

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18868

研究課題名（和文）超薄膜強誘電分子膜の構造振動検出

研究課題名（英文）Detection of structural fluctuation in ultra-thin organic ferroelectric film

研究代表者

塚越 一仁（TSUKAGOSHI, Kazuhito）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA主任研究者

研究者番号：50322665

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：有機薄膜強誘電P(VDF-TrFE)をナノスケール厚にすることで、一般的に現れる相ではなく、本来構造不安定な相が安定化する。相膜は、従来の限界を超える大きな誘電性と高速外部応答が期待できる。強誘電膜での双極子はグレイン内で相互作用して、全体としての電気特性を生じさせるので、単一グレイン化が理想的な効率的強誘電膜となるはずだが、従来は膜の不均一性で単一グレインを造れない。そこで、原子スケールで平坦な表面を作り出し、これに有機分子膜を形成することで、結晶粒界に分断されにくいサイズの大きい連続分子膜の成膜技術を追求めた。さらに、この膜を半導体膜とて積層構造を作り、特性発現を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子素子として求められるメモリー機能は、無くてはならない。従来の半導体素子では、無機材料で構成されているために、素子作製工程での印加温度は通常基板となるSiの限界温度付近までである。しかしながら、昨今のフレキシブルエレクトロニクスでは、基板は有機ポリマーであり、200℃程度が限界であり、従来の無機材料が使えない。このため、有機膜強誘電膜での強誘電メモリー素子実現に期待されて、研究されている。強誘電特性を得るために100nm程度の厚膜を使うことが一般的であるが、P(VDF-TrFE)膜は成膜制御が難しく、膜厚がばらつき、局所的な特性分布が大きい。本研究では、ナノ膜での機能化の発現を実証出来た。

研究成果の概要（英文）：Piezoelectric response of P(VDF-TrFE), which is modulated by the dipole density due to the polarization switching on applying an electric field, allows it act as the fundamental components for electromechanical systems. The nanoscale thickness of the organic ferroelectric film stabilizes the β -phase instead of the α -phase, and the β -phase film can be expected to exhibit large dielectric properties and fast external response that exceed the conventional limits. In ferroelectric films, dipoles interact in the grain to give rise to the overall electrical properties, so a single grain should be the ideal efficient ferroelectric film. Therefore, we explored formation of large continuous grain film with uniform film by creating an atomically flat surface. In addition, we have attempted to fabricate a stacked structure of this film with a semiconductor film to show the characteristics.

研究分野：電気電子工学およびその関連分野

キーワード：分子ナノ薄膜 強誘電特性 分子挙動 分子厚結晶

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE)膜の成膜が、本研究での基礎技術確立と今後の応用展開のための重要鍵である。一般に有機分子膜は、自己組織化によって安定した構造を作る。このため、数100ミクロン厚などの一般的厚さのバルクフィルムであれば、ポリマーの溶解させた溶液を基板上でゆっくり蒸発させるだけで形成でき、最も安定な自己組織化構造が形成される。有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE)の溶液滴下での乾燥では、数100nm厚の膜となりβ相構造になる。一般には生じない条件(温度などの調整)で成膜すると、厚膜であっても稀にα相となることもあるが、これはポリマーのガラス転移温度等への昇温で、瞬時に最安定構造に変形する。今回の有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE)では、ナノ厚(10nm以下)とすることで、通常は不安定なα相がナノ膜中で固定されて、室温でも安定して存在できることが我々の研究で見いだされた(図1)。しかしながら、これまでの予備実験からの知見として、基板表面状態に極めて敏感であることもわかってきた。基板に分子サイズよりも大きな凹凸があると、均質な厚さで広い面積のナノ厚膜とすることができず、多数の凹凸部位から結晶化が生じて、膜厚がゆらぐ。この場合、平坦で安定したα相を作れない。このため、可能な限りの平坦表面基板で結晶サイズを拡大することを、本研究の最優先事項であることが判った。具体的には、基板の絶縁膜や金属膜の成膜の工夫が

