

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-52346

(P2010-52346A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 D	4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/12 (2006.01)	C 2 3 C 14/12	4 K 0 2 9
H O 1 L 21/8246 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 4 4 C	5 F 0 8 3
H O 1 L 27/105 (2006.01)	H O 1 L 41/18 1 0 2	
H O 1 L 41/193 (2006.01)	H O 1 L 41/22 C	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-221263 (P2008-221263)	(71) 出願人	000002853
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008. 8. 29)		ダイキン工業株式会社
			大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
			梅田センタービル
		(71) 出願人	504150450
			国立大学法人神戸大学
			兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
		(74) 代理人	100067747
			弁理士 永田 良昭
		(74) 代理人	100121603
			弁理士 永田 元昭
		(74) 代理人	100135781
			弁理士 西原 広徳
		(74) 代理人	100141656
			弁理士 大田 英司
		最終頁に続く	

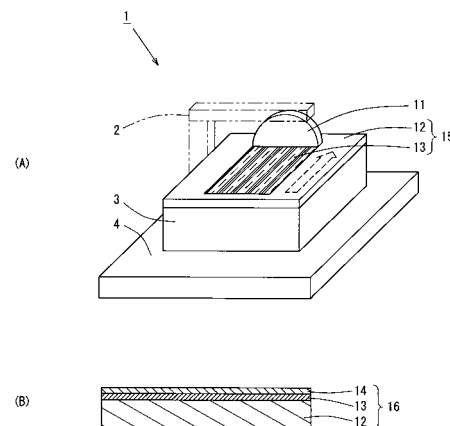
(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法、積層体およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜

(57) 【要約】

【課題】ビニリデンフルオライド系オリゴマー材料を用いた積層体の製造方法、その積層体、およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を提供することを目的とする。

【解決手段】基板表面にビニリデンフルオライド系ポリマーを摩擦転写し、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面にビニリデンフルオライド系オリゴマーを蒸着することによって、ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を前記基板の上に積層させる。ビニリデンフルオライド系ポリマーは、ビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンの共重合体 (P (V d F / T r F E) 共重合体) を用いる。

【選択図】 図 1



12…基板
13…フッ化ビニリデン系ポリマー膜
14…VDFオリゴマー膜
16…積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板表面にビニリデンフルオライド系ポリマーを摩擦転写し、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面にビニリデンフルオライド系オリゴマーを蒸着することによって、ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を前記基板上に積層させる積層体の製造方法。

【請求項 2】

前記ビニリデンフルオライド系ポリマーは、ビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンの共重合体（ $P(VdF/TrFE)$ 共重合体）である
請求項 1 記載の積層体の製造方法。

10

【請求項 3】

基板と、
該基板表面に摩擦転写されたビニリデンフルオライド系ポリマーと、
該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面に蒸着されたビニリデンフルオライド系オリゴマー膜とを備えた積層体。

【請求項 4】

前記ビニリデンフルオライド系ポリマーは、ビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンの共重合体（ $P(VdF/TrFE)$ 共重合体）である
請求項 3 記載の積層体。

20

【請求項 5】

前記ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜が強誘電性を備えている
請求項 4 記載の積層体。

【請求項 6】

基板表面にビニリデンフルオライド系ポリマーを摩擦転写し、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面にビニリデンフルオライド系オリゴマーを蒸着することで形成したビニリデンフルオライド系オリゴマー膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、例えばビニリデンフルオライド系オリゴマーの膜を有する積層体の製造方法、積層体、およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ビニリデンフルオライド系ポリマー、ビニリデンフルオライド系オリゴマーの強誘電性薄膜は、記憶素子（メモリ）、圧電素子、焦電素子等のデバイス等に用いられており、強誘電性を示す I 型結晶構造の比率が大きい方が、強誘電性に優れることが知られている。

【0003】

たとえば、ビニリデンフルオライド系オリゴマーの場合、強誘電性薄膜を得る方法として、極低温まで冷却した基板の上にビニリデンフルオライド系オリゴマーを真空中または乾燥気体中で蒸着または噴霧する方法が提案されている（特許文献 1～3 参照）。この方法は、作製時に結晶化度の向上のための熱処理が不要であり、容易に膜厚の薄い薄膜が得られ、かつ任意の基板等の上に形成することができるとされている。

40

【0004】

しかし、これらの文献では、たとえば、-160 といった極低温まで低下させた状態で真空蒸着を行う必要があった。そして、仮に室温で真空蒸着を行った場合、強誘電性を示さない II 型結晶構造の比率が大きいため、十分な強誘電性を示さないという問題点があった。

【特許文献 1】国際公開第 2004/085498 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 2004/086419 号パンフレット

50

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 9 9 6 2 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

この発明は、極低温まで冷却せずとも強誘電性を示す I 型結晶構造の比率が大きいビニリデンフルオライド系オリゴマーを有する積層体の製造方法、その積層体、およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明は、基板表面にビニリデンフルオライド系ポリマーを摩擦転写し、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面にビニリデンフルオライド系オリゴマーを蒸着することによって、ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を前記基板上に積層させる積層体の製造方法であることを特徴とする。

