

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2006 ～ 2008
課題番号：18360147
研究課題名 (和文) 有機強誘電体超薄膜を用いたローラブル超高感度赤外イメージセンサーの開発
研究課題名 (英文) Developments of infrared sensor using organic ferroelectric thin films
研究代表者 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

研究成果の概要：高分子フィルム上に有機強誘電体を薄膜形成することで、鉛フリーなローラブル高感度赤外センサーの開発を目指した。黒体炉からの放射赤外線に対する焦電応答特性を解析した結果、下部電極としては赤外線反射率が高く安定な DE ヒステリシス特性を示す金薄膜が、上部電極としては赤外線を高効率熱変換するクロム電極が適することを示した。またデバイス湾曲形態におけるセンサー駆動、同一フィルム基板上に複数形成した素子の独立動作を確認し、フレキシブル有機赤外センサーとしての可能性を示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	7,700,000	1,695,000	9,395,000
2007 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	3,825,000	18,625,000

研究分野：有機電子物性

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、薄膜、構造制御、赤外センサー、フレキシブル、焦電

1. 研究開始当初の背景

(1) セキュリティ、環境計測、そして医療・福祉分野において、人や物体の位置や移動情報、異常発熱箇所を高感度・高速検出する赤外センサー開発が求められていた。中でも、比較的単純な構造にもかかわらず高い応答速度を示す「焦電型赤外センサー」の開発が期待されていた。

(2) 従来、焦電能率を最大化するべく、焦電係数の大きな、つまり自発分極の大きな無機強誘電体 (PZT など) による焦電型赤外セン

サーの高性能化に関する研究が行われてきたが、既存の無機強誘電体は (i) 材料定数である誘電率が大きく、(ii) 重元素由来の大きな熱容量をもち、(iii) 成膜時の高温プロセスから耐熱性の無機基板しか利用できず、成膜後のバックエッチング加工が必要、などの材料選択とプロセスに関する課題から焦電能率の劇的向上は困難な状況にあり、その解決策が切望されていた。また、代表的な無機強誘電体である PZT は有毒元素である鉛を含有しており、環境面からも非鉛系の新規材料による焦電型赤外センサー創出が急務とされていた。

2. 研究の目的

(1) 非鉛系材料である「有機強誘電体」を用いて 焦電型赤外センサーを作成することで、上記問題点の克服を試みる。特に、有機強誘電体として、従来の強誘電性高分子でなく、新規合成 VDF オリゴマーを用いてセンサー材料・基板材の最適化（誘電率、熱容量を極小化、焦電係数を極大化）を行うことで性能指数を最大化していく点は本研究の独自の特徴である。

(2) センサー感度を向上させるため、プラスチック基板上へ直接センサー構築する方法を提案する。有機強誘電体の薄膜構造、デバイス構造を制御し、そのセンサー応答特性との相関を解析することで、有機センサーとしての潜在能力を詳細検証していく。また、有機材料の特徴でもある柔軟性を活かして、フレキシブル赤外センサーの開発可能性を検証する。

3. 研究の方法

(1) フィルム基板上への有機強誘電体薄膜形成と構造・配向制御

焦電型センサー開発に不可欠な基礎情報である焦電係数、誘電率、残留分極値、抗電界を取得するため、フィルム基板上に強誘電体キャパシタ構造を形成し、焦電物性と強誘電物性の測定をおこなった。焦電性・強誘電性測定の為には、VDF オリゴマーのコンフォメーションとして自発分極が最大化するオールトランス型に、結晶構造として強誘電性 I 型結晶に、外部電場や外部回路への出力のため分極方向（つまり分子配向）を電極間に平行に、それぞれ制御する必要があるため、成膜条件を変化させた有機強誘電体薄膜を作製し、コンフォメーション、分子配向をフーリエ変換赤外分光装置、結晶構造を高分解能 X 線解析装置にて評価し、分極特性が最大限発現する最適な成膜条件を探索した。

(2) 有機赤外センサーの焦電応答とフレキシブル特性

黒体炉を用いた赤外線照射、センサ動作測定システムを立ち上げ、赤外光照射に伴うセンサー信号の検出と応答性評価を行った。有機強誘電体の膜厚や素子サイズ、光応答速度に対する信号強度について測定を行い、最適なセンサー構造を議論・検証した。特に、上部電極には赤外光を吸収しやすく、下部電極には反射しやすい材料を選択し、有機強誘電体薄膜内にて赤外光が吸収されるよう電極