必要であり、平坦性と電気特性の相関解明が求められていた。特に、有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE)膜は、溶媒に溶解した溶液を基板上に滴下し、この液体を基板上でゆっくりと引っ張ることで、薄く平坦な膜ができる(図1右)が、作製バッチでの膜厚ゆらぎが大きく、再現性の高い膜特性研究の障害となっていた。

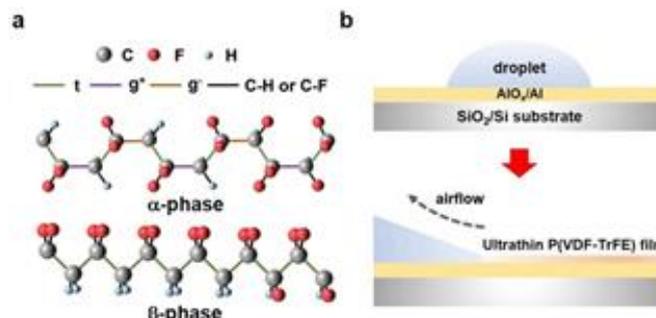


図1. (左)有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE)膜のα相とβ層の模式図。厚さ10nm程度で構造が変わる。ポリマー膜を制御よく形成するには、溶媒に溶解して、基板上に滴下し、液滴をゆっくりと移動させると、結晶状に成膜することができる(右)。

2. 研究の目的

これまでの検証では、通常のSiO₂基板を用いていた。一般の研究では十分に平坦な表面であるにも拘わらず、分子結晶に対しては平坦性が十分でなく、分子結晶がグレイン化してしまうことが生じていた。このため、単グレインの評価には、原子間力顕微鏡のプロブによる局所検証だけが有効であった。薄膜素子への展開を目指す上での問題解決のため、原子膜体積法や平坦表面を形成しやすい金属膜の表面を用いて、原子スケールで平坦な表面を有する基板を作り、本有機膜を形成して、機能化素子の試作と評価への展開を目的とした。

3. 研究の方法

特性発現の再現性を高めるため、局所サイズの層状材料(グラファイト、カルコゲナイド系2D膜、マイカ類など)からの剥離片ではなく、原子膜体積法(ALD)や低レート蒸着での金属膜形成膜での成膜の工夫で作得る平坦膜を用いた。特に、単層スケ



図2. 分子層成膜の制御のため、窒素雰囲気湿度ゼロ環境を準備した。また、成膜再現性を高めるため、吸引ポンプで液滴を引く速度を一定化した。

ールで製膜する有機分子ポリマー強誘電P(VDF-TrFE)膜は、光学顕微鏡で明瞭に見分けられる程の成膜揺らぎが大きい。成膜条件を同一化するために、窒素雰囲気（湿度ゼロ）を準備し、吸引力を一定に調整した吸引ポンプを繋げた溶液吸引システムを準備することで、薄膜形成を安定化することが出来た（図2）。成膜雰囲気での湿度管理が、膜質均一化に有効であると経験的な知見となった。

さらに、素子化においては、電極と薄膜との界面状態によって、導電性が大きく依存する。我々の有機半導体/金属電極の研究で、すでに電極界面に一般的に使われる密着層(TiやCr)は、真空蒸着で形成するが、密着しているはずの金属/有機膜の端子端から酸素が拡散し、接触抵抗が変化することがわかっている。また、密着層なしで金を蒸着すると、真空蒸着の際の金拡散が生じて、同様に界面抵抗が上昇することがある。従来の50-100nm厚

の有機半導体膜での電極作製では、金の蒸着レートを可能な限り遅くすることで回避可能であることが判っているが、分子スケール厚の本素子では、従来の金拡散抑制よりも精密な電極作製工程が必要である。このため、本研究では、新たな電極形成法“金膜転写”を確立した（図3）。金膜転写は、Au100nm厚をSiO₂上に金属ステンシルマスクを通して形成し、転写用針でSiO₂上からAu膜を剥離し、分子スケール厚の有機分子ポリマー強誘電P(VDF-TrFE)膜上に貼り付ける方法である。蒸着時の分子膜への原子拡散や熱ダメージを避けることができ、酸化による界面特性変化が生じない安定な電極を造ることができるようになった。

