

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006 ～ 2008
 課題番号：18206033
 研究課題名（和文） 有機強誘電体ダイポールによる半導体蓄積制御と不揮発メモリ応用
 研究課題名（英文） Carrier Accumulation Control in Semiconductors and Nonvolatile Memory Application with Organic Ferroelectric Dipoles
 研究代表者 松重 和美
 （ MATSUSHIGE KAZUMI ）
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：80091362

研究成果の概要：本研究では、次世代不揮発メモリとして極めて有望な、金属／強誘電体／半導体（MFS）構造を有する電界効果トランジスタ（FET）の開発を、有機強誘電体材料を用いて推し進めた。その結果、従来は困難であったシリコン基板表面への強誘電体膜の直接堆積や強誘電体の分極反転に伴う FET の ON/OFF スwitching の実現に至った。また、走査型プローブ顕微鏡を援用した新しいプローブゲート方式のトランジスタ型強誘電体メモリを提案し、その動作を実証した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	20,200,000	6,060,000	26,260,000
2007 年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2008 年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
年度			
年度			
総計	38,300,000	11,490,000	49,790,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電子・電気材料工学

キーワード：強誘電体、有機分子、不揮発メモリ、界面、トランジスタ型メモリ、ナノデバイス、空乏層、半導体

1. 研究開始当初の背景

(1) 次世代の情報技術に対応できる、10～100 Tbit/inch² 級超高密度メモリ開発に向けて、新たな概念に基づく情報記録技術の創出が強く切望されており、数多くのメモリ方式が提案される中で、自発分極（残留分極）の向きを、“0”と“1”に対応させて記録を行う「メモリ機能」と、バイアス印加電圧除去後でも記憶を保持する「データ不揮発性」を兼ね備えた強誘電体メモリが有力視されていた。特に 1T1C 型強誘電体メモリは一部実用化されて

いたが、分極の破壊読出しに伴うリテンション（保持電荷の減少）問題やセル構造の複雑化が問題となっていた。

(2) 上記の問題を克服する方式として、シリコン等の無機材料から成る電界効果トランジスタ（FET）のゲート絶縁膜に強誘電体を用い、その残留分極によりソース・ドレイン間電流を変調させる MFS-FET（Metal Ferroelectric Semiconductor-FET）が提案されていたが、従来の無機強誘電体材料を用いた場合、
 (i) Si/強誘電体の界面に存在する界面準位に

よる残留分極の打ち消し、(ii) 高温成膜過程による不要な SiO₂ 膜の形成、(iii) Si 内部への強誘電体の構成原子拡散に伴う、FET 素子特性の劣化など、材料選択とプロセスに関する課題が数多く、その解決策が切望されていた。

2. 研究の目的

(1) 室温以下の低温プロセスで不要な SiO₂ 膜の形成を防ぐことができる「有機強誘電体」を用いて MFS-FET を作製することで、上記問題点の克服とメモリ動作特性の向上を試みる。特に、これまで、SiO₂ などのバッファ層の形成なしに半導体表面に強誘電体を形成した事例はなく、有機半導体薄膜表面や Si 上への有機強誘電体直接堆積は、本研究の独創的特徴である。

(2) 有機強誘電体による MFS-FET に基づく、全く新しい概念の優れた記録方式として、走査型プローブ顕微鏡(SPM)の探針を記録書き込みに用いたプローブゲート方式のトランジスタ型メモリの開発に取り組み、メモリ集積度と情報記録・読み出し速度を格段に向上させる。

3. 研究の方法

(1) トランジスタ型不揮発性メモリの開発

有機強誘電体を用いて、トランジスタ型不揮発性メモリである MFS-FET の開発を推進した。具体的には、有機強誘電体として高い残留分極値が期待されるビニリデン・フルオライド (VDF) オリゴマーを用いて Si 基板や有機半導体 (ペンタセン) 薄膜上に積層型の MFS 構造を形成し、高周波容量-電圧 (C-V) 測定、誘電ヒステリシスの測定を行った。その結果を基に、空乏層の形成有無、形成された空乏層の厚み、メモリウィンドウ、ON/OFF 容量比など、有機強誘電体のダイポールが Si 空乏層に及ぼす影響を検証した。また、メモリ動作速度に深く関与する分極反転速度の測定を行い、電界誘起される分子の運動特性 (分子の回転運動、コンフォメーション変化・伝搬) についての議論を展開した。

