



有機強誘電体薄膜の構造・配向制御および焦電デバイス応用に関する研究

黒田, 雄介

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2013-03-25

(Date of Publication)

2013-09-04

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5765

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005765>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

有機強誘電体薄膜の構造・配向制御および
焦電デバイス応用に関する研究

平成25年1月

神戸大学大学院工学研究科

黒田 雄介

目次

第1章 序論	1
1-1 研究背景	2
1-1-1 有機エレクトロニクスについて	2
1-1-2 誘電体のデバイス応用	3
1-1-3 焦電型赤外線センサ	5
1-2 本研究の目的	7
1-3 本論文の構成	8
第2章 強誘電体材料	12
2-1 強誘電体について	13
2-2 強誘電ポリマー	16
2-3 VDF オリゴマー	21
第3章 P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜の分子配向特性	25
3-1 緒言	26
3-2 薄膜構造解析、電気特性評価手法	27
3-2-1 フーリエ変換赤外分光法	27
3-2-2 X線回折法	29
3-2-3 原子間力顕微鏡	30
3-2-4 走査電子顕微鏡	31
3-2-5 透過電子顕微鏡	31
3-2-6 強誘電体評価法	32
3-3 P(VDF/TrFE)の結晶構造	32
3-4 摩擦転写法によるP(VDF/TrFE)膜の構造制御	35
3-4-1 摩擦転写法	35
3-4-2 有機強誘電体への摩擦転写法の適用	37
3-4-3 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の基板温度依存	41
3-4-4 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の構造・配向評価	43
3-5 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜における強誘電性発現	51
3-6 本章のまとめ	53

第4章 P(VDF/TrFE)摩擦転写テンプレートを利用したVDFオリゴマー

蒸着膜の構造配向制御	56
4-1 緒言	57
4-2 真空蒸着法とその物理	58
4-3 長鎖分子の真空蒸着膜の形成・配向機構	60
4-4 VDFオリゴマーの結晶構造	62
4-5 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上におけるVDFオリゴマーの結晶成長	65
4-5-1 構造テンプレート上VDFオリゴマー膜の構造・配向評価	65
4-5-2 蒸着初期過程観察による結晶メカニズムの考察	73
4-6 VDFオリゴマー/P(VDF/TrFE)積層膜における分極反転挙動	76
4-7 本章のまとめ	78
第5章 VDF材料を用いた焦電型赤外線センサ応用	80
5-1 緒言	81
5-2 焦電応答、赤外線センサ特性評価装置	83
5-3 有機強誘電体自立薄膜構造の作製	86
5-3-1 P(VDF/TrFE)自立薄膜の配向・構造評価	86
5-3-2 分極処理	89
5-4 P(VDF/TrFE)自立薄膜の焦電応答性評価	90
5-4-1 作製試料	90
5-4-2 焦電電流特性	93
5-4-3 焦電電圧特性	97
5-4-4 雑音特性、比検出能 D^*	99
5-5 本章のまとめ	101
第6章 総括	105

研究業績

謝辞

第1章

序論

1-1 研究背景

1-1-1 有機エレクトロニクスについて

近年、高度な情報・エレクトロニクス技術により高度情報化社会への移行が進み、誰もが場所や時間を問わず、瞬時に世界中の出来事を知り、そして同時に世界に情報を発信することが可能な社会になった。これらの高度情報化社会を支えている情報・エレクトロニクス技術の発展には、シリコンを中心とした半導体産業が大きな役割を果たしてきた。特に CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 回路で構成される半導体大規模集積回路 (LSI) の進歩が情報技術の発展を牽引してきた。しかし、「More Moore」のアプローチによりトップダウン的な微細加工で進歩を続けてきた半導体産業において、微細化に伴うデバイス開発の理論限界への懸念が高まっており、次世代の高度情報化社会を見据えた更なるエレクトロニクスの展開に向け、「More than Moore」として既存の概念にとらわれない生産技術・材料開発の確立が切望されはじめている。

また現在、「いつでも、どこでも、何でも、誰でも」がコンピューターネットワークを初めとしたネットワークにつながる事が可能な「ユビキタス社会」の実現とともに、人間側からのネットワークへのアクセスを想定するだけでなく、センサなどの機械側から自律的に人間側に働きかけるような社会を想定した「アンビエント社会」に向けた技術の発展が期待されており、このような動向の中で、有機材料を電子デバイスに用いる「有機エレクトロニクス」が注目を集めている。

従来、有機材料は絶縁性、耐熱性を求められる被覆材料や、リソグラフィ技術には欠かせないレジスト材料として使われることが多く、エレクトロニクス分野における受動的な役割を担ってきたが、有機材料が持つ光・電気物性を積極的に利用した EL (Electroluminescence) 素子や有機太陽電池、有機トランジスタなどが関心を集め、有機エレクトロニクス産業が次世代の大きな産業分野の一つとなることは疑う余地もない。特に有機 EL に関しては、1965年に RCA (Radio Corporation of America) 社がアントラセン単結晶に高電圧を印加し電流を流すことにより青色発光することを確認し¹⁾、1987年に Tang らが 2 種類の有機薄膜の積層によりキャリア注入、輸送効率を向上させ、低電圧で高輝度の発光を得られることを発表²⁾して以来、多くの注目を集めている。最近では、広い視野角、優れた動画表示性能、軽量・薄型、高コントラスト、

直流定電圧駆動といった多くの優位性から、携帯端末の表示画面や家庭用ディスプレイに用いられ始め、有機エレクトロニクスを取り巻く環境は大きく変わろうとしている。有機太陽電池、有機トランジスタに関しても同様に、目覚ましい発展を見せている。有機太陽電池では、シリコンの供給問題や高い発電コストの問題から、次世代の低コストの太陽電池としてグレッツェル型色素増感太陽電池³⁾や有機薄膜太陽電池^{4),5)}が注目されており、また有機トランジスタではアモルファス・シリコンの性能を凌駕する特性も相次いで報告され⁶⁾⁻⁸⁾、有機トランジスタ駆動のフレキシブル有機 EL ディスプレイの試作も報告され、巻取り可能なディスプレイも発表されている⁹⁾。

有機材料は、プラスチック基板上に低温プロセスでの成膜が可能であるため、軽量かつフレキシブルであり、耐衝撃性を有し、大面積化も容易である。また、印刷プロセスの適用により、低環境負荷かつ高スループットな製造が見込まれる。これらの特徴からフレキシブルエレクトロニクス、プリンテッドエレクトロニクスと呼ばれる新たな応用分野への発展が期待され、注目を集めている。有機デバイスは高集積化や高速化といったシリコンが得意とする高性能なデバイスを目指すのではなく、シリコンとは相補的な有機材料特有の性質を活かすことで、これまでには用いられなかった社会のあらゆる場所や分野へエレクトロニクスを浸透させることができると考えられている。そして、それら技術を発展させ、人々が意識しない環境に溶け込むデバイスを作ることが、将来の安心・安全・快適な「アンビエント社会」の実現のための重要な基盤技術となると期待している。

1-1-2 誘電体のデバイス応用

誘電体は、電圧の印加によって分極を反転できる強誘電性、温度変化によって分極が変化する焦電性、結晶に変位を与えることによって分極が生じる圧電性、電圧を印加すると結晶に変位を生じる逆圧電性といった多彩な特性を示す。最近では、磁性を持った2種類の分子が一次的に積層した結晶構造を持つ有機物電荷移動錯体が外部電場のみならず外部磁気によっても電気分極の向きを制御することができる「マルチフェロイックス」と呼ばれる物質も発見され¹⁰⁾、強誘電体における新たな可能性を見出している。このように、強誘電体は構造・電気物性等は未だ解明されていない部分が多く、今後のさらなる発展が期待される分野でもある。

強誘電体は、「自発分極を有し、外部電界により反転・保持可能である誘電体」として定義され、強誘電性のみでなく、焦電性、圧電性の特性を併せ持つ物質である。このような特性から、強誘電性を利用した不揮発性メモリ、圧電・焦電性を利用した圧電センサ、焦電センサ、アクチュエータなど幅広い分野で応用されている^{11)・14)}。近年実用化されている身近な例としては、逆圧電性を用いたカメラの手ぶれセンサの実用化、強誘電体メモリの IC カードへの搭載などが挙げられ、今後も強誘電体材料およびその応用に関する研究が社会に与える影響は大きいと考えられる。MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術との融合により、インクジェットプリンターヘッド、加速度センサ、HDD ヘッドのマイクロアクチュエーター等、その応用範囲に広がりを見せており、最近では環境発電技術のひとつとして圧電振動発電デバイスも注目されている。

従来、強誘電体はチタン酸バリウム (BaTiO_3)^{15)・17)}、チタン酸ジルコン酸鉛 (Lead Zirconium Titanate : PZT)¹⁸⁾、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛 (Lanthanum-doped Lead Zirconium Titanate : PLZT)¹⁹⁾など、ペロブスカイト構造を有する酸化物無機材料を中心に盛んに研究され、実用化されてきた。しかしながら、無機材料であることから、作製プロセスにおいて高温での焼成が必要であり、集積化への製造プロセスを複雑化させるという欠点を抱えている。また、多くの強誘電体デバイスに用いられている PZT の構成元素には、人体に有害である鉛が含有されている。特に欧州では RoHS 指令により、すべての電子・電気機器への鉛の指定値以上の使用が制限されていることから、環境・安全面に特化しながら優れた特性を持つ非鉛系強誘電材料の開発が盛んに行なわれている^{20)・22)}。

そのような中で、低温プロセスが可能で非鉛系材料である有機強誘電体が果たす役割は非常に大きいと考えられる。有機強誘電体材料としてはポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene difluoride: PVDF) やフッ化ビニリデンと三フッ化エチレンとの共重合体 (P(VDF-TrFE)) が優れた強誘電性を示すことから盛んに研究が行なわれている^{23)・24)}。他にも有機材料では、チオ尿素やポリアミド (ナイロン)、無機イオンと塩を形成したイオン結晶としては硫酸グリシン (TGS) 等が挙げられるが、特性、成膜性の観点から VDF 系材料が薄膜デバイスへの応用が期待される。PVDF は、 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ を構成ユニットとする高分子であり、ユニット内に存在する F 原子と H 原子の電気陰性度の差により分子鎖に対して垂直方向に双極子モーメントを生じ、その配列の規則性の変

化により自発分極および分極反転が実現される。このような VDF 系材料は、強誘電性の起源を単一分子内に存在する電気双極子モーメントとするため、究極的には個々の分子を操作することにより分子分極制御を実現できる可能性があり、分子エレクトロニクス分野における理想的な研究対象の一つとして研究が行われている。

PVDF は様々な結晶型をとり²⁵⁾、その中でも優れた強誘電性を得るためには *all-trans* の I 型結晶構造を効率よく作製する必要がある。しかし、そのためには延伸、高電圧での分極処理など特殊な膜加工、処理が必要である。また、P(VDF/TrFE)は、PVDF の I 型に相当する *all-trans* 構造が最も安定となり、優れた強誘電性を示す。スピコート法、インクジェット法などのウェットプロセスにより薄膜作製が可能であり、現在不揮発性メモリなどへのデバイス応用に向けて最も研究が盛んな VDF 系材料であるといえる。また、他の有用な VDF 系材料としては PVDF の低分子量体である VDF オリゴマーが挙げられる。VDF オリゴマーは低分子量であるため真空蒸着による成膜が可能となり、不純物の混入が少なく、膜厚の制御が可能な薄膜作製が実現される。低分子であるため結晶化度が高いことから、結晶化度を上げるための熱処理などを行う必要がない。うえ、VDF 系材料で最大の残留分極量を示すことが報告されている。今後、PVDF では成しえなかった有機強誘電体としての基礎的理解や、少数分子系での挙動といった画期的な研究につながる材料であるといえる。

これら有機強誘電体のデバイス応用としては、圧電性を利用した力学センサや駆動素子、圧電スピーカーなどが実用化されてきた。近年では、超音波センサや人工皮膚への応用など医療機器への展開²⁶⁾や、有機材料の優れた可塑性、低温プロセスの特徴を生かしたフレキシブルなデバイスの開発など、幅広い分野への応用が期待されている。すでに、フレキシブル基板上でのトランジスタ型有機強誘電体メモリ²⁷⁾、焦電センサ²⁸⁻³⁰⁾などが実現されてきており、今後有機物特有の性質を生かしたデバイス開発はさらに広がっていくと期待できる。

1-1-3 焦電型赤外線センサ

赤外線センサは量子型赤外線センサと熱型赤外線センサの 2 つに大きく分類され、焦電型赤外線センサは熱型赤外線センサに分類される。量子型赤外線センサは、光エネルギーによって起こる電気現象、光起電力効果や光導電効果を利用している。検出感度が

高く、応答速度に優れて、熱型センサと比較しても 100 倍以上の検出能力を持つが、人体検出時には熱雑音の影響を受けやすいために素子冷却が必要であり、高度に集積化することが困難である。一方、熱型センサは、焦電効果や熱起電力効果を利用したセンサであり、素子温度の上昇によって変化する電氣的性質を検知する。

無機・有機問わず、強誘電体が有する自発分極は温度変化を受けて大きく変動し、焦電現象を発現する。温度変化によって強誘電体内部の分極を補償するために表面に存在していた電荷が開放され、外部に回路を接続すると焦電電流が観測される。つまり、焦電体である強誘電体は温度変動の検知素子として機能することを意味する。この性質を利用したデバイスが焦電型赤外線センサである。感度、応答速度は量子型センサには劣るが、波長帯域が広く、バンドパスフィルターなどを使うことで、任意の検出波長の選択も可能である。また、熱型センサは、素子冷却が不要であり、素子構造も単純であるため、高度に集積化が可能である。

焦電型赤外線センサは、ホームセキュリティ・防犯対策、省エネルギー対策として人体検知、危険物・熱検知、自動スイッチなどの様々な機器へ搭載されており、最近では赤外線を発生しない LED 照明の普及および回路の小型化により、赤外線センサを搭載した電球、蛍光灯も市販され始めている。より多くの機器への普及を視野に入れると、製造コストが抑えられ、かつ高度に集積化可能である必要がある。現状のセンサは応答速度を高めるため、素子直下の基板部をエッチング処理により中空化させ、熱応答性の向上を試みられているが、製造コストの上昇や集積化が困難になりうるという問題を抱えている。また、焦電体層としては、無機強誘電体の代表的な材料である PZT が用いられているが、含鉛系材料であるために、環境汚染や人体への被害が懸念され、特に EU 圏内では RoHS 規制により電気・電子機器への使用が制限されている。しかし、現状では焦電センサとして用いる強誘電体材料は、含鉛系材料である PZT と同程度の応答性を実現できる代替品が存在せず、RoHS 規制から除外されているのが現状である。

その代替材料として、有機強誘電体は非常に有望な材料である。そのセンサ特性のみならず、有機材料特有の軽量性、フレキシブル性を有し、低温プロセスによる成膜が可能といった特徴を活かすことで、あらゆる場所に設置可能なユビキタスセンサとして期待される。

1-2 本研究の目的

これまで、VDF系有機強誘電材料における研究開発はPVDFやP(VDF/TrFE)など、VDFポリマーに関するものがほとんどであった。特にP(VDF/TrFE)は強誘電性を示す構造が安定であることから、スピコート法による簡便な薄膜作製が可能であり、有機薄膜デバイスへの応用のため、広く研究が行われている。VDF系材料は、結晶多形を有し、強誘電性の起源となる双極子モーメントの方向が分子鎖に対して垂直方向であることから、その強誘電性・焦電性・圧電性などの特性は分子構造・配向によって大きく変化することが知られている。結晶部においてのみ強誘電性を発現するため、構造・配向が制御された単結晶膜を得ることが理想である。P(VDF/TrFE)厚膜においては高分子材料にも関わらず、単結晶状膜の作製および物性評価が報告されており³¹⁾、高い弾性率、圧電率を利用した超音波トランスデューサにて非常に高い性能が得られている³²⁾。しかし、薄膜における分子配向制御は難しく、簡便に成膜可能なP(VDF/TrFE)スピコート膜では、分子の平行配向化は実現されるものの、薄膜面内における配向化は困難である。反対に、延伸処理では配向制御は可能であるが、薄膜化が困難である。今後、有機薄膜デバイスへの応用に向け、配向薄膜作製による特性の向上や異方性を利用したデバイス応用への可能性が期待されている。

高分子材料が一般的に多く用いられてきたが、当研究室では、強誘電性高分子材料のみでなく、低分子材料であるVDFオリゴマーに注目し、非常に高い特性を有することを示してきた³³⁾。VDFオリゴマーは蒸着時の基板温度を123Kにする「低温クエンチ法」と呼ばれる手法により、強誘電性薄膜作製が実現されているが、低温での真空蒸着膜であることから、結晶性が低く、薄膜面内の分子配向はランダムな膜であり、高分子材料同様に薄膜における面内配向制御は実現されていない。室温での室温蒸着膜では、構造・配向制御は困難であるが、非常に結晶性が高い膜の作製が可能であることから、室温条件にて構造制御および配向制御を実現することで、高い特性を有する単結晶性の薄膜を得ることが期待される。

そこで本研究では、有機強誘電性材料の面内配向性を有する薄膜作製手法の構築を目指し、高分子材料であるP(VDF/TrFE)、低分子材料であるVDFオリゴマーを用い、それぞれの材料の性質を活かした配向薄膜作製手法の確立を目的とする。薄膜構造評価

から、それぞれの膜における配向メカニズムの考察を行うとともに、強誘電特性評価を行う。そして、それらの知見を基に、薄膜構造が有利に働く強誘電デバイスの提案として焦電型赤外線センサに着目し、その構造最適化によるセンサ特性の向上を目的とする。薄膜化、自立化により焦電素子の熱容量を低減することでの大幅な感度向上、高速応答化を目指す。

1-3 本論文の構成

本論文は全6章から構成されており、各章の概要を以下に示す。

第1章では、研究背景として有機エレクトロニクス分野の背景と現状、有機強誘電体を用いたデバイスとして赤外線センサ応用についての概説を行うとともに、本研究の目的と構成について記した。

第2章では、VDF系有機強誘電性材料についての詳説を行い、高分子材料であるPVDF、P(VDF/TrFE)、低分子材料であるVDFオリゴマーのそれぞれの特徴をまとめ、VDF材料の構造・基礎物性について述べた。

第3章では、有機強誘電性高分子であるP(VDF/TrFE)を用いて、摩擦転写法による分子配向制御を行い、詳細な構造評価、配向メカニズムの考察を行った。P(VDF/TrFE)の熱物性より、摩擦転写時の基板温度を規定することで、薄膜作製を実現した。膜厚10nmを切るような薄膜であることから、放射光を用いたX線回折法を用いることで、詳細構造の解析を可能とし、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜は、分子鎖方向である c 軸を摩擦転写の掃引方向に高度に一軸配向させているだけでなく、分子鎖に対して垂直な a, b 軸も配向しており、基板垂直方向に a 軸、平行方向に b 軸が配向した単結晶性の構造を有する薄膜であることを明らかとした。また摩擦転写条件を調整し作製した200~300nmの厚さの摩擦転写膜において、強誘電性を示すことを実験的に証明した。

第4章では、第3章にて作製された単結晶性の配向を持つP(VDF/TrFE)薄膜を低分子材料であるVDFオリゴマーの真空蒸着時の構造テンプレートとして用いた。本手法を用いることで、VDFオリゴマー/P(VDF/TrFE)界面での格子整合によるエピタキシャル成長により、従来の室温成膜では困難であったVDFオリゴマーの強誘電相への構造制御および分子配向制御に成功した。結晶成長過程の観察では、擬六方晶の結晶構造に由

来する晶癖をもった VDF オリゴマー単結晶が P(VDF/TrFE)と同様の配向を維持した状態で配列している様子が観察された。これまで真空蒸着法を用いた系にて、晶癖を有する単結晶配列の例はなく、有機材料の結晶成長制御に関して極めて有益な知見を得た。また、強誘電性の発現にも成功し、VDF オリゴマーの構造・配向制御の強誘電性への有効性を証明した。

第5章では、第3章、4章の知見をもとに、構造・配向制御した薄膜デバイス応用として、焦電型赤外線センサに着目した。焦電型赤外線センサの検出に必要とされる焦電電流は、赤外線照射時の単位時間あたりの素子の温度変化（温度勾配）に比例することから、低熱容量かつ熱流出の少ない素子構造形成が重要となる。そこで、熱容量および熱流出を極限まで低減させる手法として、P(VDF/TrFE)の基板を持たない自立薄膜作製を試みた。スピコート法にて作製した薄膜を粘着テープで剥離する簡便な手法により、素子直下に基板を持たない自立構造形成に成功した。この手法により作製した膜厚 500 nm の素子では、熱絶縁性が高いとされるフィルム基板 (25 μm) 上に作製した素子と比較しても、20 倍以上高い焦電電流を計測しており、この結果は自立構造の有用性を如実に証明している。また、本手法は高分子の強靱で柔軟な性質を利用した有機材料ならではの成膜手法であり、今後の発展が期待されるプリンテッドエレクトロニクス技術においても重要な知見をもたらすと期待される。

第6章は、本研究の総括であり、各章にて得られた知見についてまとめ、本論文の結論を述べている。

参考文献

- 1) W. Helfrich and W. G Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
- 2) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 3) M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145 (2003).
- 4) H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 125 (2004).
- 5) H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.*, **19**, 1924 (2004).
- 6) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science*, **303**, 1644 (2004).
- 7) H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa, *Nature*, **475**, 364 (2011).
- 8) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 102120 (2007).
- 9) M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. Ushikura, R. Yasuda, N. Hirai, G. Yukawa, I. Yagi, K. Nomoto, and T. Urabe, *Society for Information Display 10 Digest*, 710 (2010).
- 10) F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka and Y. Tokura, *Nat. Phys.* **6**, 169 (2010).
- 11) T. T. Wang, J. M. Herbert and A. M. Glass, *Applications of Ferroelectric Polymers*, (Chapman and Hall, New York, 1988).
- 12) R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **4** 243 (2005).
- 13) S. Egusa, Z. Wang, N. Chocat, Z. M. Ruff, A. M. Stolyarov, D. Shemuly, F. Sorin, P. T. Rakich, J. D. Joannopoulos and Y. Fink, *Nat. Mater.*, **9** 643 (2010).
- 14) Y. Yuan, T.J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang and J. Huang, *Nat. Mater.*, **10** 296 (2011).
- 15) E. Wainer and A. N. Salomon, *Elec. Rep.*, **8**, (1942).
- 16) B. M. Wul, and I. M. Goldman, *Comptes Rendus U.R.S.S.*, **46**, 139 (1945)

- 17) 小川建男: 物性論研究 No.6, 1 (1947).
- 18) E. Sawaguchi, G. Shirane and Y. Takagi, *J.Phys. Soc. Jpn.*, **6**, 333 (1951).
- 19) S. Liu, S. Pai and J. Kyonka, *Ferroelectrics*, **22**, 689 (1978).
- 20) Y. Goshima, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2226 (2002).
- 21) Y. Noguchi, Y. Matsumoto and M. Miyayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L570 (2005).
- 22) T. Kobayashi, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 012907 (2005).
- 23) H. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
- 24) T. Furukawa, *Phase Transition*, **18**, 143 (1989).
- 25) 宮田清蔵, 古川猛夫: 強誘電ポリマー, (共立出版, 1988).
- 26) 塩寄忠: 圧電応答をその応用.
- 27) 柄澤他, “プラスチックフィルム基板上へのトランジスタ型有機強誘電体メモリの作製および評価” 第 53 回応用物理学関係連合講演会. 24a-ZG-2. 東京 (2006).
- 28) 松本有史、京都大学工学研究科、修士論文(2007).
- 29) A. Pecora, L. Maiolo, F. Maita, A. Minotti, *Sens. and Actuat. A*, **185** 39 (2012).
- 30) M. Zirkl, A. Sawatdee, U. Helbig, M. Krause, G. Scheipl, E. Kraker, P.A. Ersman, D. Nilson, D. Platt, P. Bodö, S. Bauer, G. Domann, B. Stadlober: *Adv. Mater.*, **23** 2069 (2011).
- 31) H. Ohigashi, K. Omote, and T. Gomyo, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3281 (1995).
- 32) K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, *J. Appl. Phys.*, **81**, 2760 (1997).
- 33) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2866 (2003).

第 2 章

有機強誘電体材料

2-1 強誘電体について

強誘電体とは、外部電場を加えなくとも電気分極（自発分極）を有し、その分極の向きが外部電場によって反転できる性質をもつ。結晶の誘電特性は、その結晶の有する対称性と密接な関係があり、電気分極を有する結晶は中心対称性を持たない結晶点群に属す必要がある。極性を持つ点群は、三斜晶系: $1(C_1)$ 、単斜晶系: $2(C_2)$, $m(C_s = C_{1h})$ 、斜方晶系: $mm2(C_{2v})$ 、三方晶系: $3(C_3)$, $3m(C_{3v})$ 、正方晶系: $4(C_4)$, $4mm(C_{4v})$ 、六方晶系: $6(C_6)$, $6mm(C_{6v})$ の10点群に属する。

強誘電体は、自発分極の発現するメカニズムに基づいて、(a) 変位型と (b) 秩序-無秩序型の二つのグループに分けられる。

変位型は、結晶内部において荷電した各原子が単位胞の大きさに比べてわずかに変位することで自発分極を形成し、その典型例としてペロブスカイト型構造をとる $BaTiO_3$ がある。図 2.1 に示すように、面心位置にある O^{2-} イオンに対して、体心位置の Ti^{4+} と立方体角位置の Ba^{2+} が $\langle 001 \rangle$ 方向に変位すれば $\langle 001 \rangle$ に平行な自発分極が発現する。無機強誘電体材料として広く用いられている PZT も変位型に分類される。

秩序-無秩序型強誘電体は、物質中に存在する双極子モーメントが双極子相互作用によって整列したものである。典型的な例として $NaNO_2$ が挙げられる。双極子モーメントを有する $(NO_2)^-$ 基は $NaNO_2$ 結晶中で上向きと下向きの二種類の配向をとり得る。こ

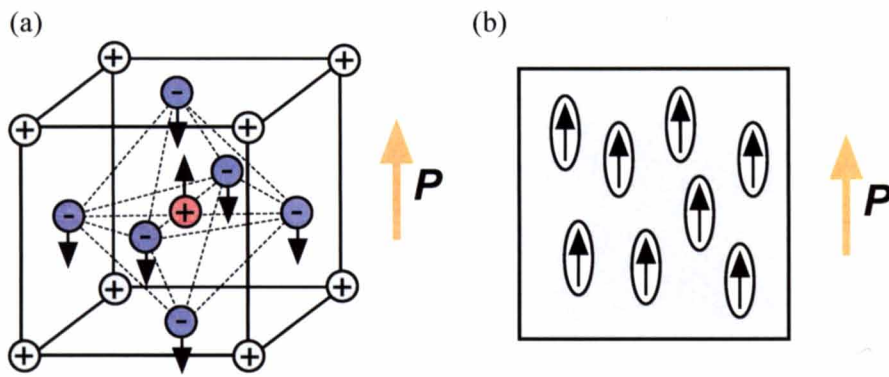


図 2.1 変位型(a)と秩序-無秩序型(b)のモデル図

れがランダムに混在している場合（無秩序状態）では巨視的分極は生じないが、双極子モーメントが一方向に揃えば（秩序状態）自発分極が生じる。ロッシェル塩（ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、VDF系材料なども秩序-無秩序型に分類される。

強誘電体は、このように異なる2つの形態が存在することから、それぞれの分極反転挙動における構造的な解釈には違いがあるものの、反転挙動を記述する基礎理論は電氣的、熱力学的見地から統一的に説明できる。

強誘電体の分極を示すベクトルを \mathbf{P} とする場合、電気変位（電束密度） \mathbf{D} は、外部電場を \mathbf{E} とするとき、次式で表される。

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

ここで、 ε_0 は真空の誘電率である。 \mathbf{P} および \mathbf{D} の絶対値がもつ単位は C/m^2 である。また、分極 \mathbf{P} は、負から正の向きにとる。これに電極をつけたキャパシタ構造の場合、分極に対して補償電荷が発生し、電極に電荷移動が起きる。結果的に、キャパシタ全体としては電界が0になる。電極をつけた場合とそうでない場合での真電荷に変化がない理想的な状態を仮定すると、

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

と書ける。分極反転挙動がある場合、分極 \mathbf{P} は変化し、電気変位 \mathbf{D} と外部電場 \mathbf{E} は非線形な関係になる。両者の関係は、外部電場を印加した際に分極反転の様子を履歴曲線にプロットすることによって確認できる。図2.2(a)に典型的な強誘電体の分極反転における電気特性を示す。これを D (Electric displacement) - E (Electric field) ヒステリシス曲線という。この曲線は、強誘電キャパシタ構造に両極性の三角波もしくは正弦波電界を印加することで得られる。

実際には、電極を通じて任意波形の電圧を加えているが、電界として表記する際、誘電体の膜厚方向で電界が均一と考え、膜厚を d 、印加電圧を V とすると、

$$\frac{V}{d} = E$$

とできる。本論文においても、印加電圧から電界への変換はこの式に基づき計算を行っている。

図2.2(a)(b)では、それぞれ三角波電界(c)を印加した場合の D - E ヒステリシス、 J - E 曲線を示しており、通常、分極処理前の巨視的な分極は0である（点O）。電界0の状態

態をスタート地点とし、ここに電界を印加することで、外部電界と同じ方向に分極をもつ結晶領域が増加することで巨視的分極が現れる。電界が低下する過程では、分極の向きは保たれるため、電気変位はほとんど保存される（点 C）。次に、逆向きの電界が印加された場合も同様に、分極反転を経て、点 D に至る。

D - E ヒステリシス曲線において、分極反転した電界以上の十分に高い電界に対する点 B における分極の飽和値を自発分極 P_s といい、電界 0 V/m に対する分極（点 A、C）残留分極 P_r という。また、曲線が横軸と交わる点、すなわち $P = 0$ にするのに必要な

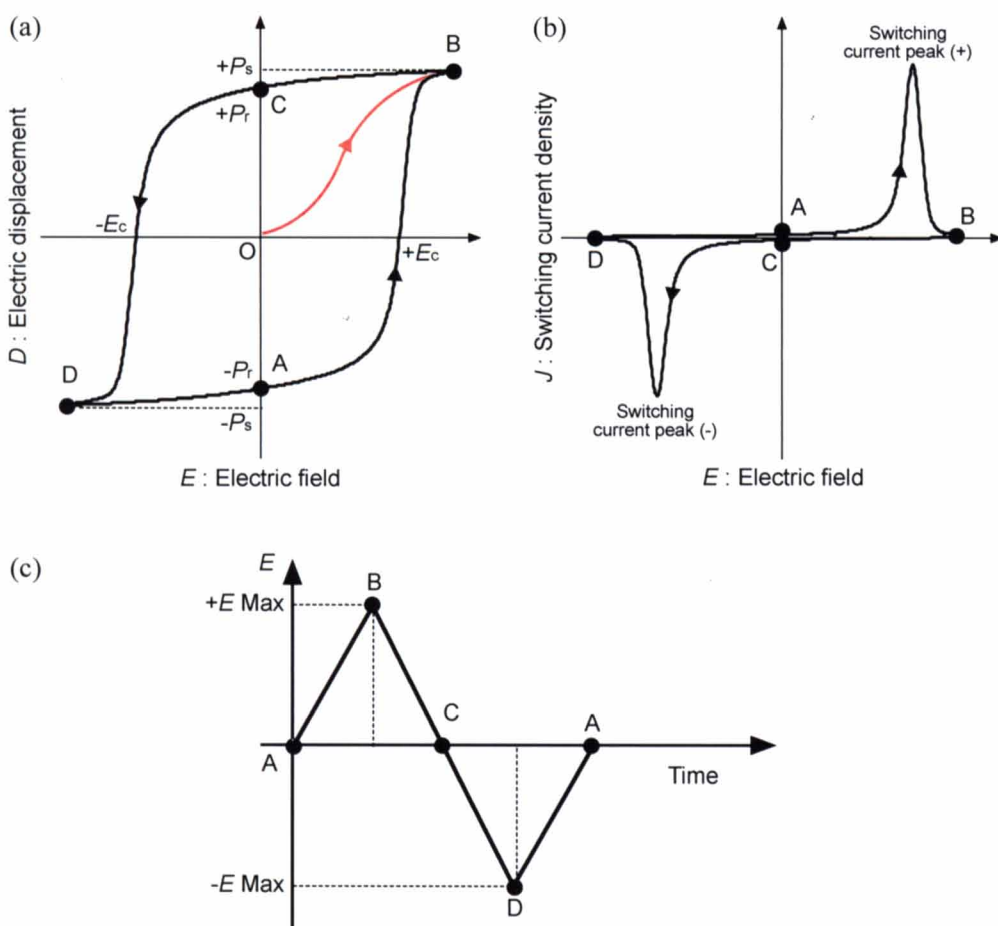


図 2.2 D - E ヒステリシス(a)、 J - E 曲線(b)と入力三角波電界(c)

