、MC/E V G吸着LB膜のIETS(図4(c))では、MC、E V Gの分子骨格に起因するピーク以外に各ピーク強度比の変化ならびにピークシフ

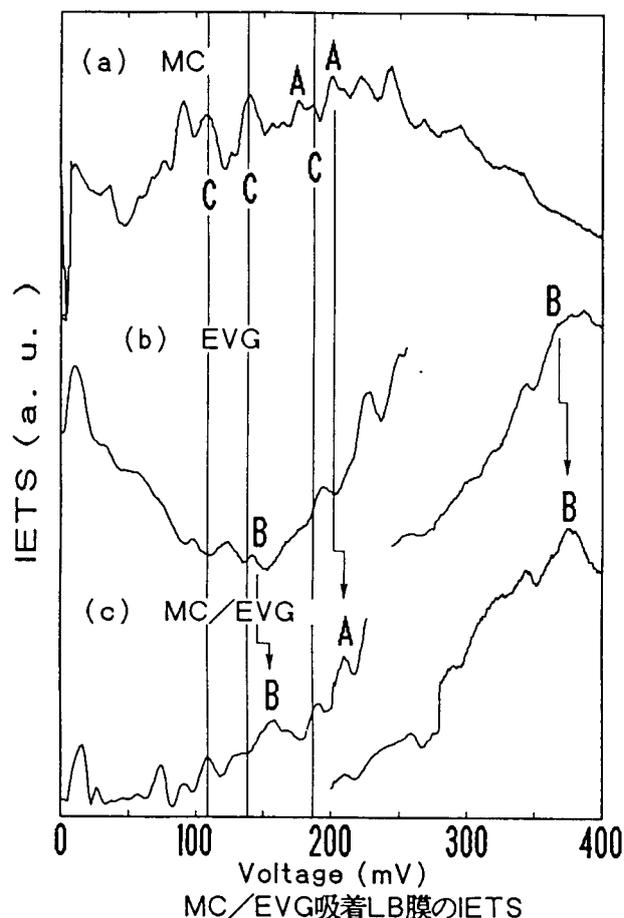


図4 吸着LB膜のIETS.

(a)MC単分子膜,(b)E V G薄膜,
(c)MC/E V G吸着LB膜
ピークA : COO⁻、ピークB : N(C₂H₅)₂
ピークC : ベンゼン環振動モード

トが観測された。特に、MC色素の COO^- に関連するモード（ピークA）とE V G色素の $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に関係したモード（ピークB）が変化しているということは、これらの置換基が吸着に関して重要な役割を果たしていることを示唆するものである。この結果は吸着LB膜において各色素の置換基から生じているダイポール-ダイポール相互作用の大きさと吸着力の大小関係を示す基礎実験結果¹⁾と良く一致する。

5. 高密度記録方式の提案と動作原理の確認

上述の試料構造において、上部金属電極を走査型トンネル顕微鏡(S T M)の針に置き換え、電気的外部信号により、有機単分子膜の分子配列・結合状態などを可逆的に変化させることができれば、高密度記録媒体として利用可能である。図5にトンネルスペクトルとS T Mを利用した高密度記録方式の構成を示す。有機超薄膜上を異なる電圧(電界、電流)で2次元走査しながら書き込み、特定の電圧または電圧スキャンしながらトンネルスペクトルの読みだしを行うことによって、S T M的な空間情報と光学的なスペクトル情報(図5(b)、(c))を併せ持つ高密度多重記録が期待できる。

ここでは、提案した高密度記録方式の技術原理を確認する基礎実験として、固定電極を形成した試料において実験を行った結果について述べる。有機材料として電子線で重合する ω トリコセン酸LB単分子膜に注目し、10, 20 Vの電圧パルス印加(コンデンサによる放電)、および、電子線照射前後のI E T S測定結果を比較した例を図6に示す。 ω トリコセン酸(ω T)単分子膜では分子構造に対応する振動モードが見られている。しかしながら、電圧パルス印加によって270 mV付近のピークの消失(図中矢印1)が見られ、電子線照射したものに近いスペクトルに変化する。また、23 mV付近の新しいピークの出現(図中矢印2)、さらには、その他のピークにも電圧シフト等が見られ、電圧パルス印加による分子構造変化(重合)を示唆する結果が得られた。ここでは、電子線照射によって重合することが分かっているモデル膜(ω トリコセン酸単分子膜)を用いた実験例を示したが、ドナー性、アクセプタ性分子吸着膜においても、電圧印加による可逆的なトンネルスペクトルの変化を確認した。