4. 研究成果

(4-1) 有機分子ポリマー強誘電

P(VDF-TrFE)膜のマイクロ観察と特性：

有機分子ポリマー強誘電

P(VDF-TrFE)膜を吸引塗布法（図2）で、4種の膜を形成した基板上で評価した。これらの4種膜は、Ptは低レート金属蒸着、他は原子膜積層法（Atomic Layer Deposition:ALD）で形成し、膜厚は2-3 nmとした。

なお、金属的In₂O₃と半導体的In₂O₃は、成膜時に導入するオゾン流入量

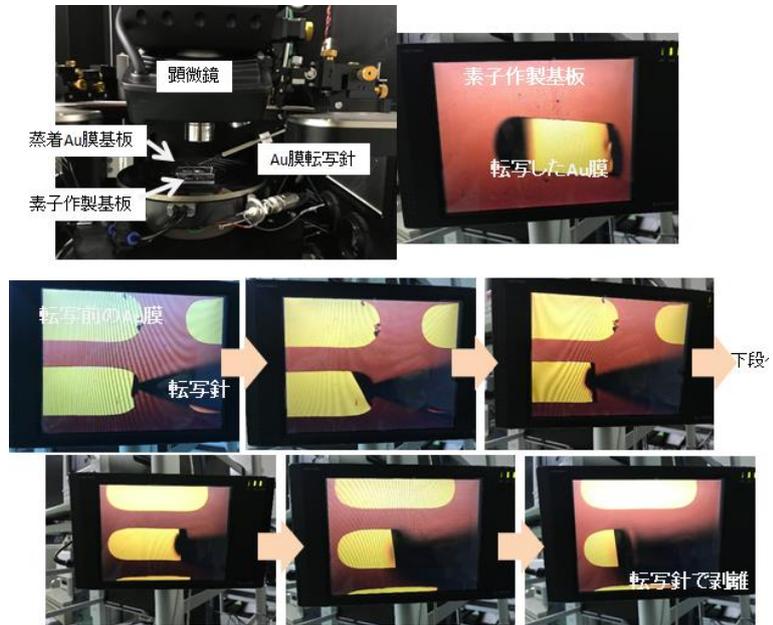


図3. Au100nm厚をSiO₂上で作り、素子の上に転写する技術。金属ステンシルマスクを通して形成したAu膜を、顕微鏡下で観測しながら転写用針でSiO₂上から剥離し、分子スケール膜の上に貼り付けることで、界面ダメージレスの電極ができる。

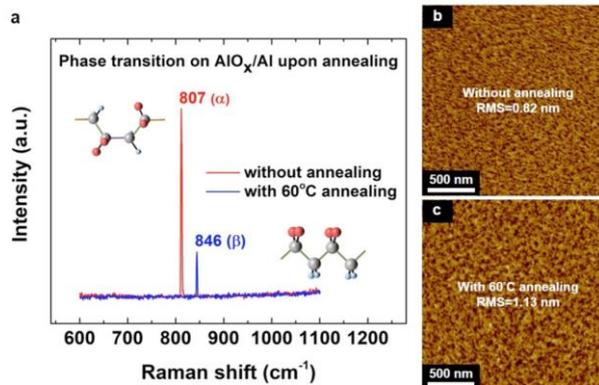


図4. AlO₂/Al基板上に形成した有機分子ポリマー強誘電P(VDF-TrFE)膜のラマンシフト。観測されるラマンピークで、α相とβ層を判別できる。なお、60°Cアニールで結晶を促進することができるが、表面の凹凸は大きくなる。