電界を抗電界 E_c という。 P_s と P_r はほぼ同じ値をとるが、電界によって誘起される分極の寄与があるため、厳密には異なる。ただし、応用を考える上で重要なのは、 E_c と P_r であろう。 E_c は、分極反転に必要な電界の指標であり、不揮発性メモリなどの駆動電圧を決定するもので、消費電力を抑えた低電圧駆動のためには、小さな E_c が求められる。また、 P_r は単位面積あたりの双極子の数が多いことを示すので、不揮発性メモリのみならず、圧電性、焦電性においても重要な指標となる。

D - E ヒステリシス曲線と J - E 曲線の関係は、電流密度 J (A/m^2) が、 D (C/m^2) の時間微分であるため、電束密度の傾き変化を示していると言える。そのため、分極反転が起きる電界において、ピーク状の電流変化を示す。このピークをスイッチング電流ピークと呼ぶ。

2-2 強誘電ポリマー

代表的な有機強誘電体であるポリフッ化ビニリデン (poly(vinylidene difluoride): PVDF) は $-(CH_2CF_2)-$ をモノマー単位とする高分子で、1944 年にデュポン社によって初めて合成された。機械的強度や耐久性に優れていることから、多くの高分子と同様に、まずコーティングや被覆用の材料として利用されていた。1960 年代に入り、高い誘電率や結晶構造の複雑さから研究者の関心を集めるようになった。Lando らによって核磁気共鳴法 (NMR) や X 線回折により、PVDF がいくつかの結晶相と分子構造をとることが示された¹⁾。1969 年に kawai により、PVDF を一軸延伸後にポーリング処理 (分極処理) を行うと大きな圧電性を示すことが報告され²⁾、その 2 年後には Bergmann らにより、焦電性や 2 次高調波発生を見出され³⁾、以後圧電・焦電ポリマーとして圧電スピーカーや超音波素子、焦電型赤外線センサ等に応用されてきた。

PVDF は炭素原子主鎖に水素原子とフッ素原子が交互に結合した構造の高分子であり、水素原子の電気陰性度が 2.1 であるのに対しフッ素は 4.0 であるため、電気陰性度の違いによりこれらの原子間において永久電気双極子モーメントが発生する。CH 結合は 0.4 Debye、CF 結合は 1.4 Debye、結合角 FCF 108° 、HCH 112° であり、双極子モーメントをベクトル的に加算すると、モノマーあたり 2.1 Debye ($7.0 \times 10^{-30} Cm$) とされている (図 2.3)⁴⁾。この永久電気双極子が PVDF 分子の強誘電性の起源となる。

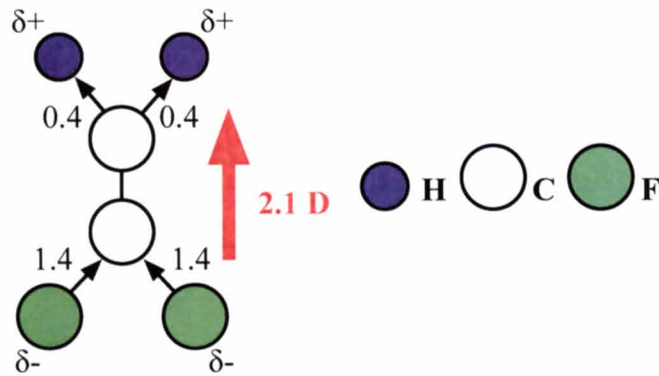


図 2.3 PVDF のモノマー構造と永久電気双極子モーメント

PVDF の特徴の一つとして、分子鎖構造やパッキングの仕方の違いにより複数の結晶型を有することが挙げられる⁵⁾¹¹⁾。その模式図を図 2.4 に、それらの構造パラメータを表 2.1 に示す。PVDF の構造を論じる際、ギリシャ文字による名称も存在し、I、II、II_p (IV)、III 型は、それぞれ β 、 α 、 δ 、 γ 型として分類される。本論文では一貫してローマ数字による呼称を用いることにする。分子鎖方向は c 軸方向である。構成原子間の電気陰性度の差により、単一分子内部に大きな永久双極子モーメントを持つが、結晶型の違いにより、圧電・焦電性などの機能性の発現の有無及びその程度が大きく異なる。

図 2.4 に示す構造のうち、圧電性・焦電性といった電気的特性を最も顕著に示すのが I 型結晶構造である。I 型においては、分子鎖のコンフォメーションが *all-trans* 構造をとるため、分子鎖が有する電気双極子モーメントの大きさは PVDF 中最大となる。また、これらの分子が電気双極子の向きを同一方向に揃えてパッキングするために、結晶自身が大きな自発分極を有する。しかし、最も安定な結晶構造は、II 型結晶であり、分子鎖にトランス (T) とゴーシュ (G) が交互に繰り返される分子鎖構造 ($TGTG'$) を持つため、個々の分子鎖が持つ電気双極子モーメントが *all-trans* 構造と比較して、格段に小さくなる。また、分子同士がお互いの極性を打ち消しあった形で結晶を組み、安定化するため、圧電・焦電性の機能が発現しない。

一方、*all-trans* と $TGTG'$ の中間の分子鎖構造 (T_3GT_3G') を示し、かつそれらが結

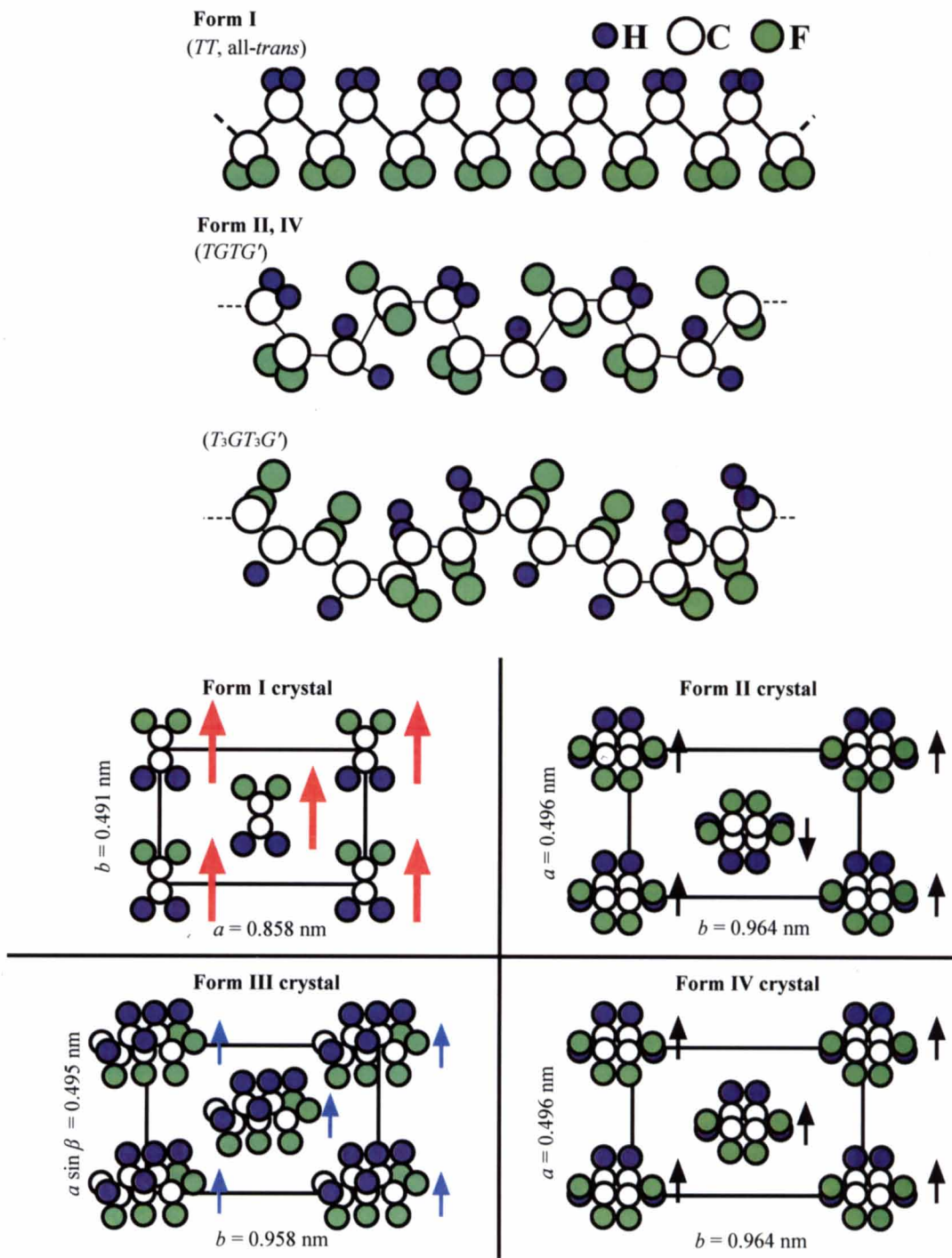


図 2.4 PVDF の分子構造および結晶構造のモデル図

晶化して自発分極を有する場合がある。これがⅢ型結晶である。更に、*TGTG'*の分子鎖構造を有しながらも、お互いの双極子の方向を同一方向に揃えて極性結晶として存在するものをⅡ_p (Ⅳ) 型結晶と呼ぶ。これらは自発分極を持つが、双極子の向きが完全に揃っていないためその大きさはⅠ型よりも小さくなり、PVDFの圧電性及び焦電性の機能も弱くなってしまう。つまり、PVDFを圧電・焦電材料として用いるためには、延伸、加熱、加圧、電界印加といった処理によって、強誘電相であるⅠ型が安定となる条件を作り出す必要がある。

また、PVDFは強誘電体でありながら、強誘電相(Ⅰ型)と常誘電相(Ⅱ型)との間の相転移点(キュリー点: T_c)が明瞭に観測されていない。理論的には、PVDFのキュリー点が195~197°Cに存在し、Ⅰ型PVDFの融点(175~180°C)よりも高い温度に位置するためと予想されている。PVDFにおいては、常温で安定相であるⅡ型結晶を徐々に昇温すると、160°Cから170°Cの間でⅢ型になり、更に圧力を加えるとⅠ型になるという報告がある。また、キャスト膜を作製する際の溶媒の種類によっても結晶構造が変化するという報告もあり、様々な手法でのⅠ型への結晶構造制御が考えられている。それらのPVDFの結晶転移の相関図を図2.5に示す¹²⁾。

PVDFに三フッ化エチレンを導入して合成されるランダム共重合体P(VDF/TrFE)は常温でPVDFの強誘電相であるⅠ型結晶に相当する*all-trans*構造が最も安定となり、斜方晶系に属する。*all-trans*構造が安定となる理由は、ファンデルワールス相互作用に起因するとされ、TrFEの導入によってF原子同士がぶつかり合う立体障害により、*TGTG'*が不安定になるためと考えられている^{12)・14)}。また、様々なVDFモル分率の試料における構造および電気的特性が調べられた結果、VDFのモル分率を80%以下に設定することでキュリー点が明確に観測されることが明らかになった。キュリー点以上の高温では、分子鎖形態は*all-trans*からゴーシュが混在した構造へと変化し、その結果、結晶自身の極性が打ち消され、常誘電性を示すと共に完全な六方晶になる。また、PVDFでは50%程度が最高であった結晶化度が、P(VDF/TrFE)においてはキュリー点以上融点以下の温度で熱処理を施すことで結晶化度の著しい改善が見られる。その結果PVDFよりも大きな残留分極が得られ、圧電性・焦電性向上する等の利点がある。溶融固化やスピコート法等のプロセスで成膜をし、適当な熱処理を施せば、結晶化度が高く、かつ強誘電性を有する薄膜が簡便に作製できる。

また、P(VDF/TrFE)のキャスト膜に延伸処理後、膜の両端を固定し、その他の部分を自由にした状態で、キュリー点以上融点以下の温度で熱処理した結果、高分子特有の非晶域やラメラ結晶がほぼ存在しない、単結晶状の膜が作製されたという報告がある¹⁵⁾。この単結晶状の膜では、光学的、機械的および圧電的特性において顕著な異方性及び特性の向上が報告されている¹⁶⁾。近年のデバイス応用の研究としては、Naberらによる不揮発性メモリ¹⁷⁾やFurukawaらによる100 nmを下回る薄膜状態でのスイッチング特性¹⁸⁾などの報告がある。

表 2.1 PVDF の各結晶相のパラメーター一覧表

	格子定数	結晶系	分子鎖構造
I 型	$a = 0.858 \text{ nm}, b = 0.491 \text{ nm},$ $c = 0.256 \text{ nm}$	斜方晶 (Orthorombic)	all-trans (<i>TT</i>)
II 型	$a = 0.496 \text{ nm}, b = 0.964 \text{ nm},$ $c = 0.462 \text{ nm}$	斜方晶 (Orthorombic)	<i>TGTG'</i>
III 型	$a = 0.858 \text{ nm}, b = 0.958 \text{ nm},$ $c = 0.923 \text{ nm}, \beta = 92.9^\circ$	単斜晶 (Monoclinic)	<i>T₃GT₃G'</i>
IV 型	$a = 496 \text{ nm}, b = 0.964 \text{ nm},$ $c = 0.462 \text{ nm}$	斜方晶 (Orthorombic)	<i>TGTG'</i>

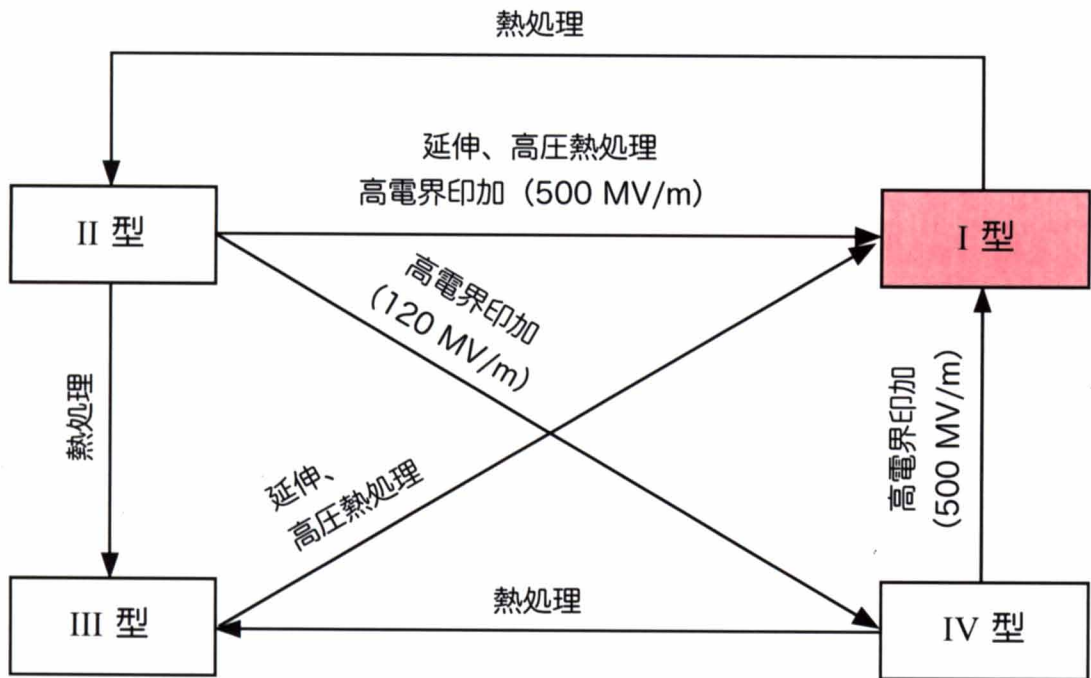


図 2.5 PVDF の結晶転移の相関図

2-3 VDF オリゴマー

前述のようにPVDFやP(VDF/TrFE)などの強誘電性高分子に関する研究事例が多いが、分子構造上P(VDF/TrFE)に比べ、PVDFの方がモノマー単位での電気双極子モーメントは大きいため、PVDFの完全I型結晶を作製することが可能であれば、理論的には残留分極量が最も大きくなると予想される。しかし、PVDFはP(VDF/TrFE)と比較して結晶化度が低く、結晶部分とアモルファス部分が混在しているため、その特性を最大限に活かすことはできていない。また、そのことにより特性だけでなく、電子デバイス応用を検討する場合や微細加工した際の品質再現性にも課題がある。その課題を克服するためには、鎖長の揃った強誘電性分子が一定の配向をもって結晶化した単結晶性の薄膜構造が求められる。

これらの課題を克服し得る材料としてPVDFの低分子量体であるVDFオリゴマーがある。VDFオリゴマーはPVDFと同様の $-(CH_2CF_2)-$ 構造のモノマーユニットを有する

が、そのユニット数が 10~30 程度であるため隣接分子鎖間の相互作用が強く、より高い結晶性・配向性を有する薄膜が得られる。VDF オリゴマーの結晶性と分子配向を制御することで、上記の課題の解決が可能であると考えられる。低分子量体であるため、高品質な薄膜作製手法である真空蒸着法を用いた成膜が可能であり、直鎖状の分子であることから基板温度制御により結晶型や配向制御が可能である。また、真空下での薄膜作製プロセスであるため、スピコート法などに比べて不純物の混入が少ないといった利点もある。このように、VDF オリゴマーは、PVDF では成しえなかった有機強誘電体としての基礎的理解や、少数分子系での挙動といった研究につながる材料であると言える。

真空蒸着における VDF オリゴマーの結晶性および配向性に関する今までの研究において、構造解析の結果から蒸着時の基板温度に結晶構造や配向性が依存していることが明らかとなっている¹⁹⁾²²⁾。特に、野田らは、123K に冷却した基板の上に VDF オリゴマーを真空蒸着する「低温クエンチ法」によって、強誘電性の I 型結晶への構造制御および分子配向制御を実現し、初めて *D-E* ヒステリシスから強誘電性を示した²⁰⁾。また、その残留分極量は、VDF 系材料の中で最大の 130 mC/m²にのぼることを明らかとした。高分子体は薄膜化した際に結晶部と非晶部の混合体となり、強誘電特性を最大限に引き出せていないが、VDF オリゴマーはその高結晶性・高配向性のために優れた強誘電特性の発現が可能な材料である。また、真空蒸着法により不純物混入が少ない高品位な薄膜をナノメートルオーダーで制御しながら成膜でき、マスク蒸着によりパターンニングが容易に可能であるため、ナノスケールにおける電子デバイス材料として期待されている。

参考文献

- 1) J. B. Lando, H. G. Olf, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 941 (1966).
- 2) H. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
- 3) J.G. Bergman, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 203 (1971).
- 4) T. Furukawa, *Phase Transition*, **18**, 143 (1989).
- 5) R. Hasegawa, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Polym. J.*, **3**, 591 (1972).
- 6) R. Hasegawa, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, *Polym. J.*, **3**, 600 (1972).
- 7) M.G. Broadhurst, G.T. Davis, J.E. McKinney, and R.E. Collins, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4992 (1978).
- 8) M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **8**, 158 (1975).
- 9) A.J. Lovinger, *Macromolecules*, **14**, 225 (1981).
- 10) A.J. Lovinger, *Polymer*, **22**, 412 (1981).
- 11) M.A. Bachmann and W.L. Gordon, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6106 (1979).
- 12) 宮田清蔵, 古川猛夫: 強誘電ポリマー, (共立出版, 1988).
- 13) K. Tashiro, M. Nakamura, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **17**, 1452 (1984).
- 14) T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, and A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L109 (1980).
- 15) H. Ohigashi, K. Omote, and T. Gomyo, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3281 (1995).
- 16) K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, *J. Appl. Phys.* **81**, 2760 (1997).
- 17) R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **4**, 243 (2005).
- 18) T. Nakajima, R. Abe, Y. Takahashi, and T. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1385 (2005).
- 19) Y. Yoshida, K. Ishida, K. Ishizaki, T. Horiuchi, and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7389 (1997).

- 20) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2866 (2003).
- 21) 上村浩、京都大学工学研究科、修士論文(2006).
- 22) 勝本一誠、京都大学工学研究科、修士論文(2006).

第3章

P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の分子配向特性

3-1 緒言

有機強誘電体である VDF 系材料では、その強誘電性発現、特性の向上には分子配向の制御が非常に重要となる。フッ化ビニリデン (VDF) と三フッ化エチレン (TrFE) の共重合体である P(VDF/TrFE) では、強誘電相が安定であるとともに、高結晶性であることから高い強誘電特性を有する材料として有望な材料の一つである。厚さ数十 μm 以上の P(VDF/TrFE) 膜において、一軸延伸膜を自由表面に保った状態で六方晶相にて熱処理を行うことで、粒界を持たない広く配向した単結晶状膜の作製が報告¹⁾されており、従来膜よりも大きい分極、大きい圧電定数や電気機械結合定数を持ち、分子配向が特性向上に極めて重要であることが確認されている²⁾。

近年、ナノオーダーの強誘電体薄膜を用いた電子デバイス応用が期待されており、中でも不揮発性メモリ (Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM) に関する研究が盛んに行われている³⁻⁵⁾。PVDF や P(VDF/TrFE) の薄膜においては、これまでに報告されている諸物性値の多くは、キャスト膜やスピコート膜における測定から得られたものであり、特に P(VDF/TrFE) スピコート膜は簡便な成膜法でありながら、高い強誘電特性を示すことから広く用いられてきた。未処理のスピコート膜は、結晶性の低い膜であるが、融点近傍 ($120^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 程度) にて熱処理することで、結晶化が進行し、高い強誘電特性を示すようになる^{6,7)}。この手法は、非常に簡便であるだけでなく、分子鎖が基板に平行に配向するために、上下電極で挟んだキャパシタ構造とすることで、分子鎖垂直方向の双極子モーメントを外部電界によって反転可能となる。しかし、個々の結晶に着目すると、様々な方向を向くラメラ結晶が密に詰まった構造をとり、面内における分子の配向はランダムである。さらに、100 nm を切るような薄膜では、結晶性の低下や熱処理による欠陥の増加など、薄膜化に伴う問題も発生する。しかし、不揮発性メモリにおいては、薄膜化により分極反転に必要な電圧を下げることで、そのまま駆動電圧に直結することから、薄膜化かつ高い特性を有する膜を作製することが強く求められている。また、薄膜における分子構造や配向は、基板との相互作用も相まって未だ不明な点も多く、その配向メカニズムを解明することは、学術的にも非常に意義がある。

そこで本研究では、有機強誘電性高分子の薄膜作製、配向化および結晶化を同時に実現する成膜手法として摩擦転写法に注目した。摩擦転写法は、現在までにポリテトラフ

ルオロエチレン (PTFE) を初めとし^{8),9)}、ポリジメチルシロキサン (PDMS)¹⁰⁾、ポリパラフェニレン (PPP)¹¹⁾、ポリチオフェン (PT)¹²⁾、ポリフルオレン (PF)¹³⁾など不溶不融の高分子や導電性高分子、有機 EL 材料などの機能性材料にも適用されており、分子構造の異方性のみならず、分子鎖が一方向に配列することにより、その光学的、電気的特性の異方性をもつことが報告されている。本研究では、摩擦転写法を有機強誘電性高分子である PVDF、P(VDF/TrFE)、P(VDF/TeFE)および強誘電性低分子材料である VDF オリゴマーに適用し、基板上への一軸配向薄膜作製を目的とし研究を行う。摩擦転写法を用いることで、環境問題となっている揮発性有機化合物 (VOC) を排出しない成膜が可能となり、大気下での成膜が可能となるだけでなく、基板に熱をかけながら成膜するため、成膜と同時に熱処理と同様の効果が期待できる。また、これまで報告されてきた高分子材料での摩擦転写膜と同様に分子鎖を掃引方向への一軸配向化を実現することにより、分子鎖を基板に平行とすることから上下電極で挟んだキャパシタ構造における強誘電性発現が見込め、かつその電気的な特性の異方性や優位性を確認することが、有機強誘電材料の基礎的理解の発展に繋がると考えられる。

3-2 薄膜構造解析、電気特性評価手法

本研究では、以下に示す手法を用いて薄膜構造解析および電気特性評価を行った。

3-2-1 フーリエ変換赤外分光法

一般に有機物質は物質固有波長の赤外光を吸収する。この現象は入射した赤外光のフォトンエネルギーが、主に分子振動や結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に使用されるために生じる。つまり分子振動の振動数と等しい振動数の赤外光が吸収されるため、その吸収波長から逆に分子振動を特定し、有機材料の化学構造解析を行うことが可能である。高い波長分解能を有し、試料に損傷を与えずに再現性の優れた結果を得ることができるため、この現象を利用した赤外分光法は分子の構造解析等に幅広く用いられている。

フーリエ変換赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy) では、光源から発生した赤外光をマイケルソン干渉計に入射させ、干渉計の移動鏡を一定速度で移動させな

から干渉光を試料に照射し、検出器で受光した赤外光をフーリエ変換することで赤外吸収スペクトルを得る。本研究では、有機薄膜の構造評価および配向評価のため、図 3.1 に示す試料への赤外光照射方法の異なる 2 種類の方法を用いた。透過法 (Transmission Spectroscopy) は、干渉計から出射した光を試料に透過させて、その透過光を検出器に入射させる方法であり、本研究では Si 基板等の赤外透過性基板上の薄膜の構造評価に用いた。この方法では、薄膜に水平な振動成分が主として検出される。高感度反射法 (Reflection Absorption Spectroscopy: RAS) は、金属表面上の試料の構造評価に用いられ、この方法では、電界の振動方向が入射面に平行な p 偏光を大きい入射角度で入射させる。反射の際に位相が反転し、試料表面近傍で基板に垂直方向の定常波が発生するため、基板垂直方向の分子振動と相互作用が起こり、赤外吸収が生じる。RAS 法は、透過法よりも高い検出感度が得られるため、微小領域における測定や、極薄膜の評価などに有用である。以上の原理により、両測定法で相互作用する分子振動方向が異なるため、得られる情報は相補的な関係にあるため、詳細な配向評価が可能となる。

本研究では、FT-IR 装置として、日本分光製 FT/IR-660 Plus を使用した。この装置では干渉計、試料室、および検出器内をロータリーポンプで排気することにより簡易真空化し、水分や炭酸ガスの赤外吸収の影響を大幅に削減することが可能な装置構成となっている。

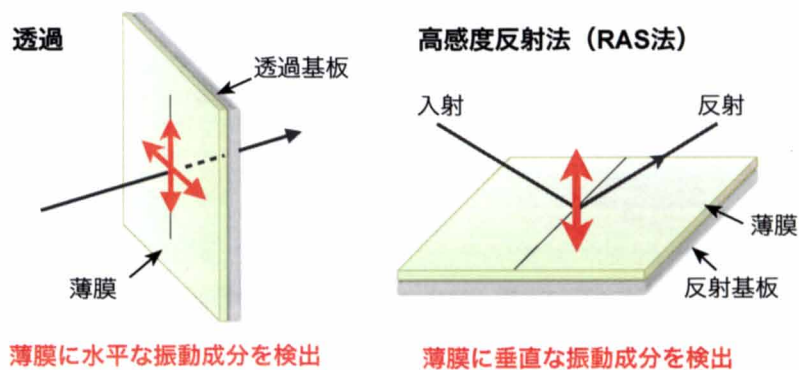


図 3.1 FT-IR 法における透過法と RAS 法の概念図

3-2-2 X線回折法

X線が物質にあるとそのまま透過するものの他に、物質中の原子の核外電子により散乱されるものがある。散乱 X 線には、入射波長と波長の同じトムソン散乱、波長の異なるコンプトン散乱がある。このうち X 線回折に重要なのはトムソン散乱である。

結晶は原子やイオン、または分子がそれぞれ一定した法則に従い三次元的に規則正しく配列したもので、そこへ X 線を入射した場合、回折現象を起こす。特に試料表面に平行な格子面による回折を測定する場合を X 線面外回折測定 (Out-of-Plane 測定)、試料表面に垂直な格子面による回折を測定する場合を X 線面内回折測定 (In-plane 測定) という (図 3.2)。In-Plane 測定では、試料表面すれすれに X 線を入射させ、試料面に平行な方向に回折する X 線を測定するため、X 線照射面積が大きくなり、基板の回折の影響を減少させて明瞭な回折ピークが得られる。微小角で入射された X 線は全反射現象を起こし、表面伝播することにより信号強度を強められる。このように異なる格子面の回折を観察可能な 2 つの手法を併用することにより、より詳細な結晶構造評価が可能となる。

有機分子や高分子の結晶は X 線の散乱強度が弱く、本研究で作製した 10 nm 前後の膜厚の薄膜では、通常の輝度の X 線では測定不可能であるため、高輝度な SPring-8 の放射光を用いて測定を行った。光子計数型 2 次元検出器 (PILATUS) を使い、極低角入射 X 線 2 次元回折法 (2D-GIXD) により、構造・配向評価を行った。

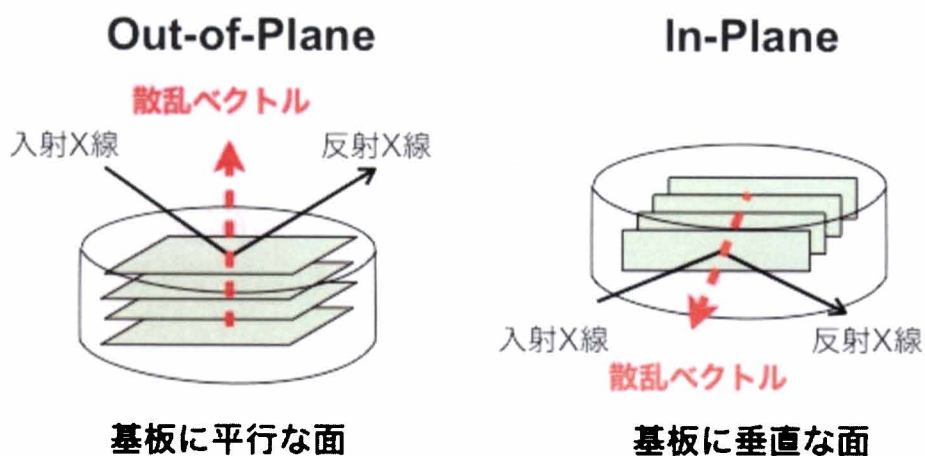


図 3.2 X 線回折の光学系

3-2-3 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy:AFM) は、カンチレバーと呼ばれる片持ち梁の先端にある深針を、試料から数 Å 程度の距離まで近づけ、探針と試料間に働く原子間力や、静電気力を検出することにより、試料の表面形状をナノスケールで観測することが可能な装置である。AFM の動作モードとして主に次の 3 種類がある。

- 1) 探針を常に試料に接触させた状態で走査する接触モード (Contact Mode)、
- 2) カンチレバーを共振させる AC 検出器により原子間力 (引力) を検出し、表面情報を測定する非接触モード (Non Contact Mode)、
- 3) カンチレバーを共振させながら一定間隔で探針と試料と接触させ、わずかに触れる状態で試料表面を走査し、表面形状を得るタッピングモード (Intermittent-contact Mode) である。本研究では測定試料が有機材料であるため、試料に与える損傷が比較的少なく、また大気中においても容易に測定が行うことが可能であるタッピングモードを採用した。

次に表面形状を得る原理を具体的に説明する。カンチレバーは試料からの力が加わらない状態で特定の共振周波数を有する。そして、探針を試料に数 Å 程度まで接近させると、試料から引力もしくは斥力を受け、カンチレバーの共振周波数は試料との距離に応じた f_0 へと変化する。ここで、探針と試料との距離が変化した場合を考えると、探針-試料間相互作用力が変化するため、カンチレバーの共振周波数は f_0 へと変化する。カンチレバーを共振周波数 f_0 からわずかにずれた励振周波数 f_{exc} で振動させていた場合、共振周波数のシフト Δf により、 f_{exc} における振動振幅 A も変位する。そこで、その振幅変位 ΔA を 0 に保つように、すなわち共振周波数を一定にするようにチューブスキャナへフィードバックをかけ、試料と探針間の距離を調節すると、それは試料と探針間の距離を一定に保つことを意味する。したがって、試料表面を走査しながらチューブスキャナへ帰還される Z 方向の信号を画像化すれば、試料の表面形状像を得ることができるのである。なおカンチレバーの振動検出は、カンチレバーの背面に照射したレーザーの反射光を 4 分割フォトダイオードで検出することにより行う。AFM は、カンチレバーと試料表面に働く原子間力を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査することで、表面凹凸を描き出すというものである。本研究では、日本電子製 JEOL 5200 およびセイコー電子工業(株)製 SPI3800N を使用した。

3-2-4 走査電子顕微鏡

走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）は、細く収束した電子線を試料表面で走査し、これによって表面から発生する二次電子を検出し、これを電流に変換してモニター上に映し出す装置である。簡便な試料観察手段で、AFM とともに、材料の表面形状評価に広く用いられている。二次電子とは入射電子と試料との相互作用で励起され試料からでてくる電子のことで、エネルギーは小さく、試料のごく表面からしかでてこない。つまり、二次電子を信号とする SEM は、透過型電子顕微鏡（TEM）よりも分解能は良くないが、試料の表面形状を立体的に観察することに適しているとされる。焦点深度が深く、低倍率から高倍率までの観察が用意である。

