

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－ドイツ研究交流）

1. 研究課題名：「走査型マルチプローブ超高密度記録のための電気的安定記録媒体の研究」
2. 研究期間：平成 21 年 8 月 3 日～平成 25 年 3 月 31 日
3. 支援額： 総額 17,340,000 円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め 6 名までを記載）

|              | 氏名                   | 所属                     | 役職    |
|--------------|----------------------|------------------------|-------|
| 研究代表者        | 小野崇人                 | 東北大学大学院工学研究科           | 教授    |
| 研究者          | 戸田雅也                 | マイクロシステム融合研究<br>開発センター | 助教    |
| 研究者          | 吉田慎哉                 | 東北大学原子分子材料科学<br>高等研究機構 | 助教    |
| 研究者          | 板倉（中村）<br>明子         | 物質材料研究機構               | 主席研究員 |
| 研究者          | Liang He             | 東北大学大学院工学研究科           | 学生    |
| 研究者          | Mohd Faizul<br>Sabri | 東北大学大学院工学研究科           | 学生    |
| 参加研究者 のべ 6 名 |                      |                        |       |

相手側（研究代表者を含め 6 名までを記載）

|              | 氏名                | 所属   | 役職 |
|--------------|-------------------|--|----|
| 研究代表者        | Rüdiger Berger    | Max Planck Institute for Polymer<br>Research                                 |    |
| 研究者          | Jochen S. Gutmann |  |    |
| 研究者          | Hans-Jürgen Butt  | Max Planck Institute for Polymer<br>Research                                 |    |
| 研究者          | Ali Golriz        | Johannes Gutenberg Universit<br>y Mainz, Institute for Physical<br>Chemistry |    |
| 研究者          | Tassilo Kaule     | Johannes Gutenberg Universit<br>y Mainz, Institute for Physical<br>Chemistry |    |
| 研究者          | Stefan Weber      | Max Planck Institute for Poly<br>mer Research                                |    |
| 参加研究者 のべ 8 名 |                   |  |    |

5. 研究・交流の目的

本研究交流は、双安定導電性高分子薄膜からなる記録媒体の作製とその機械的安定性を達成することを目的とする。

具体的には、日本側の導電性高分子を用いた記録媒体の作製および走査型プローブ顕微鏡（SPM）による記録に関する知見と、ドイツ側の導電性プローブ顕微鏡による耐摩耗性のある導電性評価手法を組み合わせ、機械的に安定した有機双安定記録媒体記録媒体および小型記録システムの開発を目指す。

両国の研究チームが本研究交流を通じて相互補完的に取り組むことで、既存の記録素子ではなし得ない超高密度な記録素子の実現が期待される。

## 6. 研究・交流の成果

### 6-1 研究の成果

新しい有機記録媒体の合成として、フェノチアジンと呼ばれる酸化還元活性部を有する高分子を原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization、ATRP) を用いて、合成することに成功した。この新しい重合体は、電圧を印可することにより、双安定な状態を遷移することができる。導電性の走査型顕微鏡 (SPM) を用いて書き込み・読み込み試験を行い、双安定な2状態を導電率の違いで区別できることを示し、例えば、この2状態を導電性の高いON状態と低いOFF状態として記録した。導電性の高いON状態では、フェノチアジンの酸化によって安定して存在する陽イオンを分子内に形成している。記録状態は、サイクリックボルタメトリ法と電子スピン共鳴法、光学的分光法によって評価し、その結果、記録した酸化状態が長時間保持されることを確認し、不揮発性有機的記録媒体として応用できることを示した。さらに、重合体で形成されるフェノチアジンから作られている薄膜は機械的にも比較的安定的であることが示された。本研究では、記録媒体である導電性高分子薄膜の接着性や弾性特性、耐摩耗性などの機械特性評価とその評価法の確立を行った。金電極上に膜厚 30nm 程度のポリアニリンブラシを形成し、SPM によってフォースカーブ分布像を取得・解析することでマイクロ・ナノスケールでの弾性特性を評価した。その結果、このポリアニリンブラシのヤング率は、ポリメチルメタクリレートと同程度 (約 5GPa) であることがわかった。また、金属探針との凝着力も少なく、スピコート膜と比較して摩耗耐性があることが実証された。