次に、固定電極でDA(12.8ジアセチレンモノカルボン酸)単分子膜のI E T S測定を行った結果を図7に示す。まず、電圧印加前のスペクトルでは、C-H伸縮振動

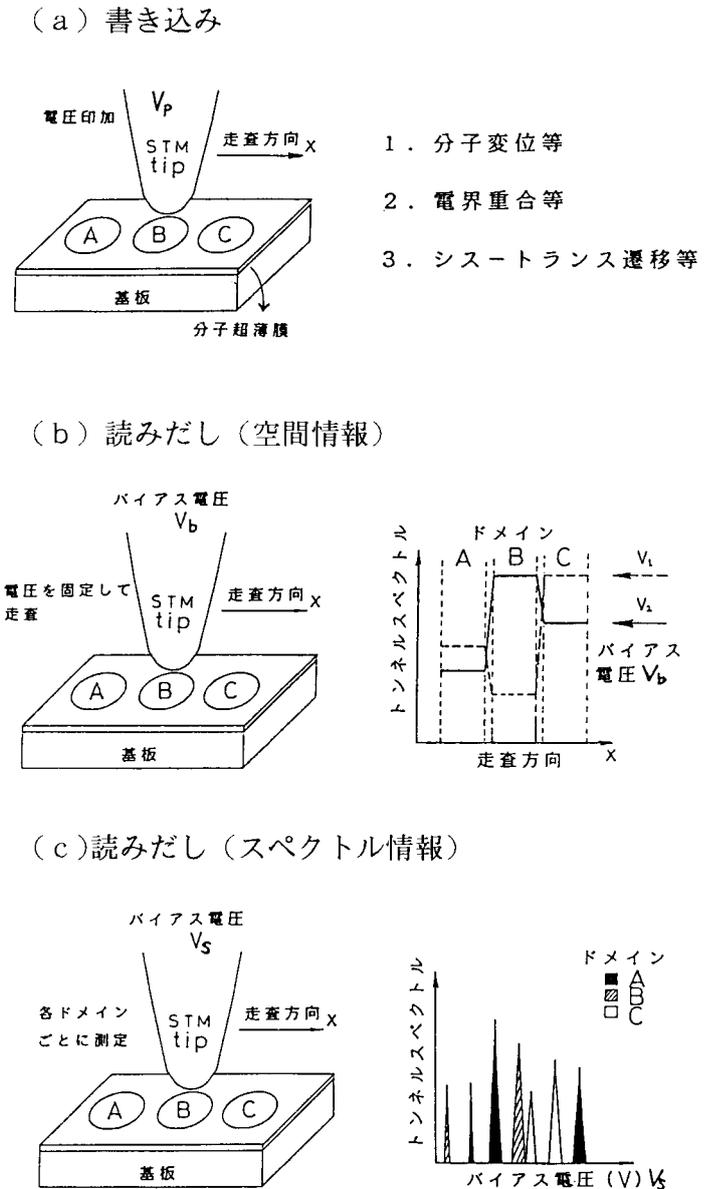


図5 高密度記録システムの構成
(a) 書き込み、(b)読みだし(空間情報)
(c)読みだし(スペクトル情報)

によるピークが360mV付近に確認できる。また、276mVにはC≡C伸縮振動によるピークが明瞭にみられることから、DA分子はまだ重合せずに存在しているといえる。5Vの電圧パルスを加えた後のスペクトルでは、O-H伸縮振動による320mVのピークが特に強く検出された。そのほか、300mV付近にも、電圧パルスによる影響とみられるブロードなピークが出現した。このピークは10Vの電圧パルスを印加した後のスペクトルにおいても確認できるが、バックグラウンドに埋もれかかっている。20Vのパルスを印加した場合には、190mV付近および230mV付近に比較的明瞭なピークが同時に出現したことから、C=C伸縮振動によるものと推定され、電圧パルスにより重合したものと考えられる。