光学顕微鏡の光源にあたる SEM の電子線源（電子銃）にはいくつか方式がある。電界放出型（field emission : FE）電子銃、タングステン・ヘアピン型熱電子銃、および LaB6 型熱電子銃があり、明るさや解像度が異なる。SEM の分解能はプローブ径に依存する。プローブの最小径は電子銃の種類により異なり、熱電子型よりも電界放出型のほうが小さい。つまり、高分解能の SEM 像を得る必要があるときは、電界放射型を用いたほうがよい。本研究では、日本電子製 JSM-7500F 電界放出形走査電子顕微鏡を用いて像観察を行った。

3-2-5 透過電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡（TEM）は、薄片化した試料に電子線を照射し、試料を透過した電子を結像することで、試料の内部組織や構造を観察する装置である。電子は試料により散乱、回折を起こすため、電子を透過させるためには試料を 100 nm オーダーまで薄くする必要がある。試料の形状並びに表面構造に加え、凝集度合い、結晶パターン、格子欠陥の存在及び結晶の配向方位などがわかる。本研究では、日立製 H-7100 型電子顕微鏡を用いて、作製した膜の電子線回折像を観察した。電子顕微鏡用試料は、スライドガラス上に作製した薄膜にカーボンを蒸着して補強し、フッ酸蒸気にさらした後、スライドガラス-膜界面で水面剥離して Cu メッシュにすくいとることにより、電子顕微鏡用試料とした。

3-2-6 強誘電体評価法

任意関数発生器 (BIOMATION 2414B) から生成された波形をローパスフィルタ、アダプティブフィルタを介して電圧増幅器 (東陽テクニカ F20A , ゲイン 20 倍) に入力し、その出力電圧を試料に印加する。試料に流れる電流はリミッタ回路 (東陽テクニカ MODEL 6035) を介して、IV/QV 変換器 (東陽テクニカ 6252) に入力される。IV/QV 変換器により電流値、電荷量は電圧値の出力へと変換され、ローパスフィルタを通過後、信号は AD コンバータ (WaveBook 516) へ入力される。そして、デジタル信号に変換されたデータは PC に取り込まれ処理される。この装置では入力電圧振幅は 0 V から 160 V、周波数は 10 mHz~2 kHz において測定可能である。本研究では、入力電圧はすべて三角波電圧とした。また、ヒステリシス測定用のプローバー試料室に、窒素を充満させることで、大気中の水分の影響を極力抑えた窒素雰囲気下での電気特性測定を行った。

3-3 P(VDF/TrFE)の結晶構造

本研究では、VDF : TrFE=75 : 25 の組成比の P(VDF/TrFE)ランダム共重合体を用いた。平均分子量は M_n (数平均分子量) =104144、 M_w (重量平均分子量) =190822、 M_w/M_n (分散度) =1.83229 であった。P(VDF/TrFE)において、その結晶構造や熱的挙動、電気的特性等は VDF と TrFE の組成比に強く依存することが知られている。PVDF においては、数%含まれる head-to-head (CH_2CH_2) および tail-to-tail (CF_2CF_2) 異種結合や枝分かれによる欠陥により、結晶化度は通常 50%程度であるが、P(VDF/TrFE)では、VDF の分率が 60~90mol%において高い結晶化度を示し、その中でも特に高い圧電効果を示すのは 65~82mol%の場合である¹⁴⁾。その分率における安定な結晶構造は、低温では all-trans 構造からなる斜方晶、高温では TGTG'のコンフォメーションからなる六方晶である。六方晶である高温時には、結晶格子上で分子鎖の回転が自由に起こり、回転と同時に TGTG'の連鎖の向きを反転する flip-flop 運動を行っているとされる¹⁵⁾。

P(VDF/TrFE)の強誘電性は、斜方晶結晶における b 軸方向に自発分極を持つ構造に起因する。図 3.3 に、分子鎖方向に投影した P(VDF/TrFE)の斜方晶相と六方晶相の結晶格

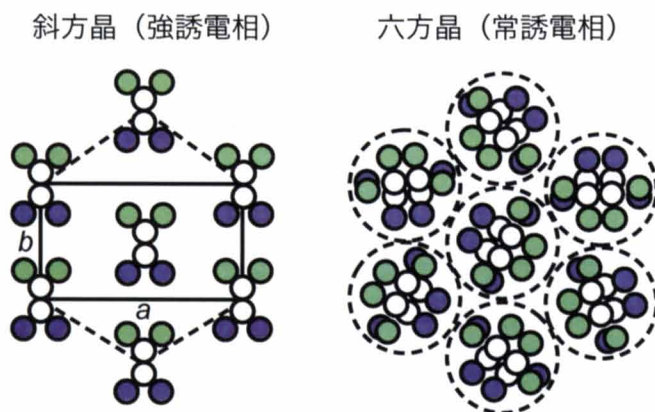


図 3.3 P(VDF/TrFE)の斜方晶と六方晶の結晶格子

子のモデル図を示す。斜方晶の格子定数 a と b の比 a/b は $\sqrt{3}$ に近く、擬六方晶の結晶格子となる。昇温すると、キュリー点 T_c で斜方晶から自発分極を持たない常誘電相である六方晶に相転移する。 T_c および融点 T_m は VDF 分率に大きく依存することが、多くの研究者によって明らかにされている。特に VDF 分率 82% 以下では、 T_c は T_m 以下にあり、常誘電相である六方晶となる温度域が存在する。82% 以上では T_c は熱力学的には融点以上に存在するとされ、斜方晶結晶は六方晶を経由せずに直接融解するとされる。

本研究で使用した P(VDF/TrFE) (75/25) の示差走査熱量分析 (DSC) の結果を図 3.4 に示す。10 °C/min で昇温し、12 °C/min で降温した。1st Scan と 2nd Scan での大きな違いは観察されず、昇温時の吸熱ピークより $T_m = 149$ 、 $T_c = 125$ °C であることが分かる。この温度は、大東らによって定義された P(VDF/TrFE) の相図とよく一致する¹⁴⁾。常温において斜方晶の結晶であり、この組成における格子定数は $a = 0.894$ nm, $b = 0.523$ nm, $c = 0.255$ nm ($d(110) = 0.451$ nm) とされ、面間隔 $d(110)$ と $d(200)$ がほぼ同じ値をとることからも擬六方晶であることが分かる。図 3.5 に、本研究にて使用した P(VDF/TrFE) 粉末の FT-IR の一回反射 ATR (Attenuated Total Reflection: 全反射測定法) スペクトル、表 3.1 に、現在までに報告されている P(VDF/TrFE) の赤外吸収バンドと振動モードの対応表を示す。

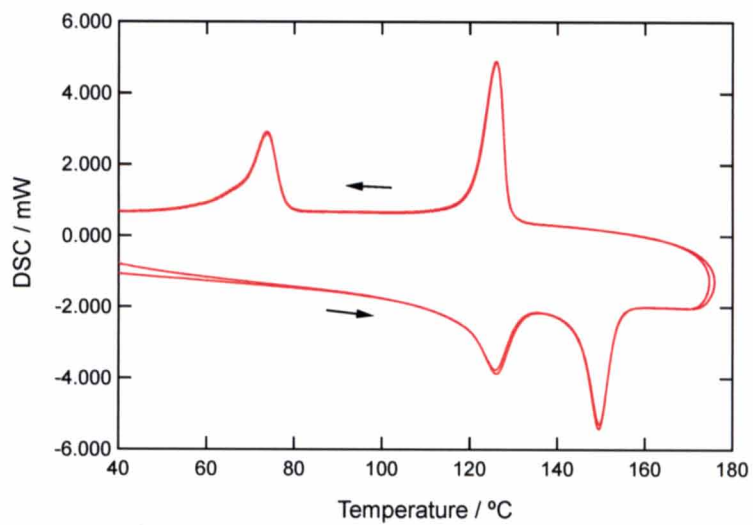


図 3.4 P(VDF/TrFE) (75/25) の DSC 曲線

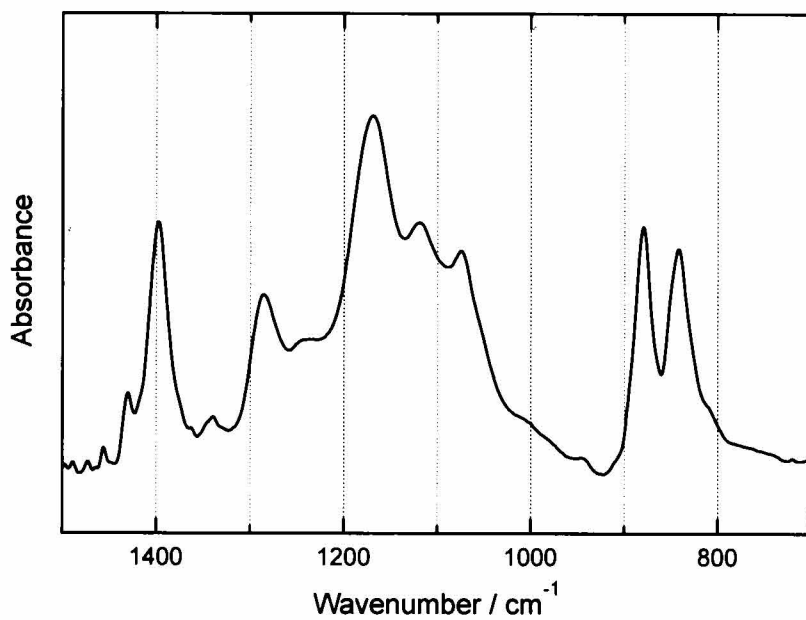


図 3.5 P(VDF/TrFE) (75/25) の粉末 ATR 測定結果

表 3.1 P(VDF/TrFE)の赤外吸収バンドと振動モード一覧表

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment	Chain conformation
1431	$\delta(\text{CH}_2)$	
1399	w(CH ₂), v _{as} (CC)	
1290	v _s (CF ₂), v _s (CC), $\delta(\text{CCC})$	<i>T_m</i> (m>4)
1186	v _{as} (CF ₂), r(CF ₂), r(CH ₂)	
1074	v _{as} (CC), w(CH ₂), w(CF ₂)	<i>T</i>
884	r(CH ₂), v _{as} (CF ₂), r(CF ₂)	<i>T</i>
848	v _s (CF ₂), v _s (CC)	<i>T_m</i> (m>3)

3-4 摩擦転写法による P(VDF/TrFE)膜の構造制御

3-4-1 摩擦転写法

摩擦転写法とは、高分子固体を熱した基板の上に擦り付ける簡便な手法で、液体を経ずに直接固体から薄膜を作製する方法である。その装置写真を図 3.6 に示す。高分子固体もしくは粉末を圧縮して作製したペレットを用い、融点手前の温度にて基板に転写して薄膜を形成する場合が多い。材料としては、一般的に結晶性高分子が用いられてきたが、近年では低分子を用いた例も見られる。有機溶媒を用いないことから VOC（揮発性有機溶剤）フリーで非常に簡便な薄膜作製法である。

摩擦転写という現象は、高分子の摩擦、摩耗の研究者には古くから知られており、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリエチレン (PE) 等の高分子固体を擦り付けたときに、高分子薄膜が基板に付着し、摩擦転写方向に極めて高度に配向していることが X 線回折、電子顕微鏡等の手法で観察されている。また、1991 年に Wittmann と Smith により、高度に配向した PTFE 摩擦転写膜がその表面に他の分子を配向させる能力があり、配向誘起層として有用であることが報告された。これを転機に、PTFE 摩擦転写膜

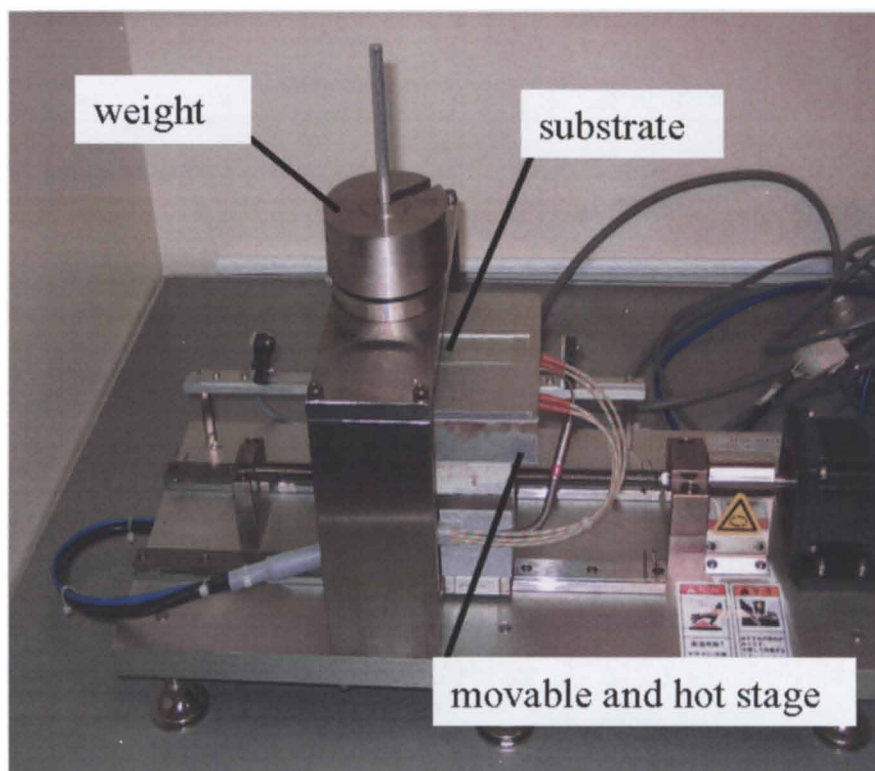


図 3.6 摩擦転写装置

を構造テンプレートとすることで、様々な有機材料の配向膜が作製できるようになり、有機薄膜構造の研究が大きく前進することとなった。一方、摩擦転写膜そのものも多種多様な材料にて研究が行われ、PTFE 以外にも不溶不融の材料への適用が可能であることが見出されている。その後、導電性高分子であるポリチオフェン (PT) 摩擦転写膜を電界効果トランジスタ (FET) の半導体活性層として用いた例や青色発行材料であるポリフルオレン (PF) 系材料を用いた偏光 EL 素子が報告され、摩擦転写膜そのものをデバイスへ応用する研究が盛んに行われている。しかし、本研究で用いる有機強誘電性高分子である P(VDF/TrFE) に関しては未だ検討が為されていない。

3-4-2 有機強誘電体への摩擦転写法の適用

本研究では、有機強誘電体材料である PVDF、P(VDF/TrFE)、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体[P(VDF/TeFE) (50/50)]、VDF オリゴマーに摩擦転写法を適用した。PVDF は延伸などの力学的な作用により、常誘電相から強誘電相へ相転移することが報告されていることから、摩擦転写法を適用することにより薄膜作製と同時に基板との相互作用による構造転移を期待して実験を行った。しかしながら、PVDF においては図 3.7 の AFM 像に示すように基板への付着性が悪く、点々な膜となった。FT-IR の透過法の結果 (図 3.8) より、II 型構造が支配的であることが分かり、PVDF において摩擦転写法による強誘電相への構造制御は困難であることが明らかとなった。

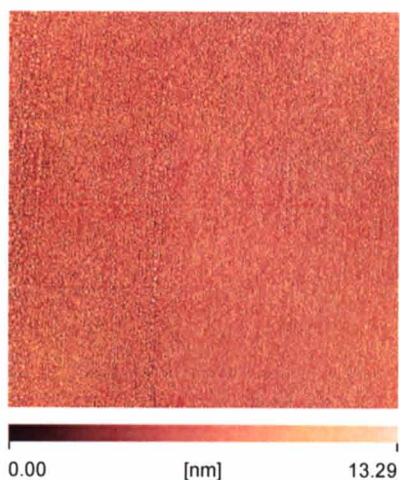


図 3.7 PVDF 摩擦転写膜の AFM 像 ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$)

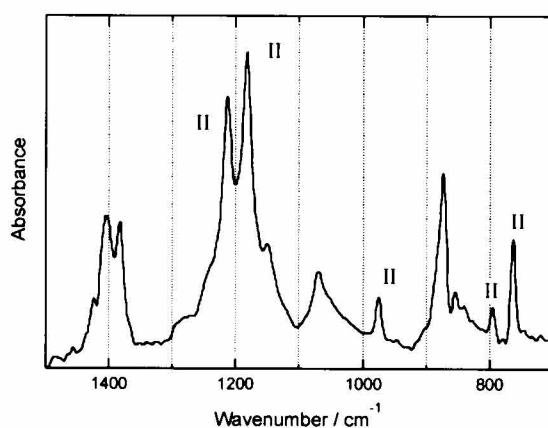


図 3.8 PVDF 摩擦転写膜の透過赤外吸収スペクトル

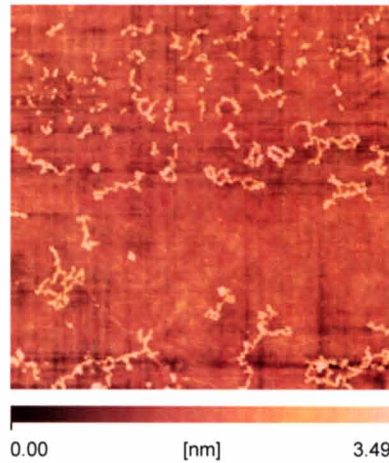


図 3.9 P(VDF/TeFE)摩擦転写膜 AFM 像 ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$)

P(VDF/TeFE)においては PVDF よりさらに基板への付着性が悪く、図 3.9 の AFM 像に示すような結果となり、この材料においては摩擦転写法による成膜が困難であった。また、通常摩擦転写膜では、高分子材料が一般的に用いられてきたが、本研究ではフッ化ビニリデンの低分子量体である VDF オリゴマーにも適用した。VDF オリゴマーにおいても高分子材料と同様に、分子鎖に垂直方向の双極子モーメントが強誘電性の起源であることから、分子の平行配向化が重要となる。本研究では、鎖長の異なる 3 種類の VDF オリゴマー ($n=9, 17, 30$) を用いた。作製した膜の AFM 像を図 3.10 に示す。VDF オリゴマーの基板への付着が観察され、その膜の配向評価として FT-IR の高感度反射法 (RAS) 法を用いた。その結果を図 3.11 に示す。RAS 法では、基板に対して垂直な分子振動が強く観測されることから、VDF オリゴマー分子が基板に垂直配向しているか平行配向しているかの評価が可能となる。いずれの VDF オリゴマー膜においても 1400cm^{-1} の CH_2 縦揺れ振動に起因するピークが強く観察されている。この振動は VDF オリゴマーの分子鎖方向 (c 軸方向) に双極子モーメントをもつ振動であるため、いずれの膜においても、VDF オリゴマーが垂直配向していることが分かる。繰り返し単位数 30 の VDF オリゴマー摩擦転写膜では、 1200cm^{-1} 付近のピークも観察されることから、他の鎖長と比較して垂直配向の割合が少ないことが示唆されるが、常誘電相である II 型の混ざった構造であり、かつ基板への付着性も悪いことから、強誘電性の発現は困難であると考えられる。以上のように、PVDF、P(VDF/TeFE)、VDF オリゴマーに関して

は、摩擦転写法により強誘電性発現に有利となる構造や配向の制御は困難であった。しかし、P(VDF/TrFE)においては他の材料とは異なり、基板への付着性が良好であり、摩擦転写方向へ異方性を持った薄膜の作製が可能であったため、その詳細な構造・配向評価を行った。

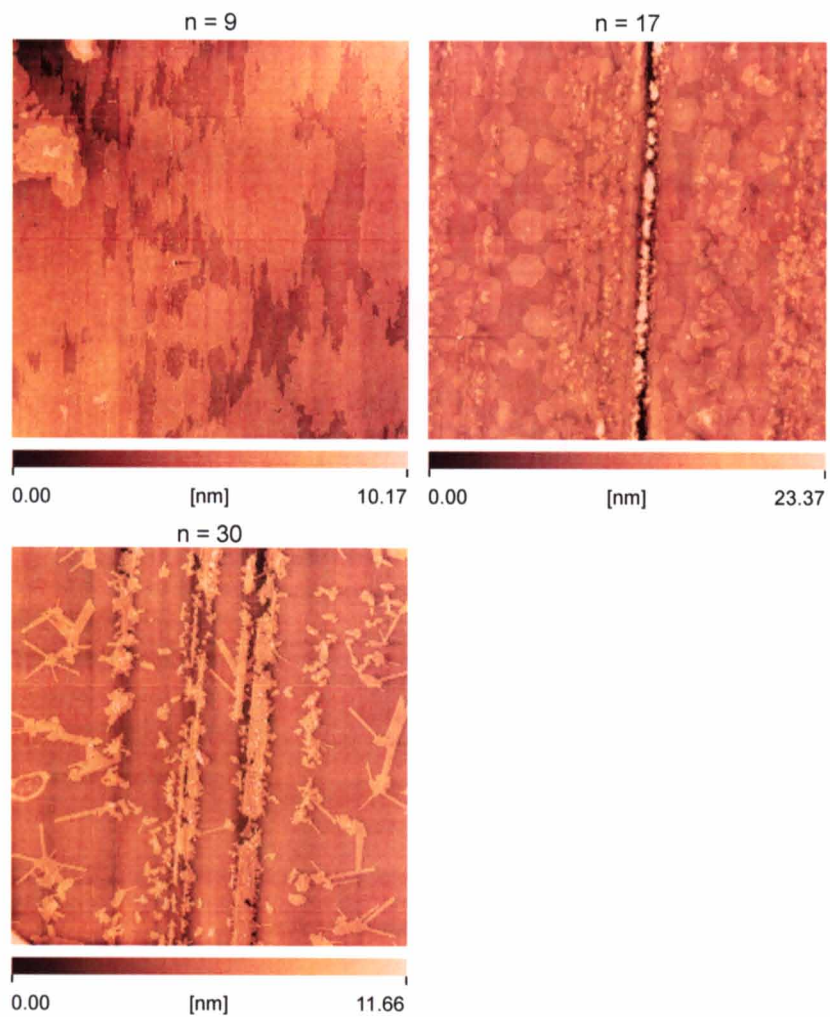


図 3.10 VDF オリゴマー摩擦転写膜の AFM 像 ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$)

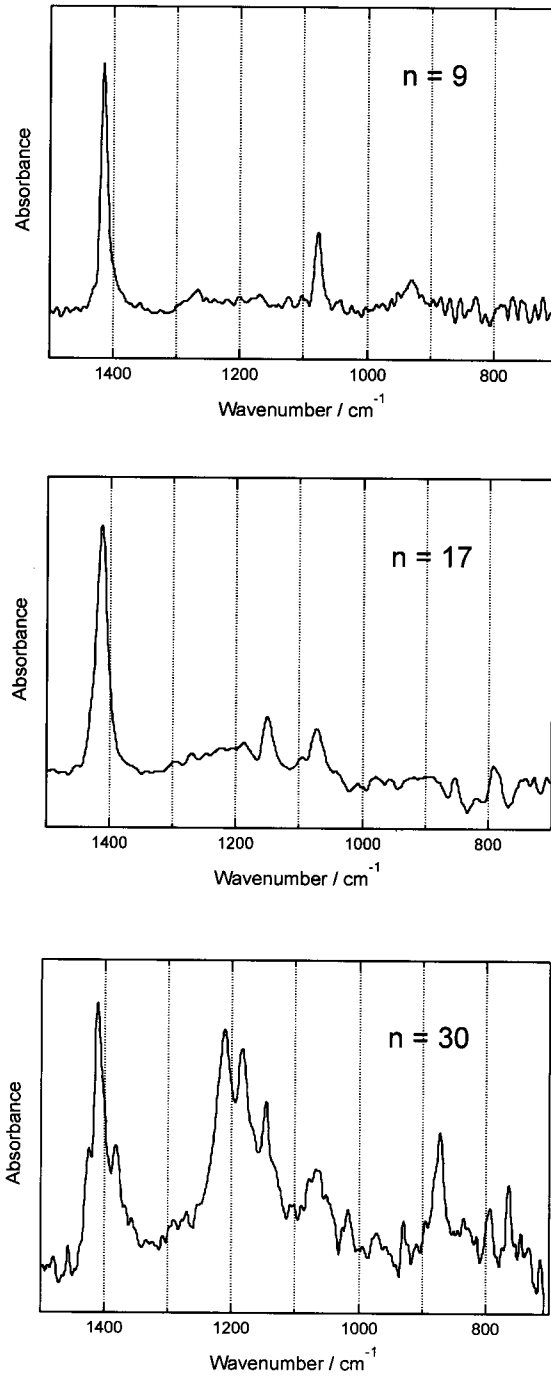


図 3.11 VDF オリゴマー摩擦転写膜の FT-IR RAS スペクトル

3-4-3 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の基板温度依存

本研究では、P(VDF/TrFE)粉末を圧縮成形し、融点近傍にて熱処理を行ったペレットを用い、熱した基板上に圧着、掃引することでP(VDF/TrFE)摩擦転写膜を作製した。摩擦転写法における成膜時の条件パラメータとして、基板温度、荷重、掃引速度の3点が挙げられ、これら条件を変化させ成膜を行った。

摩擦転写膜では、延伸同様に熱をかけながら分子の流動性を高めた状態で成膜することで分子の高い配向性が得られる。P(VDF/TrFE)薄膜では、一般的に強誘電性を発現させるために、六方晶相をとる $T_c \sim T_m$ の温度域で熱処理結晶化を行う。六方晶相では分子鎖はその鎖軸方向にすべり易く、熱処理結晶化により厚いラメラ結晶が成長することが知られている。そのため、摩擦転写においても $T_c \sim T_m$ の温度領域が重要であると考えられる。基板温度を変化させて成膜を行った結果、 T_c 手前の 115 °C 付近より、基板上に摩擦転写の掃引方向に伸びる繊維上のドメインが観察され始める。10 × 10 μm^2 の範囲の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 3.12 (a) に示す。基板温度が $T_c \sim T_m$ の間である 130 °C において、さらに表面被覆率が向上し、図 3.12 (b) に示す表面形状となる。 T_m 付近である 150 °C においては、図 3.12 (c) に示すように、針状の結晶が観察されるようになる。針状結晶が同一方向に並んでいる箇所も見られるが、様々な方向を向いた結晶が観察される。これは、基板温度が T_m 付近の温度になったことで、分子の流動性が高く、凝集力が強くなったことが原因で配向が崩れ始めていると考えられる。この結果から、P(VDF/TrFE)の摩擦転写では、 $T_c \sim T_m$ の間での成膜が重要であると考えられ、本研究では基板温度を 130 °C に固定し、その詳細構造評価を試みた。

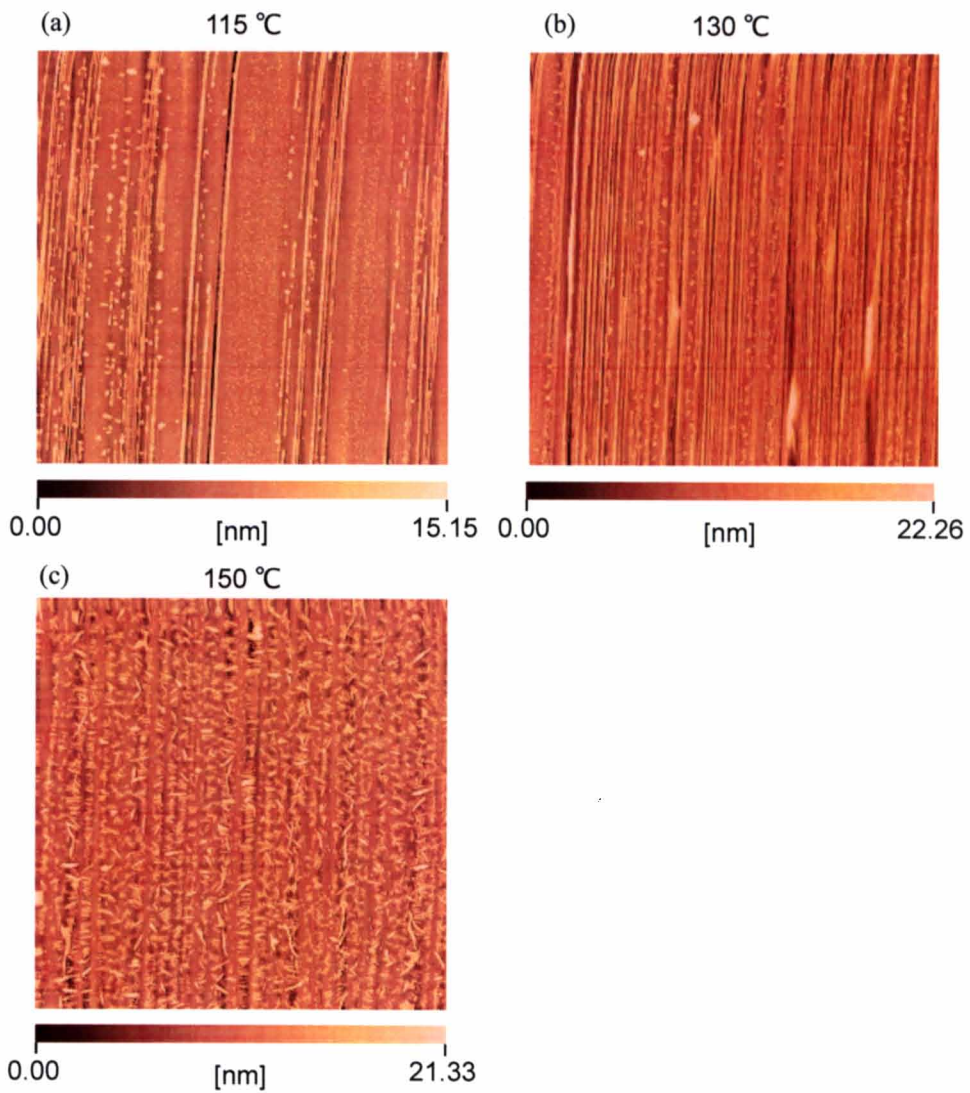


図 3.12 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の AFM 像($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)
 (a)基板温度 115 °C, (b)基板温度 130 °C
 (c)基板温度 150 °C

3-4-4 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の構造・配向評価

摩擦転写膜の成膜条件パラメータの荷重に関しては、ペレットの断面積が約 $1 \times 0.1 \text{ cm}^2$ でペレット固定具が 110 g、さらにおもりによる荷重を加えることで調整した。負荷が軽すぎるとペレットと基板界面に均様に負荷がかからないことにより、ペレットの密着性が悪く、基板に膜が付かない箇所が生じることがあり、逆に重すぎると全く付着しないといった傾向があった。本研究では、加圧 $4.1\sim 16.1 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲で成膜を行った。

次に、基板温度 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 、加圧 16.1 kgf/cm^2 、掃引速度 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mm/min にて作製した P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の FT-IR 透過法による吸光度スペクトルを図 3.13 に示す。掃引速度を上げることにより吸収強度が増加しており、この結果から掃引速度が膜厚に影響することが分かる。結晶構造に関しては、P(VDF/TrFE)粉末と同様の位置にピークが観察されることから、作成時に圧力や熱が加えられる摩擦転写膜においても強誘電性を示す *all-trans* 構造が保持され、摩擦転写による結晶構造の変化はないことが明らかとなった。また、掃引速度（膜厚）を変化させた際に、ピーク

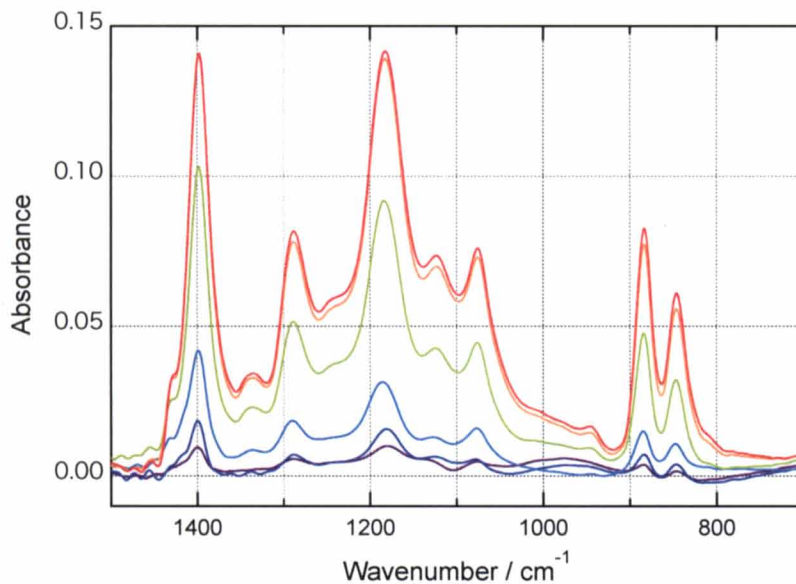


図 3.13 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の IR 吸光度スペクトルの掃引速度依存

位置の変化は観察されないため、掃引速度の変化によっても結晶構造の変化は起こっていない。

次に、掃引速度 200 mm/min にて作製した P(VDF/TrFE)摩擦転写膜およびスピコート膜の IR 透過法による吸光度スペクトルを図 3.14 に示す。P(VDF/TrFE)スピコート膜は、分子鎖を基板に平行とした分子配向であることが知られているため、摩擦転写膜との配向の比較対象として用いた。1070 cm^{-1} 付近の CC 逆対称伸縮振動、1400 cm^{-1} 付近の CH_2 縦揺れ振動に起因する分子鎖方向 (c 軸方向) に遷移モーメントを持つ振動モードを観察することで P(VDF/TrFE)分子鎖の配向評価が可能である。透過法では、基板面内方向の振動モードに強く反応するため、分子鎖が平行に配向している場合にはこの 1070, 1400 cm^{-1} のピークが強く表れる。摩擦転写膜とスピコート膜を比較すると、いずれのピークについても摩擦転写膜の方が少しではあるが強く現れている。これは P(VDF/TrFE)摩擦転写では、スピコート膜より分子鎖が高度に基板に平行配向していることを示していることが考えられる。