設計を施し、人感センサーとして必要な 5 ~ 10 ミクロン帯の赤外光に対する感度向上を目指した。またフレキシブル基板上に複数素子形成した有機赤外センサーの湾曲状態におけるデバイス動作検証を行った。

4. 研究成果

(1) ポリイミド基板上に Al/VDF/Al キャパシタ構造を形成した。成膜パラメータの最適化の結果、デバイス IV 特性評価にて分極反転に起因する電流ピークを観測し、石英基板上のデバイスと遜色ない残留分極値 (100~130mC/cm²) の発現に成功した。基板の湾曲度合いに対する特性変化を観測した所、曲率 10mm までは結晶構造、表面モフォロジー、分極反転ピークに変化はないことが分かった (図 1)。そこで基板湾曲時に発生する誘導電荷量変化を測定した所、その誘起電荷量から見積もられる圧電定数は $d_{31} = -12\text{pC/N}$ となり、VDF ポリマーとほぼ同値であった。湾曲化と平坦化の繰り返しに対しても迅速応答し、かつ誘起電荷量が曲率依存すること

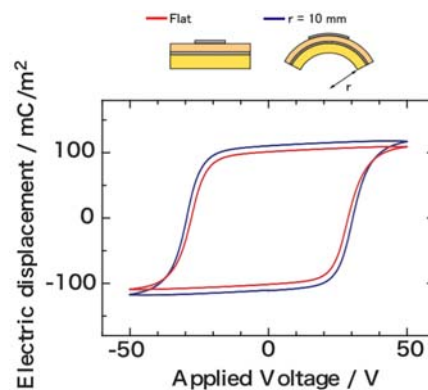


図 1 有機強誘電体の DE ヒステリシスの曲げ特性

から当該デバイスが圧電センサーとしても機能することが分かった。

(2) 有機強誘電体薄膜の膜厚が強誘電特性、焦電特性に与える影響を調べたところ、1 μm 以上の膜厚において膜中に III 型結晶構造と配向乱れが観測された。しかし適切な電界処理を施すことで強誘電性 I 型結晶への構造転移を誘起することに成功し、従来と遜色ない残留分極量を確認した。また、種々の電極材料を用いて強誘電性キャパシタを形成し、そのデバイス動作と残留分極量の特長評価を行った所、Au, Pt など貴金属薄膜では分極反転電流ピークの半値幅低下が観測された (図 2)。一方、下部電極を Al に固定して、上部電極の金属依存性を観測したところ、プロセス温度の高い Au, Pt, Cu 電極において、膜中

への金属拡散のためデバイス短絡現象が多く観測された。総じて、下部電極としては赤外線反射率が高く表面ラフネスが小さく、安定的な DE ヒステリシス特性を示す金薄膜が適しており、また上部電極としては赤外線

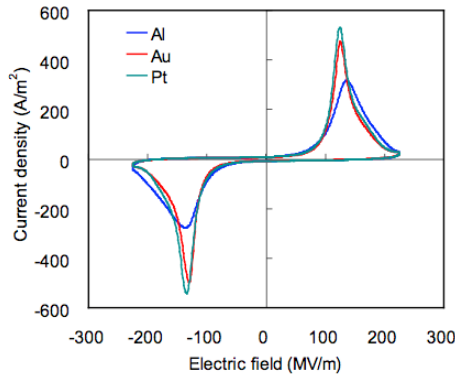


図2 DE ヒステリシス電極材料依存性

を効率よく熱変換するためクロム電極が適していることが分かった。

(3)有機強誘電体の膜厚を 500nm に固定して基板材フィルムの厚み依存性を確認した所、フィルム厚みが薄いほど、熱的な素子アイソレーションがおこり、入射赤外線に対する焦電応答性が高感度で出力された(図3)。一方でフィルム極薄化に伴って、デバイスを取り巻く環境ノイズを拾いやすくなり、圧電性雑音が増えることが示唆された。また本センサーの赤外吸収スペクトルは有機焦電体及び上部 Cr 電極の厚みに依存してピーク位置

