5. 有機メモリー

石田 謙 司[†], 上田 裕 清[†]

キーワード 有機強誘電体, 薄膜, 分極反転, 圧電性, スイッチング

1. ま え が き

ハードディスクやフラッシュメモリーに関連する技術進歩はめざましく、驚異的なメモリー容量向上と高速化を実現しているが、近い将来に産業展開が期待されている情報家電やモバイル製品においては、取り扱いデータ・ストレージの多様化が求められる。つまり、ハードディスクやフラッシュメモリーが達成してきた大容量・高速といった基幹技術とは別に、IT技術・センサネットワークなどを利用したユビキタス機器には最低限必要なデータ容量に加えて、小型化・軽量・耐振動性・低消費電力など、固有な特性が要求されよう。ICカードや物流識別タグ、食品の産地・加工法などを記した、書換え可能な使い捨てメモリーなどの新たな応用範囲も立ち上がろう。有機メモリーは、これら分野において、有機材料の特徴である軽量性、材料の多様性、簡易プロセス、安価、低環境負荷などの特徴を活かすことで、充分に応用展開される可能性がある。

メモリー素子の基本動作は、書込み/読出し/再書込みであり、これを達成するには、2値以上の安定状態が必要とされる。外部からの入力(刺激)によって複数の安定状態間を移動し、これを別プローブで読出すことになる。有機材料を用いたメモリー研究は古くから行われており、光、温度、電気、磁気、力などを入力刺激として与え、出力応答として形状変化、光吸収・発光特性の変化、IV履歴特性、誘電性・磁性ヒステリシスなどを取得する。これらのメモリー機構の中で、有機分子の電氣的双極子を制御し、分極書込み、読出してメモリー動作するのが有機強誘電性メモリーである。

2. 有機強誘電性メモリーの原理

強誘電体材料は自発分極をもち、その自発分極は外部電場に応答して分極方向が反転する。強誘電体メモリーでは、強誘電体材料が示す電気変位(D) - 電位(E) ヒステリシス特性をメモリー応用する。電源を切ってもデータを保持し

図1 誘電ヒステリシスと不揮発メモリー効果

続けるメモリー不揮発性でありながら、書換え可能であることから低消費電力が要求されるモバイル機器、電源が搭載されないICカード、タグに最適なメモリーと言えよう。事実現在では、無機強誘電体からなる非接触ICカードやゲーム機器が実用化に至っている。

強誘電体メモリーの基本的な原理を図1に示す。互いの分極状態を反転させる閾値電位(E_c : 抗電界)以上の電界を印可すると、強誘電体はDEヒステリシス特性を示し、電圧0Vにおいて、 $+Pr$ または $-Pr$ (Pr : 残留分極値)の分極状態を双安定的に発現する。ここで分極の上向きと下向きに、それぞれ“1”と“0”を割当てることによってメモリー動作が可能となる。

有機系で強誘電性を示す材料としては、フッ素系高分子であるポリフッ化ビニリデン (Poly (vinylidene Fluoride): PVDF) や、VDFとTrFE (Trifluoroethylene) とのランダム共重合体 (P (VDF/TrFE)) がよく知られている。PVDFは、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ を構成ユニットとする1次元高分子量体であり、ユニット内に存在するフッ素と水素の電気陰性度の差により、分子鎖に対して垂直方向に双極子モーメントを生じる。1分子が発現する双極子モーメントは、F/H原子がそれぞれ一列に並んだオールトランスコンフォメーションの場合に最も大きくなり、ユニットセル内で双極子モーメントが、1方向に揃うI型結晶において最大の強誘電性を示す。つまり、PVDFにて強誘電特性を発現させるためには、分子内のコンフォメーション(空間的な原子配置)を制御し、強誘電性のI型結晶相を発現させる必要がある。また、電気物性評価のためには、上部電極/分子/下部電極

[†] 神戸大学 大学院工学研究応用化学専攻

"Organic Memory" by Kenji Ishida and Yasukiyo Ueda (Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University, Kobe)

図2 典型的な強誘電体セル構造

のサンドイッチ構造にて双極子モーメントが応答するように、分子軸が電極に対して平行配向する必要がある。総じて、VDF系材料を用いた強誘電性メモリー開発には、分子膜の構造・分子配向制御が不可欠である。