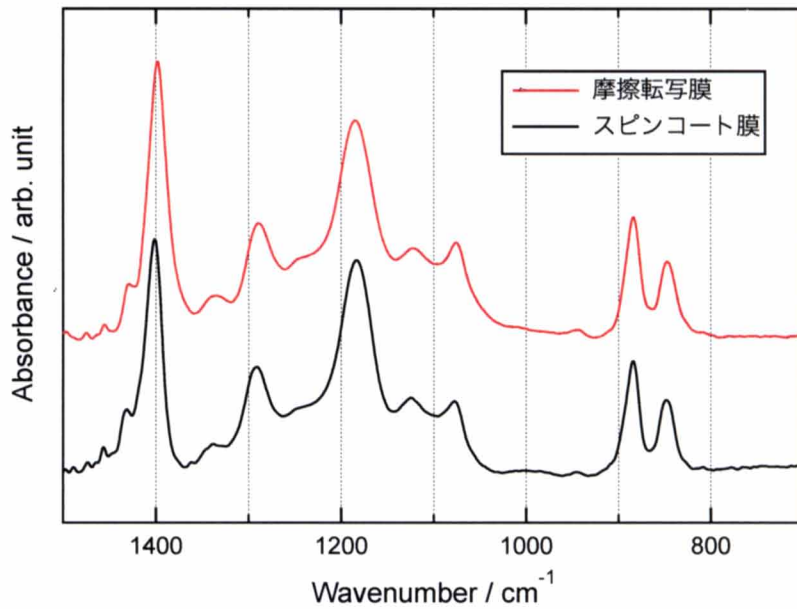


図 3.14 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜とスピコート膜の透過法の赤外吸収スペクトル

また、分子の基板面内での配向を評価するため、偏光を用いた吸光度スペクトル測定を行った。図 3.15 に測定結果を示す。摩擦転写の掃引方向に平行な偏光を入射した場合を 0° 、掃引方向に垂直方向の偏光を 90° とし測定を行った。 $1400, 1070 \text{ cm}^{-1}$ の分子鎖方向の振動を持つピーク強度が 0° のときに強く、 90° のときに非常に小さくなることが分かる。このことから、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜において分子鎖が摩擦転写掃引方向に高度に一軸配向していることが分かる。図中のグラフは、偏光を 360° 回転させた際の 1400 cm^{-1} の強度をプロットしたものである。きれいな 8 の字形となり、 $0^\circ, 180^\circ$ を最大強度とする対称的な吸収強度を示すことが分かる。

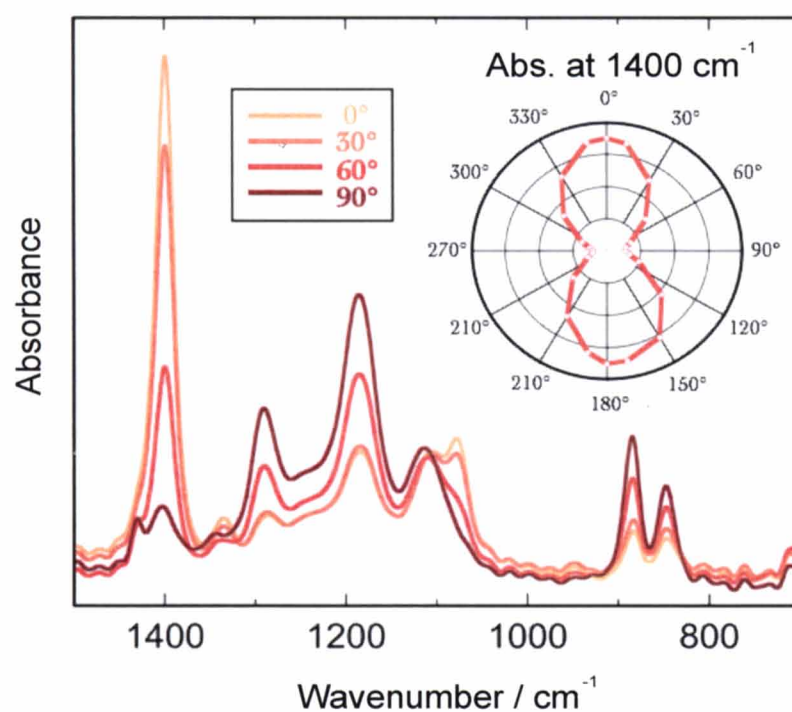


図 3.15 摩擦転写膜の偏光 IR スペクトル

掃引速度が膜厚に影響することは図 3.13 の通りであるが、さらに掃引速度を下げても成膜を行うことで薄膜化を試みた。基板温度 130 °C、加圧 7.1 kgf/cm²、掃引速度 50 mm/min にて作製した P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜の AFM 像とラインプロファイルを図 3.16 に示す。ラインプロファイルから、この条件における凹凸の高低差は 10 nm 以下であることが分かる。また、同一条件にて作製した膜の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3.17 に示す。この結果から、AFM にて観察されていた掃引方向に伸びる繊維状のドメインは、膜厚 10 nm 程度で掃引方向に約 20 nm 厚の粒状結晶が密に配列した構造であることが観察された。これは、流動場における高分子の結晶化の際に観られるシシカバブ構造様の形状であり、個々の結晶は P(VDF/TrFE) 折り畳み鎖のラメラ結晶であると考えられる。膜厚 10 nm 以下と非常に薄く、FT-IR の透過法での配向評価が困難であったため、高感度な配向評価法が必要であった。

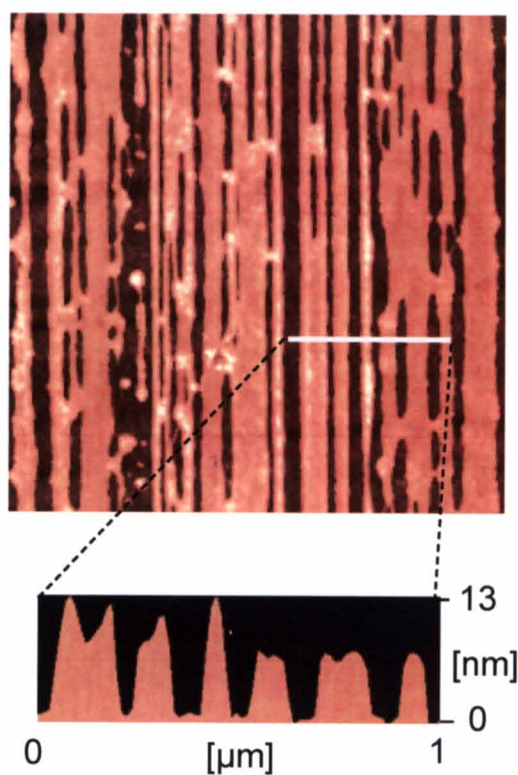


図 3.16 摩擦転写膜 AFM 像およびラインプロファイル

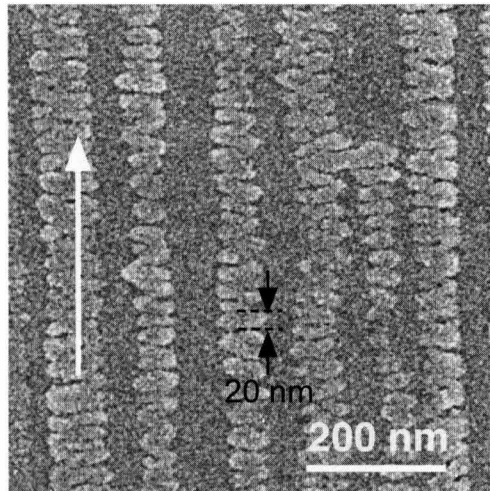


図 3.17 摩擦転写膜 SEM 像

まず、結晶学的な観点から結晶構造・分子配向を評価するため透過電子顕微鏡（TEM）による電子線回折法を用いた。図 3.18 に P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の TEM 像および電子線回折像を示す。TEM 像では、AFM、SEM 像と同様、摩擦転写の掃引方向に異方性を持ったドメインが観察され、その中の個々のラメラ結晶を確認した。電子線回折の結果からは、 c^* 方向に(001), (002)面による回折が観察され、この条件にて作製した薄膜においても P(VDF/TrFE)分子鎖が面内で一軸配向していることが分かる。(001)の回折は約 30° 程度の角度をもったアーク状の回折となっており、分子鎖はある程度の揺らぎをもって掃引方向に配向していると考えられる。

分子鎖方向の配向評価だけでなく、分子鎖に垂直な方向である a, b 軸の配向評価を行うため、FT-IR の高感度反射（RAS）法を導入した。その結果を図 3.19 に示す。比較のため、 1190 cm^{-1} のピークで規格化している。RAS 法では、基板に対して垂直方向の分子振動が強く観測されるため、透過法と RAS 法を併用することにより、総合的に分子配向を評価することができる。また、RAS 法は単分子膜等の極薄膜においても評価が可能であるほど高感度であり、透過法では測定が困難であった薄膜においても適用できる。分子鎖方向の振動である $1070, 1400 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークが非常に小さく、P(VDF/TrFE)分子鎖が高度に基板に平行配向していることが分かる。また、 $880, 1190 \text{ cm}^{-1}$

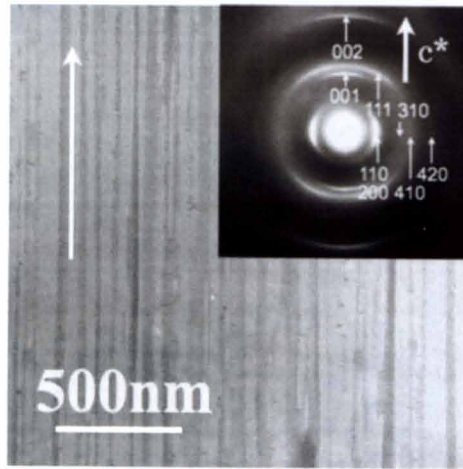


図 3.18 摩擦転写膜の TEM 像および電子線回折

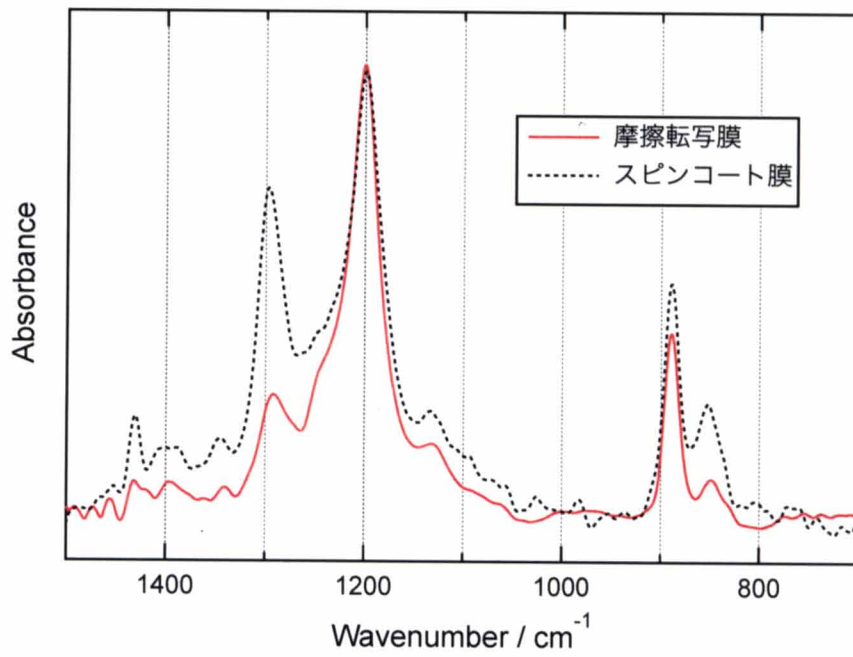


図 3.19 摩擦転写膜の FT-IR RAS スペクトル

付近のピークは CF_2 の逆対称伸縮振動モードを表しており、これは P(VDF/TrFE) の a 軸方向に遷移モーメントを持つ振動モードである。一方、 $840, 1290 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは CF_2 の対称伸縮振動モードを表しており、これは P(VDF/TrFE) の b 軸方向に遷移モーメントを持つ振動モードである。グラフから $880, 1190 \text{ cm}^{-1}$ のピークが強く、 $840, 1290 \text{ cm}^{-1}$ のピークが弱いことから、 a 軸が基板に対して垂直方向に配向、すなわち炭素骨格のジグザグ平面が基板に平行となるように配向していることが示唆された。

さらに、放射光を用いた極低角入射 X 線 2 次元回折法 (2D-GIXD) により、P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜の薄膜および厚膜の結晶配向性を評価した。2D-GIXD のセットアップおよび測定結果を図 3.20 に示す。P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜の薄膜では、FT-IR の RAS 法での結果と組み合わせることで、指数付けが可能となる。 q_{xz} 面において、 a 軸が基板に垂直、 b 軸が基板に平行に配向しているとすると、 q_z 方向の回折が (200) であり、原点を中心に 60° 回転させた位置の回折が (110) と指数付けることができる。また、掃引速度を上げた場合の厚膜に関しては、(200)、(110) の回折は原点を中心とした円状の回折となっていることから、 a, b 軸は特定の方向に配向していないことが確認された。これらの結果から、P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜における配向挙動のモデルを図 3.21 に示す。薄膜の場合には、基板との相互作用が強く、上部からの圧縮応力と掃引方向へのせん断応力により、基板界面における自由エネルギーを最小とするように分子鎖が回転し、ジグザグ平面を基板に平行とすることで、基板との接地面積を最大としているのではないかと考察する。また、厚膜に関しては掃引速度が速いことで、せん断応力により延伸されたのと同様の状態となっているために、 a, b 軸は配向せず、 c 軸のみが掃引方向に配向したのではないかと考察する。

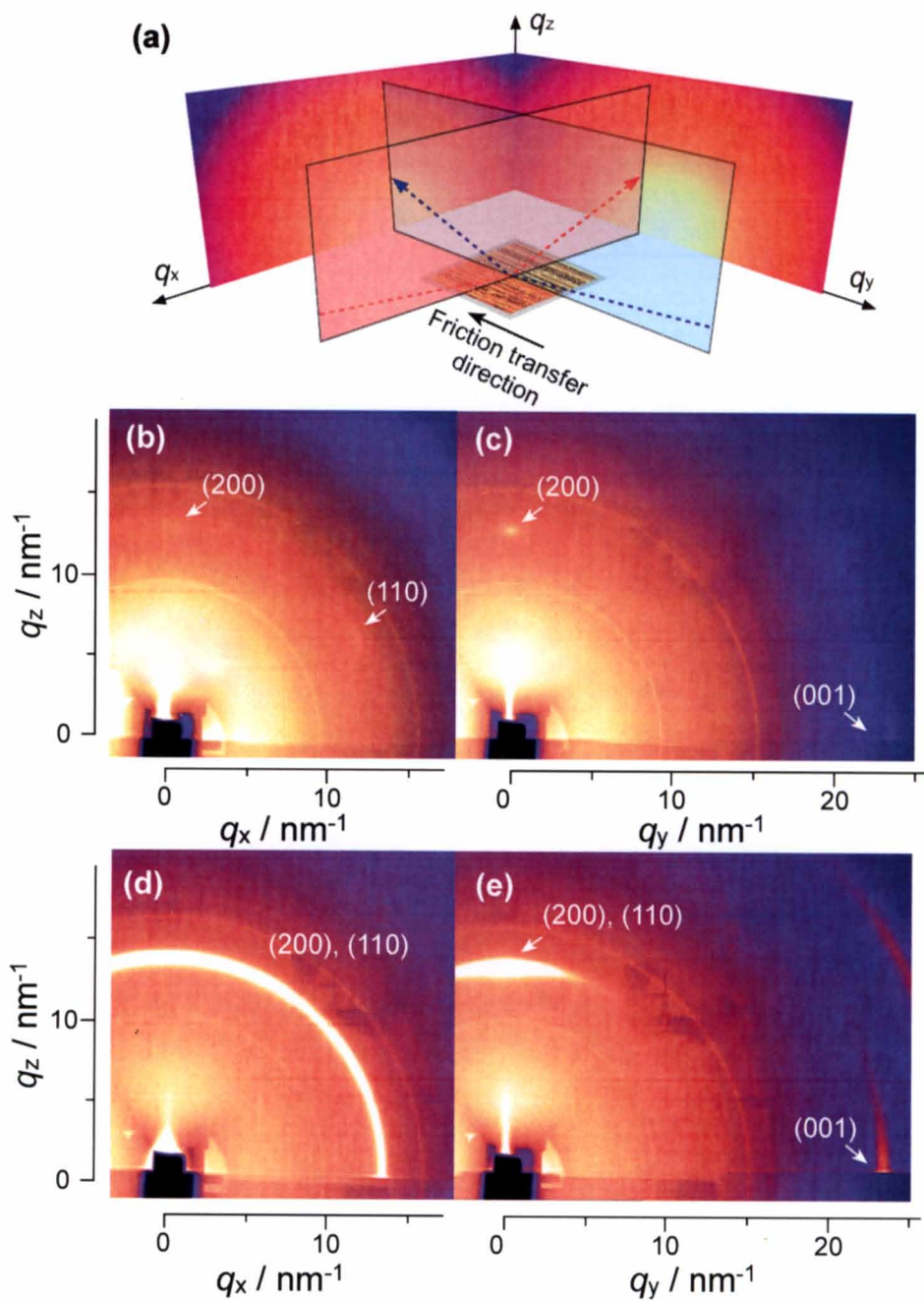


図 3.20 (a) 2D-GIXD の装置セットアップと 2D-GIXD の測定結果
 (b)(c) 摩擦転写膜 (薄膜) (d)(e) 摩擦転写膜 (厚膜)

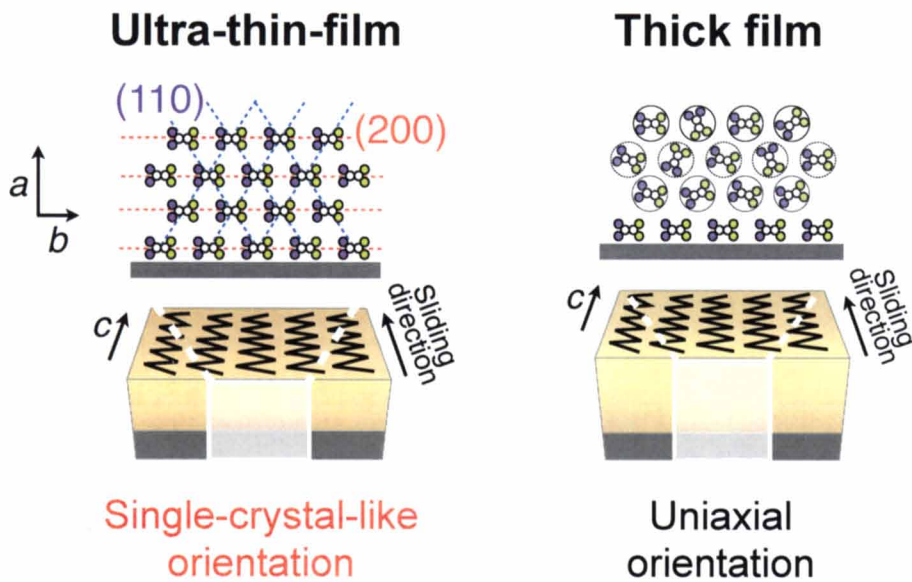


図 3.21 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の配向挙動モデル図

3-5 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜における強誘電性発現

結晶構造および分子配向の評価から、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜では強誘電性発現に有利な構造・配向であることが確認された。しかし、基板一面を覆う一様な膜でないためにその強誘電性の確認は困難である。通常では、金属蒸着などにより電極を作製し素子を挟み込むことで電気特性を評価するが、摩擦転写膜では上部と下部の電極が導通してしまうことにより、その電気特性を評価することは不可能であった。そこで、金属を直接膜に接触させる方法を試みた。金線をバネ状に成形し、先端を溶かして球状にすることで膜へのダメージを最小限にするように加工したバネ電極を摩擦転写膜上に直接接触させ、電気特性を評価した。その膜のSEM像を図3.22に、 $I-V$ 特性の結果を図3.23に示す。測定時の印加電圧は50 V、測定周波数は10 Hzであった。膜厚（高低差）は200 nm前後であった。この $I-V$ 特性の結果から、分極反転に起因する電流ピークが観測され、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜において初めて強誘電性の発現に成功した。また、キャパシタ成分が通常に比べ大きいのが、これは摩擦転写膜の溝構造が原因で、P(VDF/TrFE)と空気が並列キャパシタを形成しているためであると考えられる。しかし、分極反転の観

測には成功したものの、正確な膜厚や電極面積の算出が難しく、定量的な評価をするためには新たな手法が求められる。また、バネ電極の押さえ具合を変化させることで分極反転ピークの移動や、分極量の増加がみられたが、実質膜厚の変化や接触している電極面積の変化によるものと考えられ、現象としては興味深いものの、定量的な評価が非常に困難であるため、現時点ではその詳細は解明できていない。定量的な評価により P(VDF/TrFE) の一軸配向の効果を調べるのが今後の課題でもある。

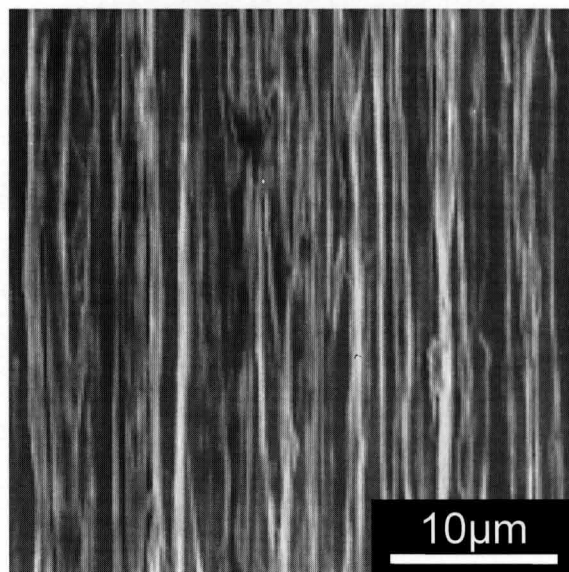


図 3.22 摩擦転写膜（厚膜）の SEM 像

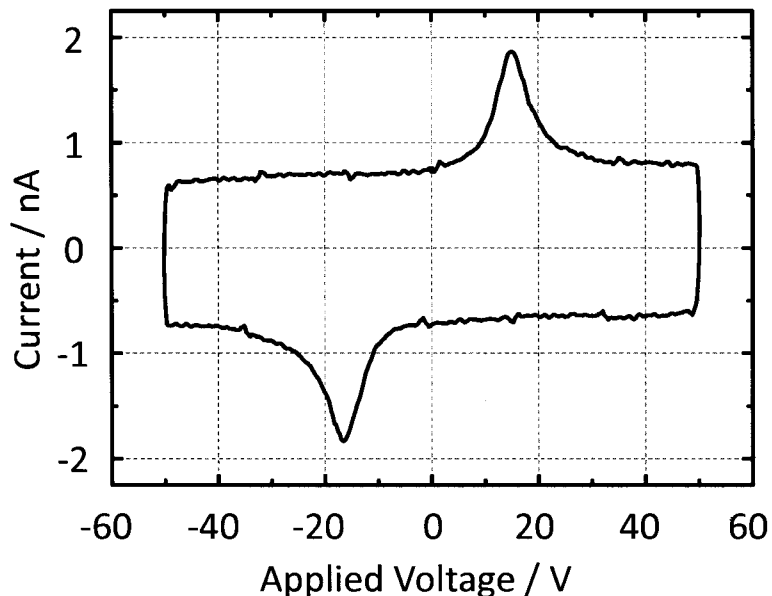


図 3.23 摩擦転写膜の分極反転挙動

3-6 本章のまとめ

本章では、有機強誘電体材料である PVDF、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体[P(VDF/TrFE)]、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体[P(VDF/TeFE)]、VDF オリゴマーに摩擦転写法を適用し、薄膜作製およびその構造評価を行った。様々な高分子において一軸配向化を実現している摩擦転写法を用いることで、これら材料の一軸配向化により、強誘電性発現に有利な構造、配向を得ることを目的としたが、P(VDF/TrFE)以外の材料では、配向制御膜作製は困難であった。摩擦転写法における成膜パラメータとして、基板温度、荷重、掃引速度の主に3つのパラメータがあり、P(VDF/TrFE)では基板温度は薄膜形状、荷重は膜全体としてのマクロなスケールでの基板への膜の付き易さ、掃引速度は膜厚に影響することが傾向として観察された。特に、基板温度が分子の構造や配向においても重要な要素であり、DSC の結果から得られた

キュリー点 (T_c) である 125 °C 手前から基板上に掃引方向に異方性を持った繊維状の構造が確認され始める。基板温度 (T_s) 130 °C において被覆率の高い膜の作製が実現できたため、その詳細構造を評価した。

掃引速度を調節し、厚めに作製した膜において、FT-IR の透過法および偏光 IR 測定の結果から、強誘電性を示す *all-trans* 構造であり、分子鎖が基板に対し高度に平行配向かつ分子鎖が摩擦転写掃引方向に一軸に配向していることが確認された。10 nm 程度の薄膜では、より高い感度での評価を必要とするため、FT-IR の RAS 法、TEM、放射光を用いた GIXD を用い、分光学的手法のみでなく結晶学的手法を用い、詳細評価した。

TEM の結果から、分子鎖が基板に平行配向し、掃引方向に約 30° の分布を持ち、一軸配向していることが確認された。RAS の結果からは、P(VDF/TrFE) 分子の炭素骨格のジグザグ平面が基板に平行になっていることが示唆された。2D-GIXD の結果から P(VDF/TrFE) の a 軸が基板垂直、 b 軸が基板平行に配向していることが確認され、摩擦転写法により掃引方向に c 軸が高度に配向した単結晶状の薄膜が形成されていることを確認した。また、厚く作製した膜においては、 a, b 軸は無配向であったことから、 a, b 軸の配向には基板との相互作用が大きく影響していることが確認された。

摩擦転写法により P(VDF/TrFE) の単結晶状薄膜の作製に成功したが、基板上に一様な薄膜形成は困難であり、通常行われる蒸着による電極作製では電気特性評価は不可能であった。そこで、厚く作製した摩擦転写膜において、バネ電極を膜上に直接接触させる方法を用いることにより分極反転の観察に成功した。しかし、薄膜表面は凹凸が激しいため、電極との接触面積および膜厚の算出は難しく、また、電極の押しつけ具合により特性も大きく変化するため定量的な評価は困難であった。

参考文献

- 1) H. Ohigashi, K. Omote, and T. Gomyo, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3281 (1995).
- 2) K. Omote, H. Ohigashi, and K. Koga, *J. Appl. Phys.* **81**, 2760 (1997).
- 3) T.J. Reece, S. Ducharme, a. V. Sorokin, and M. Poulsen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 142 (2003).
- 4) R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **4** 243 (2005).
- 5) R.C.G. Naber, K. Asadi, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, and B. de Boer, *Adv. Mater.*, **22**, 933 (2010).
- 6) K. Tashiro, and M. Kobayashi, *Phase Transit.*, **18**, 213 (1989).
- 7) Furukawa, T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transit.* **18** 143 (1989).
- 8) K. R. Makinson, and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A281**, 49 (1964).
- 9) J. C. Wittmann, P. Smith, *Nature*, **352**, 414 (1991).
- 10) N. Tanigaki, K. Yase, A. Kaito and K. Ueno, *Polymer*, **36** 2477 (1995).
- 11) N. Tanigaki, K. Yase and A. Kaito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 335 (1995).
- 12) S. Nagamatsu, W. Takashima, K. Kaneto, Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, *Macromolecules*, **36**, 5252 (2003).
- 13) M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, *Macromolecules*, **37**, 6926 (2004).
- 14) K. Koga and H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2142 (1986).
- 15) H. Ohigashi, K. Omote, H. Abe, and K. Koga, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 1824 (1999).
- 16) H. Ohigashi, S. Akama, and K. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2144 (1988).