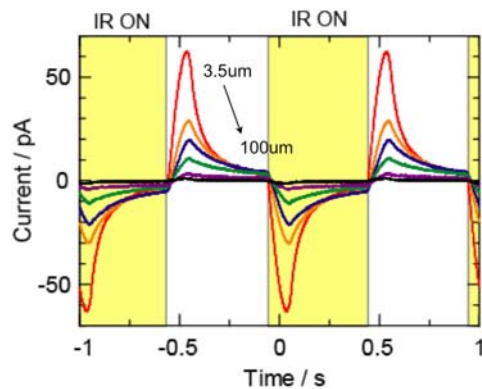


図3 有機焦電センサにおける焦電応答

信号のフィルム基板厚み依存性

がシフトし、ファブリペロー共振構造が形成されていることを示唆した。

(4) VOC フリー且つ大気圧下での配向膜形成を目指して摩擦転写法による高分子強誘電体ポリフッ化ビニリデン・トリフルオロエチ

レン共重合体の薄膜形成を試みた。その結果、高分子ブロックからの直接成膜により1軸配向性強誘電体薄膜の作製に成功し、DE ヒステリシスの測定に成功した。また、膜厚 10nm 程度の上記摩擦転写膜をテンプレートとしてVDF オリゴマーを真空蒸着成膜したところ、有機/有機界面でのエピ成長特性から室温成

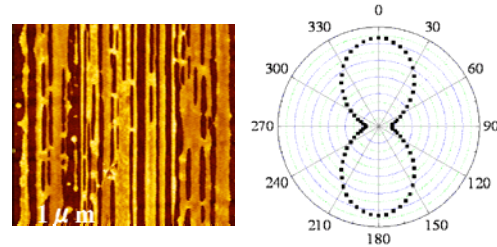


図4 1軸配向有機強誘電体薄膜のAFM像(左)とFTIR (1405cm⁻¹)ピーク強度の回転角依存性(右)

膜にて配向性VDFオリゴマー膜の形成と誘電ヒステリシス実現にはじめて成功した。

(5) フィルム基板上にセンサー素子を複数形成し、センサー素子をFET接続して信号増幅・検出した結果、その動作確認に成功した。加えて有機赤外センサーのフレキシブル性を検証し、デバイス湾曲形態においても赤外線センサーとして動作できることを確認した。

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 Kazuto Takashima, Satoshi Horie, Toshiharu Mukai, Kenji Ishida, Kazumi Matsushige, Piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer for use in medical tactile sensor applications, Sensors and Actuators, A. Physical, 144, 90-96, 2008, 査読有

②高嶋一登、堀江 聡、向井利春、石田謙司、松重和美、触覚センサのためのVDFオリゴマーの圧電特性、日本ロボット学会誌、26、6、243-249、2008、査読有

③ Satoshi Horie, Kenji Ishida, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Effect of Ferroelectric/Metal Interface Structure on Polarization Reversal, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 2B, 1259-1262, 2008, 査読有

④ Taichi Nishio, Yuji Miyato, Kei Kobayashi, Kenji Ishida, Kazumi Matsushige and Hirofumi Yamada, The effect of local polarized domains of

ferroelectric P(VDF/TrFE) copolymer thin film on a carbon nanotube field-effect transistor, Nanotechnology, 19, 035202(4pp), 2008, 査読有

⑤ Shinichiro Nozaki, Kenji Ishida, Arifumi Matsumoto, Satoshi Horie, Shuichiro Kuwajima, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Characterization of ferroelectric/metal interface under the repeated polarization switching, Thin Solid Films, 516, 9, 2450-2453, 2008, 査読有

⑥ Arifumi Matsumoto, Kenji Ishida, Shuichiro Kuwajima, Satoshi Horie, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Ferro- and piezoelectric properties of vinylidene fluoride oligomer thin film fabricated on flexible polymer film, APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 202906(3pp), 2007, 査読有

⑦ Satoshi Horie, Kenji Ishida, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Flexible programmable logic gate using organic ferroelectric multilayer, APPLIED PHYSICS LETTERS, 91, 193506(3pp), 2007, 査読有

⑧ 松重和美、石田謙司、応用物理分野からみた化学との融合領域を探る ～分子ナノテクノロジーからみた化学の重要性～、化学と工業（化学会誌）、60-1、14-15、2007、査読有

[学会発表] (計 47 件)

① 古川雅士、澤越達哉、山下沙織、小柴康子、三崎雅裕、堀江聡、石田謙司、上田裕清、フィルム型有機焦電センサにおける構造・電気特性の下部電極依存性、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009.4.1、筑波大学

② Masato Furukawa, Tatsuya Sawagoshi, Yasuko Koshihira, Masahiro Misaki, Satoshi Horie, Kenji Ishida, Yasukiyo Ueda, Study on Lead-free Organic Pyroelectric Sensor, Fifth International

Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), 2009.3.17, Miyazaki

③ 石田謙司、有機強誘電体の構造制御と焦電・圧電機能、圧電マイクロデバイス研究会、2009.1.21、大阪大学

④ Satoshi Horie, Kenji Ishida, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Development of new High-Speed Deposition process for low-cost and flexible organic electronic sensors, 2008 Material Research Society Fall Meeting, 2008.12.1-5, Boston, USA