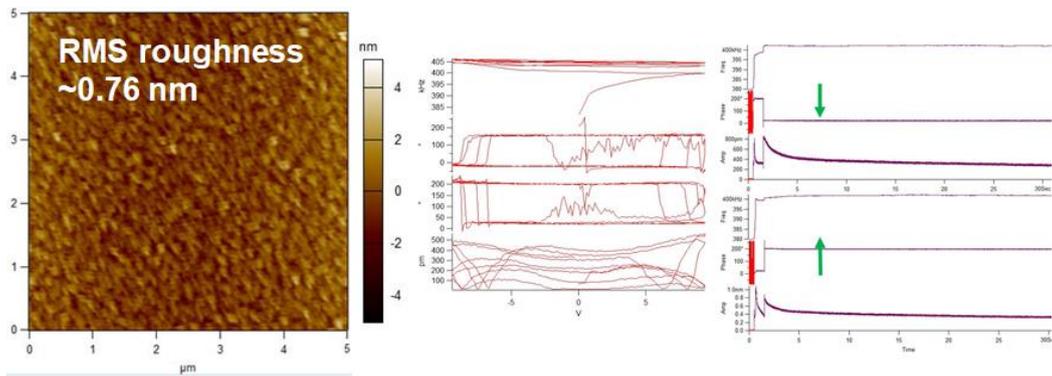


図5. SiO₂/Si 基板の上に、Pt 膜を形成し、有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜を吸引法で形成した膜。元素と W 元素を宿主 In に対して添加元素比を等しくした InOx 酸化膜半導体の比較。

の調整で作り分けたため、原理的に同じ元素構成である。これらの基板表面の凹凸は原子間力顕微鏡 (AFM) で評価し、それぞれの膜上にナノ厚の有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜を吸引法で形成して表面状態を評価した。それぞれ有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜成膜後で、Pt (RMS \sim 0.76 nm), 金属的 In₂O₃ (RMS \sim 0.67 nm), 半導体的 In₂O₃ (RMS \sim 0.75 nm), 強誘電絶縁 Hf_xZr_{1-x}O (RMS \sim 0.59 nm) であり、平坦性は RMS \ll 1 nm が常時実現され、実験の再現性が向上した。典型的な観測表面を図 5 に示す。PFM (Piezoresponse Force Microscopy) 観察では、針先端感度数 10nm 程度の範囲の特性が観測可能であり、4 種基板にて類似の電氣的ピエゾ効果が再現性良く観察され、強誘電効果が表れていることが確認できた。特に、Pt 金属上でのナノ厚の有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜は電界印加後の偏極安定性が高いだけでなく、面垂直電界印加時のプラスマイナス印加で高い安定性での双安定性が観測されている。

(4-2) 有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜の素子化と特性 :

素子化のための課題は、ナノ厚有機膜の電流リークである。通常、有機膜の上から、ステンシルマスクなどを用いて、Au 等を低い蒸着レートで金属膜を作り電極とするが、分子の大きさだけしかない有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜では、可能な限りの低速蒸着であっても僅かな Au 原子の拡散であっても、強誘電特性が低下する。このため、上記 (図 3) で提示した金膜転写法が、現状での唯一のダメージレス電極形成であり、極めて有効な工程である。この技術を確立したことで、有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜の特性を計測できる素子をつくれるようになった (図 5)。しかしながら、本方法は金属電極形成時の Au 原子拡散によるダメージを低減できる反面として、転写できる電極面積が技術的な問題 (おもに転写用針先端径とマニュアル動作機構による律則) によって 50 μ m \times 250 μ m サイズとなり、成膜技術の向上で膜均一性が向上したものの、目視できないリーク穴が電極部位に入ってしまった、強誘電現象を観察するための電圧印加でリーク電流が著しい素子が大部分であった。この対策として、低温 (120 $^{\circ}$ C 程度) で 1 nm 以下の絶縁膜を精密に造ることが出来る原子層積層法 (ALD)