続いて、これらの知見を基に、実際に MFS-FET の作製を行い、この有機 MFS-FET の ON/OFF 動作特性について検証を行った。有機 MFS-FET 特性の周波数依存性、データ保持特性、温度特性などの評価を行い、デバイス動作の上で重要なパラメータとなるゲート制御電圧、ドレイン電流の ON/OFF 比、メモリウィンドウ、耐久性、動作周波数に関する最適化を試みた。

(2) プローブゲート方式による情報記録と FET 動作

ナノレベルでの革新的な有機強誘電体不揮発メモリ素子創成へ向けて、「プローブゲート方式」記録書き込みに関する指導原理を得るための実験を行った。

まず、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) カンチレバーを可動式上部電極と見なして、有機強誘電体薄膜の局所的な分極操作と、圧電応答顕微鏡 (PFM) やケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KPFM) による圧電応答/表面電位信号による局所分極ドメインの2次元可視化を行い、パルス信号により分極処理情報を書き込むための条件を探索した。

この走査プローブメモリに関する知見を基に、トランジスタ型メモリにおいて、カンチレバーを可動型ゲート電極として応用したプローブゲート MFS-FET を構築し、ナノメートルスケールの分極ドメインによる MFS-FET の動作状況を検証した。

4. 研究成果

(1) シリコン上に有機強誘電体、フッ化ビニリデン (VDF) オリゴマーを物理堆積した MFS 構造について、容量-電圧 (CV) 特性の観点から研究を行った。その結果、高ドープ Si/VDF オリゴマーの CV 特性からは、分極反転に伴う誘電率の増加が観測された。一方、低ドープ Si/VDF オリゴマーにおいては、図 1 に示すように空乏層の影響によりバイアスの印加極性による CV ヒステリシス現象の観測に成功した。CV ヒステリシスの起源を明らかにするため、抗電界値前後における CV 特性の変化を詳細測定し、分極反転によるメモリ効果であることを明らかにした。CV 特性から概算される空乏層幅は約 500 nm 程度であり、ON/OFF 比は 2.7@-4V、1.8@0V であった。

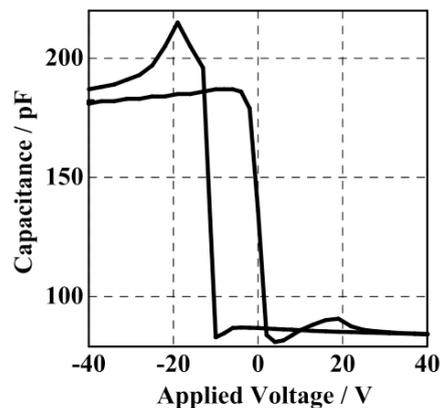


図 1 VDF オリゴマー/Si 界面における容量 - 電圧 (CV) 特性.

(2) メモリ動作速度に影響する分極反転速度の測定を実施し、1 μ sec 程度での分極反転を観測した。その結果を図2に示す。特に、VDFオリゴマーでは、分極反転運動が始まるまでに高電界を必要とするが、一旦、反転運動を開始すると、高速に反転を行うという、特異な電場応答特性が示唆された。

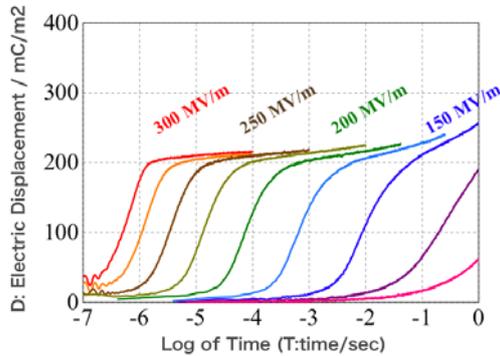


図2 VDFオリゴマー分極スイッチング速度の電圧依存性.