上記のポリアニリンブラシは可逆的導電性変調が大気中でできる一方で、記録の書き込みと消去を繰り返すことで劣化することが確認された。また、この薄膜の記録特性の不均一性も確認された。この原因の一つは、高分子ブラシを構成する分子鎖の配向性と分子長がでたらめであることが一因であると考えられた。そこで、導電性スイッチング高分子として芳香族ポリイミドを選択した。このポリイミドは通常絶縁性であるが、適切な修飾電圧を印加すると、電荷トラップもしくは電子供与基-求引基間での電荷移動が誘起されて導電性に転移することがわかっている。この導電性変調は不活性雰囲気中でも可能であり、記録デバイスを封止することで、耐久性に優れたシステムを実現できると考えられる。また、成膜方法には、分子層堆積法を採用した。分子層堆積法は、成膜過程において、表面化学反応の自己停止機構が作用する為、一分子層レベルの均一な膜厚制御が可能となり、分子鎖が垂直配向した超均一な高分子薄膜を成膜する事ができる。成膜実験の結果、4-アミノチオフェノールで修飾した Au 表面に対して成膜することにより、密着性に優れた表面粗さ 1nm 以下の極めて均一なポリイミド薄膜の成膜に成功した。そして、成膜したポリイミド薄膜に対して走査型プローブ顕微鏡を用いて超高真空中での電氣的修飾実験を行った。その結果、ポリイミド薄膜の導電性を、ナノメートルスケールで4~5桁変化させることに成功した。すなわち、本記録原理は、高い信号/雑音比の確保と高速の記録読み出しが期待できることを実証した。また、超高真空中において電氣的修飾が可能であるということから、本記録メカニズムは化学反応を伴わない純電氣的な物理現象を利用していることを実証した。

### 6-2 人的交流の成果

日本側の研究者は、2名がそれぞれ相手側研究所に一ヶ月、1週間滞在し、記録媒体材料の候補となる芳香族ポリイミドの合成や開発評価のためのサンプル作りを行った。日本側は、MEMS 分野の研究者であるため化学合成経験は皆無であったが、滞在中の合成実験を通じて高分子合成のノウハウを学んだ。また、日本とは異なる生活や研究のスタイルを体験することで視野を広げることができた。

7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

相手側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

| 論文<br>or<br>特許 | ・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年<br>・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、<br>出願番号、出願人、発明者等  | 備考       |
|----------------|---|----------|
| 論文             | Liang He, Masaya Toda, Yusuke Kawai, Mamoru Omori, Toshiyuki Hashida, Ruediger Berger, Takahito Ono, Fabrication of CNT-carbon composite microstructures using Si micromolding and pyrolysis, Microsystem Technologies, pp. 1-8 Article in Press, 2013.   | 日独<br>共著 |
| 論文             | Liang He, Masaya Toda, Yusuke Kawai, Mohd Faizul Sarbi, Mamoru Omori, Toshiyuki Hashida, Takahito Ono, “Fabrication of a Si-PZT Hybrid XY-Microstage with CNT-Carbon Hinges”, IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines 132, pp. 425-426, 2012.  |          |
| 論文             | Ali A. Golriz, Tassilo Kaule, Jeannine Heller, Maria B. Untch, Philipp Schattling, Patrick Theato, Masaya Toda, Shinya Yoshida, Takahito Ono, Hans-Juergen Butt, Jochen Stefan Gutmann, and Ruediger Berger, “Redox active polymers with phenothiazine moieties for nanoscale patterning via conductive scanning force microscopy”, Nanoscale 3, pp. 5049-5058, 2011. | 日独<br>共著 |
| 論文             | Shinya Yoshida, Takahito Ono and Masayoshi Esashi, “Local electrical modification of a conductivity-switching polyimide film formed by molecular layer deposition.”, Nanotechnology 22, pp. 335302, 2011.   |          |
| 特許             | 薄膜のヤング率相当の機械特性の測定方法とそれに用いる装置、日本、出願日：平成19年3月2日、出願番号：特願2007-053334、出願人：独立行政法人物質・材料研究機構、発明者：中村明子/五十嵐慎一/戸田雅也/ベルガー ルーディガー、登録日：平成24年2月24日、登録番号：特許登録第4930940号。   |          |