第4章

VDF オリゴマー室温蒸着膜の配向・構造制御

およびデバイス基礎物性

4-1 緒言

現在までに、有機強誘電体の中で PVDF、P(VDF/TrFE)等の高分子材料が広く研究されてきたが、高分子であるために強誘電性を示さない非晶領域が含まれる。そこで、P(VDF/TrFE)においてはアニール処理を施すことで結晶性を高めるなどの工夫がなされてきたが、基板上的薄膜での完全結晶の作製は困難である上、TrFE が含まれることにより、理論的にはPVDFの完全結晶よりも分極量は劣る。そこで、PVDFの $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ のユニットを有し、かつ高い結晶性を実現するための方法としてVDFオリゴマーに注目した。その歴史は、一般的に、蒸着に不向きである高分子での真空蒸着法に始まる。PVDFの真空蒸着^{1),2)}により強誘電性を得る試みがなされたが、ポリマー粉末内部に含まれるオリゴマー成分のみが昇華しているとされ、そのような偶発的に存在するオリゴマー成分からの薄膜化であるため、分子鎖長が一定でなく、また一部熱分解している可能性もあり、強誘電性などの物性評価には厳密性を欠いていた。そこで、鎖長が揃ったVDFオリゴマーを用いた研究が行われ始めた。 $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ ユニットからなる10~30量体程度であれば粉末加熱時の熱分解の懸念がなく、薄膜化した場合でも極めて結晶性の高い膜質を得ることが可能である。しかしながら、室温付近でのVDFオリゴマーの真空蒸着では分子が基板に対し垂直配向し、常誘電相であるII型が支配的な構造となる。野田らは、PVDFでの低温基板(123K以下)上への真空蒸着で抽出されたオリゴマー成分がI型を示す報告を参考に、VDFオリゴマーの113~133Kでの低温基板上への真空蒸着を試み、得られた薄膜から強誘電性を得ることに成功した^{3),5)}。作製したVDFオリゴマー薄膜のX線回折ならびにFT-IRの結果から、強誘電相ではI型結晶相を示し、かつ分子鎖の平行配向性の高い蒸着膜であることが明らかになった。

VDFオリゴマーは優れた強誘電特性を示す反面、低温かつ高真空を必要とし、成膜に多くの時間を要するため、産業応用を視野に入れるとプロセスの簡便化が大きな課題となっている。室温条件での強誘電性の発現は、KBr、KClなどのアルカリハライド上へ真空蒸着することにより強誘電相のI型、平行配向化を実現している^{3),6)}。基板との格子整合によるエピタキシャル成長により、そのような結晶成長が起こる。しかし、基板として絶縁体のアルカリハライド基板を用いるため、膜を剥離し、電極上へ移動させなければその電気的な特性評価は行うことができないという問題点がある。また、堀江

らは高速近接蒸着法と呼ばれる低真空での密閉空間内での高速昇温という特殊雰囲気での蒸着により強誘電性の発現に成功している⁷⁾。薄膜形成過程における過飽和度を高め、分子の拡散を抑えることで平行配向化させている。しかし、膜の均一性や配向の乱れなどの問題も残っている。

本研究では、VDF オリゴマーの室温条件での真空蒸着膜の強誘電相の I 型への構造制御、平行配向化という目的を実現するため、第 3 章にて作製、構造評価を行った P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜を蒸着時のテンプレートとして用いることで P(VDF/TrFE) / VDF オリゴマー界面でのエピタキシャル成長を狙い、薄膜作製を行った。強誘電相の VDF オリゴマーと P(VDF/TrFE) は格子定数が非常に近く、テンプレートとして用いる P(VDF/TrFE) 摩擦転写膜が配向誘起層、結晶構造誘起層として有用であると考えられる。本章では、作製した膜の構造・配向評価は第 3 章で行った摩擦転写膜での評価と同様、FT-IR、TEM、2D-GIXD などを用いて行い、さらに作製した膜の分極反転特性の評価を行う。

4-2 真空蒸着法とその物理

真空蒸着法とは、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の真空中において材料固体を加熱し、原子、分子状の気体にし、基板上に堆積させ薄膜を形成する方法である。蒸着課程には (1) 蒸発 (昇華) 過程、(2) 飛行過程、(3) 堆積過程の三つの過程に分けられる。

材料固体の蒸気化の手法として、抵抗加熱、電子線加熱、レーザー加熱等の方法がある。抵抗加熱は最も簡便な方法で、抵抗線に電流を流して加熱し、その熱で蒸気化する方法である。高融点材料は抵抗加熱では、十分な蒸気圧を得るまで加熱できない場合があり、そのような場合は電子線加熱が有用である。本研究では、有機材料の成膜ではセラミックヒータを取り付けた銅製のホルダに石英製のるつぼを固定したものを使用した。るつぼホルダに内蔵された熱電対を温度コントローラに接続し、セラミックヒータへの出力を制御することにより蒸着源温度制御を行った。また、素子電極として使用した Al、NiCr 電極はタングステンボートを用いた抵抗加熱により成膜し、Cr 電極に関しては高融点材料であるため電子線加熱により成膜した。

蒸発源から蒸発した原子は、蒸発源から飛び出し、基板上に堆積する。真空空間を進

む飛行過程では、ガス分子との衝突がなければ蒸発源を離れるときのエネルギーと方向は変化しないで基板に達する。しかし、衝突すればエネルギーを失い、進路は散乱される。蒸発粒子の飛来距離（自由行程）が蒸発源から基板までの距離より十分長くなるように真空度を保つのが一般的であり、通常の装置では、蒸発源から基板までの距離が10~50cm程度であるため、 10^{-2}Pa 以下の真空度において蒸着が可能となる。しかし、 H_2O や O_2 などの残留ガスとの反応による汚染を抑えるため、 10^{-4}Pa 以下にすることが望ましい。

真空蒸着法において、基板に到達した分子、原子（以下簡単のため原子とする）のふるまいを知ることは、薄膜の結晶性、配向を制御する上でも重要である。薄膜形成の過程は、原子が基板に単に降り積もるといような単純なものではない。基板上に飛来した原子はほんの一部が反射や再蒸発するが、ほとんどが基板表面に吸着（主に物理吸着）し、一定時間基板上を動き回った後に凝縮して薄膜に成長する。薄膜内部の原子の配列がランダムにならないのは、このように飛来してきた原子が基板面上で表面運動することによる。この運動の状態は、飛来原子同士の相互作用、飛来原子と基板の相互作用、基板の温度など様々な影響を受ける。吸着原子が表面上を動く過程は、基板表面が膜で覆われていない初期過程と膜で覆われた後の過程に分けて考える必要があり、薄膜の形成初期過程は形態学的に次の3つに分類される^{8),9)}。

- (1) 3次元核成長（Volmer-Weber (V-W) モード）
- (2) 層状成長（Frank-van der Marwe (F-M) モード）
- (3) 混成成長（Stranski-Krastanov (S-K) モード）

(1) V-W モードでは、飛来原子が表面移動の後、小さなクラスタを形成し、その核が成長し、島状構造と呼ばれる不連続な構造を経て連続膜へ成長する様式である。

(2) F-M モードは、基板と薄膜の原子同士の相互作用が強いときに起こりやすい成長様式、2次元の層が一層ずつ重なって薄膜が形成される。

(3) S-K モードは、基板と薄膜の原子相互作用が特に強い場合に起こる型で、まず単層が形成された後、その上に3次元的核が形成され、それが成長して連続膜となる。

このうち、V-W モードと F-M モードは、基板の表面エネルギーによって分けられる。

蒸着原子の基板への吸着エネルギーが薄膜への吸着エネルギーより大きい場合、核生成を必要とせず、層状成長の F・M モードとなる。一般的な物理吸着を考える場合、薄膜の表面エネルギーが基板の表面エネルギーよりも大きいため、核成長が優先され、多くは V・W モードをとる。

4-3 長鎖分子の真空蒸着膜の形成・配向機構

有機薄膜では、金属や無機物などの薄膜と比較し、薄膜形成過程の研究は進んでいない。その理由としては、有機物は電子線などに弱く、形成過程の計測・観察に制限があることや形状（棒状、平板状など）や物性に異方性を持つことが原因となっている。本研究では、長鎖分子である VDF オリゴマーを用いており、ここでは一般的な長鎖分子および VDF オリゴマーにおいて見られる分子配向の傾向について述べる。

基板表面での分子の挙動を模式的に表すと、図 4.1 のように表すことができる。基

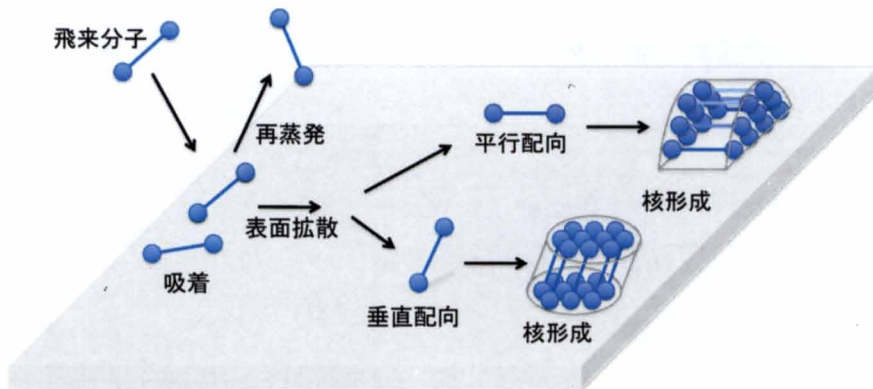


図 4.1 長鎖分子の真空蒸着過程における初期核形成モデル

板に到達した分子は、基板表面と相互作用しながら吸着・脱離を繰り返し、安定な位置まで拡散する。表面拡散する分子は、分子線強度、基板の種類および基板温度に依存した滞在時間に依存して一定時間基板表面に存在する。その間に安定な吸着位置に到達した分子は、基板に固定され、他からやってきた分子と会合して凝集を始める。凝集した

分子は、数個から百個の分子が集まった際に安定核となる。一定の大きさ（臨界核）に到達した分子集合体は、安定な核として固定される。更に他の表面拡散してきた分子を取り込んで、結晶成長を起こす。

パラフィンや脂肪酸などに代表される長鎖分子の真空蒸着薄膜では、分子配向が基板温度や熱処理温度などの成膜条件に大きく依存することが知られている^{10)・12)}。一般的に、高い基板温度では垂直配向薄膜が得られるのに対し、低い基板温度では平行配向を優先させる傾向が見られ、熱処理することにより平行配向から垂直配向に変化する。また、蒸着速度によっても配向は変化し、蒸着速度が大きいほど平行配向が優先的となる。VDF オリゴマーに関しても同様の傾向が見られ、243K 以下の基板温度では平行配向し、それ以上の温度では垂直配向となることが報告されている^{5),13)・15)}。また、通常の真空蒸着法では、基板をるつぼに数 mm 程度まで近づけ蒸着速度を上げて成膜しても垂直配向するが、VDF オリゴマーにおいても、高速近接蒸着法と呼ばれる閉空間内を分子で満たすことによって気相中の分子密度を上げる手法により、平行配向することが報告されている。

また、基板の材質によっても配向性は大きく変化する。蒸着条件を制御した状態で有機分子を金属、無機または有機結晶表面に真空蒸着すると、基板表面の対称性を反映した配向成長を行う^{16),17)}。有機化合物の成長においても、下地結晶との軸方位関係あるいは格子整合性があるということで、エピタキシャル成長と呼んでいる。一般的に、エピタキシャル成長の場合、基板結晶と成長膜の格子間隔が一致していることが必要である。金属や半導体などの無機物においては、格子間隔のミスフィット率が1%以上あるとエピタキシーは困難であり、均一な薄膜が得られず、個々の結晶の軸方位は下地結晶の方位と一致しているが、結晶サイズの小さい多結晶体またはそれが膜厚方向に成長した柱状晶を形成する場合が多い。有機物の場合は、金属、無機結晶の格子定数が0.5~0.6 nm であるのに対して、数 nm の値を示すものも少なくない。したがって、本来ならば基板結晶の格子間隔整数倍の場合でなければエピタキシャル成長できないはずであるが、現実には非整数倍の場合でも配向成長することが知られている。

VDF オリゴマーにおいても、アルカリハライド基板上においてエピタキシャル成長し、基板表面の対称性を反映して KCl、KBr 基板上にて4回対称性の結晶成長が起こる。分子鎖が基板に対して平行配向するだけでなく、強誘電性のI型構造をとることがか

ら、格子整合だけでなく、基板表面に存在するイオン列と VDF オリゴマー分子の水素、フッ素原子との間に働く van der Waals 力や、分子内に存在する永久電気双極子との間に発生する静電気力の影響によるものと考えられている。

本章では、単結晶状の配向を有する P(VDF/TrFE)テンプレートを用いることで、格子定数が VDF オリゴマーの I 型結晶に近いことでの、I 型構造への構造誘起および単結晶状の配向に起因する配向誘起の効果を検証する。

4-4 VDF オリゴマーの結晶構造

VDF オリゴマーは、PVDF 同様にいくつかの結晶型を示すことが報告されており、その構造評価の簡便な評価法として、FT-IR がしばしば用いられる。本研究にて使用した VDF オリゴマーの 25 量体粉末の一回反射 ATR 法による赤外吸収スペクトルの結果を図 4.2 に示す。表 4.1 に、現在までに報告されている PVDF の赤外吸収バンドと振動モードの対応表を示す^{18)・20)}。VDF オリゴマーにおいても PVDF と単位ユニットが同じであるため、この表の結果がほぼ当てはまる。本研究にて用いた 25 量体の ATR による結果では、I 型および II 型に起因するピークが観察されており、2 つの結晶型が混在した状態であると考えられる。また、VDF オリゴマーの真空蒸着膜（基板温度 (a) 室温、(b) 123K) の FT-IR 透過法による赤外吸収スペクトルを図 4.3 に示す。VDF オリゴマーを室温にて成膜すると、図に示すように II 型に起因するピークが多く観察され、常誘電相である II 型が支配的な膜である

ことが分かる。配向に関しては、基板面内の振動モードが強く現れる透過法であるため、分子鎖方向の振動モードである CH₂ 縦揺れ振動(w(CH₂))を観察することで配向評価できる。特に、1410 cm⁻¹のピークを観察することで、評価可能である。室温蒸着膜では、1410 cm⁻¹のピークは非常に弱いことから、基板に対して分子鎖が垂直配向していることがこの結果から分かる。このように、VDF オリゴマーの室温蒸着膜では、強誘電性

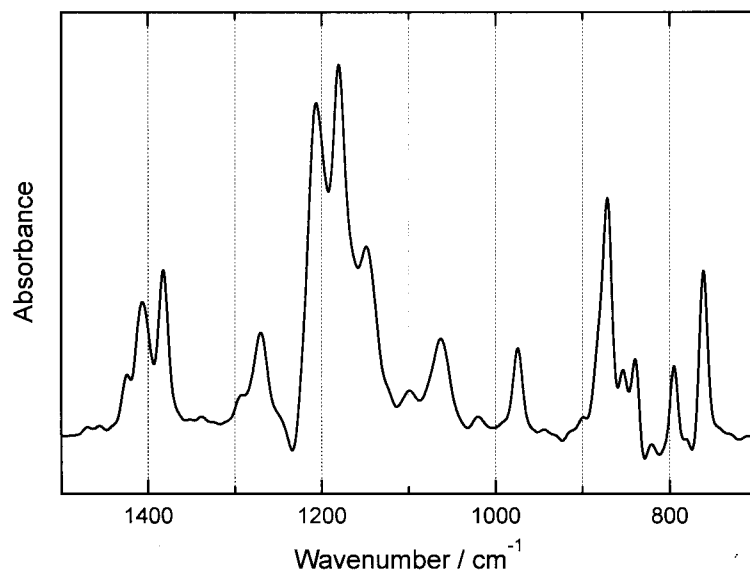
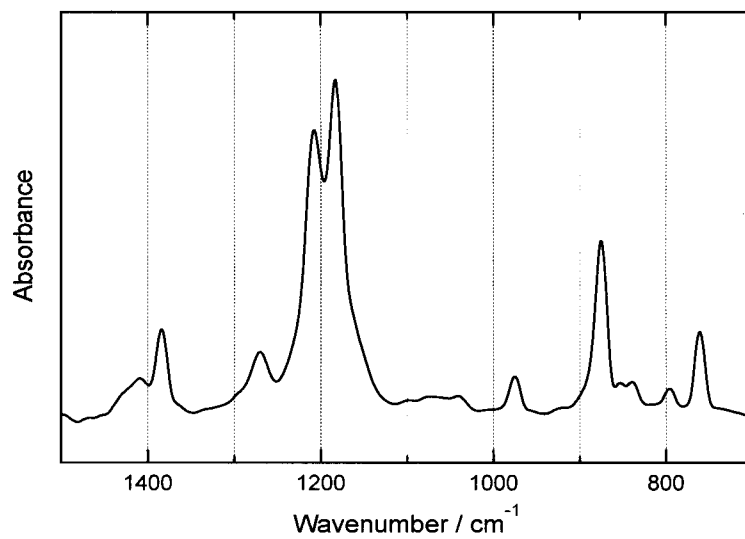


図 4.2 VDF オリゴマー粉末の一回反射 ATR スペクトル

表 4.1 PVDF の赤外吸収バンドと振動モード一覧表

Wavenumber (cm ⁻¹)	Phase	Assignment
1430	I	$\delta(\text{CH}_2)$
1410	I, II	w(CH ₂), $\delta(\text{CH}_2)$
1390	II	w(CH ₂), $\delta(\text{CH}_2)$
1290	II	w(CH ₂), r(CH ₂)
1270	I	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_s(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$
1210	II	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$, w(CH ₂)
1190	I	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$, t(CH ₂)
1180	II	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$, t(CH ₂)
1150	II	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\nu_{as}(\text{CC})$, w(CH ₂)
1070	I	$\nu_a(\text{CC})$
1060	II	$\nu_s(\text{CC})$
980	II	t(CH ₂)
880	I	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$, r(CH ₂), r(CF ₂)
875	II	$\nu_{as}(\text{CF}_2)$, r(CH ₂)
850	II	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$, r(CH ₂)
840	I	$\nu_s(\text{CF}_2)$
790	II	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$
760	II	$\nu_s(\text{CF}_2)$, $\delta(\text{CF}_2)$

(a)



(b)

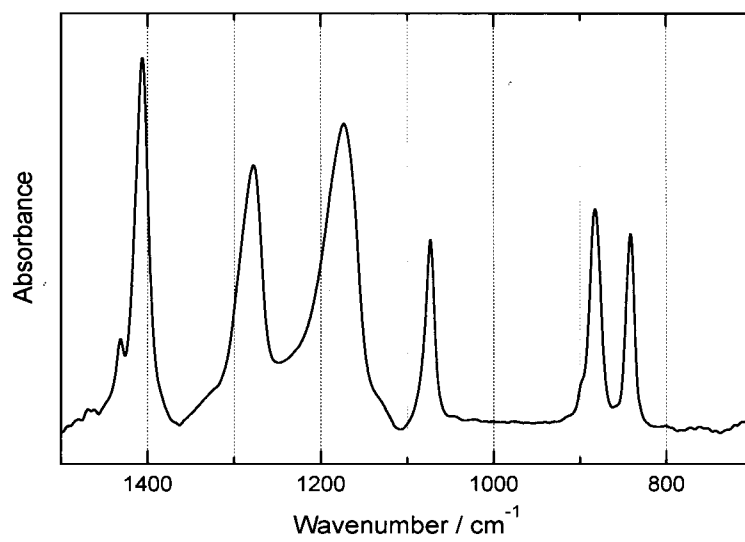


図 4.3 VDF オリゴマーの真空蒸着膜の透過法による赤外吸収スペクトル
(a)基板温度室温、(b)基板温度 123 K

を示さない II 型構造が支配的なだけでなく、分子鎖が基板に垂直配向していることから、例えば分極を有する I 型構造へ制御できたとしても、上下電極で挟んだキャパシタ構造での外部電界では分極反転させることができない。すなわち、強誘電性を発現させるためには、強誘電性を示す I 型結晶構造への「構造制御」だけでなく、分子鎖に垂直方向の分極がキャパシタ構造での外部電界に反応するように、分子鎖を基板に対して平行配向させる「配向制御」が必須となる。基板温度 123 K にて作製された膜では、図 4.3 に示すように、I 型が支配的な構造をとり、かつ 1410 cm^{-1} のピークが強く現れていることから、分子が基板に平行配向していることが分かる。本研究では、低温を用いない成膜条件にて、このような I 型結晶構造を有する平行配向膜作製を目指す。

4-5 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上における VDF オリゴマー

一の結晶成長

4-5-1 構造テンプレート上 VDF オリゴマー膜の構造・配向評価

まずテンプレートとして第 3 章で作製した方法にて P(VDF/TrFE)摩擦転写膜を作製した。圧縮成形した P(VDF/TrFE)ペレットを用い、基板温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、加圧 7.1 kgf/cm^2 、掃引速度 50 mm/min の条件にて成膜した。3 章で示した表面形状像と同様に摩擦転写膜の膜厚は約 10 nm に制御し、VDF オリゴマー蒸着時のテンプレートとして用いた。

蒸着時の基板温度を $30, 50, 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 50 nm (水晶振動子表示)、蒸着速度 1.5 nm/min にて作製した VDF オリゴマー膜の AFM 像を図 4.4 (a)~(c) に示す。また、基板温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ での Si 基板上への VDF オリゴマー蒸着膜の AFM 像を図 4.4 (d) に示す。矢印の方向が P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の掃引方向である。P(VDF/TrFE)上では、摩擦転写の掃引方向に対して垂直方向に伸びる VDF オリゴマー結晶が観察され、異方性を持った結晶成長が生じていることが分かる。表面は非常に荒く、基板温度が上がるにつれ、個々の結晶が大きくなり、粗さも増す。テンプレートのない通常の Si 基板上では、針状の結晶がランダムな方向に成長するが、分子鎖長に起因するステップ状の段差が観察され、P(VDF/TrFE)テンプレート上と比較すると表面は平滑である。このことから、テンプレートである P(VDF/TrFE)分子との間で相互作用が働き、通常とは異なる結晶

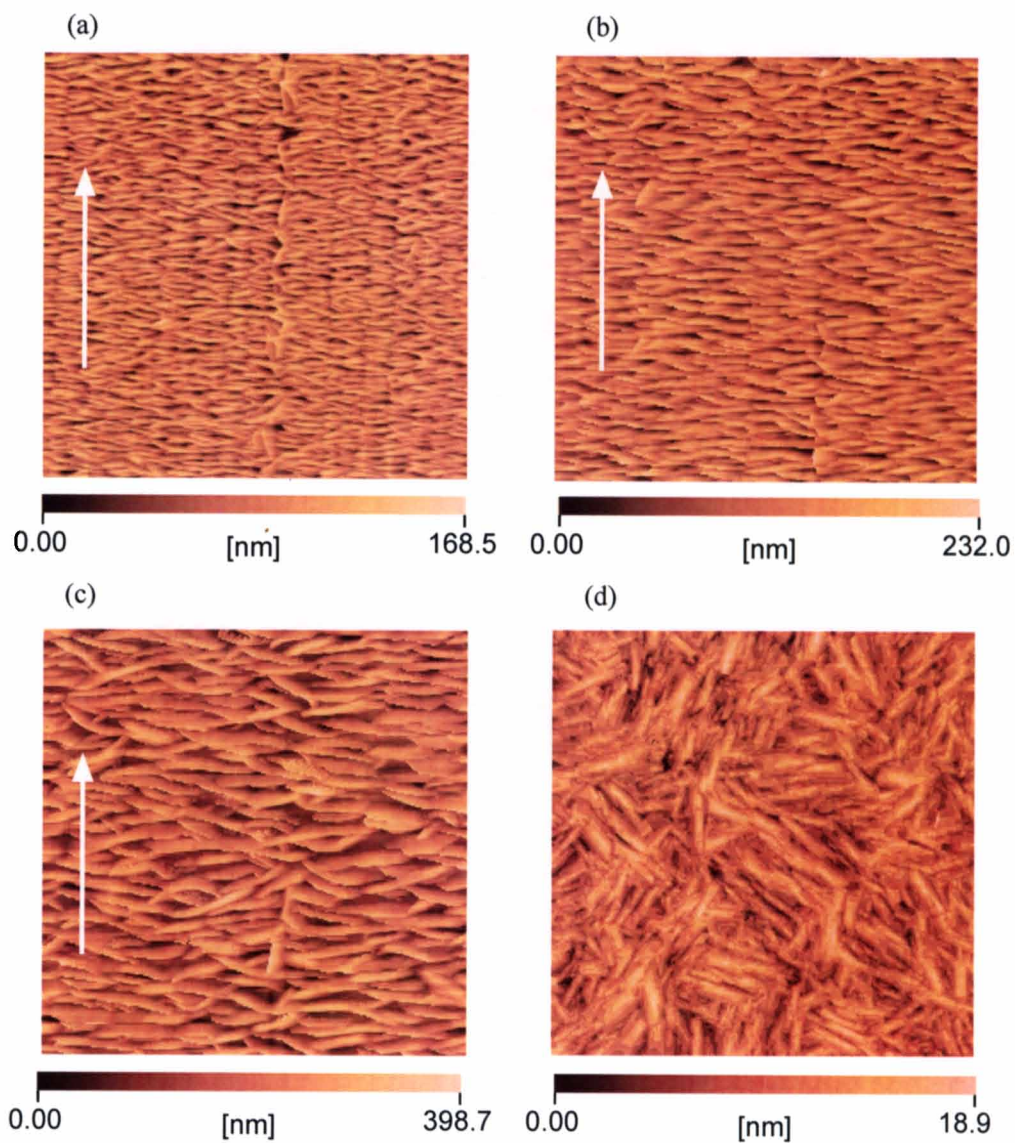


図 4.4 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー蒸着膜の AFM 像 (a); 30 °C、(b); 50 °C、(c); 70 °C、(d)Si 基板上の VDF オリゴマー蒸着膜

成長が起こっていることは明らかである。また、テンプレート上の VDF オリゴマー膜の SEM 像を図 4.5 に示す。AFM 像からは針状の結晶であるように見えていた VDF オリゴマー結晶であるが、摩擦転写方向の厚さは 20~30 nm 程度と非常に薄く、薄板状の結晶であることが分かる。

P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー膜の FT-IR の透過法による赤外吸収スペクトルを図 4.6 に示す。いずれの吸収ピークも強誘電性を示す I 型構造に起因するピークであり、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜をテンプレートとすることで、VDF オリゴマーの強誘電相である I 型構造が誘起されたことが分かる。また、分子配向に関しては、 1070 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 付近のピークが強く観察されることから VDF オリゴマーは基板に平行配向していることが推測される。また、基板温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、これらのピークの強度が弱くなっていることから、基板温度が高いほど垂直配向成分が混在していくことが考えられる。以上のことから、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上へ VDF オリゴマーを蒸着することにより強誘電相の I 型構造への構造制御、そして基板に対し VDF オリゴマー分子鎖を平行配向させることに成功した。

また、分子の基板面内での配向性を評価するため、偏光赤外吸収スペクトル測定を行った。図 4.7 に測定結果を示す。摩擦転写の掃引方向に平行および垂直な方向の偏光を入射し、測定を行った。 1400 、 1070 cm^{-1} の VDF オリゴマーの分子鎖方向の振動を持つピーク強度が摩擦転写の掃引方向に平行のときに強く、垂直のときに弱くなることが分かる。このことから、VDF オリゴマーの分子鎖が P(VDF/TrFE)摩擦転写の掃引方向、すなわち P(VDF/TrFE)の分子鎖方向に配向していることが明らかとなった。

さらに詳細な分子配向評価を行うため、FT-IR の RAS 法を用いた。その結果を図 4.8 に示す。RAS 法では、基板に対して垂直方向の分子振動が強く観測されるため、透過法と RAS 法を併用することにより、総合的に分子配向を評価することが可能となる。VDF オリゴマーの平行配向膜の場合、透過スペクトルでは強く現れる 1070 、 1400 cm^{-1} の吸収が、RAS スペクトルでは逆に弱くなる。この結果から、分子鎖方向の振動である 1070 、 1400 cm^{-1} の吸収がほぼみられないため、非常に高度に分子鎖が基板に平行配向していることが確認される。また、 880 、 1200 cm^{-1} 付近のピークは CF_2 の逆対称伸縮振動モードを表しており、これは VDF オリゴマーの a 軸方向に遷移モーメントを持つ振動モードである。また、 840 、 1290 cm^{-1} 付近のピークは CF_2 の対称伸縮振動モードを

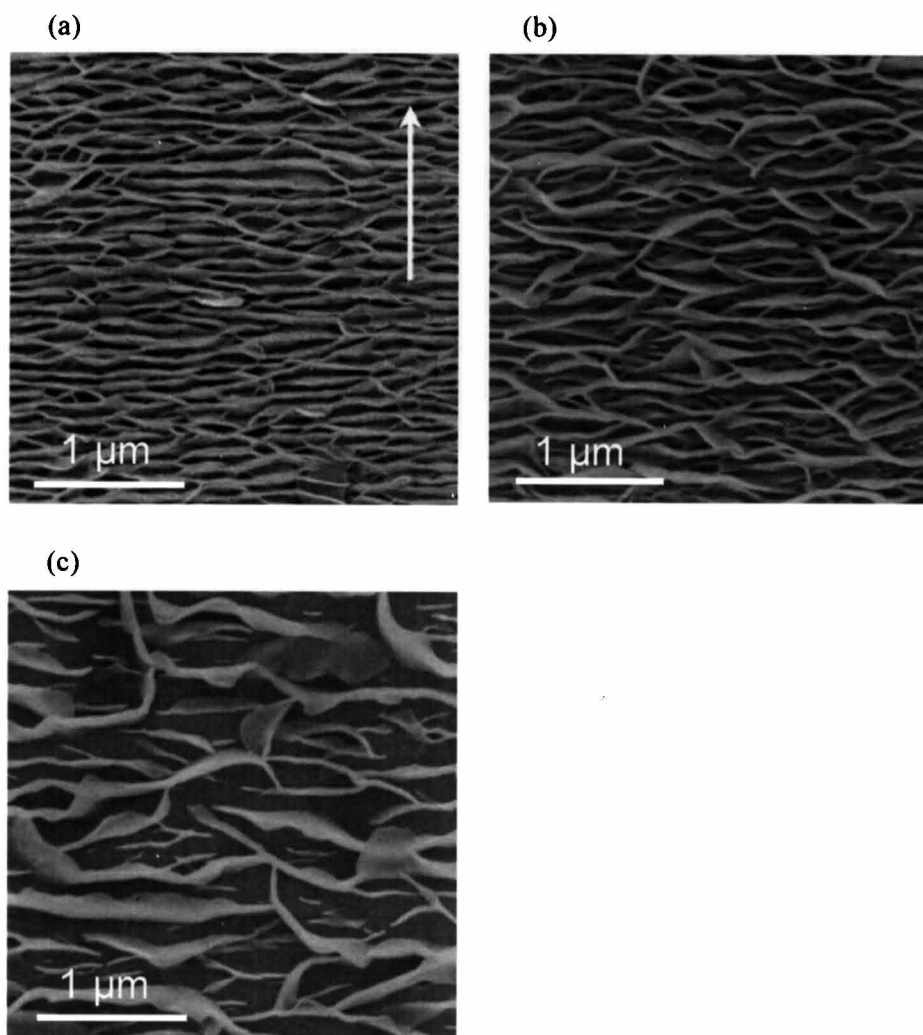


図 4.5 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上のVDFオリゴマー蒸着膜のSEM像
(a); 30 °C、(b); 50 °C、(c); 70 °C

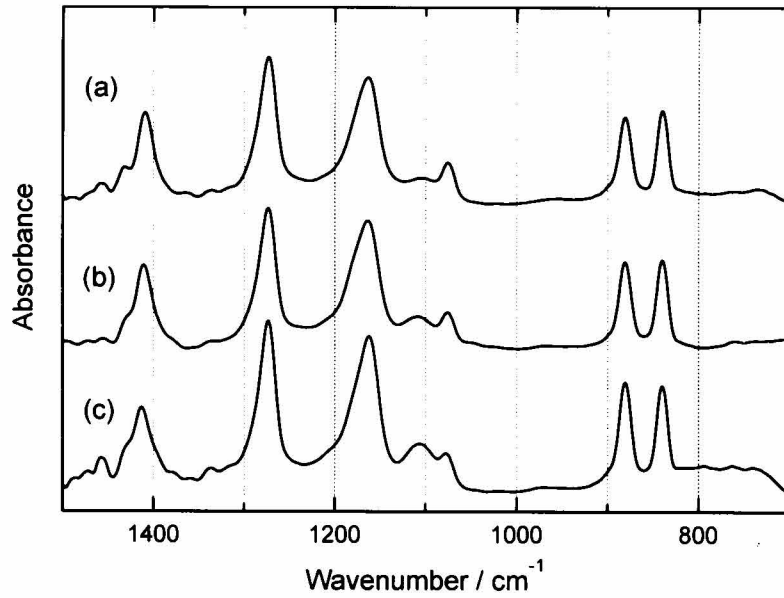


図 4.6 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜の透過法による赤外吸収スペクトル

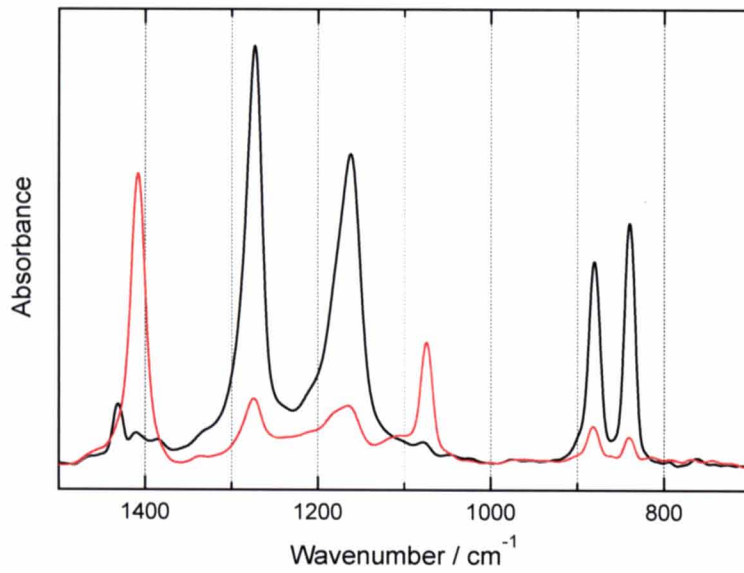


図 4.7 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜の偏光赤外吸収スペクトル

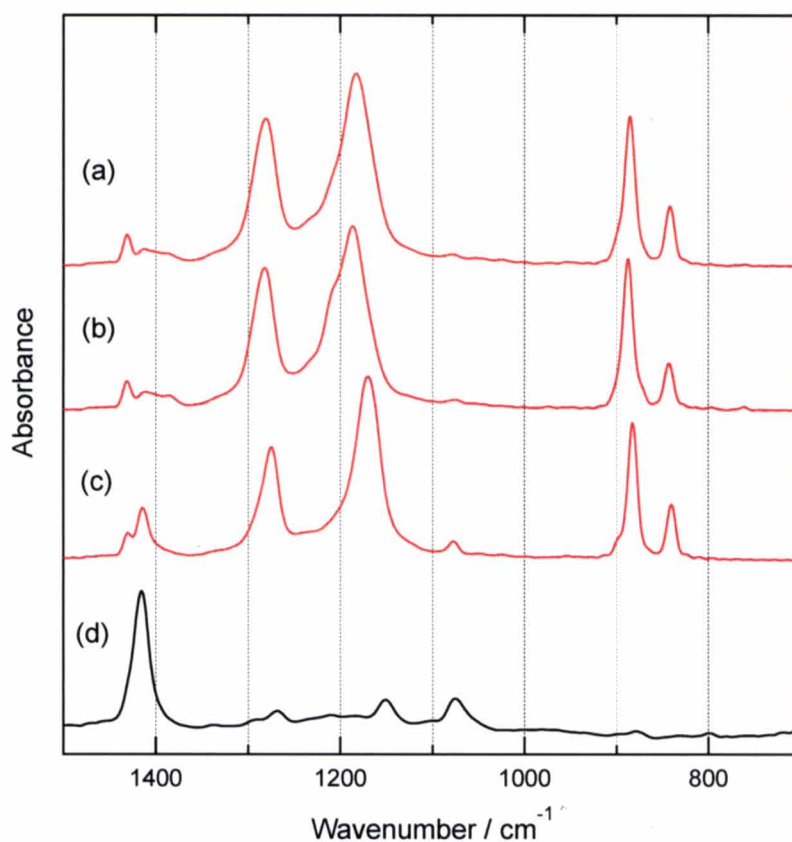


図 4.8 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜および Si 基板上垂直配向膜の RAS 法による赤外吸収スペクトル

表しており、これは VDF オリゴマーの b 軸方向に遷移モーメントを持つ振動モードである。880, 1200 cm^{-1} のピークが強く、840, 1290 cm^{-1} のピークが弱いことから、テンプレートとなる P(VDF/TrFE)摩擦転写膜同様、 a 軸が基板に対して垂直方向に配向、すなわち分子のプラナー面が基板に平行となるように配向していることがこの結果から示唆された。以上より、FT-IR を用いた分光学的手法により、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上に作製された VDF オリゴマー薄膜は、強誘電相で分子鎖を基板に平行とし、摩擦転写の掃引方向に一軸配向しているということが確認された。

続いて結晶学的な観点から結晶構造・分子配向を評価するため電子線回折法を用いた。

図 4.9 に P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー薄膜の TEM 像および電子線回折像を示す。TEM 像では、SEM 像にて観察された像と同様、VDF オリゴマー結晶が掃引方向に対して垂直な方向に成長していることが分かる。電子線回折の結果からは、I 型結晶構造の格子定数で指数付けられることから、結晶学的にも強誘電相である I 型結晶構造をとっていることが分かる。テンプレートである P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の分子鎖方向に VDF オリゴマー分子鎖も配向していることがこの結果から分かる。

