

有機ナノドットを用いた超高密度メモリ

Ultrahigh-Density Memory Using Organic Dot Structures

内藤 勝之
NAITO Katsuyuki

稗田 泰之
HIEDA Hiroyuki

田中 国義
TANAKA Kuniyoshi

近接場光を用いたテラビット級の超高密度メモリ媒体としての可能性を探査する目的で、耐熱性アモルファス有機色素分子(以下、アモルファス色素分子と略記)の10~50 nm 径の微小ドット構造への電荷注入による蛍光制御を試みた。ドナー性分子に対して、正の電圧を印加した場合には蛍光消光が見られた。電荷注入過程を調べることができると変位電流測定と蛍光強度変化の関係から、蛍光消光のメカニズムは、励起された分子から注入された自由電荷へのエネルギー移動が原因であることがわかった。分子ドット構造の走査型近接場光顕微鏡(SNOM)による蛍光像観察を行い、電荷注入による消光を確認した。

The effect of injected charges on the fluorescence of organic thin films consisting of donor molecular dot structures (10–50 nm diameter) was investigated. Fluorescence was efficiently quenched by charge injection. By a comparison of fluorescence measurements and current measurements, it was found that hole injection played an essential role in fluorescence quenching while electron injection did not. Coulomb interaction between photoexcited molecules and injected carriers was found to cause fluorescence quenching. Scanning near-field optical microscopy (SNOM) revealed that the fluorescence of organic dot structures was quenched by charge injection.

1 まえがき

半導体の分野では、バルク(大きな集合体)を微細加工して、いかに量子機能を出すかが課題になっている。一方、有機色素分子は、電子系が分子内で閉じた構造になっており、分子自体がすでに量子化されている。したがって、有機分子のナノ構造を研究するときのポイントは、分子をいかに集合体化(アッセンブル)し、分子単独にはない機能を発現させるかにある。

われわれは、有機ナノ構造を、超高密度メモリ媒体を達成するための手段として考えている。ハードディスクや光ディスクの容量は年々急速に増加しており、これには高度情報社会の進展による画像情報記録のニーズの高まりがある。今後本格化するハイビジョンの映像や、さらに高精細な画像を家庭で記録し、いつでも楽しむためには、2010年ごろには1インチ²(6.45 cm²)当たり1テラ(T: 10¹²)ビットの記録容量(DVDの約500倍)が必要と見積もられている。記録単位であるピットの長さは10~20 nmとなり、これを必要な転送速度である毎秒1ギガ(G: 10⁹)ビットで転送するには、1ピット当たりの読み出し時間はわずか1 nsとなる。

現在、超高密度メモリを達成する方法として、STM(Scanning Tunneling Microscopy)やAFM(Atomic Force Microscopy)など微小探針を用いたプローブ技術が注目されており^①、このSTMおよびAFMを用いた方法では、微小な凹凸形成によって、すでに1 Tビット/in²以上の

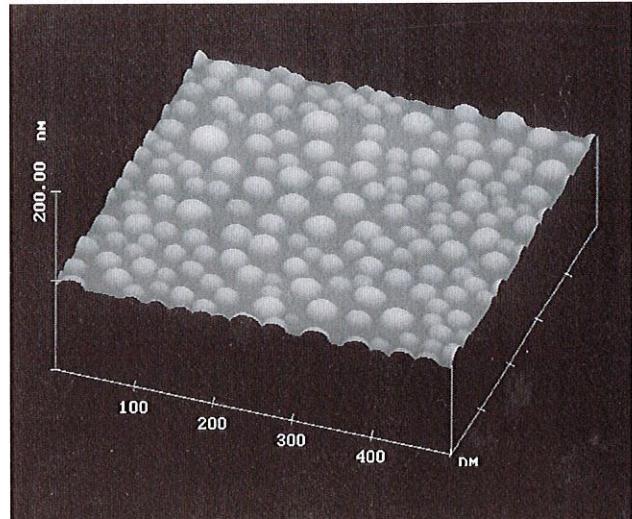


図1. 有機分子ドットのAFM写真 薄水化シリコン基板上にアモルファス色素分子(TTPAE、図2参照)を蒸着して作成した。
AFM image of organic dot structure