【0007】

この発明の態様として、前記ビニリデンフルオライド系ポリマーは、ビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンの共重合体（ $P(VdF/TrFE)$ 共重合体）とすることができる。

【0008】

またこの発明は、基板と、該基板表面に摩擦転写されたビニリデンフルオライド系ポリマーと、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面に蒸着されたビニリデンフルオライド系オリゴマー膜とを備えた積層体とすることができる。

【0009】

この発明の態様として、前記ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜が強誘電性を備えている構成とすることができる。

【0010】

またこの発明は、基板表面にビニリデンフルオライド系ポリマーを摩擦転写し、該ビニリデンフルオライド系ポリマー表面にビニリデンフルオライド系オリゴマーを蒸着することで形成したビニリデンフルオライド系オリゴマー膜とすることができる。

【発明の効果】

【0011】

この発明により、極低温まで冷却せずとも強誘電性を示す I 型結晶構造の比率が大きいビニリデンフルオライド系オリゴマーを有する積層体の製造方法、その積層体、およびビニリデンフルオライド系オリゴマー膜を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図 1 (A) は、摩擦転写法に用いる摩擦転写装置 1 の外観構成図を示し、図 1 (B) は摩擦転写後にビニリデンフルオライド系オリゴマーを真空蒸着した積層体 16 の断面図を示す。

摩擦転写装置 1 は、押圧掃引アーム 2 と加熱部 3 と台部 4 とで構成されており、加熱部 3 上に基板 12 が載置され、押圧掃引アーム 2 にブロック 11 が保持される。

【0013】

押圧掃引アーム 2 は、図示省略する操作部によって入力された押圧力でブロック 11 を基板 12 に垂直に押圧する押圧機能と、図示省略する操作部によって入力された掃引速度でブロック 11 を基板 12 と平行に一直線に掃引する掃引機能とを有している。

【0014】

加熱部 3 は、図示省略する操作部によって入力された加熱温度に発熱して基板 12 を加熱する。

台部 4 は、上面に加熱部 3 が固定され、押圧掃引アーム 2 がスライド移動可能に取り付けられている。従って、押圧掃引アーム 2 で保持したブロック 11 と、加熱部 3 上に載置された基板 12 とを、基板 12 表面と平行に一直線に相対移動させることができる。なお

10

20

30

40

50

、この相対移動は、加熱部 3 を固定して押圧掃引アーム 2 を移動させても、逆に加熱部 3 を移動させて押圧掃引アーム 2 を固定してもよい。

【 0 0 1 5 】

ブロック 1 1 は、ビニリデンフルオライド系ポリマーを加圧等によりペレット状にして作成したものである。このブロック 1 1 は、該ブロック 1 1 に用いるビニリデンフルオライド系ポリマーに熱処理等を行ってから作成しても良い。

【 0 0 1 6 】

この摩擦転写装置 1 を用いて、基板 1 2 の素材、加熱部 3 で加熱している基板 1 2 の温度、押圧掃引アーム 2 によるブロック 1 1 の掃引速度、押圧掃引アーム 2 によるブロック 1 1 と基板 1 2 の押圧力等の主に 4 つの条件を適宜変化させることにより摩擦転写を行う。

10

【 0 0 1 7 】

摩擦転写装置 1 は、上記設定がなされてブロック 1 1 と基板 1 2 がセットされ、開始操作が入力されると、設定に従って摩擦転写を開始する。

この摩擦転写は、加熱部 3 により設定温度まで基板 1 2 を加熱し、基板 1 2 から離間させていたブロック 1 1 を押圧掃引アーム 2 で基板 1 2 に設定圧力で押圧し、この押圧を維持したまま押圧掃引アーム 2 でブロック 1 1 を設定掃引速度（一定速度）で掃引して行われる。

【 0 0 1 8 】

この一連の動作が終了すると、基板 1 2 の表面には、図 1 に示すようにブロック 1 1 の掃引軌跡に沿ってビニリデンフルオライド系ポリマー膜 1 3 が形成される。したがって、基板 1 2 の表面にビニリデンフルオライド系ポリマー膜 1 3 が積層した積層体 1 5 が完成する。

20

【 0 0 1 9 】

次に、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜 1 3 を摩擦転写装置 1 によって作成する際の条件となる、ブロック 1 1 の材料、基材 1 2 の材料または表面処理、加熱部 3 の温度、掃引速度、および加圧時にかける圧力について説明する。

【 0 0 2 0 】

ブロック 1 1 の材料は、ビニリデンフルオライド系ポリマーとすることができ、中でもビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンとの共重合体である P (V D F / T r F E) 共重合体が最も良い。