さらに、放射光を用いた 2D-GIXD により、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー膜の結晶配向性を詳細に評価した。P(VDF/TrFE)摩擦転写膜および P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー膜の 2D-GIXD 測定結果を図 4.10 に示す。FT-IR の結果から、 q_{xz} 面において、 a 軸が基板に垂直、 b 軸が基板に平行に配向しているとすると、 q_z 方向の回折が(200)であり、原点を中心に 60° 回転させた位置の回折が(110)と指数付けできる。この配向は、テンプレートである P(VDF/TrFE)と同様の配向であり、P(VDF/TrFE)上で VDF オリゴマーがエピタキシャル成長していると考えられる。一軸配向した P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上における VDF オリゴマー蒸着膜は、P(VDF/TrFE)上に結晶成長することで、結晶格子の整合性から VDF オリゴマーの I 型結晶構造が誘起され、さらには分子配向も摩擦転写膜同様に基板に対して平行配向し、

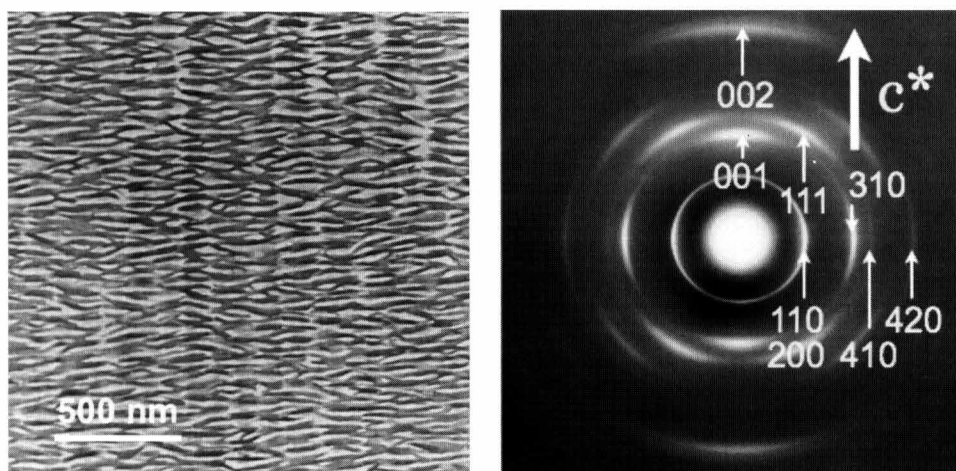


図 4.9 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜の (a); TEM 像および (b); 電子線回折像

P(VDF/TrFE)同様に一軸配向することが明らかとなった。また、 a , b 軸の配向も P(VDF/TrFE)と同様の配向性を保ち、 a 軸を基板垂直、 b 軸を基板平行とすることが明らかとなった。

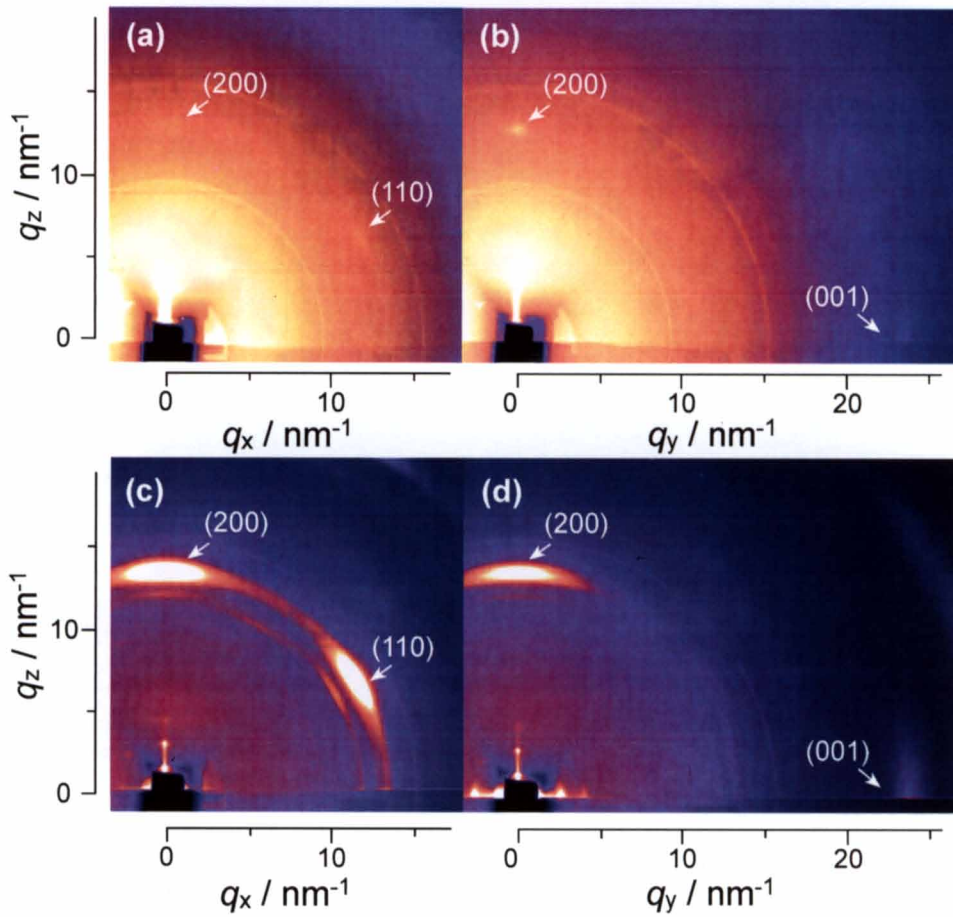


図 4.10 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜および P(VDF/TrFE)上の VDF オリゴマー薄膜の 2D-GIXD の測定結果

4-5-2 蒸着初期過程観察による結晶成長メカニズムの考察

しかしながら、蒸着初期課程における安定核形成メカニズムや結晶成長メカニズムに関しては明らかとしていないため、ここでは SEM を用い、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜および VDF オリゴマーの蒸着初期の観察を行った。

P(VDF/TrFE)摩擦転写膜およびその摩擦転写膜上に水晶振動子表示にて膜厚 5 nm、蒸着速度 0.5 nm/min で作製した膜の SEM 像を図 4.11 に示す。矢印の方向が摩擦転写の方向である。VDF オリゴマーの結晶は P(VDF/TrFE)のラメラ結晶上に選択的に吸着、結晶成長していることが分かる。小さな粒状の結晶が P(VDF/TrFE)摩擦転写膜であり、200nm 前後の長さの結晶が VDF オリゴマーである。VDF オリゴマー結晶は P(VDF/TrFE)摩擦転写膜のラメラ結晶の直上に選択的に吸着、結晶成長し、摩擦転写膜直上から掃引方向に垂直な方向 (b 軸方向) に摩擦転写膜のない部分にまで結晶成長していく様子が観察された。図 4.12 にはその薄膜の摩擦転写方向に垂直な方向の断面 SEM の結果を示す。六角形の晶癖を持った単結晶状の VDF オリゴマー結晶が観察され、そのような単結晶状の板状結晶がある程度の距離をもって摩擦転写の掃引方向にアレイ状に配列しているということが分かった。VDF オリゴマーは擬六方晶系であるためにこのような結晶の形になると考えられ、これまでの結果より図 4.13 で示すよう

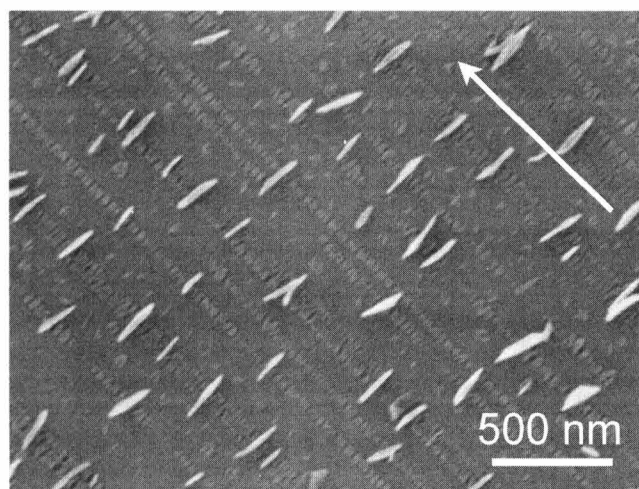


図 4.11 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上の VDF オリゴマー結晶の SEM 像

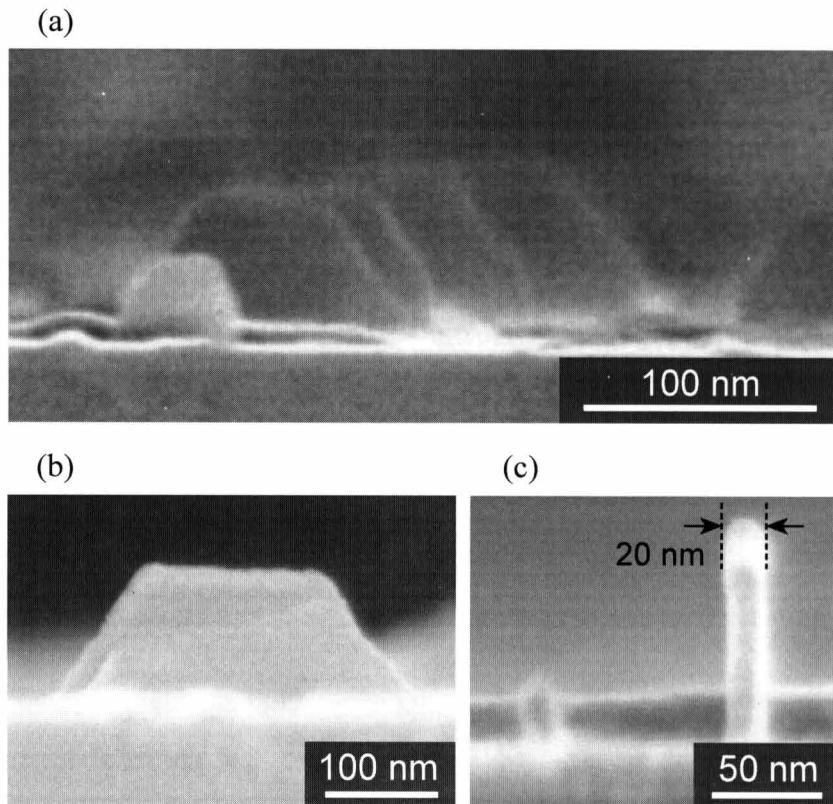


図 4.12 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜の SEM 像

に、(100)面を基板面として(110), (100), (-110)面が現れていると考えられる。また、摩擦転写方向に平行な方向の断面 SEM の結果からは板状の VDF オリゴマー結晶が基板面に垂直に成長している様子が観察された。厚さは約 3~4 分子長である。この厚みは、摩擦転写直上から先端まで全く変わらず、*c* 軸方向へは結晶成長しにくいことが分かる。今後、デバイスへの応用を考えると *c* 軸方向にも結晶成長させる必要があるが、現時点では実現できていない。テンプレートの P(VDF/TrFE)のラメラ結晶の構造により、そのような境界が発生すると考えられるため、根本的な解決のためにはテンプレートの構造から見直す必要がある。

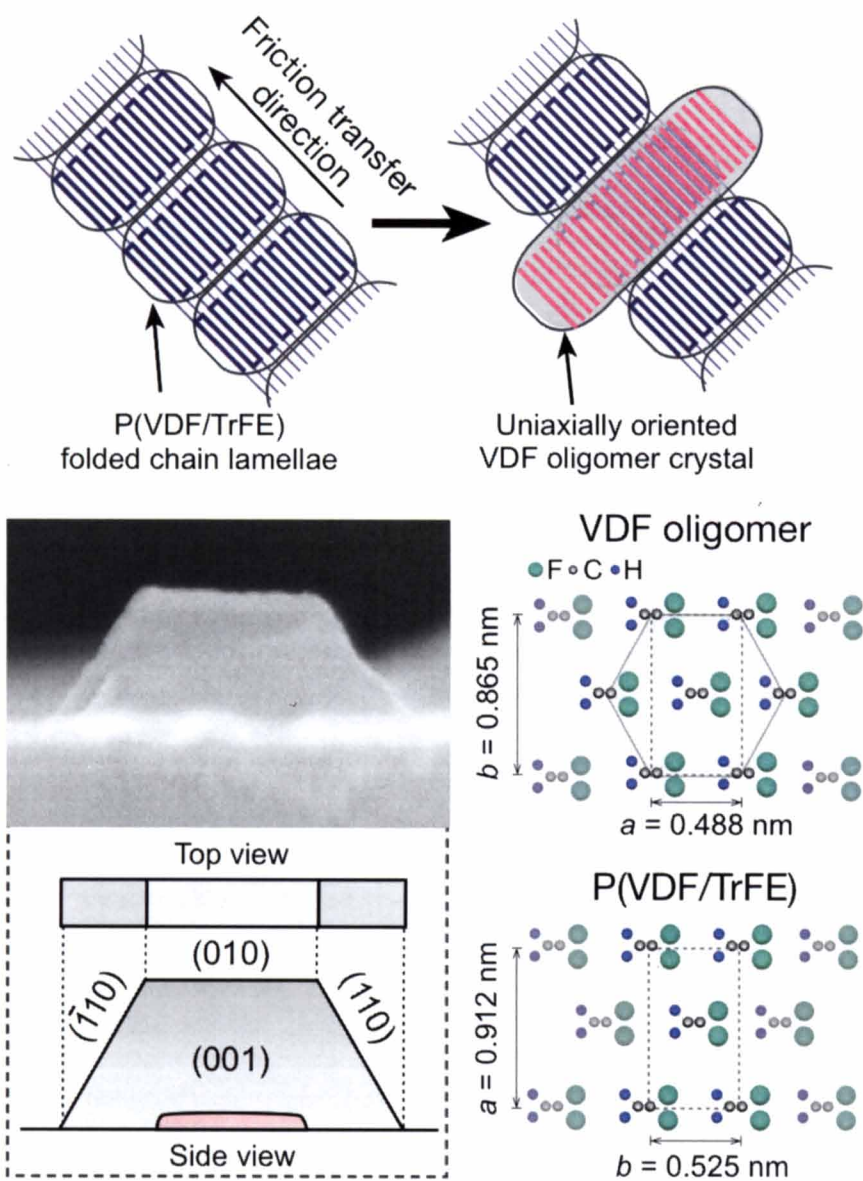


図 4.13 P(VDF/TrFE)上の VDF オリゴマー単結晶のモデル図

4-6 VDF オリゴマー/P(VDF/TrFE)積層膜における

分極反転挙動

結晶構造および分子配向の評価から、作製した VDF オリゴマー薄膜では強誘電性発現に有利な構造・配向であることが確認された。そこで、VDF オリゴマー / P(VDF/TrFE)積層膜における強誘電特性を評価した。導電性の高ドーパ Si 基板を下部電極として用い、上部電極は Al を 150 nm 蒸着し、Al / VDF オリゴマー / P(VDF/TrFE) / Si の構造を作製した。短絡を防ぐため、VDF オリゴマーは 220 nm 蒸着した。その VDF オリゴマー膜の SEM 像を図 4.14 に示す。膜厚を増やすことで、薄板結晶が倒れ、表面を覆っている様子が分かる。作製した膜の $D-E$ ヒステリシス曲線および $I-V$ 特性の結果を図 4.15 に示す。測定時の印加電圧は 50 V、周波数は 10 Hz であった。この結果から、分極反転に起因する電流ピークが観測され、VDF オリゴマー/P(VDF/TrFE) 積層膜において初めて強誘電性の発現に成功した。残留分極量 (P_r) は約 77 mC/m²、抗電界 (E_c) は 150 MV/m であり、低温成膜での 130 mC/m²、120 MV/m という値に比べ残留分極量は小さく、抗電界は高い。この結果は、膜質に起因する部分が大きいと見られる。 E_c に関しては、膜厚の分布が広く、表面も粗いために、正確な電界を計算できていない可能性がある。残留分極量に関しては、短絡のため、さらに高い電界を印加することができなかつたことや、P(VDF/TrFE)の個々のラメラ結晶上に VDF オリゴマー結晶が選択的に成長することにより、隙間のある膜となり、実際に分極反転の起きている面積が計算時に用いた電極面積に比べ小さいことが原因と考えられる。そのことを考慮すると、低温成膜時の最大値に匹敵もしくはそれ以上である可能性はあるが、現時点では正確な電気特性評価は行えていない。

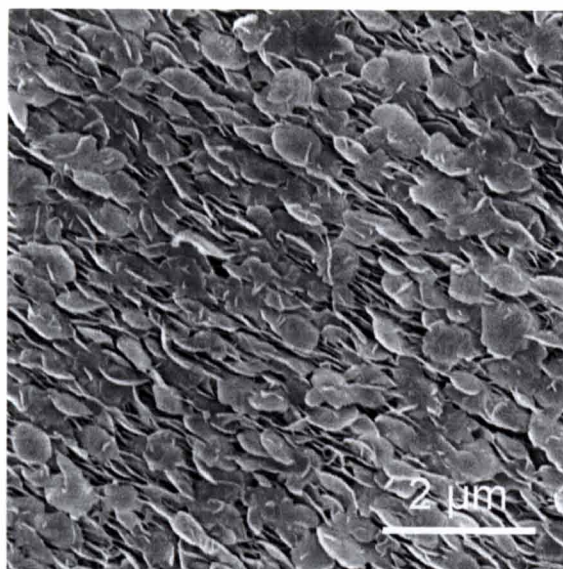


図 4.14 P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上での VDF オリゴマー薄膜 (220 nm) の SEM 像

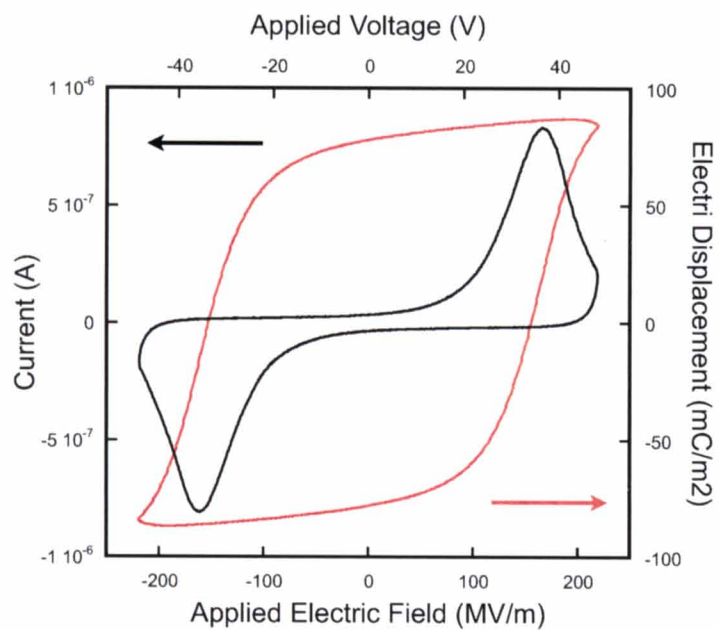


図 4.15 Al / VDF オリゴマー (220 nm) / P(VDF/TrFE) (10 nm) / Si の D - E ヒステリシス曲線および I - V 特性

4-7 本章のまとめ

本章では、PVDF の低分子量体である VDF オリゴマーを用い、室温以上での成膜条件において強誘電性発現のための構造・配向制御を試み、作製した薄膜の構造評価を行った。3章にて作製した約 10nm 膜厚に制御した P(VDF/TrFE)摩擦転写膜をテンプレートとし VDF オリゴマーを真空蒸着した結果、摩擦転写の掃引方向に対して垂直な方向への結晶成長が観察され、基板温度の上昇とともに個々の結晶サイズの増大が確認された。結晶構造について、粉末では常誘電相の II 型構造であった VDF オリゴマーが、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上への蒸着膜では強誘電性を示す I 型構造であることが確認された。配向については、テンプレート膜の評価と同様、分子鎖が基板に対し高度に平行配向していることが確認され、今まで困難であった室温条件での I 型への構造制御および分子配向制御に成功した。分子鎖が基板に平行配向しているだけでなく、P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の掃引方向に一軸に配向していることが確認された。また、P(VDF/TrFE)テンプレート膜同様、(100)面を基板面に平行として薄膜形成していることが明らかとなり、分子のプラナー面が基板に平行になっていることが明らかとなった。これらの結果から、P(VDF/TrFE)と VDF オリゴマーとの格子整合により $(100)[001]_{\text{VDF-oligomer}} // (100)[001]_{\text{P(VDF/TrFE)}}$ という関係でエピタキシャル成長が起こり、配向制御された I 型結晶構造の VDF オリゴマー単結晶が形成されていることを明らかとした。

薄膜上部に電極を作製し、電気特性評価を行った結果、室温成膜された VDF オリゴマー積層膜における分極反転電流の観測に成功した。その結果から、抗電界は 150MV/m であり残留分極量は 77mC/m^2 であることが見積もられた。

参考文献

- 1) A. Takeno, N. Okui, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto, and T. Sakai, *Thin Solid Films*, **202**, 205 (1991).
- 2) A. Kubono, N. Okui, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 389 (1994).
- 3) 野田啓, 京都大学 博士論文, (2002).
- 4) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2886 (2000).
- 5) 上村浩, 京都大学 修士論文, (2006).
- 6) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, **86**, 3688 (1999).
- 7) 堀江聡, 京都大学 博士論文, (2002).
- 8) 吉田貞史, 薄膜、培風館、東京 (1990).
- 9) 上羽牧夫, 結晶成長のしくみを探る、共立出版、東京 (2002).
- 10) Y. Ueda, M. Ashida, *J Electron Microsc.*, **29**, 39 (1980).
- 11) K. Tanaka, N. Okui, T. Sakai, *Thin Solid Films*, **196**, 137 (1991).
- 12) K. Fukao, T. Horiuchi, K. Matsushige, *Thin Solid Films*, **197**, 157 (1991).
- 13) Y. Yoshida, K. Ishida, K. Ishizaki, T. Horiuchi, and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7389 (1997).
- 14) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *J. Appl. Phys.*, **93**, 2866 (2003).
- 15) 勝本一誠, 京都大学 修士論文, (2005).
- 16) 芦田道夫, 表面, **25**, 207 (1987).
- 17) 上田裕清, 柳久雄, 芦田道夫, *ibid.*, **31**, 758 (1993).
- 18) M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **8**, 158 (1975).
- 19) K. Tashiro, Y. Abe, and M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, **171**, 281 (1995).
- 20) M. A. Bachmann, W. L. Gordon, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6106 (1979).

第5章

VDF 材料を用いた焦電型赤外線センサ応用

5-1 緒言

近年、防犯・防災対策に対する意識の高まりから、人の視覚を刺激することなく人間の動きや熱源異常などを検知する高感度赤外線センサの開発が期待されている。

赤外線センサは量子型赤外線センサと熱型赤外線センサの2つに大きく分類される。量子型赤外線センサは、光エネルギーによって起こる電気現象、光起電力効果や光導電効果を利用している。検出感度が高く、応答速度に優れて、熱型センサと比較しても100倍以上の検出能力を持つが、人体検出時には熱雑音の影響を受けやすいために素子冷却が必要であり、高度に集積化することが困難である。一方、熱型センサは、焦電効果や熱起電力効果を利用したセンサであり、赤外線を受光し、熱によってセンサが温度変化を起こし、素子温度の上昇によって変化する電気的性質を検知する。感度、応答速度は量子型センサには劣るが、波長帯域が広く、バンドパスフィルタ（Band-pass filter: BPF）などを使うことで、任意の検出波長の選択も可能である。また、熱型センサは、素子冷却が不要であり、高度に集積化が可能である。

より多くの機器への普及を視野に入れると、製造コストが抑えられ、かつ高度に集積化可能である必要がある。そこで動作原理・素子構造が単純である焦電型赤外線センサが注目されている。焦電現象とは、無機・有機問わず、強誘電体が有する自発分極が温度変化により大きく変動することにより発現する。強誘電体に熱が流入した際、内部の分極が揺らぐことにより変動した分極を補償するために、強誘電体表面に存在していた電荷を外部に放出する。強誘電体を外部回路に接続することによって焦電電流を観測することができる。つまり、強誘電体は温度変化を検知する素子として機能する。赤外分光光度計の検出器に用いられる硫酸グリシン（TGS）は優れた焦電性を示し、室温で動作する高感度な赤外線センサの典型例である。

現状のセンサは感度や応答速度を高めるため、素子直下の基板部をエッチング処理により中空化させ、熱応答性の向上を試みられているが、製造コストの上昇ならびに集積化が困難になり得るという問題を抱えている。また、焦電体層としては、無機強誘電体の代表的な材料であるPZTが多く用いられているが、含鉛系材料であるために、環境汚染や人体への被害が懸念され、特にEU圏内ではRoHS規制により電気・電子機器への使用が制限されている。しかし、現状では焦電センサとして用いる強誘電体材料は、

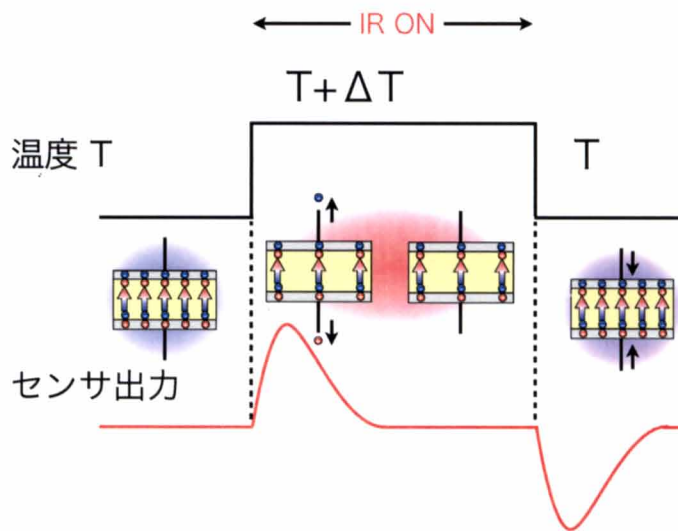
含鉛系材料である PZT と同程度の応答性を実現できる代替品が存在せず、RoHS 規制から除外されているのが現状である。

焦電体は、外部からの赤外線による温度変化により分極が変化する。焦電型赤外線センサでは、その分極の変化に伴った補償電荷の変化を検出することでセンサとして機能するため、図 5.1 に示すような微分検出センサとなる。基本構造は平行平板コンデンサの構造であり、温度変化 ΔT に比例する表面電荷を生じるため、蓄えられる電荷は $\Delta Q = Ap\Delta T$ となる。 A はキャパシタの面積、 p は焦電係数である。焦電電流 I は

$$I = Ap \frac{dT}{dt}$$

で表され、その値は焦電体の温度勾配に比例することが分かる。すなわち、赤外線入力時の熱エネルギーの流出を防ぎ、かつ温度変動幅が大きくなる低熱容量の素子を作ることが、焦電型赤外線センサにおいて重要となる。

一般的には、素子の低熱容量化、高熱絶縁性の実現により、高感度・高速応答化のため、基板のバックエッチングやポリマーを用いた熱絶縁層を焦電体と基板との間に設ける等の手法¹⁴⁾がとられている。また、我々は焦電材料として有機強誘電体の中でも PVDF の低分子量体である VDF オリゴマーに注目して研究を行ってきた。無機材料で



温度変化時のみ応答する（微分検出）

図 5.1 焦電応答出力波形

必要な高温での熱処理が不要なため低熱容量なプラスチックフィルム基板上への素子作製が可能であり、実際に、プラスチック基板上に作製したフィルム型の有機焦電センサは、市販センサの性能に匹敵することが松本の研究により明らかになっている⁵⁾。同時に有機材料の特性である可塑性に関しても湾曲時の赤外線検出に成功しており、フレキシブルデバイスとしての応用への期待が高まっている。

しかしながら、基板上に素子作製する限り、素子と基板間での熱移動による影響を切り離すことはできない。これまでの研究にて様々な膜厚のフィルム基板を用いて素子作製が行われ、焦電特性評価が行われてきたが、基板への熱流出および素子の熱容量増大による感度の低下は拭いきれていない。また、数 μm のフィルム基板のハンドリングの難しさも問題となっている。

そこで、本研究では、有機強誘電体の薄膜焦電素子における焦電特性の最大化を目指し、基板を有しない自立薄膜作製およびその焦電特性評価を行った。焦電応答のチョッピング周波数依存性から熱時定数を算出することで熱応答の定量的な評価を行い、熱移動、赤外吸収を考慮したセンサ構造の最適設計について考察を行う。

5-2 焦電応答、赤外線センサ特性評価装置

焦電応答評価は赤外光照射時の焦電電流を観測することにより行なう。赤外線センサ特性評価装置の装置構成を図 5.2 に示す。赤外光光源は黒体輻射炉（アイ・アール・システム SR-20-32）を用いた。本光源は $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で黒体炉内部の温度を設定可能であり、温度により異なる波長分散を有する赤外光を放射する。あらゆる波長の電磁波を吸収する理想的な物体を黒体と言い、黒体からの熱などの放射を黒体放射（輻射）と言う。ある温度の黒体から放射される電磁波のスペクトルは一定であり、この現象を定式化したのがプランク（Plank）の法則である。温度 T において、波長 λ の電磁波の黒体放射強度 $B(\lambda)$ は次のように表される。

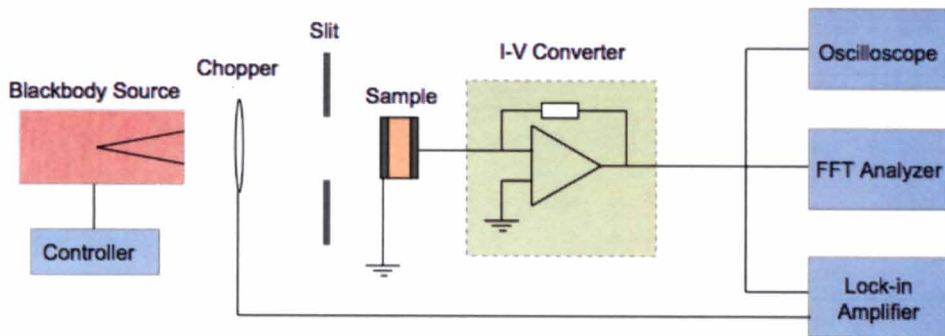
$$B(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

ここで、 h, c, k はそれぞれプランク定数、光速、ボルツマン定数である。微分して $B(\lambda)$ が極大となる λ_m を求めることで、

$$\lambda_m = \frac{2.89 \times 10^{-3}}{T} [m]$$

で表される、放射強度最大の波長が T に反比例するというウィーンの変位則を得る。本研究では、特に断りのない限り黒体炉温度を 773 K (500 °C) とした。この場合の放射光は、波長 $\lambda = 3.74 \mu\text{m}$ にピークを有する白色赤外光となる。図 5.3 に 300, 500, 773, 1000 K の強度の最大値で規格化した黒体放射の赤外強度分布を示す。図に示すように、人体付近の温度 (300 K) では $\lambda = 9.63 \mu\text{m}$ ピークを持つ広範囲な分布となる。

(a). Current Measurement Setup



(b). Voltage Measurement Setup

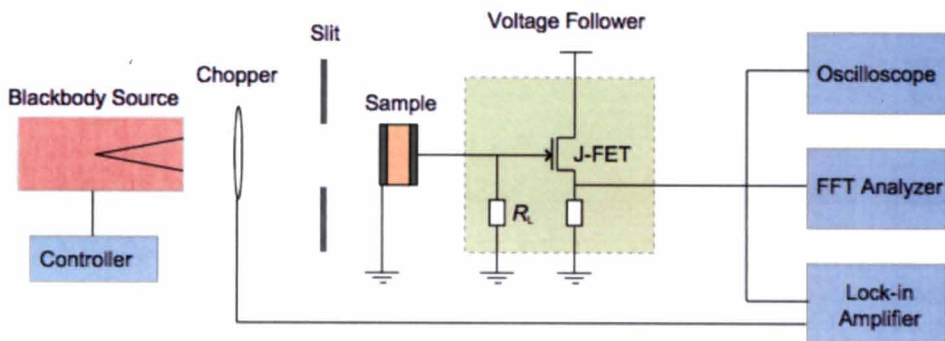


図 5.2 焦電応答・赤外線センサ特性評価装置

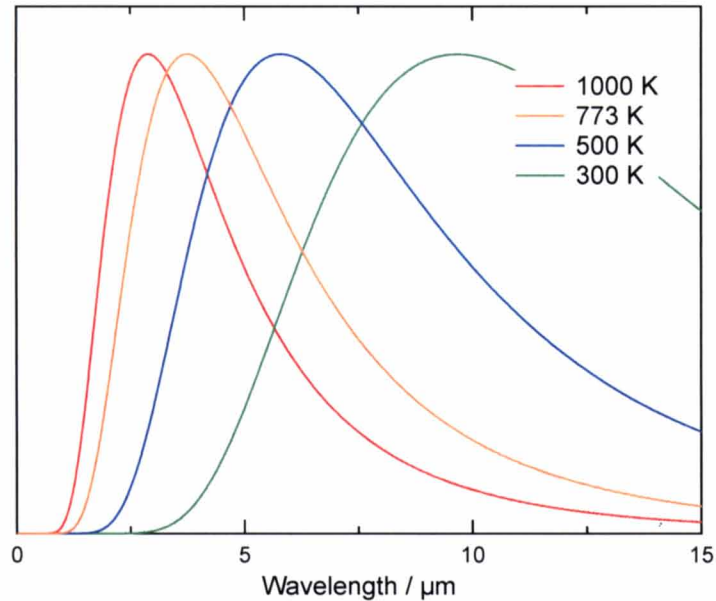


図 5.3 黒体放射の赤外線強度分布（最大強度で規格化）

黒体輻射炉から放射された赤外光はメカニカルチョッパ（アイ・アール・システム SR60）を用いて断続的に試料に照射した。変調周波数 f は 0.2 Hz から 200 Hz の範囲で測定を行った。測定雰囲気は、湿度等の影響が懸念されるが本研究では大気中において行った。なお、本装置では試料への入射赤外光エネルギーは黒体輻射面と試料表面間の距離を調整することにより制御可能であり、本研究では黒体輻射面と試料表面間の距離を 16 cm とし、パワーメータ（OPHIR NOVA II, 3A）により入射エネルギーを測定した。入射エネルギーは 11.9 mW/cm^2 であった。また、入射赤外光の強度は黒体炉加熱後 60 分程で安定するため、測定は 60 分ウォーミングアップ後に行った。

