

研究課題別評価

1. 研究課題名 強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性

2. 研究者氏名 石田謙司

3. 研究の狙い：

本研究では、有機分子の発現する強誘電特性に注目し、その効率的な機能発現を促す"秩序場"の開発と有機強誘電特性の微視的メカニズムの解明を目的とした。特に、研究目的に特化した有極性材料として低分子量体(オリゴマー)を用いることで、従来行われてきた高分子量体(ポリマー)では困難であった高い秩序制御と物性探索にチャレンジした。具体的な研究項目として(1)強誘電性発現を促す秩序構造の探索、(2)構造特性(結晶相 配向性、コンフォメーションなど)と強誘電物性の相関、(3)ナノスケール分極ドメインの形成と最小化、に関する実験的研究を行ない、それら結果から有機分子の構造特性と電子物性の相関性、及びナノスケール領域での物性発現の可能性について検討した。

4. 研究結果

1) 強誘電性発現を促す秩序構造の探索

本研究では、フッ素と水素の電気陰性度差に由来する電気双極子を分子構造に内包したビニリデンフルオライド・オリゴマー(VDF オリゴマー; $\text{CF}_3-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-\text{I}$, $n=12,15,17,21,22,29$)を有極性分子として選択した。低分子系材料を用いることで不純物混入かつ熱分解のない真空成膜が可能となる一方、VDF オリゴマー薄膜の構造 配向は、成膜時の基板温度(T_s)、基板種類などに大きく依存して変化した。成膜パラメータを変化させて強誘電性発現のための最適条件を探索した結果、(1)アルカリハライド単結晶基板上に作製したエピタキシャル成長膜、(2)低温基板(-120 度以下)に成膜したクエンチング膜、において分子鎖が平行配向した強誘電相 I 型膜を形成できる事を明らかとした。膜の結晶性のみを考えれば、物性発現にはエピ成長法による成膜が有利であるが、膜表面の平坦性、金属基板上への直接成膜が可能である、という観点からはクエンチング法が有利である。

2) 構造特性(結晶相 配向性、コンフォメーションなど)と強誘電物性の相関

上記2手法により構造制御した VDF オリゴマー膜を対象として従来全く報告されていないフッ素系鎖状分子の強誘電物性の発現と強誘電材料としての基礎データ収集、メモリーデバイスへの応用可能性を探った。その結果、VDF オリゴマー($n=17$)膜にて非常に矩形的な D-E ヒステリシス曲線の観測に成功し、VDF オリゴマー材料の強誘電性を電氣的に初めて証明した。特に、周波数 15mHz にて測定された残留分極量(P_r)は約 130mC/m²、抗電界(E_c)は約 120MV/m を示し、 P_r 値は VDF ポリマー膜 (60mC/m²) の約 2倍であった。これは工業応用されている P(VDF/TrFE) (約 100mC/m²) と比較しても高く、有機材料の中でも最高レベルである。ポリマー体ではアモルファス部の存在によって消失している成分が、高結晶性のオリゴマー材料では有効に働いていると考えられ、低分子系の特性を生かし秩序制御を行った成果である。また、メモリーデバイスとしての耐久性を示す P_r 値の疲労測定(分極反転回数依存性)では、10 万回以上の疲労特性を示すサンプルも存在し、ディスプレイなメモリー応用の可能性が示唆された。

3) ナノスケール分極ドメインの形成と最小化

SPM の導電性カンチレバーを可動式の上部電極と見なし、外部電圧を印可することによって分極ドメインの形成を試みた。導電性カンチレバーから $\pm 10V$ のパルス電圧を印可してポーリング(分極処理)を行ない、その逆圧電応答信号を観測した。表面形状像では薄膜表面の形状変化は観測されないものの、圧電応答像において印可した電圧極性に応じた信号が検出されたことからメモリーの基本動作である書込み(R)、消去(E)、再書込み(RW)が可能であることが示唆された。また、II型結晶薄膜(常誘電相)ではI型結晶薄膜(強誘電相)の約2倍の分極反転電圧を必要とする実験結果から、ポーリング初期電圧低減のためにも薄膜構造をI型結晶相へ制御する重要性が示された。