これらの結果より電圧パルスを印加する事により、分子振動のピークがシフトし、スペクトル多重記録が行える可能性が示された。

以上で述べた高密度記録方式を、従来の光記録および、光学的スペクトル分解能を有し超高密度記録として注目されているPHB(Photochemical Hole Burning)と比較検討した結果を表1に示す。STMは原理的には個々の1分子にアクセス可能であり、単一分子でのIETSは20個程度のピークが見られる。(MC単分子の例)しかしながら、実際のデバイス応用面ならびに複数の分子間相互作用を電氣的スペクトル情報として利用するには1000個程度の分子ドメインを1ユニットセルと考えるのが妥当かも知れない。すなわち、1ユニット面積を増やすことによって、空間的高密度化は悪くなるが、スペクトル情報とトンネル電流を増やすことができ、電極針の走査も現在のハードディスク技術の延長線にあると言える。PHBでは使用する光の波長にも依存するが、波長スキャンする必要性から、ここでは最小スポット径を1μmとした。表1に示すように、ここで提案した有機超薄膜のトンネルスペクトルを利用した本記録方式はPHBに比べ、空間分解能で10³~10⁶倍、スペクトル分解能で1/3

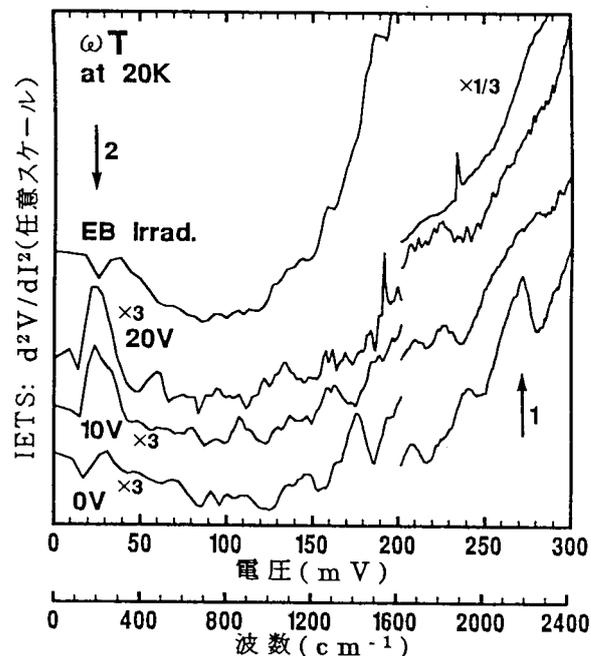


図6 ωトリコセン酸単分子膜のIETS電圧パルス0V、10V、20Vと電子線照射に対するスペクトル変化。

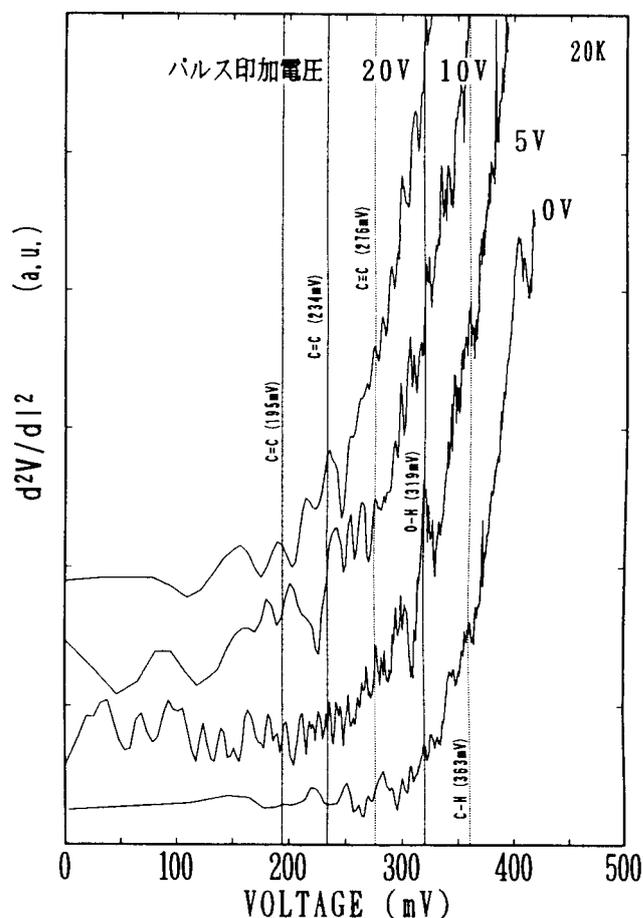


図7 固定電極によるDAのIETS

～1/50であるから、 $10^2 \sim 10^4$ 倍高密度となる。また、従来の光メモリが $\sim 10^8$ 、PHBが 10^{11} bit/cm²程度であるのに対し、本方式では $10^{13} \sim 10^{15}$ bit/cm²と見積られる。

6. まとめ

本研究では、色素吸着LB膜のIETSによる評価とトンネルスペクトルを利用した高密度記録方式の開発に関する基礎実験を行い、次の結果を得た。

- 1) 分子構造を反映した多数の振動モードのみならず、分子吸着に起因するピークシフト、ピーク強度変化が見られ、IETS測定が界面等における有機超薄膜の分子状態評価に有力な測定法であることを確認した。
- 2) 基礎的記録方式の実験において、電圧パルス印加による書き込みとIETSによる読みだしが確認された。
- 3) 有機超薄膜のトンネルスペクトルを利用した高密度記録について光メモリ、PHBと比較検討を行い、 $10^{13} \sim 10^{15}$ bit/cm²の超高密度記録が期待できることがわかった。

さらに、STMと併用したIETSあるいはSTSは、分子オーダーでのより詳細な評価、および孤立した分子内の電子状態を制御した高密度記録や単一電子トランジスタなどへの応用研究が可能であり、今後の展開が期待される。