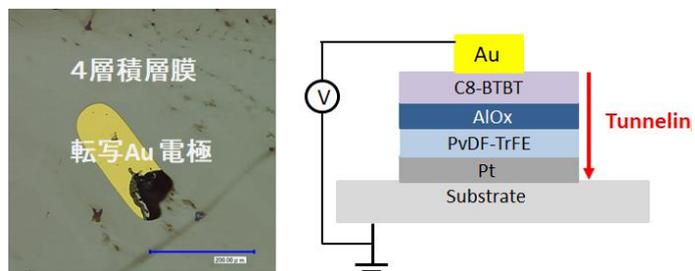


図6. 素子作製条件を調べるためのテスト構造の模式図。SiO₂/Si 基板の上に形成した Pt 平坦電極の上に、ナノ厚の有機分子ポリマー強誘電 P(VDF-TrFE) 膜を形成し、Au 電極を形成した 2 端子テスト素子の模式図。この Au 電極は、電極形成時の Au 拡散問題をなくすために、転写法を用いた。また、2 端子素子でのリーク電流抑制のために、トンネル電流が流れる厚さの AlO₂ と有機半導体膜 (C₈-BTBT) を追加した。

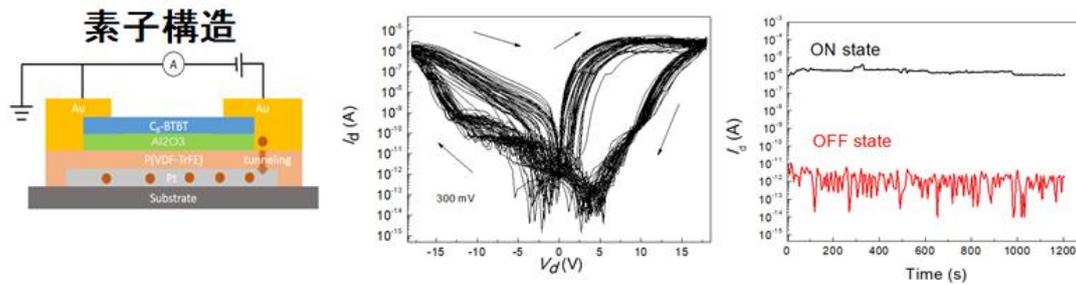


図7. 形成したナノ厚有機強誘電膜の特性を調べる素子構造(左)、典型的な電圧-電流特性の繰り返し計測(中)、OnとOff状態での安定性計測(右)。

でトンネル電流が流れる厚さの AlO_x を挿入し、さらに原子膜厚の有機半導体(C_8 -BTBT)を加えた。この改良によって、電気伝導が計測できる素子作製効率が向上した(図6)。

2端子テストにて確立した膜積層構造にて、計測のための素子を作製した(図7)。2端子テスト構造を基に、さらに電流リーク確立を低減するために、電極を計測膜の両端に接する形状に工夫し、ナノ厚有機強誘電膜の特性を評価した(図7)。室温、真空中での特性として、再現性の有機強誘電性の計測に成功した。これは、分子が数個積層されただけのナノ厚しかない有機強誘電膜にて、分子の帯電した極性構造が変形して本特性が得られているとして、計測結果を説明することが出来る。さらに、この特性は20回以上の印加電圧繰り返し計測においても、きわめて安定である。特質すべき点は、計測される電流のOn状態とOff状態での差であり、6桁程度のスイッチ特性が繰り返されていることである。

On状態とOff状態に電圧印加した状態での連続時間計測を行った(図7右)。電圧を印加後、1200秒において、安定したOnとOff状態が継続的に観察できることが得られており、分子数層だけで構成される強誘電特性に特性の安定性が実証される最初の検証に成功した。

【今後の展望】

10nmを境界として α 相(10nm以下)と β 相(10nm以上)に分かれる有機分子ポリマー強誘電P(VDF-TrFE)膜を、再現性高くナノ膜を作れるようになった。単純な再現性だけでなく、エレクトロニクスとしての機能を発現させるために、金属、半導体、絶縁膜のいずれであってもナノ膜を作れることも分かった。この技術確立は、今後のパルス電圧応答特性や温度依存性などを詳細に調べるための基軸技術となる。現在、時間応答などを計測するための素子構造変更を検討している。高い再現性で素子を作ることができるようになり、萌芽ステージを確立することができ、今後ナノエレクトロニクスの基盤としてのデータ集積ができる。

【謝辞】

本研究での研究協力に関しまして、南京大学 Yun Li 教授ならびに NIMS へインターン学生(6名)を中心として、研究が推進された。研究に協力いただいた方々に心よりの感謝をいたします。

