

氏名	野田啓
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2197号
学位授与の日付	平成14年11月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科電子物性工学専攻
学位論文題目	強誘電性低分子蒸着薄膜の構造制御及びその電気的特性とデバイス応用性に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 松重和美 教授 鈴木実 教授 伊藤紳三郎

論文内容の要旨

本論文は、新しい機能性材料として期待される有極性低分子、フッ化ビニリデン(VDF)オリゴマーを研究対象として、その蒸着薄膜の形成過程と強誘電体物性の解明に関する一連の研究成果をまとめたものであり、以下の7章から構成されている。

第1章は序論であり、まず、有機材料を能動的電子デバイス材料の対象として行われた基礎研究及び商品開発の動向について説明が成されている。続いて、その動向の延長線上に位置し、究極の電子デバイスとして注目されている「分子エレクトロニクス」の概念、及び研究状況について概説されている。こうした研究背景を考慮した上で、本論文の研究を遂行する目的、及び本論文の位置づけについての説明が行われている。

第2章では、フッ化ビニリデン系強誘電体材料の機能性及びその研究背景についての概説と共に、本論文の研究対象であるVDFオリゴマーについての説明が行われている。引き続き、VDFオリゴマーの成膜方法として用いた真空蒸着法の原理、実際に使用した蒸着装置の説明、成膜時の条件について詳述されている。

第3章では、エネルギー分散型斜入射X線回折法(ED-GIXD)、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、原子間力顕微鏡(AFM)等の、本論文で使用されたVDFオリゴマー蒸着膜の結晶構造・分子配向評価方法、並びに電気特性評価方法の測定原理や装置構成について、詳細な解説が行われている。

第4章では様々な成膜条件で作製したVDFオリゴマー蒸着薄膜における構造・配向特性の評価結果、及び成膜後の熱処理過程における薄膜の構造変化について報告されている。特にKCl, KBr基板上でのみ蒸着膜のエピタキシャル成長の発生、並びに強誘電相結晶の形成が観測され、イオン性結晶表面における分子/基板間相互作用を援用した分子の構造・配向制御の可能性を強く示唆する結果が得られている。また、本章での結果を基に、基板種や成膜温度等の蒸着条件と薄膜の表面形状、結晶構造、分子配向との関連性についての議論が展開され、エピタキシーの発生や種々の分子鎖構造及び結晶相変化に対する統一的な解釈が試みられている。

第5章では、KBr基板上に作製したVDFオリゴマーエピタキシャル成長薄膜を導電性基板上に移した後、原子間力顕微鏡を用いた局所ポーリング法と圧電応答顕微鏡の両手法による、微小分極ドメインの作製と検出が行われている。その過程でVDFオリゴマー分子の分極反転や強誘電物性の確認、薄膜構造と分極反転との相関性、微小分極ドメインの形状制御に関する様々な知見が得られ、VDFオリゴマーの強誘電性を発現させる上で、I型結晶というある特定の結晶型を効率よく形成させることが必要不可欠であることを実証している。また、極性分子の分極を情報記録媒体として用いた超高密度メモリへの応用の可能性についても言及されている。

第6章では、蒸着過程で金属基板表面に直接作製した、VDFオリゴマーの極性結晶における構造評価及び電気特性評価結果について述べられている。液体窒素により低温化した基板上に作製した蒸着膜の構造評価結果から、熱力学的非平衡の

性質が顕著な環境下での VDF オリゴマーの極性結晶形成を見出し、その過程における分子の構造・配向挙動に関する考察が行われている。また、第 5 章で用いた局所強誘電物性の評価と共に、D-E ヒステリシス、焦電測定等の巨視的な強誘電体評価を行い、残留分極量、抗電界及び焦電係数等の諸物性値のデータを得ることに成功している。特に VDF オリゴマーの残留分極量や焦電係数については、有機強誘電体の中でも最大の値を示すことが本論文で初めて確認されている。その結果を基に、VDF オリゴマーの強誘電性の起源に関する考察を行うと共に、真空蒸着法に代表される乾式法プロセスにより形成される高性能な有機強誘電薄膜デバイス材料として、VDF オリゴマーがきわめて有望であることが示されている。

最後に、第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約すると共に、今後の VDF オリゴマーの基礎研究及び電子デバイス応用への展望についても述べられている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しい有機強誘電体材料として有望視されているフッ化ビニリデン (VDF) オリゴマーを研究対象として、真空蒸着法による薄膜作製を行った後、各種測定法による薄膜の構造及び電気的特性の評価と、観測された諸現象に関する考察を行ったものであり、得られた研究成果の概要は次のように要約される。

- (1) VDF オリゴマー分子は通常、常誘電相に結晶化しやすいため、成膜条件の制御による強誘電相結晶の形成が必要とされていた。本研究では、KBr, KCl のアルカリハライド基板上に成膜を行うことでエピタキシーを伴った強誘電相結晶の作製が可能であることを、エネルギー分散型斜入射 X 線回折計 (ED-GIXD) やフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による薄膜構造解析により明らかにした。
- (2) 上記の手法により KBr 上に形成した VDF オリゴマー薄膜を金属薄膜上に転写する手法を独自に開発し、Au 薄膜上に移した薄膜において、原子間力顕微鏡 (AFM) を援用したナノスケール電気特性評価を行った。その結果、VDF オリゴマー分子鎖が有する永久電気双極子の回転及び配列に伴う分極ドメインの形成や圧電応答信号のヒステリシス現象を確認し、VDF オリゴマーの強誘電性を初めて証明した。更に、AFM 探針へのパルス電圧印加により、局所的な分極ドメインの極性及びサイズ制御が可能であり、再書き込み可能な不揮発性メモリとして動作することを示した。
- (3) VDF オリゴマー分子を -120°C 以下まで低温化した基板上に堆積させることで、基板種に依存せずに強誘電相結晶から成る薄膜が形成されることを見出した。Pt 薄膜上に作製した蒸着膜は、矩形状の D-E ヒステリシスカーブや急峻なピークを有する分極スイッチング電流、更には従来の強誘電ポリマーを上回る残留分極量や焦電係数を示すことを観測するとともに、VDF オリゴマーの強誘電体物性に関する理論的な考察を試みた。

以上、要するに、本論文は、VDF オリゴマー蒸着薄膜の堆積過程における分子の構造・配向挙動に関する知見や強誘電体材料としての VDF オリゴマーの優れた特性を明らかにすると共に、近い将来実現可能な強誘電体薄膜デバイス (焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリなど) への応用性にも言及したものであり、学術上、及び実用上寄与するところが多い。

よって、本論文は博士 (工学) の論文として価値があるものと認める。また、平成14年10月24日、論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果、合格と認めた。