最後に、本研究の実施に当たり、多大なご援助をいただいた(財)高柳記念電子科学技術振興財団ならびに関係者各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) C. Okazaki, S. Kuniyoshi, K. Kudo and K. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys., 28, L2031(1989).
- 2) K. kudo, H. Yageta, S. Kuniyoshi and K. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1775(1993).
- 3) K. Kudo, C. Okazaki, S. Kuniyoshi and K. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 30, 1452(1991).
- 4) 工藤, 國吉, 田中; 応用物理, 63, 491(1994).
- 5) K. Kudo, S. Kuniyoshi and K. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 34, 3782(1995).
- 6) R. C. Jaklevic and J. Lambe; Phys. Rev. Lett., 17, 1139(1966).
- 7) D. J. Scalapino and S. M. Marcus; Phys. Rev. Lett., 18, 459(1967).
- 8) E. L. Wolf; "Principles of Electron Tunneling Spectroscopy", Oxford University Press(1985).
- 9) M. N. Wybourne and S. C. Steele; GEC J. Research, 12, 23(1984).
- 10) 塚田, 渡辺, 内山, 清水; 応用物理 62, 1204(1993).
- 11) J. J. Boland; Phys. Rev. Lett. 67, 1539(1991).
- 12) 根城, 青野; 応用物理 62, 273(1993).

表 1

1) トンネルスペクトル方式	
• 空間分解能	
1個の有機分子	1 nm ²
1000個の分子ドメイン (アミン酸、MC分子占有面積 0.2-0.6 nm ²)	～10 ³ nm ²
• スペクトル分解能	
1ユニットセルで1分子	20
" 複数の分子	100
(MC単分子で20個以上のIETSピーク)	
2) PHB	
• 空間分解能	
光波長 数百～千nm	10 ⁶ nm ²
• スペクトル分解能	
1ユニットセルに	300～1000
(300nmの吸収範囲に3-10Å幅のホール)	