強誘電メモリーセルとしては、選択トランジスタ (Tr) と強誘電体キャパシタ (C) で形成される1T1C型が基本型 (図2) であるが、データ読出しに元データを一旦書換えてしまうため、再書き込みが必要であり (破壊読出し)、劣化特性が問題となることがある。次世代メモリーとしては、MOSトランジスタのゲート絶縁膜を強誘電体として用いた1T型が注目されている。分極方向によってFETチャネル制御を行い、ドレイン電流でデータ読出しを行うので、非破壊読出しが可能となる。最近、ゲート絶縁膜として、PVDFやP (VDF/TrFE)、ポリペプチドを用いて有機半導体トランジスタを構成する1T型有機メモリーの研究報告もなされており、今後の展開が期待される分野である。

③. フレキシブル有機強誘電体メモリーの基本特性

本稿では、フレキシブル基板上に有機強誘電体として ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$) 繰り返しユニットが数~数十程度の中間分子量を持つフッ化ビニリデン (VDF) オリゴマーを用いて、強誘電性有機メモリーを構成した事例を紹介^{1)~10)}する。下地基板には、下部電極を形成したポリイミドフィルム基板を用い、真空蒸着法によりVDFオリゴマーを成膜した。その後、上部電極としてAlを真空蒸着してサンドイッチ構造とした。高分子材料の薄膜化には、スピコート法などのウェットプロセスが用いられるが、素子間の特性差や歩留まり、再現性が問題となることがある。本研究で用いたVDFオリゴマーは、熱分解なく真空蒸着が可能であり、膜厚制御と膜質均一性に優れ、不純物混入も少ないため膜構

図3 (a) フレキシブル有機強誘電体メモリーの平坦・湾曲状態における誘電ヒステリシス特性。(b) メモリー湾曲化に伴う誘導電荷の曲率依存性

造および電気特性の再現性も高い。

試作したプラスチック基板上に作製したVDFオリゴマー薄膜デバイスの誘電 (D-E) ヒステリシス特性を、デバイスを平坦状態と湾曲状態で測定した結果を図3に示す。両状態において極めて矩形なD-Eヒステリシスが観測され、残留分極量 (P_r) は100~130mC/m²、抗電界 (E_c) は約100~120MV/mを示し、 P_r 値はVDFポリマー膜において報告されている60mC/m²の約2倍であり、有機材料の中でも最高レベルである。ポリマー体ではアモルファス領域によって消失している強誘電成分が、高結晶性オリゴマー膜では有効に発現していると考えられる。 E_c もその高結晶性のためPVDFの E_c (30~180MV/m) のより高い値を示した。

フレキシブルデバイスとしての動作解析のため、デバイス平坦状態から純曲げしていく瞬間に生じる誘導電荷測定したところ、約100μC/m²の電荷発生が観測され、分極方向の反転に応じて極性変化することから圧電効果であることが示唆された。この誘導電荷量は残留分極量の約1/1,000であり、湾曲してもメモリー特性には大きな影響を与えないことから、フレキシブルな不揮発性有機メモリーとして

図4 分極反転に伴う蓄積電荷の時間変化とその微分応答

表1 スイッチング測定から求めたVDFオリゴマーとP(VDF/TrFE)の抗電界、活性化電界、分極反転時間の極限值

	抗電界 E_c (MV/m)	活性化電圧 E_a (GV/m)	極限スイッチング 時間 t_0 (ns)
VDFオリゴマー	120	2.8	0.01~0.1
P(VDF/TrFE)	~40	0.86	1~10

を分極反転時間と定義し、各印加電界における分極反転時間を求めた(図4(b))。強電界ほど分極反転の時間推移が急峻な変化を示している。分極反転時間と印加電圧との間には、