⑤ Tatsuya Sawagoshi, Yasuko Koshihira, Kenji Ishida, Yasukiyo Ueda, Lead-free Pyroelectric Infrared Sensor using Organic ferroelectrics, 2008.10.23, Chitose

⑥ 澤越達哉、小柴康子、石田謙司、上田裕清、

有機焦電センサの感度向上に向けた構造最適化、第 57 回高分子討論会、2008.9.24-26、大阪市立大学

⑦ Kenji Ishida, Satoshi Horie, Kazumi Matsushige, Yasukiyo Ueda, Organic Ferroelectric Multilayer for Programmable Logic Gate, 13th International Symposium on Electrets (ISE13), 2008.9.16, Tokyo

⑧ 澤越達哉、小柴康子、石田謙司、上田裕清、有機焦電センサにおける光熱変換用 Cr 上部電極の膜厚依存性、第 69 回応用物理学会学術講演会、2008.9.2-5、中部大学

⑨ 澤越達哉、石田稔博、小柴康子、石田謙司、上田裕清、有機強誘電体薄膜を用いた焦電型赤外線センサ特性の膜厚依存性、第 55 回応用物理学関係連合講演会、2008.3., 日本大学

⑩ 石田謙司、小柴康子、上田裕清、分極挙動を利用した有機メモリ・センサ、兵庫県インキュベーションセンター インキュベーション事業講演会、2008.2.1、兵庫県立工業技術センター

⑪ Takuya Honjyo, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Investigation of carrier modulation at the semiconductor channel in organic ferroelectric field effect transistor, 2007 Material Research Society Fall Meeting, 2007.11.28-12.3, Boston, USA

⑫ Satoshi Horie, Kenji Ishida, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Polarization Reversal of Organic Ferroelectric/Metal Interface Remaining in a Vacuum throughout Fabrication Process, 1st International Symposium on Ultimate Stability of Nano-structured Polymers and Composites, 2007.10.12-13, Kanazawa

⑬ Takuya Honjyo, Kei Noda, Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Carrier modulation by polarization reversal of the ferroelectrics, Korea-Japan Joint Forum 2007 Organic Materials for Electronics and Photonics, 2007.9.27-29, Seoul, Korea

⑭ 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 回応用物理学会学術講演会、2007.9.4-8、北海道工業大学

⑮ 松本有史、野田啓、桑島修一郎、石田謙司、山田啓文、松重和美、プラスチックフィルム上に作製した有機強誘電体薄膜を用いたフレキシブル赤外線センサ、第 56 回高分子学会年次大会、2007.5.29-31、京都国際会議場

⑯ 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センサ、春期第 54

回応用物理学関係連合講演会, 2007.3.27-30,
青山学院大学

①7 Arifumi Matsumoto, Satoshi Horie, Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Infrared Sensor with Organic Ferroelectrics Fabricated on Flexible Plastic Substrate, The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2006), 2006.12.13-15, Kobe, Japan

①8 石田謙司、野田啓、桑島修一郎、川畑弘、小林圭、山田啓文、松重和美、分極制御した強誘電性分子膜の光・電子機能, 第7回ナノ工学セミナー, 2006.11.22, 京都大学

①9 Arifumi Matsumoto, Satoshi Horie, Shuichiro Kuwajima, Kenji Ishida, Hirofumi Yamada, Kazumi Matsushige, Improvement of the Thermal-Response of VDF Oligomer Pyroelectric Infrared Sensor Fabricated on the Thinner Plastic Films, Korea Japan Joint Forum 2006 "Organic Materials for Electronics and Photonics", 2006.10.2-5, Niigata

②0 松本有史、本所卓也、堀江聡、桑島修一郎、石田謙司、松重和美、有機強誘電体薄膜を用いた焦電型赤外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, 2006.8.29-9.1, 立命館大学

[図書] (計 3 件)

① 松重和美、石田謙司

表面物性工学ハンドブック 第2版
第24章 有機素子、24-1 節 概説、丸善出版, 2007、911-912

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、249-256

③ 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、228-239

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

山田 啓文 (YAMADA HIROHUMI)

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・国際融合創造センター・助教

研究者番号: 40335211

桑島 修一郎 (KUWAJIMA SHUICHIRO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号: 80397588

上田 裕清 (UEDA YASUKIYO)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40116190

小柴 康子 (KOSHIBA YASUKO)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号: 70243326

(3) 連携研究者

なし