記録密度が達成されている。しかし、この方法は、プローブが試料に接触して走査するため、プローブ先端の摩耗が激しく記録ピットサイズを一定に保つことが難しい。

今回使用した走査型近接場光顕微鏡(SNOM)を用いる方法では、波長以下の微小開口から光が開口径とほぼ同距離だけ染み出す性質を利用して、ナノメートルの解像度を得ることができるので、Tビット級光メモリを実現する可能

性がある。また、媒体の光学的な性質を利用するため、原理的には非接触でよく、読み出し速度は利用できる光量によって決まる。すでに SNOM を用いて、100 G ビット/in² 以上の記録密度が達成されているが、まだ高速読み出しは実現されていない。

記録の書き込みは、光磁気記録媒体、相変化媒体の場合、光を熱に変換して用いる、いわゆるヒートモード記録で、より高密度記録が可能な光子を利用するフォトモード記録媒体としては、フォトクロミック材料(光化学反応を起こし、色が可逆的に変わる材料)を用いる研究が行われている。しかし、この場合は、繰返し耐性の向上と読み出し時の記録破壊の克服が大きな課題となっている。

われわれは有機 EL(ElectroLuminescence)の研究を端緒として、電気的、光学的に機能する耐熱性アモルファス有機色素分子の開発を進めている^②。アモルファス色素分子が直径 10~50 nm 程度の液滴状のドット構造(図 1)を形成することを見いだし、さらに分子単独状態では観測されない、電荷注入による蛍光消光現象を見いだした^③。蛍光は照射光とは波長が異なることから高感度の検出が可能であり、1 分子からの蛍光検出も可能である。記録単位が 10~20 nm サイズとなる T ビット級の近接場光メモリでは、従来の光磁気記録媒体や相変化媒体に対しては、低 SN 比の散乱光検出で高速読み出しができなくなるので、蛍光読み出しが必要になる可能性が高い。その場合、無機物と比べて有機物の短い蛍光寿命(ns オーダ)は高速読み出しに有利である。

ここでは、電荷注入による蛍光消光現象のメカニズムについて報告し、分子ドットを記録単位とする超高密度メモリの可能性について述べる。

2 アモルファス色素分子とドット構造

耐熱性のあるアモルファス色素分子はガラス転移温度(硬いガラス状態が軟化する温度)が室温以上で、100°C 以上となるものも多い。これらの分子を真空蒸着すると、室温の基板上では加熱融解した分子が急冷される条件になるので、均一なアモルファス膜が容易に形成される。しかし、蒸着量を減らしていくと、もはや均一膜は得られず、液滴状のドット構造となる。ドットの大きさは、基板がもつ表面エネルギーとアモルファス材料のガラス転移温度で主として決まり、表面エネルギーの小さい疎水性の基板上では分子がはじかれ、小さなドット構造が非常に高密度に作成される(図 1)。結晶性の分子では微結晶が重なった構造になり、アモルファス色素分子のように、分離したドットが形成されない。