$$\tau_s = t_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right)$$

なる関係式が成立することが経験的に知られている。 τ_s , E_a , E はそれぞれ分極反転時間、活性化電界、印加電界であり、 t_0 は $E \rightarrow \infty$ の時の分極反転時間である。フィッティングの結果、 $E_a = 2.8 \text{ GV/m}$, $t_0 = 50 \text{ ps}$ を得た。得られた抗電界 E_c 、活性化電界 E_a 、分極反転時間の極限值 t_0 をそれぞれ表1に示す。VDFオリゴマーの抗電界、活性化電界はP(VDF/TrFE)のそれよりも3倍程度高いが、最終的に到達する反転時間の極限值はVDFオリゴマーの方が小さくなることが試算された。VDF系材料においては、 (CH_2CF_2) ユニットが発現する分極が鎖長方向または分子鎖方向で伝播することで、膜全体の分極反転が進んでいくが、VDFポリマにおいては、折りたたみ部分や構造欠陥の存在するアモルファス領域の存在により、反転核の形成が生じやすく、低い抗電界が得られる。一方、VDFオリゴマーは反転核形成が生じにくいいため、抗電界、活性化電界が大きい、一度分極反転が始まると急激に反動するため、その極限值が速いと考えられる。

分極反転を繰り返していくうちに、分極量が減少していく現象を疲労現象とよび、メモリー操作を考えた場合、書換え回数の上限を意味する。疲労測定として、抗電界以上の100Hzバイポーラ矩形波を印可し、分極反転回数に対する $\pm \text{Pr}$ 量変化を測定した結果、Pr値は 10^4 回程度から減少する傾向を示した。測定条件によっては、 10^5 回以上の疲労特性を示すサンプルも存在した。 10^{10} 回以上の疲労特性が要求されるLSI応用には難しいが、ディスプレイメモリーへの応用可能性が示唆される。

4. む す び

現在、FeRAM, MRAM, PRAM, RRAMなど多様なメモリー様式、新材料が検討されているが、メモリー駆動方式によっては、高い移動度を必要としないメモリー分野は有機材料が得意とする分野かもしれない。単純に集積度やクロック周波数という指標では、シリコンベースのデバイスの代替とはなりにくいと思われるが、低コスト化、フレキシブル、印刷エレクトロニクスなどの材料特性を特化させ

のみならず、曲げ度合いを検知する湾曲センサとしての機能も同時発現可能であることがわかった。

書込みデータの読出しには、抗電界以上の識別用電界を印加する。印加電界と分極極性が同じ場合には、分極反転は生じず、極性が反対の場合には分極反転電流が観測され、その移動電荷を電位変化として読取り、データの0, 1(つまり分極方向)を判定することになる。

有機強誘電体の分極反転時間について考えるため、ステップ電界を印加して、分極反転に伴って移動・蓄積された電荷の時間推移を図4(a)に示す。横軸は対数時間、縦軸は電気変位である。電気変位は時間経過とともに増加し、残留分極量 P_r の約2倍である 200 mC/m^2 で飽和する。この飽和時間近辺で分極反転が完了していると考えられる。印加電界依存性に着目すると、より大きな電界を印加するほど分極反転が速くなり、 300 MV/m の電界を印加した際にはマイクロ秒以下の分極反転が確認された。電界の大きさが 120 MV/m 以下では明確な分極反転が確認されなかったが、これは印加電界がVDFオリゴマーの抗電界に近くなったためである。ここで、対数微分曲線がピーク値を示した時間

た技術開発により、今後の発展が期待される。

最後に、ここで紹介した研究の一部は文部科学省科学研究費補助金、地域科学技術振興事業委託事業「京都環境ナノクラスター」、神戸大学VBLより研究援助を受けて行われた。また、強誘電性分子試料はダイキン工業より提供を受けた。ここに感謝する。
(2010年6月15日受付)

〔文 献〕

- 1) S. Kuwajima, S. Horie, T. Horiuchi, K. Ishida, H. Yamada and K. Matsushige: "Crystal and Layer Structures of Ferroelectric Oligomer Thin Films", *Macromolecules*, 42, pp.3353-3357 (2009)
- 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*, 144, pp.90-96 (2008)
- 3) T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Ishida, K. Matsushige and H. Yamada: "The Effect of Local Polarized Domains of Ferroelectric P (VDF/TrFE) Copolymer Thin Film on a Carbon Nanotube Field-effect Transistor", *Nanotechnology*, 19, 035202-6 (2008)
- 4) S. Horie, K. Ishida, K. Noda, S. Kuwajima, H. Yamada and K. Matsushige: "Flexible Programmable Logic Gate Using Organic Ferroelectric Multilayer", *Applied Physics Letter*, 91, 193506-9 (2007)
- 5) H. Uemura, S. Horie, K. Noda, S. Kuwajima, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige: "Switching Characteristics in the Ferroelectric Organic Molecular Memories", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 1, pp.148-149 (2006)
- 6) A. Matsumoto, S. Horie, H. Yamada, K. Matsushige, S. Kuwajima and K. Ishida: "Ferro- and Piezo-electric Properties of Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Film Fabricated on Flexible Polymer Film", *Applied Physics Letter*, 90, 20, pp.202906-9 (2007)