一般的に焦電素子はインピーダンスが高く、発生する焦電電流は非常に微弱である。そのため、入力インピーダンスの高いプリアンプを用いて電圧変換を行う必要がある。本研究では、赤外光照射時に試料から流れる電流はオペアンプを反転増幅器として用いた I - V 変換器 (10^9 V/A) により電圧変換した後に、オシロスコープ (Tektronix 5034B)、およびロックインアンプ (NF LI5640) を用いて測定を行った。また、焦電型赤外線センサにおいては、電圧読み出し方式が一般であるため、併せて電圧特性評価も行なった。

この場合は、測定試料と並列に高抵抗の負荷抵抗 RL を挿入し、その両端に発生する電圧を接合型 FET (JFET) を用いたボルテージフォロア回路を通して測定した。以下で電圧測定とは、すべて FET ボルテージフォロア回路を用いた測定および結果を示す。なお負荷抵抗値 RL は感度や応答速度に大きく影響するため、試料の等価インピーダンスを考慮して以下ではすべて $RL=10\text{ G}\Omega$ とした。雑音 (ノイズ) 測定は、黒体炉温度が室温の状態では FFT (Fast Fourier Transformation) アナライザ (Agilent 35670A) を用いて測定した。

5-3 有機強誘電体自立薄膜構造の作製

5-3-1 P(VDF/TrFE)自立薄膜の配向・構造評価

本研究では、有機強誘電体材料として P(VDF/TrFE)を用いた。水平に設置した基板の上に高分子溶液もしくは分散液を滴下し、基板を高速回転することによる遠心力によって基板の上に均一な薄膜を形成する方法であるスピコート法により薄膜作製した。P(VDF/TrFE)は、スピコート法により簡便に強誘電性薄膜が成膜可能であり、かつ熱処理により高い結晶性を有する材料である。焦電センサにおける性能の指標でもある焦電係数は VDF オリゴマーと比較すると低く VDF オリゴマーが $-70\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ (40°C)^{6),7)} であるのに対し、P(VDF/TrFE)は $-20\sim-50\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ ⁸⁾⁻¹¹⁾と報告されている。本研究で使用した P(VDF/TrFE)においては、熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current: TSC) 測定の結果より $-35\sim-45\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ と見積もられた。焦電係数としては VDF オリゴマーを用いる方が有利であると考えられるが、結晶性が高く脆い上、真空蒸着により成膜される VDF オリゴマーにおいて自立構造を実現することは難しく、柔軟な高分子材料を用いた。

焦電素子は、焦電体を上下の電極で挟み込むキャパシタ構造が基本構造となる。P(VDF/TrFE)分子が有する電気双極子が分子鎖に直交する方向であることから、外部電界による電氣的相互作用を誘起するためには、分子鎖が基板に平行配向する必要がある。P(VDF/TrFE)スピコート膜では、成膜時の湿度を抑えることにより平行配向を実現することができる。本研究では、窒素を導入してスピコート時の湿度を 20%以下にコントロールし、成膜を行った。溶液濃度および回転数を調整することにより、膜厚を制御した。溶媒はメチルエチルケトン (MEK) を用いた。自立膜作製には、高分子特有の

柔軟・強靱性を活かし、粘着テープにより高分子薄膜を剥離する手法を考案した。素子直下を自立構造にする必要があるため、本研究では粘着テープに直径6 mmの穴を開け、シリコン基板上のスピコート膜の剥離を行った。この手法によりSiのバックエッチングなどの処理無しに、非常に簡便な系にて自立薄膜作製を可能とした。膜厚150 nm程度までの自立膜作製が可能であったが、熱処理や電極蒸着時の輻射のダメージにより、安定的に素子作製することは困難であった。図5.4に膜厚500 nmのP(VDF/TrFE)自立薄膜の写真を示す。光の干渉により色が付いて見えていることが分かる。

P(VDF/TrFE)は、高い強誘電特性を発現するためには、融点手前の温度にて熱処理を行う必要がある。通常は基板上にて熱処理を行うが、熱処理後は高い結晶性のため膜が脆くなり、本手法によって剥離することは困難であった。そこで、本研究では成膜後に100°C程度にて溶媒を蒸発させた後、上記手法により剥離を行い、自立状態にて熱処理による結晶化を行った。延伸膜を自由表面に保ち熱処理することで、単結晶性の膜が作製されている例¹²⁾があり、自立構造での熱処理により構造や配向への影響がある可能性があるため、基板上の膜と自立状態の膜での構造・配向の比較を行った。図5.5に基板上と自立状態の膜厚500 nmの膜の熱処理前後のIRスペクトルの比較を示す。いずれの膜においても、非晶部に由来するとされる 1240 cm^{-1} 付近のピークの減少がわずかに見られ、結晶性の向上が示唆される。その他のピークに関しては、若干の配向変化に起因すると考えられる強度変化が見られるものの、基板上と自立膜における大きな違いは観

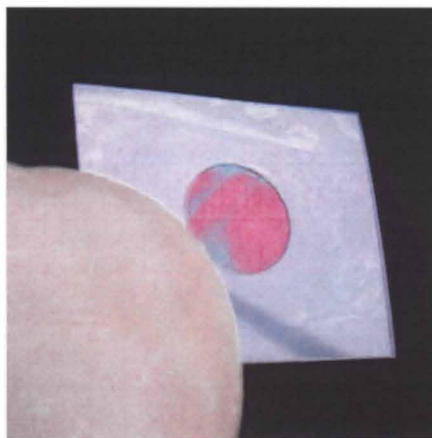


図 5.4 P(VDF/TrFE)自立薄膜 (500 nm) の写真

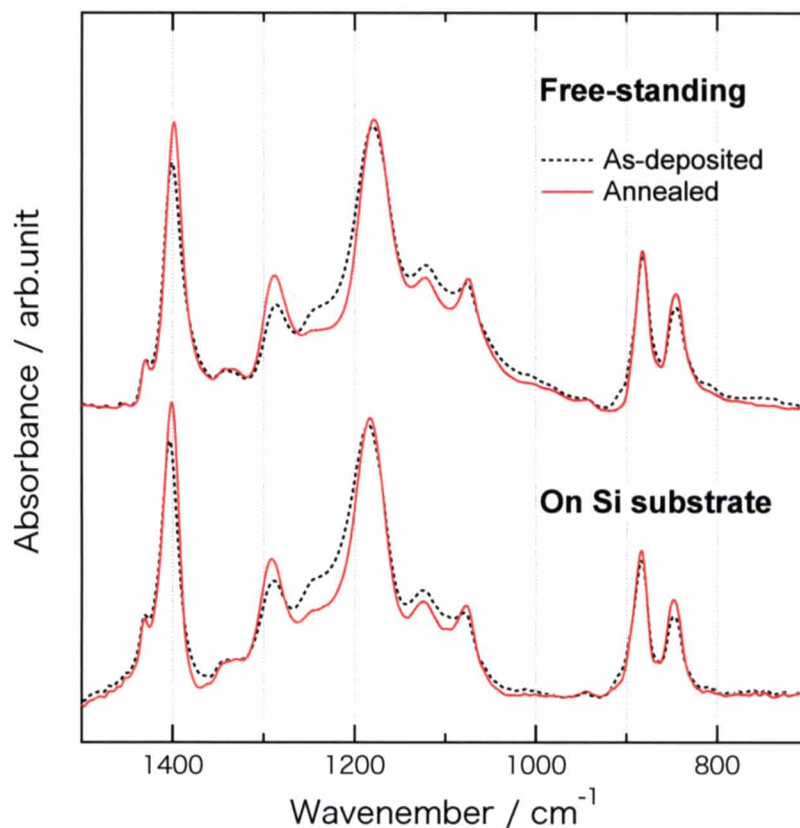


図 5.5 P(VDF/TrFE)自立膜 (500 nm) および Si 基板上 P(VDF/TrFE)膜 (500 nm) の熱処理前後の透過法による赤外吸収スペクトル

察されなかった。1400 cm^{-1} 付近の CH_2 縦揺れ振動 ($\omega(\text{CH}_2)$) に相当するピークが強く現れていることから、分子は平行配向していることが分かる。また、熱処理後の自立膜のスピコート時の基板表面側と基板界面側における表面形状を図 5.6 に示す。P(VDF/TrFE)スピコート膜では、熱処理により粒状のラメラ結晶が形成されることが知られており、自立膜においても同様の構造が見られた。この結果から、表面形状に大きな違いは観察されず、スピコート時の表面側と基板界面側での構造に大きな違いがないことが示唆された。高分子薄膜を剥離する本手法では、剥離時に薄膜にかかる応力

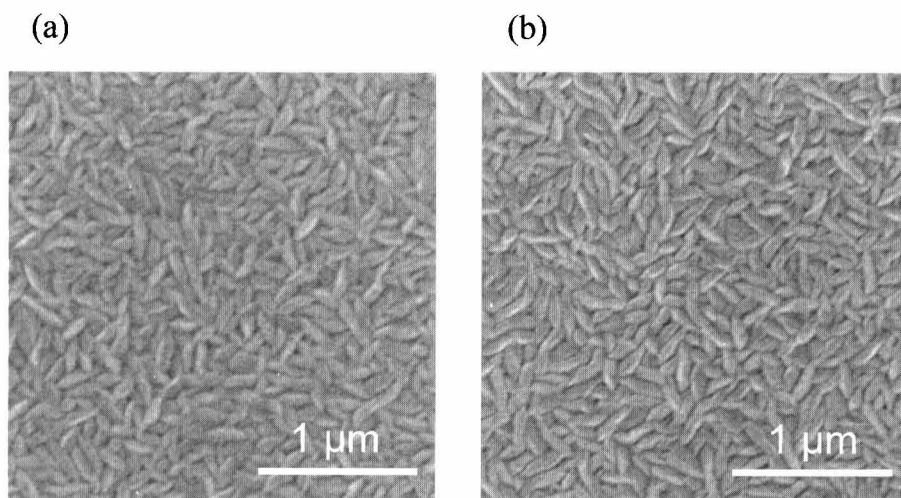


図 5.6 熱処理後の P(VDF/TrFE)自立薄膜 (500 nm) の SEM 像、スピコート時の(a); 表面、(b); 基板界面側

により、膜がたわむ現象がしばしば起こったが、熱処理を行うことで溶媒の蒸発や結晶化に伴う体積収縮が起こり、たわみのない自立薄膜作製が可能となった。

5-3-2 分極処理

作製した P(VDF/TrFE)自立薄膜を上部 Cr もしくは NiCr 電極、下部 Al 電極で挟み、三角波電界を複数回印加することにより分極処理を行った。図 5.7 に膜厚 500 nm の素子における分極反転電流および $D-E$ ヒステリシス曲線を示す。明瞭な分極反転電流ピークおよび矩形な $D-E$ ヒステリシスが得られ、優れた強誘電性を発現することが示された。分極処理においても基板上的 P(VDF/TrFE)膜と自立膜における違いは観察されなかった。強誘電体における焦電現象は自発分極に起因するため¹³⁾、分極量が焦電特性に大きな影響を及ぼす。本研究では、条件を一定に揃えるため残留分極量 $P_r = 80 \text{ mC/m}^2$ を確認後、焦電特性評価を行った。

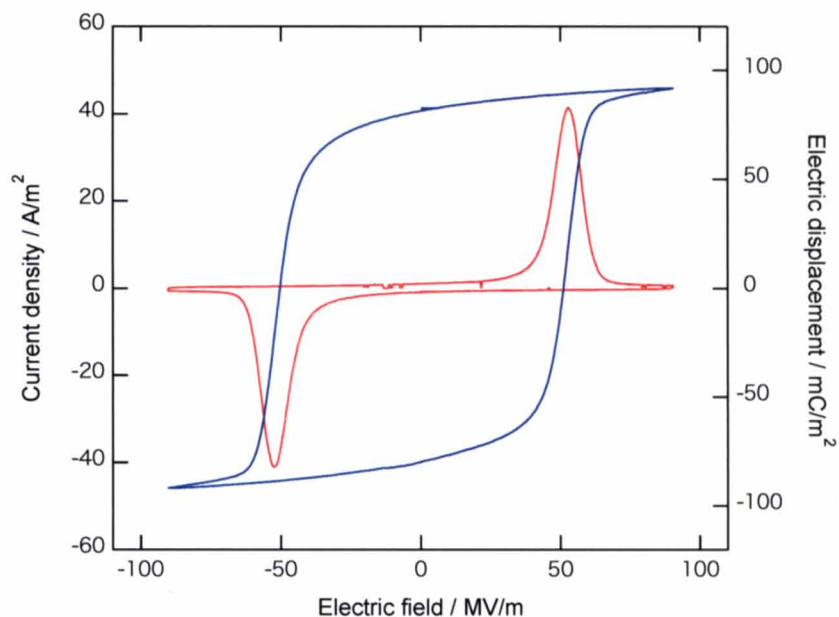


図 5.7 P(VDF/TrFE) 自立薄膜（膜厚 500 nm）の D - E ヒステリシス曲線および I - V 特性

5-4 P(VDF/TrFE)自立薄膜の焦電応答性評価

5-4-1 作製試料

本研究では、膜厚 500, 1200, 3500 nm の P(VDF/TrFE)自立薄膜を作製し、焦電特性評価を行った。素子面積は 1 mm^2 とした。膜厚は図 5.8 に示す Si 基板上に作製した P(VDF/TrFE)スピコート膜の断面 SEM 像により決定した。下部電極には入射赤外線完全反射が見込まれる Al を電極材料として用いた。膜厚はいずれも 60 nm とした。上部電極には赤外光の吸収材として Cr もしくは NiCr を電極材料に用いた。Cr の蒸着は電子ビーム法を用い、NiCr の蒸着はタングステンボートを用いた抵抗線加熱法により成膜した。いずれの電極もマスクでパターニングを施し、真空度 $4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件で真空蒸着法により成膜した。

一般的に、赤外線吸収層として多孔質金属である黒金など¹⁴⁾を用いる手法がとられる

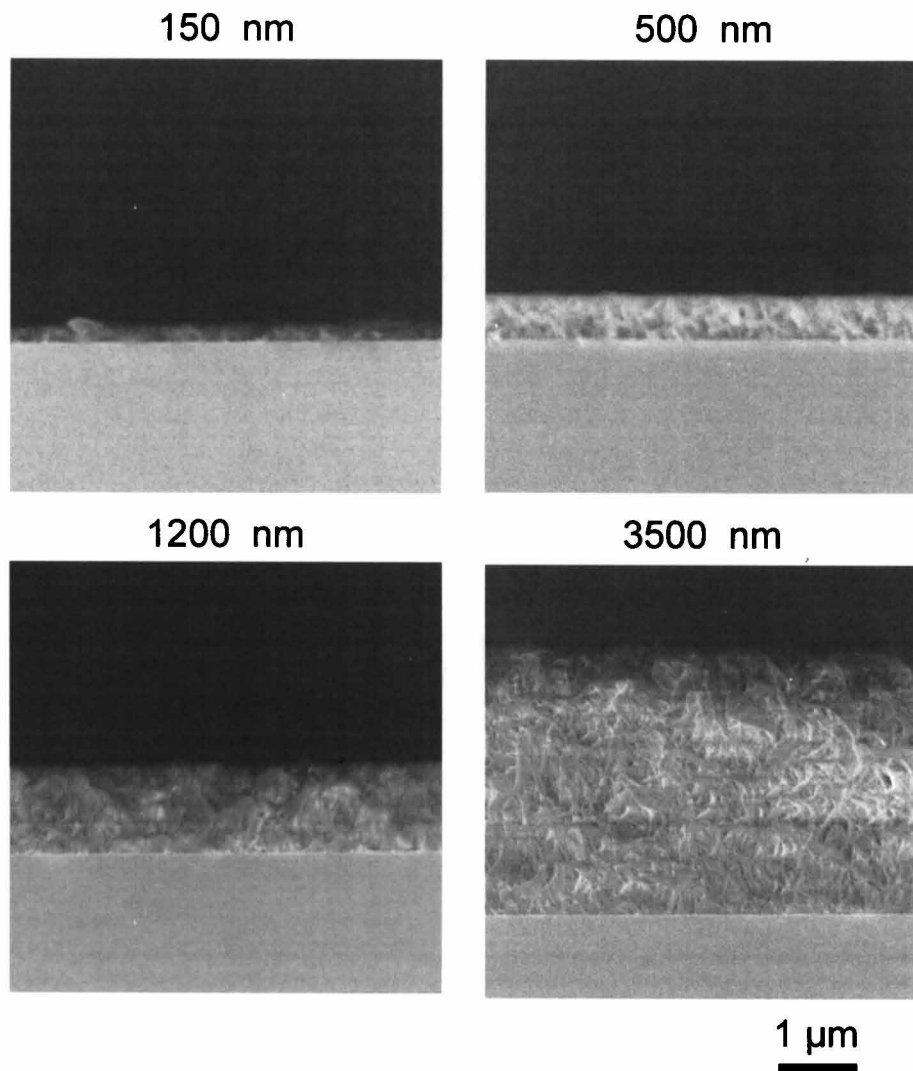


図 5.8 Si 基板上に作製した P(VDF/TrFE)膜の断面 SEM 像

が、十分な赤外吸収の実現には 1-2 μm 以上の厚さが必要である。本研究では、素子の低熱容量化を優先するため、上部に赤外線吸収層を設ける手法ではなく、上下の金属電極間における干渉効果による光の閉じ込め効果を利用した手法^{4),15),16)}を採用した。上部電極に赤外線吸収材として Cr や NiCr などの高抵抗率を示す金属を用い、下部に赤外線を完全反射させる Al、Au などを用いることで、上下電極で焦電体を挟み込んだファブリ・ペロー構造を形成し、赤外光の吸収を高める手法である。この手法では、焦電体膜

厚を制御することにより、赤外線吸収波長を変化させることができる。P(VDF/TrFE)膜厚が 500, 1200, 3500 nm における赤外吸収率を図 5.9 に示す。測定手法は、FT-IR の顕微システムの反射測定により算出した。また、本研究で用いた図 5.10 に示すように 773 K の白色赤外線に対する吸収率を FT-IR の結果から算出すると、P(VDF/TrFE)膜厚が 500 nm で 85%、1200 nm で 53%、3500 nm で 69%であった。膜厚 500 nm では、773 K の黒体放射スペクトルの最大吸収波長に干渉ピークを合わせることで、大きな吸収率を実現している。また、人体からは約 300 K の赤外線が放射され、10 μm 付近にピークを持つため、焦電体膜厚としては 1~2 μm 前後にすることで赤外吸収率を最適化できると考えられる。このように、目的に応じて検出波長をコントロールすることが可能である点も本手法の利点である。

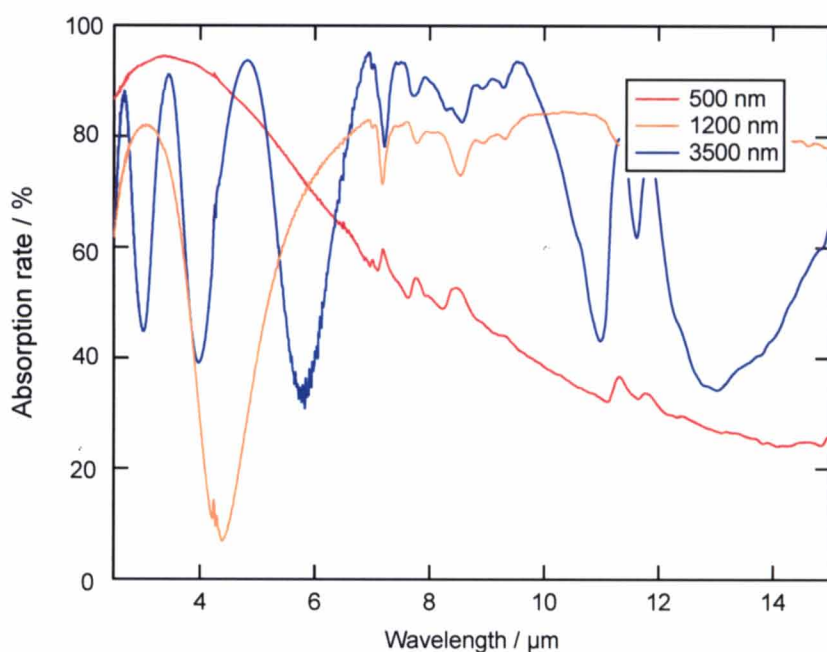


図 5.9 Cr / P(VDF/TrFE) / Al の赤外吸収率の P(VDF/TrFE)膜厚依存

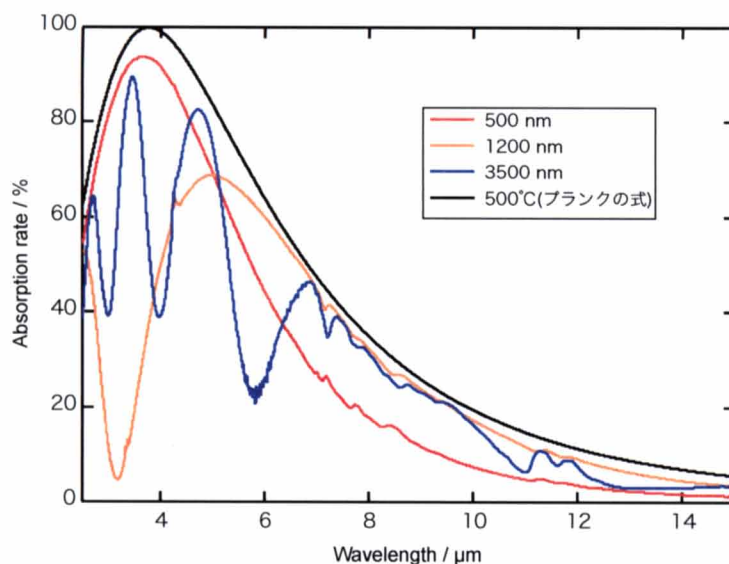


図 5.10 773K (500°C) の黒体放射スペクトルに対する赤外吸収強度

5-4-2 焦電電流特性

作製した P(VDF/TrFE)自立膜および比較としてポリエチレンナフタレート (PEN) 25 μm の基板上に作製した素子の焦電応答波形測定を行った。入射赤外変調周波数 $f = 10$ Hz における焦電電流波形を図 5.11 に示す。図に示す通り、膜厚 500 nm の素子において最も大きな焦電電流ピークが観察された。PEN 基板上の素子と比較するとピークトップでは 20 倍以上の向上が見られ、また 1000, 3500 nm の自立薄膜素子と比較しても非常に大きい値であった。これは、素子の低熱容量化による、素子の温度変動幅 dT/dt が大きくなった効果が顕著に現れた結果であるといえる。膜厚 500 nm の素子ではピークの最大値が 0.6 nA であり、瞬間的には 17.1°C/s の温度変化が起きていることが計算により算出される。ピークを積分することにより素子の温度変化を算出したところ、 0.01°C となり、熱容量を極力抑え、温度変化を向上させた素子においても非常に微小な温度変化であることが分かる。

詳細な熱応答の理解のため、焦電電流の周波数依存性の測定を行った。その結果を図 5.12 に示す。熱容量を抑えるほど高い感度得られ、膜厚 500 nm の自立薄膜素子において最も高い値が得られた。また、すべての素子において周波数の増加に対して単調増加の傾向を示すが、自立薄膜素子と PEN 基板上の素子では形状が大きく異なった。

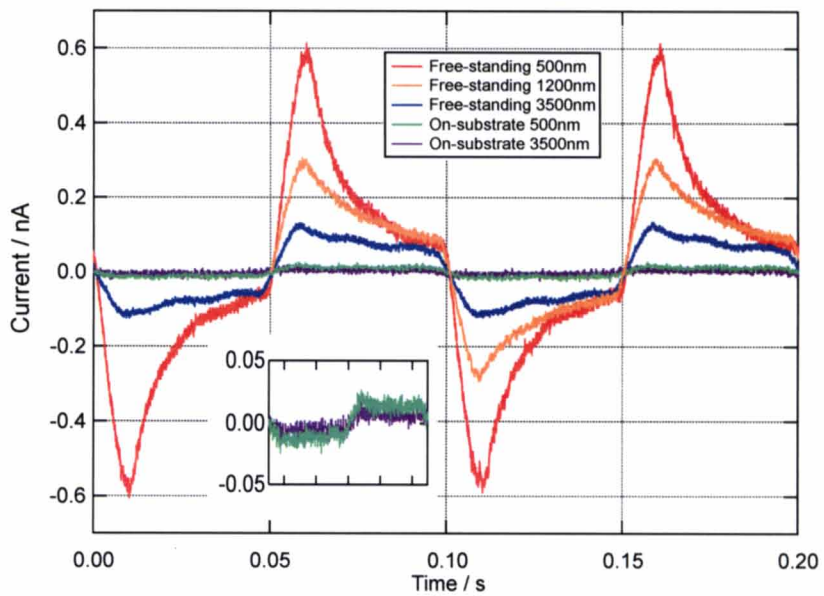


図 5.11 焦電応答電流波形 (10 Hz)

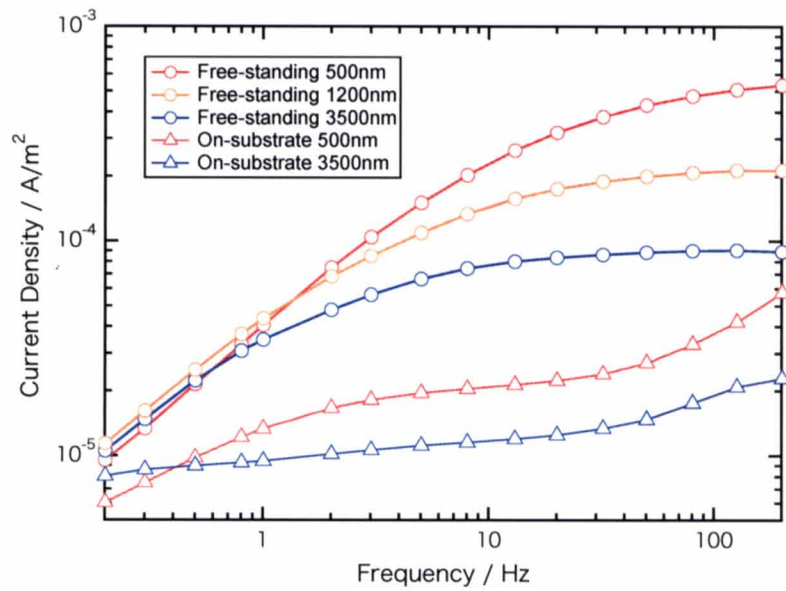


図 5.12 電流感度の周波数特性

電流感度特性に関して、素子の熱応答と関連付けて考察を行う。素子の熱変換の過程の単純な熱モデルおよび熱等価回路を図に示す。入射赤外光エネルギー W に対し、素子のパラメータとして赤外光の吸収効率 η 、熱容量 H 、熱伝導 G とする。焦電素子とヒートシンク間の温度差 θ との間には次の方程式が成立する。

$$\eta W = H \times \frac{d\theta}{dt} + G\theta$$

正弦波的に変調された入射赤外線 $W = W_\omega e^{j\omega t}$ を仮定すると、

$$\theta = \frac{\eta W_\omega}{G + j\omega H} e^{j\omega t}$$

焦電電流 I_p は

$$I_p = pA \frac{d\theta}{dt}$$

であり、 θ を代入し、 I_p の二乗平均平方根（RMS 値）をとると

$$\tilde{I}_p = \frac{W_\omega \eta p A \omega}{G \sqrt{1 + \omega^2 \tau_t^2}}$$

と表される。ここで、 $\tau_t = H/G$ は熱時定数である。これらの式より、電流感度 R_I は

$$R_I = \frac{\eta p A \omega}{G \sqrt{1 + \omega^2 \tau_t^2}}$$

と表される。

図 5.13 に、理論上の焦電素子における温度変化および焦電電流の周波数特性を示す。温度変化は低周波数側で一定である周波数を境に減衰するローパス特性を示し、焦電電流はある周波数までは増加し、その後一定となる。カットオフ周波数 f_t は熱時定数から導かれ、

$$f_t = \frac{1}{2\pi\tau_t}$$

となる。

本研究における自立薄膜素子の熱時定数 τ_t は 500 nm で 0.013 s, 1200 nm で 0.026 s, 3500 nm で 0.085 s と算出され、熱容量が小さくなるにつれて τ_t も小さくなり、その値をプロットすると、その値は膜厚に比例していることが分かる（図 5.14）。 $\tau_t = H/G$ で示

されるように、熱時定数が熱容量に比例することが、実験的にも示された。自立薄膜素子に関しては、単一の熱要素を仮定することで考察することができたが、PEN 基板上の素子に関しては、基板側への熱拡散を考慮する必要があるため、複数の熱要素を仮定する必要があると考えられる。

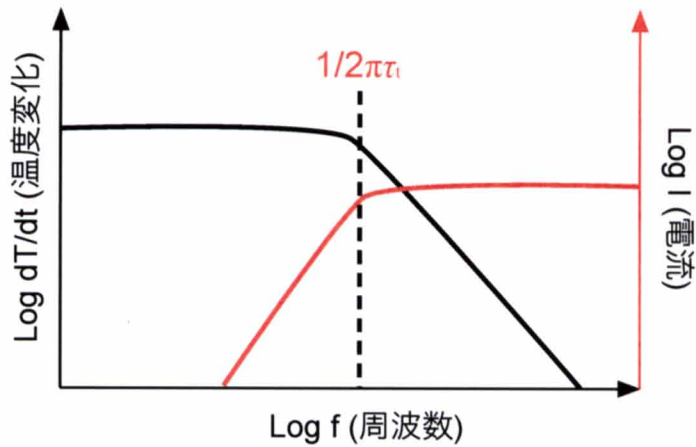


図 5.13 焦電素子の温度変化と焦電電流の周波数特性の理論曲線

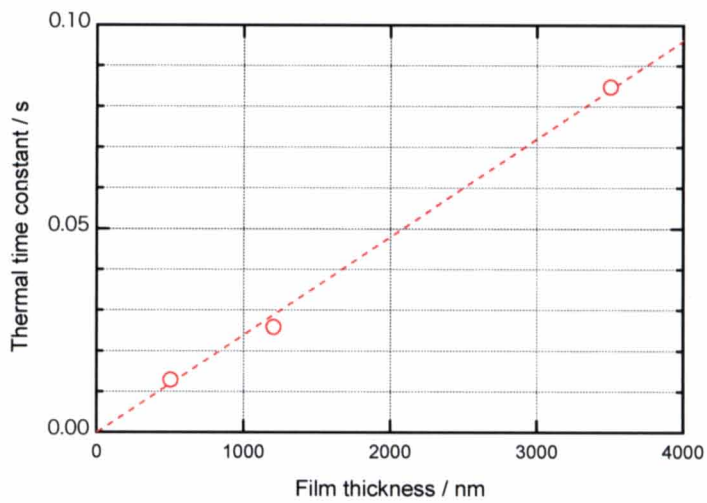


図 5.14 熱時定数の P(VDF/TrFE)膜厚依存

現在まで、読み出し回路がシンプルであることから、電流モードでの検出ではなく、電圧モードでの検出が最も一般的に用いられてきたが、高い感度および応答性を必要とする場合は電流モードでの検出が有利に働く。今後、さらなる回路の高密度化や電子部品の小型化、高機能化により、電流モードでの検出が容易になることが想定される。本研究で作製した P(VDF/TrFE)自立薄膜素子は、高い電流感度、応答性を実現するだけでなく、簡便なプロセスでの成膜が可能となり、非常に有用であると考えられる。

5-4-3 焦電電圧特性

素子の低熱容量化による特性向上が顕著に見られるのは電流特性であるが、一般的に多くの焦電素子において用いられているのは JFET を用いた電圧モードでの検出である。その理由としては、電気回路がシンプルであったことが最大の理由であり、また用途に対する性能としても十分であったことも挙げられる。

