



Title	CONDUCTING CHARGE-TRANSFER TRANSITION METAL COMPLEXES FOR INFORMATION STORAGE
Author(s)	山口, 祥司
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39617
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	山 口 祥 司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 12016 号
学位授与年月日	平成 7 年 5 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	CONDUCTING CHARGE - TRANSFER TRANSITION METAL COMPLEXES FOR INFORMATION STORAGE (導電性電荷移動型遷移金属錯体による情報記録に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 谷 一英 (副査) 教授 中戸 義禮 教授 松村 道雄

論文内容の要旨

情報化社会の発展により情報記録素子は、より高い記録密度が求められるようになっている。近年、原子・分子レベルの表面解析に用いられはじめた走査型トンネル顕微鏡(STM)はその高い分解能を利用して、ナノメータースケールでの表面修飾ツールとしても脚光を浴びており記録素子への応用が期待されるが具体的な研究例はまだ少ない。本学位論文は、電界による相変化を起こす導電性及び半導電性の電荷移動型遷移金属錯体を用い、かつ電界発生源としてSTM探針を用いたナノメータスケール表面修飾による高密度情報記録の試みに関するものである。

本論文では、材料系として特異な電界誘起相変化をおこすことが知られているテトラシアノキノジメタン(TCNQ)及びその誘導体の遷移金属(銀及び銅)塩を取り上げた。まず、TCNQ類似の新規な材料系としてジシアノキノンジイミン(DCNQI)系を調べ、既存のTCNQ系に比べ光記録の感度が2.5倍高感度であることを見出した。次に記録素子として使用するためには薄膜化が必要なため良質な膜作成法について検討を行ない、従来の金属/TCNQ二層蒸着膜加熱法では膜作成が困難であった電子受容性の弱い2,5-ジアルキル置換TCNQ, 2,5-ジアルコキシ置換TCNQ及びDCNQIの銅錯体薄膜の作成については今回新たに二層蒸着膜アセトニトリル蒸気暴露法を開発、初めて薄膜作成を可能とした。これらの材料についてSTMを用いてこれら電荷移動型遷移金属錯体の表面観察を試み、TCNQ銀錯体及びDCNQI銅錯体の分子像の観察に初めて成功、分子モデル及び分子軌道計算から予想される像と一致することを確認した。これらのSTM観察中、STM探針に対して錯体の相変化電界閾値よりも高い電界で走査した際、試料表面が約100ナノメーターの範囲で電界誘起相変化することを新たに見出した。次にこの現象を人為的に起こさせることを試み、外部パルス発生器の追加及びSTM走査ソフトウェアの改造により、任意の場所に相変化を起こさせることに成功、電荷移動型遷移金属錯体上の超高密度情報記録応用の可能性を示した。更に、各種TCNQ誘導体及びDCNQIの銅錯体についてSTMによる相変化現象を詳しく調べ、CuDCNQI錯体では最小直径3.6 nm(23分子分の面積に対応)、すなわち光ディスクの約77000倍の記録密度に対応するスポットサイズまで形成できることを示した。また、CuTCNQ錯体の場合には、記録に使用したのと逆極性の電圧パルスの印可により先に記録したスポットが消去できる可能性も見出した。そして、この現象を応用することにより究極的には書き換え可能な分子レベルの超高密度の記録素子ができる

可能性があることを示した。

論文審査の結果の要旨

高密度情報記録素子は、情報化社会において最も重要な電子デバイスの一つである。本論文は、電界誘起相変化を起こす導電性の電荷移動型遷移金属錯体薄膜と走査型トンネル顕微鏡（STM）を組み合わせた新しい超高密度記録の試みに關し取りまとめたものである。

まず、著者は電界誘起相変化を起こす材料としてこれまで知られていたテトラシアノキノジメタン（TCNQ）誘導体の銅及び銀錯体に加え、新たにジシアノキノンジイミン（DCNQI）の銅及び銀錯体がTCNQ系の半分以下の電界で光相変化することを見出している。次に記録素子として利用するため、同錯体の薄膜化を試み、今回新たにアセトニトリル蒸気暴露法を開発し良質な薄膜作成を可能とした。本方法は、従来の電子受容性の強いアクセプター分子（TCNQ等）の金属錯体の薄膜作成に用いられる加熱法が適用できない、比較的電子受容性の弱いアクセプター分子（2, 5-ジアルキル、2, 5-ジアルコキシ置換TCNQ等）の金属錯体の薄膜作成にも適用可能であり、全く新しい汎用性のある電荷移動錯体薄膜作成法ということができる。

次に、著者は上記TCNQ及びDCNQI系錯体のSTM観察を試み、銀TCNQ錯体及び銅DCNQI錯体の分子像の観察に成功、分子軌道法計算及び分子モデルよりその像の妥当性を議論している。更に、これらの像を観察中、試料表面がSTM探針から出る電界によりナノメータースケールで相変化することを見出している。著者はこの現象を人為的に起こさせるため、市販STMへの外部パルス電源の追加及び操作ソフトの改造を行い、TCNQ及びDCNQI系錯体上の任意の場所に相変化を起こすことに成功した。これにより、銅DCNQI錯体上では直径3.6nmのサイズ（23分子分の面積に相当）までの書き込みができる、既存の光ディスクの約77000倍の情報を書き込める可能性があることを明らかにした。また銅TCNQ錯体の場合、書き込んだパルス極性と逆極性のパルスを印可することにより、書き込んだ情報を消去できる可能性も明らかにした。

以上、著者は導電性の電荷移動型遷移金属錯体薄膜を記録メディアとして用い、STMを書き込み、読み出し、消去に用いることにより究極的には書き換え可能な分子レベルの超高密度記録素子ができる可能性を示したもので、本論文は博士論文として価値あるものと認める。