検証したアモルファス色素分子 TTPAE, TAD, AIQ3, DNIBPC は、図 2 に示す分子構造をもつもので、それぞ

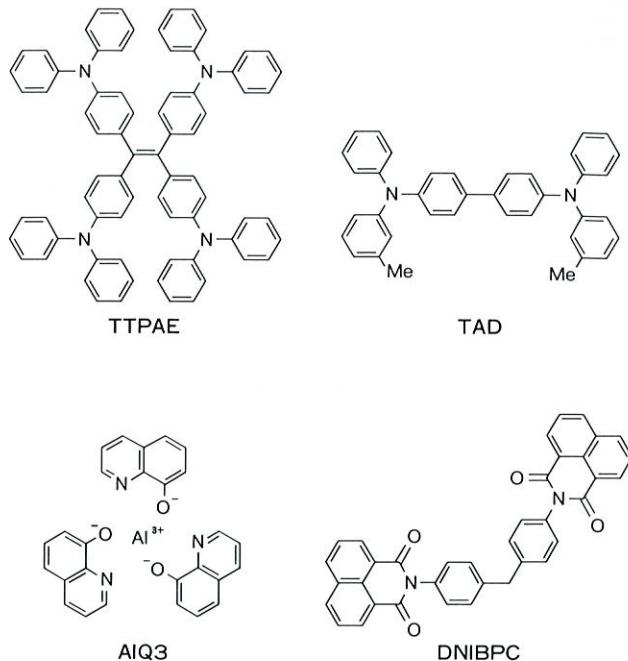


図 2. アモルファス色素分子の構造 図は平面的であるが、立体構造は球状で密な分子構造をしている。

Molecular structures of organic amorphous dyes

表 1. アモルファス色素分子の性質

Thermal, optical, and electronic properties of organic amorphous dyes

(単位)	T _m (K)	T _g (K)	λ _{cal} ¹⁾ (nm)	λ _{obs} (nm)	λ _{PL} ²⁾ (nm)	HOMO ¹⁾ (eV)	LUMO ¹⁾ (eV)
TTPAE	570	384	347	385	530	-6.94	-0.80
TAD	440	333	330	360	400	-7.09	0.63
AIQ3	685	448	380	390	530	-8.88	-2.56
DNIBPC	692	443	325	340	470	-9.60	-3.16

1) 吸収波長(λ_{cal})、電子的性質(HOMO, LUMO)は量子化学計算(PPP-CI 法)により計算した。

2) SiO₂/Si 基板上の励起波長 350 nm(ただし TAD : 300 nm)

れの熱的、光学的、電気的性質を表 1 に示した。

色素分子 TTPAE, AIQ3, DNIBPC は、ガラス転移温度(T_g)が 100°C 以上と高く、安定なアモルファスを形成する。

TTPAE, TAD は HOMO(最高被占有分子軌道)の準位は浅く、電子ドナー性が高い。一方、AIQ3, DNIBPC の HOMO は深く、LUMO(最低非占有分子軌道)の準位も深く、電子アクセプタ性が高い。また、これらの四つの分子は共に強い蛍光を可視光領域に発する。

ドナー性の強い TTPAE や TAD では図 1 で示すように微小なドットを形成した。より高い T_g のアクセプタ性分子である DNIBPC では、ドナー性の分子 TTPAE, TAD よりも小さいドット構造となった。

3 半導体基板上の有機分子ドットの蛍光強度

有機分子ドットの蛍光特性に対する注入電荷や電場などの影響を調べるうえで、まず SiO_2/Si 基板上での TTPAE ドット膜の蛍光特性を調べた。図 3 に種々の TTPAE 平均膜厚での、蛍光強度を基板 SiO_2 膜厚に対してプロットしたものを見せる。

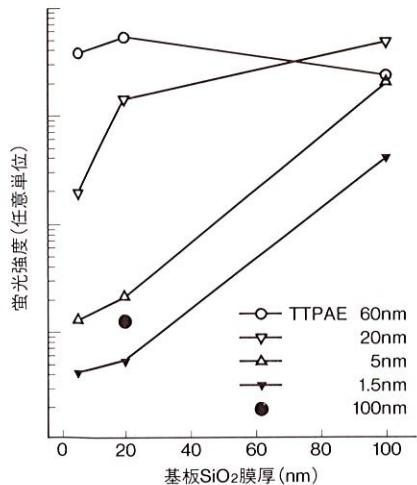


図 3. TTPAE 膜の蛍光強度の SiO_2 膜厚依存性 SiO_2 膜厚が薄いと蛍光強度が減少し、 SiO_2 膜厚変化に対する蛍光強度変化は分子膜厚が薄い場合に著しい。高不純物濃度 Si 基板(●)では蛍光強度が小さい。

Fluorescence intensity dependence of TTPAE film on SiO_2 thickness

図からわかるように、同じ TTPAE 膜厚であっても SiO_2 膜厚が薄くなるにしたがって蛍光強度が減少する。また SiO_2 膜厚変化に対する蛍光強度の変化は TTPAE 膜厚が薄い場合では著しく、厚い場合には小さい。

また、TTPAE 膜厚 100 nm の試料に対しては、基板 Si の不純物濃度を変えた実験も行った(図 3 中●)。高不純物濃度の Si 基板上では、低不純物濃度の基板上に比べて蛍光強度は一けた減少した。

この検証から、蛍光強度の変化については、①薄い酸化膜上で強く消光する(蛍光強度が減少する)、②厚い分子膜厚の場合には酸化膜厚に対する変化が小さく、基板 Si のキャリア密度(不純物濃度)に相関がある、ということがわかり、分子膜から SiO_2 膜を介した Si 表面へのエネルギー移動によるものと考えられる。