SPM 技術を用いることでナノスケールでの分極ドメイン形成が可能となる。そこで、局所ポーリングのパラメータ条件(電圧値、印可時間)を変化させ、分極ドメインの微細化を試みた結果、最小分極ドメインサイズ(直径約 65nm @V, 0.02sec)を達成した。分極ドメインの更なる微細化には、SPM 探針の先端曲率を小さくすると共に、表面電荷の挙動を制御する必要がある。今後、有機材料、デバイス構造、測定系などを最適化し、分子レベルでの分極制御を目指していきたい。

5. 自己評価

本研究では、強誘電性低分子の秩序構造と電子物性の相関探索、及びナノ領域における機能発現の可能性を探ることを主題とした。目的達成のため、低分子系材料を用いたことは、秩序構造を形成する上で非常に有効であり、結晶相、配向、表面荒さなどを効果的に制御できた。強誘電物性の探索は、膜厚 数百? 数十 nm である「薄膜デバイス」、そして膜厚 数十 nm 以下の「分子ナノエレクトロニクスデバイス」、という2方向から適した測定機器を選択、開発、改良しつつアプローチした。強誘電性薄膜デバイスの研究では、秩序制御の効果が強誘電物性に強く反映され、有機材料中で最高の残留分極値(Pr)の発現できたことは、非常に意義深いと感じている。その後、実デバイスへの応用に向けた検討も行ない、克服すべき課題が多いことも分かったが、VDF 低分子の有用性、応用展開の可能性を強くアピールできたと考えている。また、分子エレクトロニクスを指向した局所電子物性評価では、低分子膜の表面形状が高分子膜に比較してスムーズであることから実験再現性は向上したものの、ナノ領域での強誘電特性には大きな差異は観測されなかった。この結果が測定手法の問題なのか、材料の本質なのか、切り分けて議論するには、測定系の更なる高精度・高分解能化が必要であり、分子レベルでの物性発現メカニズムの探究と共に、今後の検討課題としたい。

6. 研究総括の見解：

強誘電性低分子の秩序構造と電子物性の相関探索、及びナノ領域における機能発現の可能性を探ることを主題とした。低分子系高結晶性のオリゴマーの特性を生かして秩序制御を行うことで10万回以上の疲労特性を示すサンプルを得ており、メモリー応用の可能性を示唆している。強誘電性薄膜デバイスの秩序制御の効果を明らかにし、有機材料中で最高の残留分極値(Pr)を発現させるなど優れた成果を得ている。分子エレクトロニクスを指向した局所電子物性評価については測定系の更なる高精度・高分解能化が必要なことから、今後の研究課題としているものの、研究全体としては期間終了時にほぼ目標を達成している。VDF 低分子の有用性、応用展開の可能性を示し、分子レベルで分極を制御する技術の糸口をつかんだ研究として、非常に意義深いと感じ

じている。

7. 主な論文、学会、紹介記事、特許等：

(論文)

1. 白色 X線 を用いた薄膜構造解析装置の応用と展望, KEK Proceedings 2001, Vol.25, p59-60(2001)
2. Remanent Polarization of Evaporated Films of Vinylidene Fluoride Oligomers, Journal of Applied Physics, Vol.93, No.5 (2003) pp. 2866-2870, Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
3. Investigation Of Ferroelectric Properties Of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, Material Research Society Proceedings, Vol.748(2003) p217-222, Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige

(学会)