- (7) K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige: "Remanent Polarization of Evaporated Films of Vinylidene Fluoride Oligomers", *J. Appl. Phys.*, 93, 5, pp.2866-2870 (2003)
- (8) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige: "Molecular Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer Investigated by Atomic Force Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 1, 6B, pp.4361-4364 (2001)
- (9) K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige: "Structures and Ferroelectric Natures of Epitaxially Grown Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, pp.6358-6363 (2000)
- (10) K. Noda, K. Ishida, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige: "Structures of Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films on Alkali Halide Substrate", *J. Appl. Phys.*, 86, 7, pp.3688-36 (1999)

いしだ けんじ
石田 謙司

1995年、九州大学工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了。1995年～1998年、日本学術振興会特別研究員PD。1998年～2001年、京都大学工学研究科電子工学専攻助手。2000年～2003年、科学技術振興事業団さきがけ「秩序と物性」研究員(兼任)。2002年～2006年、同大学講師。2006年より、神戸大学工学研究科応用化学科准教授。機能性有機分子の素機能探求と光・電子デバイス応用に関する研究に従事。2007年、第2回応用物理学会「講演奨励賞」受賞。博士(工学)。

うえだ やすきよ
上田 裕清

1977年、神戸大学大学院工学研究科修士課程工業化学専攻修了。1977年、神戸大学工学部研究生。1978年、神戸大学工学部助手。1989年、神戸大学工学部講師。1992年、神戸大学工学部助教授。2000年、神戸大学工学部教授。2007年、神戸大学大学院工学研究科教授。有機分子の配向制御、薄膜構造解析に関する研究に従事。

超臨場感システム

原島 博 監修
映像情報メディア学会 編

地上デジタル放送によってハイビジョン映像が広く家庭に普及し、カメラの高解像度化やディスプレイの高画質化により高品質な映像は身近なものになった。さらに今年は3D(3次元)テレビが発売され、3D放送も開始されるなど、現実空間により近づける臨場感の高い映像システム・音響システムが家庭に普及しつつある。本書は、この先におとずれると期待されている超臨場感を実現する次世代の映像や音響システムに関する検討・研究開発の成果や実用化された技術を中心に、2007年3月に設立された「超臨場感コミュニケーション産官学フォーラム」の活動を含めてまとめられているものである。

2章では、急速に国内外で普及が進んでいるデジタルシネマについて、この10年間に日本が世界を牽引する形で進められた標準化・トライアルを振り返り、シネマシステムの今後の応

用・展開についてまとめられている。3章では、2005年の愛知万博等で披露されたスーパーハイビジョンに関して、高臨場感を得るために必要となる視野角・解像度に関する評価を含め、実用化に向けて進められているシステムの構築・伝送実験について述べられている。4章では、立体映像システムとして、製品化されている2眼式よりもさらに性能の高い方式を目指して技術開発が進められている多眼式や像再生型の技術について、方式の概説や動向に関して述べられている。5章では、マルチチャネル音響システムやサラウンドシステムなど、高臨場感を得るために不可欠な音響に関する技術・システムについて述べられている。6章では視覚・聴覚だけでなく、触覚・嗅覚も含めた五感について研究動向が述べられるとともに、超臨場感システムの応用と展開について触れられている。

技術の進歩が著しい分野でもあるため、専門知識を要する節も含まれているが、まさに現在進行形で、日本が世界をリードして実験システムの構築や国際標準化を進めている分野であり、より多くの方々に読んでいただきたい良書である。

紹介 山田悦久(三菱電機)

オーム社刊(2010年5月22日発行)、A5判、236頁、
定価: 3,360円(税込)