この結果は、蛍光色素／酸化膜／半導体という構造でのものであるが、類似した系として、酸化膜の代わりに有機絶縁膜を用いた構造についても同様の蛍光消光に対する絶縁膜依存性が報告されている。

4 電荷注入による色素分子薄膜の蛍光強度変化

電極から TTPAE 膜への電荷注入を、変位電流測定を用いて検討した³⁾。 SiO_2/Si 上の TTPAE ドット構造の上に半透明の上部電極(Au, 膜厚 10 nm)を蒸着し、電極への印加電圧に対する蛍光強度変化を調べた。

図 4 に示すように蛍光強度は正の印加電圧 V が増加するに従い減少し、最大 60% 程度減少した。一方、負の印加電圧では蛍光強度は一定値に飽和した。

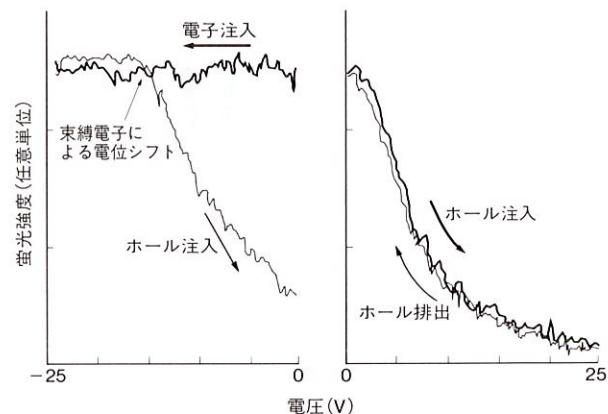


図 4. TTPAE 膜の電荷注入による蛍光強度変化 ホール注入・排出と蛍光強度增加・減少は対応している。

Relationship between change in fluorescence intensity and carrier injection

印加電圧が正の領域ではホール注入が観測され、注入量の増加とともに蛍光強度は減少した。このとき、ホール注入と排出は可逆的に起り、蛍光強度もそれに応じて可逆的に変化した。しかし、蛍光スペクトルは変わらなかった。一方、電圧を負に印加すると、最初に電子注入が見られた。しかしながら、電子は膜中の酸素分子などアクセプタ性不純物にトラップされると考えられる。電子がトラップされるため、膜の電位が負にシフトし、電圧が負の領域でもホール注入と排出が観測されようになり、蛍光強度も変化した。この場合も、蛍光スペクトル自体には変化はなかった。

変位電流波形から注入されたホールの量を見積もることができる。それによるとホール数は全 TTPAE 分子数に対してわずか 0.01% 程度であり、TTPAE 分子の酸化(化学反応)によって蛍光強度が変化しているのでないことがわかる。また TTPAE 膜厚を変化させた実験からは、注入ホールは TTPAE 膜中の SiO_2 界面近傍にあることがわかった。

以上の結果から、蛍光消光は励起分子から TTPAE 膜中に注入された自由キャリアであるホールへのエネルギー移動によると考えられる。

われわれは一つの有機分子ドットを単位として、電荷の注入・排出を書き込み・消去方法として、蛍光を読み出し方法

とする超高密度メモリを提案した。上述の機構によれば、ドットが小さいほうが励起分子と SiO_2 界面のホールとの距離が小さくなるため、蛍光消光率が高く、かつ、ホール数が少なくてすむため、高速で電荷の注入・排出が可能と考えられる。