(3) 強誘電体メモリの耐久性劣化の一因である分極反転疲労に伴う VDF オリゴマー薄膜の構造変化を、X線回折(図3参照)や赤外吸収分光法を用いて直接観測すると共に、分極反転疲労特性が金属電極/VDFオリゴマー膜の界面状態に大きく依存することも見出した。

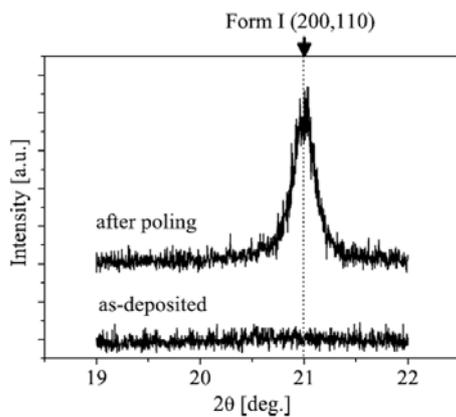


図3 分極処理に伴う VDF オリゴマー薄膜 XRD パターン変化.

(4) 有機半導体(ペンタセン)と有機強誘電体(VDFオリゴマー)の積層膜を構築し、強誘電体/半導体界面における荷電キャリアの挙動について調査を行った。その結果、

VDFオリゴマー膜の自発分極の方向を制御することで、ペンタセン/VDFオリゴマー界面でのキャリア(正孔)蓄積挙動を明確に観測することに成功した。その結果を基に、ペンタセン薄膜 FET のゲート部に VDFオリゴマー薄膜を導入した、1個の FET による(1T型)強誘電体メモリを新規に作製し、FETのON/OFFスイッチングが強誘電体ゲート膜の分極反転に起因することを明確にすると共に、良好な不揮発メモリ特性を確認するに至った。その結果を図4に示す。また、上記とは異なる方式による不揮発メモリへの応用例として、プログラム可能な積層型強誘電体論理ゲートの提案を行い、その動作を実証した。

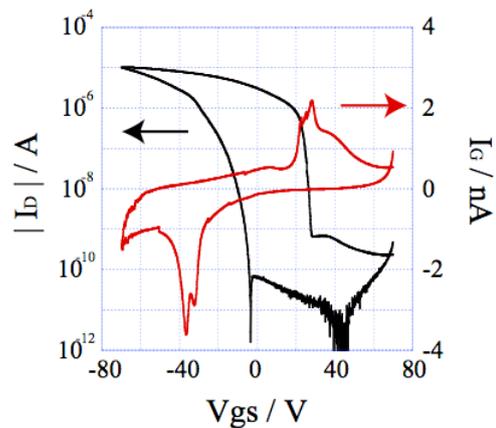


図4 FeFET 特性と分極反転電流の同時測定.

(5) カーボンナノチューブトランジスタ(CN-FET)におけるゲート絶縁膜に有機強誘電体薄膜を導入し、SPM用の金属コートカンチレバーを可動式上部電極と見なして、有機強誘電体膜の局所分極操作によるCN-FETのデバイス特性の制御を試みた。その結果、図5に示すように、カーボンナノチューブの直上において局所的に分極ドメインを作製することが可能であることが判明した。また、CN-FETの電流・電圧特性が有機強誘電体の分極処理によって大きく変化し、分極方向に応じて、電流・電圧特性がゲート電圧方向にシフトするという、メモリ効果を示すことも見出された。このようにCN-FETに有機強誘電体薄膜を有したプローブゲート型の新しいナノスケール不揮発メモリ素子を提案し、その動作を実証した。