試料と並列に電気抵抗 R_p を挿入し FET ボルテージフォロアを介して電圧を測定する場合、電気回路におけるコンダクタンスは以下のように示される。

$$Y = \frac{1}{R_p} + \omega C \tan \delta + i\omega C, \quad |Y| = \frac{1}{R_p} \sqrt{(1 + \omega^2 \tau_t^2)^2 + \omega^2 \tau_e^2}$$

電気時定数 $\tau_e = R_p C$ である。 $Z = Y^{-1}$ であり、 $\tan \delta$ の寄与は少ないため、電圧感度 R_V は

$$R_V = |Z| R_I = \frac{p\eta\omega A R_p}{G \sqrt{1 + \omega^2 \tau_t^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_e^2}}$$

と表される。

図 5.15 に、理論上の焦電素子における電圧感度の周波数特性を示す。図に示すように、電圧感度では、電気時定数 τ_t および熱時定数 τ_e に起因する 2 つの変曲点をもつ。本研究にて作製した素子の電圧感度の周波数依存性を図 5.16 に示す。焦電体の膜厚が同じでも、自立構造とすることで大幅な感度向上が実現された。しかし、電圧感度に関しては、膜厚が薄すぎても感度が低下することが分かる。これは、電圧読み出しではキャパシタに貯まった電荷を読み取るため、 $Q = CV$, $C = \epsilon \frac{A}{d}$ (d : 膜厚) より膜厚増加に伴い、キャパシタに貯まる電荷も増え、感度としても高くなる。そのため、本研究においてもその効果が現れていると考えられる。3500 nm の素子において、最大で $R_V = 1339$ V/W の電圧感度を実現した。これは、PCaT (Calcium and Lanthanum modified Lead Titanate) /

P(VDF/TrFE)を用いた赤外線センサの報告例 ($R_V \sim 600 \text{ V/W}$)¹⁷⁻¹⁹⁾や、Siのバックエッチングにより素子直下を中空構造としたP(VDF/TrFE)素子の報告例 ($R_V \sim 700 \text{ V/W}$)²⁰⁾と比較しても高い値であり、本研究において作製したP(VDF/TrFE)自立薄膜素子の焦電型赤外線センサとしての有効性が確認された。

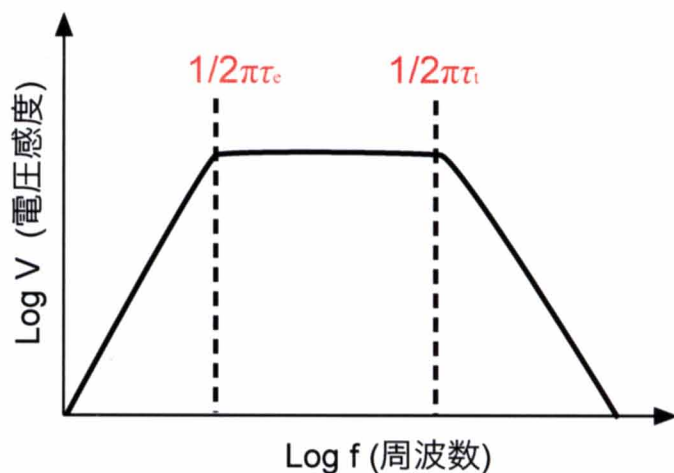


図 5.15 電圧応答周波数依存性の理論曲線

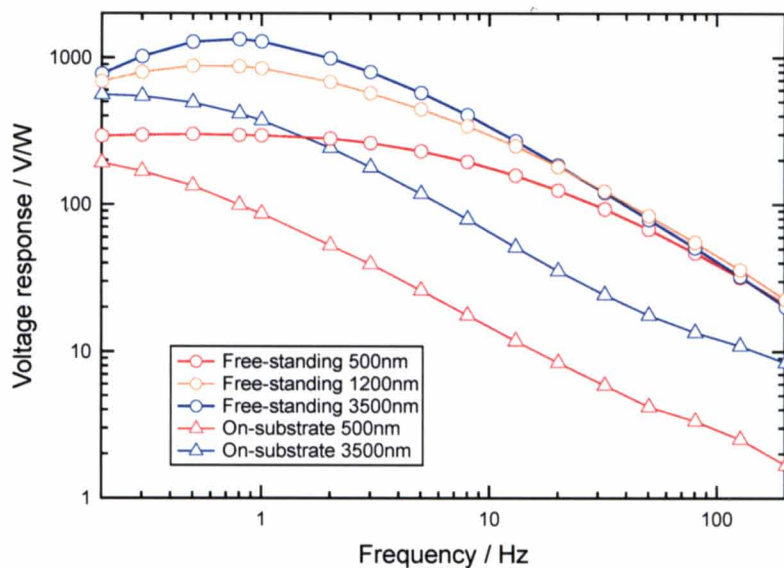


図 5.16 電圧感度の周波数特性

また、電圧感度のグラフの形状に関してであるが、PEN 基板上の素子では、周波数増加に伴い、常に感度が下がり続けていることが分かる。これは、 τ_1 、 τ_0 ともに大きい値であり、変曲点がグラフに示す周波数帯よりも低周波数側にあると考えられる。それに比較し、自立薄膜では、感度が低下し始めるカットオフ周波数が高周波側へ現れていることが分かる。そのカットオフ周波数は自立膜の膜厚が薄いほど高周波数側に現れていることから、 τ_1 によるものであると考えられる。このように、最大感度としては、膜厚増加の効果が大きいものの、素子を薄膜化して熱容量、熱流出を抑えることで高周波側まで感度が下がらない素子の作製が可能となる。本研究においては、電気時定数に関わってくる負荷抵抗の抵抗値は変化させていないが、その値を変化させることによってもグラフの形状は異なってくる。電気回路の特性上、高周波数側での感度低下を免れることは不可能であるが、どの周波数帯に感度のピークを持たせるか、どこまで感度を維持させるかといった特性は、使用用途に応じて変化させることが重要となってくる。

5-4-4 雑音特性、比検出能 D^*

焦電素子の S/N 比や検出可能な最小の赤外線エネルギーは、素子および回路における雑音の大きさによって決定される。主要なノイズの原因としては、周囲の熱放射による温度ノイズ、抵抗のジョンソンノイズ、プリアンプの電圧ノイズ、電流ノイズ、そして焦電素子の $\tan\delta$ ノイズに分けられる。また、赤外線センサでの S/N 比の評価には比検出能 (D^*) という指標がしばしば用いられる。

$$D^* = \frac{V_{out}/N_V}{P\sqrt{A}}$$

P は赤外線の入射パワー密度 [W/cm^2]、 A は受光面積、 N_V は雑音電圧密度 [V/\sqrt{Hz}] であり、雑音電圧を等価雑音帯域幅で割った値である。

本研究では、黒体輻射炉を昇温せず室温に保った状態で出力される電圧信号をフーリエ変換することにより、雑音電圧信号および比検出能の周波数スペクトルを測定した。光源以外の条件は、感度測定と同様の条件で行った。図 5.17 に P(VDF/TrFE) 自立膜 (3500 nm) と PEN 基板上のスピンコート膜 (3500 nm) の雑音電圧密度 N_V の周波数依存性を示す。どの周波数領域においても大きな違いは見られておらず、FET および負荷抵抗を

含む測定系の雑音、もしくは素子の等価抵抗に起因する熱雑音が支配的と考えられる。過去の報告において、3.5 μm 厚のプラスチック基板上に作製した VDF オリゴマー膜の素子において、低周波数領域 (~ 10 Hz) で圧電雑音の増加が指摘されていたが、本研究では、素子の作り込みの際に、膜のたわみを軽減することができたことにより、3500 nm の自立膜においても圧電雑音の増加は見られていない。次に、比検出能 D^* の周波数特性を図 5.18 に示す。PEN25 μm の基板上の素子と比較すると、一桁近く向上していることが分かる。また、この値は Si 基板上に作製した PVDF センサの報告例 ($D^* = 10^5 \sim 10^7$ $\text{cm}\sqrt{\text{Hz}/\text{W}}$)^{16),21)}を上回る値であり、微細加工により中空構造としたセンサ²²⁾とほぼ同等の値であった。

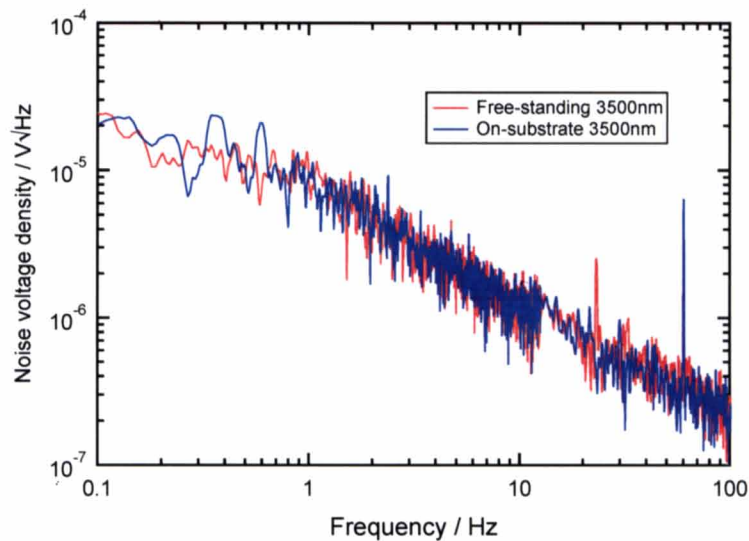


図 5.17 P(VDF/TrFE) (3500 nm) の自立膜と基板上素子の雑音電圧密度

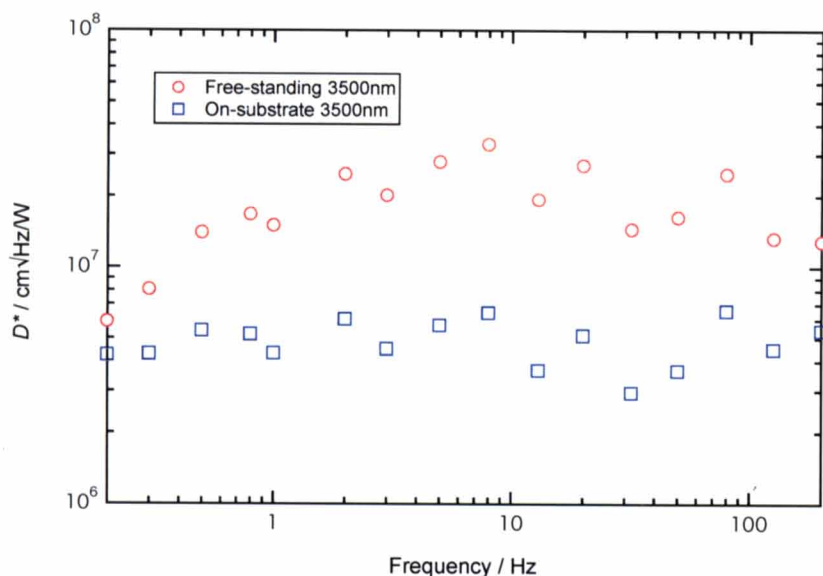


図 5.18 P(VDF/TrFE) (3500 nm) の自立膜と基板上素子の比検出能

5-5 本章のまとめ

P(VDF/TrFE)自立薄膜作製

P(VDF/TrFE)を用いた自立薄膜構造の焦電型赤外線センサ作製を行った。通常、シリコンのバックエッチング等の手法により、熱容量が小さく、熱絶縁性の高い素子作製による高感度化が行われてきたが、本研究では、基板上に作製されたスピコート膜を粘着テープで剥離する手法により、基板を持たない自立薄膜作製を実現した。この手法により、膜厚 150nm 程度までの自立薄膜素子の作製が可能となった。剥離時のダメージや自立状態での熱処理による構造や配向への影響を確認したが、構造や配向に大きな変化はなく、また分極処理における違いも観測されなかった。

P(VDF/TrFE)自立薄膜の電流応答特性

この自立薄膜作製手法により、これまででない低熱容量化を実現し、膜厚 500 nm の P(VDF/TrFE)自立薄膜において電流応答の感度が劇的に向上した。PEN25 μm の基板上に作製した同膜厚の素子と比較すると 20 倍以上の焦電電流値を実現し、3500 nm の自立薄膜素子と比較しても、約 6 倍もの差が見られた。自立薄膜構造とすることで、単一の熱要素の仮定による考察が可能となり、熱時定数を見積もったところ、500 nm の素子で 0.013 s、1200 nm で 0.026 s、3500 nm で 0.085 s と算出され、膜厚に比例することを確認した。

P(VDF/TrFE)自立薄膜の電圧応答特性

電圧応答に関しても、PEN 基板上の素子と比較し、自立薄膜での感度は大幅に向上した。電圧応答では、膜厚を薄くすることで熱容量を下げる効果より、膜厚増加によりキャパシタに貯まる電荷が増える効果が大きく働き、膜厚 500 nm の自立薄膜に比べ、3500 nm の自立薄膜の感度の方が高い結果となった。3500 nm の素子において、最大で $R_V = 1339 \text{ V/W}$ の電圧感度を実現した。また、素子を薄膜化することで熱時定数が小さくなり、カットオフ周波数がより高周波側に移動することが確認された。

また、自立構造とすることで、低周波数側での圧電雑音の影響が懸念されたが、熱処理の効果によりたわみのない素子作製が実現できていたことから、雑音特性では、PEN 基板上の素子と大きな違いは観察されなかった。比検出能 D^* は、PEN25 μm の基板上の素子と比較し、3500 nm の自立薄膜素子では、一桁近い向上が見られた。

参考文献

- 1) P. Muralt, *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 1339 (2001).
- 2) N. Neumann, R. Köhler, and G. Hoffmann, *Ferroelectrics*, **118**, 319 (1991).
- 3) J. J. Simonne, F. Bauer, and L. Audaire, *Ferroelectrics*, **171**, 239 (1995).
- 4) S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, W. Becker, R. Fettig, B. Ploss, W. Ruppel, and W. von Munch, *Sens. Actuators A*, **37**, 497 (1993).
- 5) 松本有史、京都大学工学研究科、修士論文(2007).
- 6) 野田啓、京都大学 博士論文(2002).
- 7) K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1334 (2003).
- 8) J. G. Bergman, Jr, J. H. McFee, and G. R. Crane, *Appl. Phys.*, **18**, 203 (1971).
- 9) T. Furukawa, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 375 (1989).
- 10) Y. Wada and R. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2041 (1976).
- 11) T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, Y. Takashina, and M. Date, *J. Appl. Phys.*, **56**, 829 (1984).
- 12) H. Ohigashi, K. Omote, and T. Gomyo, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3281 (1995).
- 13) 宮田清蔵, 古川猛夫: 強誘電ポリマー, (共立出版, 1988).
- 14) W. Becker, R. Fettig, A. Gaymann, and W. Ruppel, *Phys. Status Solidi B*, **194**, 241 (1996).
- 15) S. W. Mcknight, K. P. Stewart, H. D. Drew, and K. Moorjani, *Infrared Phys.*, **27**, 327 (1987).
- 16) D. Lienhard, F. Heepmann, and B. Ploss, *Microelectronic Engineering*, **29**, 101 (1995).
- 17) D. Setiadi, H. Weller, and T. D. Binnie, *Sensors and Actuators A*, **76**, 145 (1999).
- 18) Q. Q. Zhang, Bernd Ploss, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Sensors and Actuators A*, **86**, 216 (2000).
- 19) Q. Q. Zhang, H. L. W. Chan, Bernd Ploss, Q. F. Zhou, and C. L. Choy, *J. Non-Cryst. Solids*, **254**, 118 (1999).

- 20) Y. Chen, H. L. W. Chan, N. M. Hui, Y. W. Wong, and C. L. Choy, *Sensors and Actuators A*, **69**, 156 (1998).
- 21) Li Jinhua, Yuan Ningyi, and H.L.W.Chan, *Sensors and Actuators A*, **100**, 231 (2002).
- 22) N.Fujitsuka, J.Sakata, Y.Miyachi, K.Mizuno, K.Ohtsuka, Y.Tagata, and O.Tabata, *Sensors and Actuators A*, **66**, 237 (1998).

第6章

総括

本論文では、第3章、第4章では、フッ化ビニリデン系有機強誘電体材料の構造・配向制御を実現する新規薄膜形成法の探索を行い、作製した膜の詳細構造評価を行った。高分子材料である P(VDF/TrFE)、低分子材料である VDF オリゴマーを用いて、それぞれの材料の性質を活かした配向薄膜作製手法の確立を目的とし、薄膜構造評価から、それぞれの膜における配向メカニズムの考察、強誘電特性評価を行った。第5章では薄膜構造が有利に働くデバイスとして焦電型赤外線センサを提案し、動作実証、特性評価を行った。本章では、本論文でのこれまでの研究結果をまとめ、結論を述べる。

P(VDF/TrFE)摩擦転写膜の分子配向特性

第3章では、有機強誘電性高分子を用いて、摩擦転写法による分子配向制御を行い、詳細な構造評価、配向メカニズムの考察を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

1. VDF 系の有機強誘電材料として PVDF、P(VDF/TrFE)、P(VDF/TeFE)、VDF オリゴマーに摩擦転写法を適用したが、PVDF、P(VDF/TeFE)、VDF オリゴマーにおいて配向制御膜作製は困難であった。
2. 摩擦転写時の基板温度を P(VDF/TrFE)のキュリー点以上融点以下に制御することで、基板上への薄膜形成を実現した。掃引方向に異方性をもつ繊維状のドメインは、膜厚 10 nm 程度で摩擦転写の掃引方向に 20~30 nm 厚のラメラ結晶で形成されていることを明らかとした。また、摩擦転写の掃引速度を制御することにより膜厚制御が可能であることが確認された。
3. P(VDF/TrFE)摩擦転写膜は、強誘電性を示す *all-trans* 構造であり、分子鎖が基板に対し高度に平行配向していることが確認され、強誘電性発現に非常に有利な構造であることが明らかとなった。また、分子鎖が掃引方向に一軸に配向していることが確認された。膜厚 10 nm 程度に制御した摩擦転写膜において、放射光を用いた極低角入射 X 線 2 次元回折法により極薄膜構造・配向解析を実施した結果、分

子鎖方向である c 軸を摩擦転写の掃引方向に高度に一軸配向するだけでなく、分子鎖に対して垂直な a, b 軸も配向しており、基板垂直方向に a 軸、平行方向に b 軸が配向した単結晶状薄膜構造を有することを明らかとした。

4. 一様に基板を覆う薄膜形成は困難であり、通常行われる真空蒸着による電極作製での電気特性評価は不可能であったため、バネ電極を膜に直接接触させる方法を用いることにより分極反転の観察に成功した。電極との接触面積および膜厚の算出は難しく、電極の押しつけ具合により特性も大きく変化するため定量的な評価は困難であったが、溶媒フリーで大気下での成膜が可能な摩擦転写法を用い、強誘電性を発現に成功した。

VDF オリゴマー室温蒸着膜の配向・構造制御およびデバイス基礎物性

第4章では、第3章にて作製された単結晶状の一軸配向 P(VDF/TrFE)薄膜を構造テンプレートとして用い、低分子材料である VDF オリゴマーの構造・配向制御を試みた。その結果、以下のような知見が得られた。

1. 約 10nm 膜厚に制御した P(VDF/TrFE)摩擦転写膜をテンプレートとし VDF オリゴマーを真空蒸着した結果、摩擦転写の掃引方向に対して垂直な方向への異方的な結晶成長が観察され、VDF オリゴマー分子が P(VDF/TrFE)ラメラ結晶上に選択的に吸着し、結晶成長していることが明らかとなった。また、基板温度の上昇とともに個々の結晶サイズの増大が確認され、結晶成長の基板温度依存性に関する知見を得た。
2. P(VDF/TrFE)摩擦転写膜上への VDF オリゴマーの蒸着膜は強誘電性を示す I 型構造かつ分子鎖が基板に対し高度に平行配向していることが確認され、今まで困難であった室温条件での分子構造・配向制御に成功した。また、テンプレートである P(VDF/TrFE)と同様に、分子鎖が掃引方向に一軸に配向していることが確認され、 $(100)[001]_{\text{VDF-oligomer}} // (100)[001]_{\text{P(VDF/TrFE)}}$ の方位関係でエピタキシャル成長しており、

蒸着初期過程の観察では、擬六方晶の結晶構造に由来する晶癖をもった VDF オリゴマー単結晶が P(VDF/TrFE)と同様の配向を維持し、一方向に配列形成している様子が観察された。

3. 上部に真空蒸着により電極を作製し、電気特性評価を行った結果、室温成膜された VDF オリゴマー積層膜における分極反転電流の観測に成功した。その結果から、抗電界は 200MV/m であり残留分極量は 77mC/m^2 であることが見積もられた。

VDF 材料を用いた焦電型赤外線センサ応用

第 5 章では、有機強誘電性デバイス応用の 1 つとして、焦電型赤外線センサに着目し、焦電電流を最大化すべく、素子の熱容量を極限まで低減させた素子構造を提案、作製し、焦電応答および赤外線センサ特性を評価した。その結果、以下のような知見が得られた。

1. 基板上に作製されたスピコート膜を粘着テープで剥離する手法により、基板を持たない自立薄膜作製を実現した。この手法により、膜厚 150nm 程度までの自立薄膜素子の作製が可能となった。剥離時のダメージや自立状態での熱処理による構造や配向への影響を確認したが、構造や配向に大きな変化はなく、また分極処理における違いも観測されなかった。
2. この自立薄膜作製手法により、センサ素子の低熱容量化を実現し、膜厚 500 nm の P(VDF/TrFE)自立薄膜において電流応答の感度が大きく向上した。PEN25 μm の基板上に作製した同膜厚の素子と比較すると 20 倍以上の焦電電流値を実現し、3500 nm の自立薄膜素子と比較しても、約 6 倍もの差が見られた。自立薄膜構造とすることで、単一の熱要素の仮定による考察が可能となり、熱時定数を見積もったところ、500 nm の素子で 0.013 s、1200 nm で 0.026 s、3500 nm で 0.085 s と算出され、膜厚に比例することを確認した。

3. 電圧応答に関しても、PEN 基板上の素子と比較し、自立薄膜での感度は大幅に向上した。電圧応答では、膜厚を薄くすることで熱容量を下げる効果より、膜厚増加によりキャパシタに貯まる電荷が増える効果が大きく働き、膜厚 500 nm の自立薄膜に比べ、3500 nm の自立薄膜の感度の方が高い結果となった。3500 nm の素子において、最大で $R_V = 1339 \text{ V/W}$ の電圧感度を実現した。また、素子を薄膜化することで熱時定数が小さくなり、カットオフ周波数がより高周波側に移動することが確認された。

4. 自立薄膜構造にすることで、低周波数側での圧電雑音の影響が懸念されたが、熱処理の効果によりたわみのない素子作製が実現できていたことから、雑音特性では PEN 基板上の素子と大きな違いは観察されなかった。比検出能 D^* は、PEN $25 \mu\text{m}$ の基板上の素子と比較し、3500 nm の自立薄膜素子では、一桁近い向上が見られた。

研究業績

公表論文

1. Y. Kuroda, Y. Koshiba, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida, and Y. Ueda: “Structural and Ferroelectric Characterization of Uniaxially Oriented Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **51**, 04DK05 (2012)
2. KURODA Yusuke, KOSHIBA Yasuko, MISAKI Masahiro, ISHIDA Kenji, UEDA Yasukiyo : “Pyroelectric response of submicron free-standing poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) copolymer thin films”, *Applied Physics Express*, (印刷中)
3. KURODA Yusuke, KOSHIBA Yasuko, MISAKI Masahiro, ISHIDA Kenji, UEDA Yasukiyo : Uniaxially aligned nucleation of vinylidene fluoride oligomer single-crystals on highly ordered ultrathin films of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Materials Letters* (投稿中)
4. KURODA Yusuke, KURITA Takaaki, KOSHIBA Yasuko, MISAKI Masahiro, ISHIDA Kenji, UEDA Yasukiyo : Effect of film thickness on the pyroelectric response of free-standing poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) copolymer films. *Japanese Journal of Applied Physics* (投稿準備中)

学術報告

1. 「有機フォトニクス/エレクトロニクス素材の合成、デバイス化技術の研究開発動向」、独立行政法人産業技術総合研究所光技術研究部門、p.126-129、2010年2月

国際会議発表

1. Y. Kuroda, Y. Koshiha, K. Ishida and Y. Ueda: “Structures and electrical properties of uniaxially oriented VDF oligomer film deposited on friction transferred P(VDF/TrFE) films” Korea-Japan Joint Forum 2008 on Organic Materials for Electrics and Photonics, Chitose Institute of Science and Technology, Hokkaido, Japan, Oct. 2008.
2. Y. Kuroda, Y. Koshiha, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: “Polarization reversal of friction-transferred uniaxially oriented P(VDF/TrFE) films” Fifth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Miyazaki International Conference Hall, Phoenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan, Mar. 2009.
3. Y. Kuroda, T. Kodani, M. Koh, T. Kanemura, Y. Koshiha, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: “Epitaxial Crystal Growth of Vinylidene Fluoride Oligomer on Friction-Transferred Ferroelectric Polymer Template” FLUOROPOLYMER 2010, Village Club Thalassa, Meze, France, Jun. 2010.
4. Y. Kuroda, T. Kodani, M. Koh, T. Kanemura, Y. Koshiha, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: “Epitaxial Crystal Growth of Vinylidene Fluoride Oligomer on Friction-transfer Layer of Ferroelectric Polymer” International Conference of Science and Technorogy of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Jul. 2010.
5. Y. Kuroda, Y. Koshiha, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: “Orientational Control of Organic Ferroelectric Single-Crystals” OPERA Winter School 2011, Kyushu University, Fukuoka, Japan, Jan. 2011.
6. Y. Kuroda, Y. Koshiha, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: “Crystalline Structure of Friction-Transferred VDF/TrFE Copolymer” Sixth International conference

on Molecular Electronics and Bioelectronics, Sendai International Center, Sendai, Japan, Mar. 2011.

7. Y. Kuroda, Y. Koshihara, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: "In-Plane Orientation of Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films on Alkali Halide Substrate" Korea-Japan Joint Forum 2011 on Organic Materials for Electrics and Photonics, Hyundai Hotel, South Korea, Sep. 2011.
8. Y. Kuroda, Y. Koshihara, M. Misaki, S. Horie, K. Ishida and Y. Ueda: "Fabrication and Characterization of Uniaxially Oriented Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films" 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Aichi Industry & Labor Center, Nagoya, Japan, Sep. 2011.
9. Y. Kuroda, Y. Koshihara, M. Misaki, K. Ishida and Y. Ueda: "Pyroelectric Response of Free-Standing Submicron P(VDF/TrFE) Thin Films" The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, The University of Tokyo, Tokyo, Japan, Sep. 2012.
10. Y. Kuroda, T. Kurita, Y. Koshihara, M. Misaki, K. Ishida and Y. Ueda: "Effect of film thickness on the pyroelectric response of free-standing poly(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) copolymer films" Seventh International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan, Mar. 2013. (発表予定)

国内学会発表

1. 黒田雄介、小柴康子、石田謙司、上田裕清 「配向誘起層を用いた有機強誘電体 VDF オリゴマーの構造制御」、2008 年秋季 第 69 回応用物理学会連合講演会、中部大学、2008 年 9 月

2. 黒田雄介、澤越達哉、小柴康子、石田謙司、上田裕清 「摩擦転写法により形成した高配向 VDF 分子膜の TEM・FTIR 解析」、第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008 年 9 月
3. 黒田雄介、桑島修一郎、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「配列成長した有機強誘電体 VDF オリゴマー膜の電子線回折評価」、2009 年春季 第 56 回応用物理学会連合講演会、筑波大学、2009 年 3 月
4. 黒田雄介、小谷哲浩、高明天、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「1 軸配向テンプレート上における強誘電性低分子の結晶成長素過程」、2009 年秋季 第 70 回応用物理学会連合講演会、富山大学、2009 年 9 月 第 27 回応用物理学会講演奨励賞受賞
5. 黒田雄介、小谷哲浩、高明天、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「高配向分子膜上における有機強誘電性低分子の一軸配向核形成過程」、2010 年春季 第 57 回応用物理学会連合講演会、東海大学、2010 年 3 月
6. 黒田雄介、小谷哲浩、高明天、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「高配向分子膜上における有機強誘電性低分子の一軸配向核形成過程」、2010 年秋季 第 71 回応用物理学会連合講演会、長崎大学、2010 年 10 月
7. 都野雅大、黒田雄介、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「真空熱重量・QCM 測定によるアルカン固溶体の真空熱挙動の考察」、2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011 年 3 月
8. 黒田雄介、小谷哲浩、高明天、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「強誘電性高分子のサブミクロン自立膜作製と焦電応答特性評価」、2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、2012 年 3 月

(ポスター発表)

9. 黒田雄介、澤越達哉、小柴康子、石田謙司、上田裕清、「摩擦転写法による有機強誘電体薄膜の構造制御」、2008年春季 第55回応用物理学会連合講演会、日本大学、2008年3月
10. 黒田雄介、小柴康子、石田謙司、上田裕清、「低環境負荷な分極反転デバイス応用に向けた有機強誘電体のナノ構造形成」、若手フロンティア研究会 2008、神戸大学、2008年12月
11. 黒田雄介、石田謙司、上田裕清、「ナノ構造制御した有機強誘電体薄膜の構造・電気特性評価」、先端膜工学研究推進機構 春季講演会、神戸大学、2009年3月
優秀ポスター賞受賞
12. 黒田雄介、小谷哲浩、高明天、金村崇、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、「マイクロラフネス有機強誘電体膜の電子物性評価」、第58回高分子討論会、熊本大学、2009年9月
13. 広沢啓介、黒田雄介、小柴康子、三崎雅裕、石田謙司、上田裕清、「強誘電性高分子を用いた自立薄膜焦電センサの熱応答性評価」、2013年春季 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学、2013年3月(発表予定)

特許

1. 石田謙司、黒田雄介、上田裕清、小谷哲浩、高明天、「積層体の製造方法、積層体およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜」(特願 2008-78274、特開 2009-226882、公開中)

2. 石田謙司、黒田雄介、上田裕清、小谷哲浩、高明天、「積層体の製造方法、積層体およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜」(特願 2008-221263、特開 2010-52346、公開中)

受賞

1. 先端膜工学研究推進機構 春季講演会、2009年3月 優秀ポスター賞受賞
2. 2009年秋季 第70回応用物理学会連合講演会、富山大学、2009年9月 第27回応用物理学会講演奨励賞受賞

謝辞

本論文をまとめるにあたり、多くの方々に御世話になりました。ここに深く感謝の意を表します。本研究は、神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 上田裕清先生、同 准教授 石田謙司先生のご指導のもとで行われたものであり、ここに深く感謝申し上げます。上田先生には、終始暖かいご指導、ご鞭撻を頂きました。研究におけるご助言のみならず、先生自ら実験を手伝って頂き、心より感謝申し上げます。石田先生には、本論文の終始に渡りご指導頂きました。先生の研究に対する姿勢、モチベーションをお手本とすることで、多くの研究成果を残すことができました。ここに深く感謝の意を表します。

学位論文審査において、貴重なお指導とご助言を頂いた神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 教授 西山覚先生、同 教授 森敦紀先生に心より感謝申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 特命助教 三崎雅裕先生には、本研究のデータ解析、論文執筆に関するご指導など、懇切丁寧にご協力を頂きました。心から感謝致します。

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 助手 小柴康子先生には、研究に関するご助言のみでなく、研究室の事務を円滑に処理して頂き、研究活動を行う上で非常に御世話になりました。学生に最も近い位置で接して頂いたことで、あらゆる面で頼ってしまいましたが、小柴先生なくしては博士論文の完成はなかったと思います。ここに、厚く御礼申し上げます。

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 研究員 武智恭世博士には、ゼミにて行って頂いた博士論文発表から大きな刺激を受け、本論文をまとめる上での大きな助けとなりました。心より感謝致します。

神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻応用物理化学研究室の学生の皆さまには、研究活動全般にわたり御世話になりました。面白おかしく研究室を盛り上げて頂き、充実した研究室生活を送ることができました。ここに感謝の意を表します。また、研究生活を共にした卒業生の皆さま、個別に名前を挙げればきりがありませんが、研究から私生活に至るまで御世話になりました。深く感謝致します。

株式会社センサーズ・アンド・ワークス 代表取締役 兼 神戸大学大学院工学研究科
応用化学専攻学術推進研究員 堀江聡博士には、有機強誘電体に関する豊富な知識、経
験から、本研究を行う上で、多くのアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。

株式会社センサーズ・アンド・ワークス 隅田明子氏には、見習うべき研究のお手本
を示して頂き、非常にいい勉強になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科高分子機能工学部門 助教 木梨憲司先生に
は、公私にわたり御世話になりました。心より感謝申し上げます。

本研究にて用いた材料である P(VDF/TrFE)、VDF オリゴマーはダイキン工業株式会
社様にご提供頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

本論文に関する研究を遂行するにあたり、研究に専念する機会を提供して頂いた独立
行政法人日本学術振興会に深く感謝致します。

最後になりましたが、博士課程に進学する機会を与えてくださり、私を温かく見守り
続けてくれた両親・家族に深く感謝し、謝辞の結びとさせていただきます。