1. Formation of Nanoscale Poled Domains in Epitaxially -Grown Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, 平成 12 年度分子科学研究所 COE 国際シンポジウム 分子集合体の電子物性-分子固体から単一分子まで- (2002 年), Kenji Ishida, Kei Noda, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
2. 低温基板を用いた VDF オリゴマー蒸着薄膜の強誘電相制御, 秋季第 62 回応用物理学会学術講演会, (2002 年 10 月) 野田 啓, 石田謙司、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
3. VDF オリゴマー蒸着膜における分極スイッチング電流測定, 春季第 49 回応用物理学関係連合講演会, (2002 年 3 月) 野田 啓, 石田謙司、久保野 敦史(京工繊大繊維)、堀内 俊寿、松重 和美
4. Electrical Properties of ferroelectric vinylidene fluoride oligomer, 2002 Material Research Society Fall Meeting, (2002 年 12 月) Kenji Ishida, Kei Noda, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
5. Investigation of Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, 2002 Material Research Society Fall Meeting, (2002 年 12 月) Kei Noda, Kenji Ishida, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
6. フッ化ビニリデンオリゴマー蒸着膜の誘電特性, 秋季第 63 回応用物理学会学術講演会, (2002 年 9 月) 望月和之、野田啓、石田謙司、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
7. 分子系ナノテクを用いた強誘電性デバイスの開発, 第 3 回全国ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーフォーラム, (2002 年 12 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
8. 低分子系材料を用いた有機強誘電性メモリーの試作, 第 3 回京都大学ナノ工学セミナー, (2003 年 1 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美]
9. 京大ナノテク総合支援の概要と関連基盤研究 -強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性-, 第 1 回九州大学ナノ物質合成・解析支援プログラム講演会, (2003 年 1 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、堀内俊寿、山田啓文、松重和美

10. 強誘電性 VDF オリゴマー薄膜における分極反転の疲労特性, 春期第 50 回応用物理学関係
連合講演会, (2003 年 3 月) 石田謙司、野田啓、望月和之、桑島修一郎、久保野敦史、堀内
俊寿、山田啓文、松重和美
11. Effect of Heating and Poling Treatment on Molecular Structure in Ferroelectric VDF Oligomer
Thin films, Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics,
(2003 年 3 月) Kenji Ishida, Kei Noda, Shuuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa
Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige
12. Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer Evaporated Films, Second International
Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, (2003 年 3 月) Kei Noda, Kenji Ishida,
Shuuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi
Matsushige
13. VDF オリゴマー分子薄膜の構造・電気特性, 第 52 回高分子学会年次大会, (2003 年 5 月) 石
田謙司、野田啓、望月和之、桑島修一郎、久保野敦史、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
14. 強誘電性有機材料を用いた次世代デバイスの開発, 知的クラスターフォーラム, (2003 年 5
月) 石田謙司、野田啓、小林圭、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
15. 分子メモリー創製にむけたナノスケール分極制御への試み, 高分子計算機科学研究会、(平
成 15 年 7 月), 石田謙司、望月和之、野田啓、桑島修一郎、堀内俊寿、山田啓文、松重和美
16. VDF オリゴマーにおける強誘電性の鎖長効果, 秋季第 64 回応用物理学会学術講演会,
(2003 年 8 月) 桑島修一郎, 野田啓, 望月和之, 石田謙司, 久保野敦史, 堀内俊寿, 山田啓
文, 松重和美
17. Novel Ferroelectric Properties of well-ordered Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, The
5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (Pac Rim 5), Kenji Ishida, Kei Noda,
Kazuyuki Mochizuki, Shuichiro Kuwajima, Atsushi Kubono, Toshihisa Horiuchi, Hirofumi
Yamada and Kazumi Matsushige, 平成 15 年 9/29-10/2
18. Effect of Chain Length for Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer, 7th International
Conference on Atomically controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7),
Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Kei Noda, Kazuyuki Mochizuki, Atsushi Kubono, Toshihisa
Horiuchi, Hirofumi Yamada and Kazumi Matsushige

(紹介記事)

4. 日経サイエンス, 21 世紀の担い手達 『ひらめきの時』, Vol.36(2003)
5. Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信, 第 4号(2003)

(特許)

1. 分子デバイス及びその製造方法, 特願 2002-55072, 特開 2003-258336