5 SNOM による蛍光観察

以上の結果から、SNOM 観察は、ドナー性の高い TTPAE

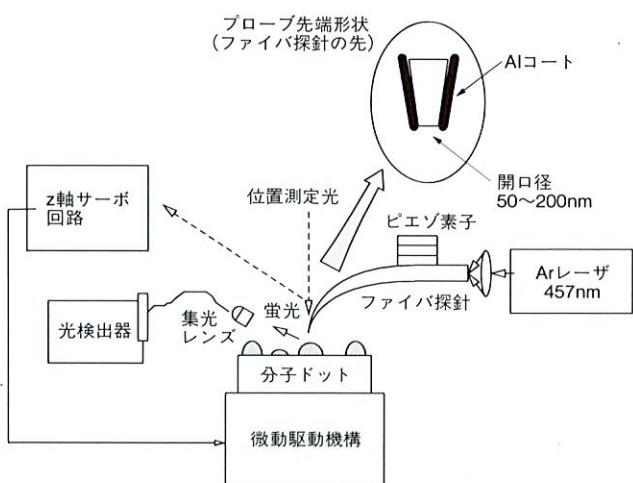


図5. SNOM の概略 Ar レーザ近接場光をファイバ探針から分子ドットに照射し、蛍光を観測する。

Schematic diagram of scanning near-field optical microscope

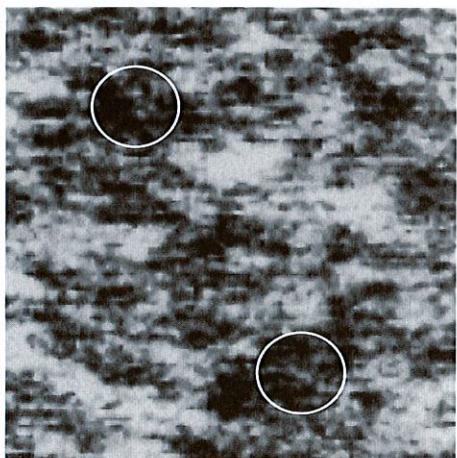


図6. 電荷注入による SNOM 像における蛍光消光領域($3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 領域) AFM から $2\ \mu\text{m}$ おきに電荷を注入し、SNOM で観測した。円内で示すように $2\ \mu\text{m}$ おきに蛍光消光領域が観測された。

Fluorescence SNOM images of organic dot structures where holes were injected at spacings of $2\ \mu\text{m}$

(平均膜厚 $10\ \text{nm}$)/ SiO_2/Si の試料について、図5で示す自作の装置を用いて行った。ファイバへ入力する励起光の強度を $0.9\ \text{mW}$ にしたところ明瞭(りょう)な蛍光像が観察された。

色素分子ドットへの電荷注入による SNOM 像の変化については、試料への電荷注入は Au コートした AFM 探針を使って行い、その後、探針を光ファイバ探針に換え、SNOM 像を撮るという方法を試みた。AFM 探針による電荷注入は印加電圧 $40\ \text{V}$ で、 $2\ \mu\text{m}$ おきに $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の範囲に対して行った。光ファイバ探針は観察領域が電荷注入された $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の領域に入るようアプローチした。図6に、電荷注入後の SNOM 像を示した。SN 比および分解能の状態は良くないが、 $2\ \mu\text{m}$ おきに円で示した位置での蛍光強度が、周囲と比べて弱くなっていること、電荷注入により分子ドットの蛍光が消光されたことがわかる。

6 あとがき

アモルファス色素分子のナノドット構造に特有な電荷注入蓄積と、それによる蛍光消光について詳細に述べた。今後、蛍光強度変化の高い材料、ドット構造の配列化や平坦(たん)化を行うとともに装置開発を進め、T ビット級の超高密度メモリとしての可能性をさらに探索する。

文 献

- (1) 保坂純男. SPM を用いた超高密度記録の現状と将来. 表面科学, 18, 1997, p.219-225.
- (2) Naito, K., et al. Molecular design, syntheses, and physical properties of nonpolymeric amorphous dyes for electron transport. J. Phys. Chem. A, 101, 1997, p.2350-2357.
- (3) Hieda, H. et al. Fluorescence quenching induced by injected carriers in organic thin films. Thin Solid Films, 331, 1998, p.152-157.



内藤 勝之 NAITO Katsuyuki, D. Eng.

研究開発センター 基礎研究所研究主幹、工博。
有機電子材料(メモリ、ディスプレイ、光電池)の研究・開発に従事。日本化学会、高分子学会会員。
Advanced Research Lab.



稗田 泰之 HIEDA Hiroyuki

研究開発センター 基礎研究所。
プローブ顕微鏡を用いた高密度メモリの研究・開発に従事。応用物理学会会員。
Advanced Research Lab.



田中 国義 TANAKA Kuniyoshi

研究開発センター 基礎研究所主任研究員。
SPM 関連(溶液 AFM、SNOM、磁区観察 STM)システムの研究・開発に従事。
Advanced Research Lab.