

氏 名	陳 新 奇
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1873 号
学位授与の日付	平成 11 年 9 月 24 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	Studies on Nanometer-scale Polarization Characteristics of Ferroelectric Organic Thin Films by Scanning Probe Microscopy (走査型プローブ顕微鏡による有機強誘電体薄膜のナノスケール分極特性に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 松 重 和 美	教 授 鈴 木 実	教 授 酒 井 明
--------	----------------------	-----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy : SPM) の探針に高電界を加えることにより, 強誘電体薄膜の分極領域の配向を局所的に制御する記録法は, 再書き込み可能な超高密度メモリーとして広く注目を集めている。記録密度を決定する分極領域のサイズは, 探針直下の電界に大きく依存することから, 電界集中のために強誘電体薄膜の厚さをできるだけ小さくする必要がある。一方で, 無機強誘電体薄膜においては, その膜厚がナノスケールまで薄くなると, 結晶グレイン間あるいは基板との界面効果のため, その強誘電性はしばしば消失するということが指摘されていた。これに対して, 有機強誘電体材料においては, 一般に有機分子間あるいは基板表面との相互作用は小さく, 界面の影響は小さいと考えられることから, 薄膜化しても強誘電性が維持される可能性がある。しかしながら, 現状では, 有機強誘電体の超薄膜化による物性への影響や局所分極領域の強誘電性, あるいは分子分極の形成機構の詳細については十分な知見が得られていない。本論文は, SPM を用いた有機強誘電体超高密度メモリーへの応用に向けて, 有機強誘電体超薄膜を作製し, そのナノスケール表面構造およびナノスケール分極領域の電気特性に関する一連の研究成果をまとめたもので, 7 章からなる。

第 1 章は序論であり, SPM による超高密度記録に関する研究の現状および本研究における目的・意義について説明している。

第 2 章では, 本研究で用いた試料ポリフッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体 P (VDF/TrFE) の結晶構造とその物性, またその薄膜のスピンコート法による作製方法について説明している。

第 3 章では, 強誘電体薄膜の局所領域の評価方法について述べている。まず, 薄膜の表面構造を評価する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) の原理を説明し, 次に AFM による強誘電体薄膜の圧電応答を測定する方法を紹介している。また, 局所表面電位の評価法として走査型マックスウェル応力顕微鏡 (Scanning Maxwell stress Microscopy : SMM) についても述べている。

第 4 章では, 高配向焼結グラファイト上に堆積した P (VDF/TrFE) 薄膜の表面構造の AFM による評価結果について述べている。薄膜は, 幅約 100 nm, 長さ約 1000 nm の棒状構造体で構成されており, さらにこの棒状構造体には内部構造があることを明らかになった。また熱処理条件と薄膜表面構造との関係についても考察している。

第 5 章では, 有機強誘電体薄膜のナノスケール分極領域およびその特性について述べている。AFM を利用した圧電応答測定法により, 有機および無機強誘電体超薄膜の圧電定数の膜厚依存性を評価している。さらに, ポーリング電界の大きさや加える時間と得られる分極領域のサイズ・電気特性の関係についても評価している。実験結果は, 探針電界の数値計算から予想される結果と一致していることが分かった。その結果, 最適のポーリング条件下では厚さ 30 nm の薄膜に対して, 直径 30 nm の分極領域を達成できた。また, その局所分極領域は長時間安定することも分かった。次に, 探針をベクトル走査

することで分極領域のパターニングを行ない、さらに分極領域の形成・消去・再形成が可能であることを示している。一方、有機強誘電体薄膜においても、その膜厚が小さいと、ポーリング電圧の極性に対して非対称な圧電応答を示すことを明らかにした。この非対称性を説明するために、基板との界面効果により形成される分極反転不可能な分極層が、膜厚に大きく依存する圧電応答の非対称性を引き起こすという新たなモデルを提案している。さらに、この基板界面により誘起される双極子配向を as-deposited の薄膜の表面電位および局所分極領域の圧電応答から決定し、その双極子がグラファイト基板上では基板方向に向いていることを明らかにしている。

第6章では、強誘電体薄膜の局所表面電位についての実験およびその結果について説明している。実験では局所分極領域の表面電位を SMM により測定することにより、強誘電体薄膜の表面電位特性を評価している。その結果、ポーリングされた領域の表面電位は配向された双極子からの効果よりも、探針から注入あるいは堆積した表面電荷による影響が大きいことを明らかにしている。また、その表面電荷は長時間にわたって安定に存在することも明らかにしている。さらに、形成される表面電位および表面電荷が分布する面積は、探針に加える電圧および時間に大きく依存するという非常に興味深い結果を見出している。最後に、以上の実験結果に基づいて、強誘電体薄膜表面近傍の局所電荷を保持し、検出することによるメモリへの応用の可能性について考察している。

第7章では、本論文の結論を述べた後、今後の研究の課題を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超高密度分子メモリとして期待される有機強誘電体薄膜について、種々の走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) 法によるそのナノスケール表面構造の評価、および同手法によるナノスケール分極領域の形成、制御、電気特性に関する研究結果をまとめたものであり、得られた主な研究成果は次のように要約される。

(1) グラファイト基板上に堆積した有機強誘電体薄膜は、棒状のグレインを形成することを示し、またアニール温度・時間の最適化により一様・平坦な超薄膜を得られることを見出した。

(2) SPM 探針に電界を加えることにより、直径 30 nm の局所分極領域を有機強誘電体薄膜上に形成することが可能であることを示した。さらに、この領域が分極反転可能であることを確認することにより、ナノスケール分極領域の書き換え/消去が可能であることを示した。

(3) 「書き込まれた」分極領域のサイズは加えた探針電界の電圧および時間に大きく依存することを明らかにし、その分極メカニズムについて考察した。

(4) 強誘電体薄膜においては、圧電応答の大きさはその分極領域の極性に依り異なり、非対称性を示すことを見出した。さらにこの非対称性は、強誘電体薄膜と基板電極界面の相互作用による分極凍結層により説明できることを示した。

(5) 局所分極領域の表面電位は分子分極とポーリング時の注入トラップ電荷によって決まることを示した。また、表面電位はポーリング条件に大きく依存することを見出し、逆にこれにより局所領域への注入トラップ電荷の制御が可能なことを示した。

以上要するに、本論文は、将来の高密度記録に関連して有機強誘電体薄膜におけるナノスケール分極領域の基礎物性を明らかにするとともに、その分極・トラップ電荷制御が可能であることを示すものであり、学術上、実用上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の論文として価値あるものと認める。また平成 11 年 8 月 5 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。