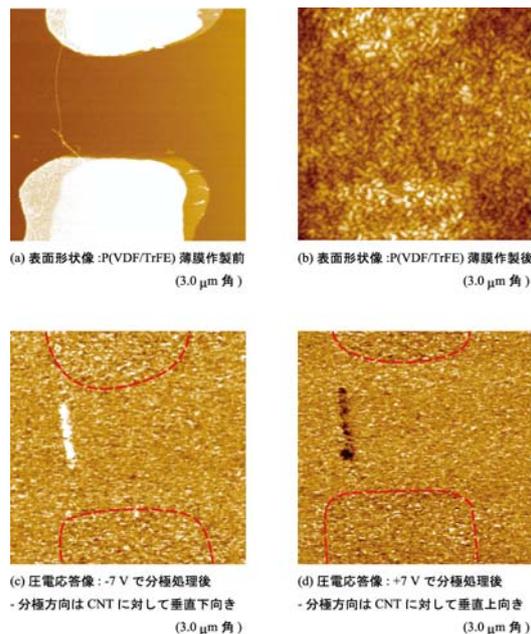


図 5 CN-FET に基づくプローブゲート型不揮発メモリにおける、カーボンナノチューブ直上での局所分極ドメインの作製とその検出結果.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 野田 啓, 谷田真司「高分子ゲートバッファ層による有機薄膜トランジスタの特性制御」機能材料, Vol.29 (2), pp. 80-86, 2009 年, 査読無
- ② K. Takashima, S. Horie, T. Mukai, K. Ishida and K. Matsushige “Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications” Sensors and Actuators : A. Physical Vol.144 (1), pp. 90-96, 2008 年, 査読有
- ③ S. Horie, K. Ishida, S. Kuwajima, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige “Effect of ferroelectric/metal Interface Structure on polarization reversal” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47 (2), pp. 1259-1262, 2008 年 2 月, 査読有
- ④ S. Nozaki, K. Ishida, A. Matsumoto, S. Horie, S. Kuwajima, H. Yamada and K. Matsushige “Characterization of ferroelectric/metal interface under the repeated polarization switching”

Thin Solid Films, Vol. 516 (9), pp. 2450-2453, 2008 年 3 月 3 日, 査読有

⑤ T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada “The effect of local polarized domains of ferroelectric P(VDF/TrFE) copolymer thin film on a carbon nanotube field effect transistor” Nanotechnology, Vol.19 (3), pp. 035202, 2008 年 1 月 23 日, 査読有

⑥ S. Horie, K. Noda, H. Yamada, K. Matsushige, K. Ishida, S. Kuwajima “Flexible programmable logic gate using organic ferroelectric multilayer” Applied Physics Letters, Vol. 91 (19), pp. 193506, 2007 年 11 月 5 日, 査読有

⑦ K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige “High resolution molecular chain Imaging of a poly (vinylidene-fluoride-trifluoroethylene) crystal using force modulation microscopy” Nanotechnology, Vol. 18 (30), pp. 305504, 2007 年 8 月 1 日, 査読有

⑧ A. Matsumoto, S. Horie, H. Yamada, K. Matsushige, S. Kuwajima, K. Ishida “Ferro- and piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer thin film fabricated on flexible polymer film” Applied Physics Letters, Vol. 90 (20), pp. 202906, 2007 年 5 月 14 日, 査読有

[学会発表] (計 12 件)

- ① S. Horie, K. Ishida, K. Noda, S. Kuwajima, H. Yamada and K. Matsushige “Polarization Reversal of Organic Ferroelectric/Metal Interface Remaining in a Vacuum throughout Fabrication Process” Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) NANO TECH2007 (2007. 10.11, Ishikawa)
- ② 本所卓也, 野田 啓, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「有機強誘電体VDFオリゴマーを用いた 1T型強誘電体メモリに関する研究」第 68 回応用物理学学会学術講演会 (北海道工業大学, 2007 年 9 月 8 日)
- ③ 能崎信一郎, 松本有史, 堀江 聡, 野田 啓, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「強誘電性有機低分子薄膜の分極疲労現象とメカニズム解析」春季第 54 回応用物理学関連講演会 (青山学院大学, 2007 年 3 月 30 日)
- ④ 松本有史, 野田 啓, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「有機強誘電体を用いた

焦電型フレキシブル赤外線センサ」春季第 54 回応用物理学関連講演会（青山学院大学、2007 年 3 月 30 日）

⑤ 堀江 聡, 石田謙司, 野田 啓, 桑島修一郎, 山田啓文, 松重和美 「低真空下で高速近接蒸着した有機強誘電体の薄膜形成と構造・電気特性」春季第 54 回応用物理学関連講演会（青山学院大学、2007 年 3 月 28 日）