中国南京大学 School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University

李响(Yun Li) 教授、

2018年: 钱君(Jun Qian)、段懿炜(Duan Yiwei):、

2019年: 郭建航(Jianhang Guo)、張博文(Bowen Zhang)、裴梦皎(Mengjiao Pei)、李梓木(Zimu Li)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhang Bowen, Wang Qijing, Guo Jianhang, Pei Mengjiao, Wang Hengyuan, Jiang Sai, Shin Eul-Yong, Noh Yong-Young, Tsukagoshi Kazuhito, Shi Yi, Li Yun	4. 巻 8
2. 論文標題 Solution-processed organic single-crystalline semiconductors with a fence-like shape via ultrasound concussion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2589 ~ 2593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC06635G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Riku, Nabatame Toshihide, Kurishima Kazunori, Onaya Takashi, Ohi Akihiko, Ikeda Naoki, Nagata Takahiro, Tsukagoshi Kazuhito, Ogura Atsushi	4. 巻 92
2. 論文標題 Characteristics of Oxide TFT Using Carbon-Doped n2O3 Thin Film Fabricated by Low-Temperature ALD Using Ethylcyclopentadienyl Indium (n-EtCp) and H2O & O3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 3 ~ 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09203.0003ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Hoang Ha, Ueta Yuki, Tsukagoshi Kazuhito, Nabatame Toshihide, Trinh Bui Nguyen Quoc, Fujiwara Akihiko	4. 巻 698
2. 論文標題 Solution processed In-Si-O thin film transistors on hydrophilic and hydrophobic substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 137860 ~ 137860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2020.137860	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 6件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 S.Liu, Y.-C.Wang, T.Yasuda, K.Nakazato, H.Maeda, N.Fukui, P.Long, H.Nishihara, K.Tsukagoshi,
2. 発表標題 Solution-processed organometallic quasi-2D nanosheet as hole buffer layer for organic light-emitting devices with extend lifetime
3. 学会等名 A3 joint forum (日中韓フォーサイト事業) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuhito Tsukagoshi, Shihao Liu, Ying-Chiao Wang, Hiroshi Nishihara,
2. 発表標題 Solution-processed quasi-2D organometallic nanosheet as hole buffer layer for organic light-emitting device
3. 学会等名 JSPS-EPSCRC Core-to Core International Workshop On Two-Dimensional Coordination Nanosheets (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zimu Li, Kazuhito Tsukagoshi, Yun Li,
2. 発表標題 Ultrathin Organic Functional Layer Based Ferroelectric Tunnel Junction
3. 学会等名 MANA International Symposium 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Kobayashi,, T. Nabatame, K. Kurishima, T. Onaya, A. Ohi, N. Ikeda, T. Nagata, K. Tsukagoshi, A. Ogura,
2. 発表標題 Characteristics of oxide TFT using carbon-doped In ₂ O ₃ thin film fabricated by low-temperature ALD using InEtCp and H ₂ O/O ₃
3. 学会等名 236th The Electrochemical Society (ECS) Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K.Tsukagoshi
2. 発表標題 1.Heterojunction based on atomically thin semiconductor and its application
3. 学会等名 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan(TPS), AVS Taiwan Chapter: Emergent phenomena and related physics in novel van der Waals heterostructures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K.Tsukagoshi
2. 発表標題 Fabrication and Transport in Nano-material Transistors
3. 学会等名 2019 Taiwan-Nippon Workshop on Innovation of Emergent Materials 3rd Taiwan-Japan Workshop on “ Innovation of Emergent Materials ” (IEM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K.Tsukagoshi
2. 発表標題 3.Heterojunction based on atomically thin semiconductor and its application
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K.Tsukagoshi
2. 発表標題 4.Photocurrent memory in atomically thin WSe2 with a self-limiting surface oxide layer
3. 学会等名 A3 joint forum (日中韓フォーサイト事業) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔 図書 〕 計0件

〔 産業財産権 〕

〔 その他 〕

NIMS 超薄膜エレクトロニクスグループHP
https://www.nims.go.jp/pi-ele_g/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----