⑥ S. Kuwajima, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada, and K. Matsushige “Investigation for Interface Layer of Ferroelectric Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Film Device” The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME'7) (2006.12.14, Kobe)

⑦ S. Nozaki, A. Matsumoto, S. Horie, S. Kuwajima, K. Ishida, H. Yamada, and K. Matsushige “Characterization of Ferroelectric / Metal Interface under the Repeated Polarization Switching” The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME'7) (2006.12.14, Kobe)

⑧ A. Matsumoto, S. Nozaki, S. Kuwajima, K. Ishida, H. Yamada, and K. Matsushige “Infrared Sensor with Organic Ferroelectrics Fabricated on Flexible Plastic Substrates” The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME'7) (2006.12.14, Kobe)

⑨ 松本有史, 本所卓也, 堀江 聡, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「有機強誘電体薄膜を用いた焦電型赤外線センサ特性の電極種依存性」秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会（立命館大学草津キャンパス、2006 年 9 月 1 日）

⑩ 本所卓也, 松本有史, 堀江 聡, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「強誘電体自発分極を利用した有機半導体の蓄積状態制御Ⅲ」秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会（立命館大学草津キャンパス、2006 年 9 月 1 日）

⑪ 能崎信一郎, 松本有史, 堀江聡, 桑島修一郎, 石田謙司, 山田啓文, 松重和美 「電界印加に伴う有機強誘電体薄膜の結晶・配向性変化」秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会（立命館大学草津キャンパス、2006 年 8 月 30 日）

⑫ 堀江 聡, 石田謙司, 桑島修一郎, 山田啓文,

松重和美 「低温基板における有機強誘電体薄膜の真空一貫での構造・電気特性評価」秋季第 67 回応用物理学学会学術講演会（立命館大学草津キャンパス、2006 年 8 月 30 日）

〔図書〕（計 2 件）

① 堀江 聡, 石田謙司, 松重和美 「分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望 第 7 章 有機薄膜/分子メモリとロジック応用」株式会社シーエムシー出版（2009 年 1 月 30 日発行）

② 石田謙司, 松重和美 「有機エレクトロニクスにおける分子配向の最新技術 第 6 章 新規有機デバイスと分子配向, 6-1 節 有機強誘電体メモリー」株式会社シーエムシー出版（2007 年 4 月 16 日発行）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

① 名称：1T トランジスタ
発明者：石田謙司, 桑島修一郎, 松重和美, 小谷哲浩, 高 天明
権利者：国立大学法人京都大学、ダイキン工業株式会社

種類：特許
番号：2006-217620
出願年月日：2006 年 8 月 10 日
国内外の別：国内

② 名称：分子配向装置および分子配向方法
発明者：木村邦子, 小林 圭, 山田啓文, 堀内俊寿, 石田謙司, 松重和美
権利者：国立大学法人京都大学、京都インストルメンツ

種類：特許
番号：2006-130821
出願年月日：2006 年 5 月 9 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 2 件）

① 名称：薄膜形成装置、薄膜形成方法、分極反転可能化方法、強誘電特性測定方法、薄膜およびキャパシタ構造

発明者：堀江 聡, 石田謙司, 松重和美, 高 天明, 小谷哲浩
権利者：国立大学法人京都大学、ダイキン工業株式会社

種類：特許
番号：2008-240025
取得年月日：2008 年 10 月 9 日
国内外の別：国内

② 名称：焦電型赤外センサ

発明者：石田謙司, 桑島修一郎, 松重和美, 堀内俊寿, 松本有史, 小谷哲浩, 高天明

権利者：国立大学法人京都大学、ダイキン工業株式会社

種類：特許

番号：2007-255929

取得年月日：2007年10月4日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

松重 和美 (MATSUSHIGE KAZUMI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80091362

(2)研究分担者

石田 謙司 (ISHIDA KENJI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20303860

山田 啓文 (YAMADA HIROFUMI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40283626

小林 圭 (KOBAYASHI KEI)

京都大学・産官学連携センター・助教

研究者番号：40335211

桑島 修一郎 (KUWAJIMA SHUICHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80397588

野田 啓 (NODA KEI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30372569

(3)連携研究者

なし