30

【 0 0 2 1 】

なお、ビニリデンフルオライド系ポリマーは、これに限らず、たとえば、ビニリデンフルオライド (V d F) のホモポリマーや、V d F と他のモノマーとを共重合したコポリマーを使用できる。V d F と共重合可能な他のモノマーとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン (T F E) 、クロロトリフルオロエチレン (C T F E) 、トリフルオロエチレン (T r F E) 、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 、 (パーフルオロブチル) エチレン、 (パーフルオロオクチル) プロピレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ビニレンカーボネート、エチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ピバリン酸ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、V e o v a - 9 (商品名、シェル社製) 、V e o v a - 1 0 (商品名、シェル社製) 、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ノルボルナジエン、クロトン酸およびそのエステル、アクリル酸およびそのアルキルエステル、メタクリル酸およびそのアルキルエステルなどがあげられ、これらの 1 種以上を V d F と共重合させたコポリマーを使用できる。

40

【 0 0 2 2 】

なかでも、摩擦転写工程における製膜性に優れ、塗布するだけで強誘電性を発現しうる結晶構造を有する点から、V d F と他のモノマーとを共重合したコポリマーが好ましく、ビニリデンフルオライドとトリフルオロエチレンの共重合体である P (V D F / T r F E) 共重合体がより好ましい。

50

【 0 0 2 3 】

ビニリデンフルオライド系ポリマーとして、V d F と他のモノマーとを共重合したコポリマーを使用する場合、ビニリデンフルオライド系ポリマー中におけるV d F の繰り返し単位の含有比率は、その後真空蒸着するビニリデンフルオライド系オリゴマーのI型結晶構造形成に優れる点から、2 ~ 9 8 モル%が好ましく、2 0 ~ 8 0 モル%がより好ましい。

【 0 0 2 4 】

ビニリデンフルオライド系ポリマーの数平均分子量は、使用するポリマーの種類にもよるが、摩擦転写工程における製膜性や溶剤溶解性に優れる点から、1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 0 が好ましく、1 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 0 より好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

ポリマー膜は、ビニリデンフルオライド系ポリマー以外にも、他のポリマーなどを添加剤として含んでいてもよい。ただし、その後真空蒸着するビニリデンフルオライド系オリゴマーのI型結晶構造形成に優れる点から、ビニリデンフルオライド系ポリマー以外のポリマーを実質的に含まないことが好ましい。なお、本発明の効果を損なわないためには、ポリマー膜中のこれらの添加剤の含有量は、0 ~ 3 0 質量%であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

ポリマー膜の厚さは、ビニリデンフルオライド系オリゴマー膜の強誘電特性に影響を与えない点から、0 . 5 ~ 1 0 0 0 0 0 n m が好ましく、0 . 5 ~ 1 0 0 0 n m がより好ましい。

20

【 0 0 2 7 】

基材12は、ブロック11の材料により適宜選択できる。例えば、ガラス基板、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリアクリレート、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、または芳香族ポリエステル(液晶ポリマー)等で構成されるプラスチック基板(樹脂基板)、石英基板、シリコン基板、ガリウム砒素基板等の絶縁性基板や導電性シリコンを用いることができる。基材12は、この中でもプラスチック基板(樹脂基板)、石英基板、またはシリコン基板が好ましく、さらにはシリコン基板または石英基板がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、基板12は、Pd、Pt、Au、W、Ta、Mo、Al、Cr、Ti、Cu、Ni、Li、Ca、Mgまたはこれらを含む合金等の金属材料からなる基板を用いても良い。基材12は、この中でもPt、Au、W、Ta、Al、Cr、Ti、またはCuが好ましく、さらにはPt、Au、Al、Cr、Ti、Cuがより好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

また、絶縁性基板上のビニリデンフルオライド系ポリマー膜13が形成される側に、塗布法もしくは蒸着法によって、前述の金属材料、ITO、FTO、ATO、またはSnO₂等の透明導電性酸化物、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、またはフラーレン等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリピロール、PEDOT(poly-ethylenedioxythiophene)のようなポリチオフェン、ポリアニリン、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリフルオレン、ポリカルバゾール、ポリシランまたはこれらの誘導体等の導電性高分子材料等が電極として形成されていても良い。

40

【 0 0 3 0 】

この電極材料は、Pt、Au、W、Ta、Al、Cr、Ti、Cu、ITO、FTO、ATO、カーボンナノチューブ、ポリアセチレン、ポリピロール、PEDOT、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレンが好ましく、さらにはPt、Au、Al、Cr、Ti、Cu、ITO、FTO、カーボンナノチューブ、ポリピロール、PEDOT、ポリチオフェン、ポリアニリンがより好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、基板12の摩擦転写される側の表面上は、シランカップリング剤等の表面処理剤

50

で処理するとよい。これにより、摩擦転写を行う際に、欠陥がより少なく配向性の高いビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 を製造することができる。

【0032】

この表面処理剤は、例えば基板 12 にシリコン（シリコンウェハー）を用いる場合であれば、有機シラン類、モノアルキルシラン類、ニトリル化合物類、アルキルチオール類などが好ましい。

【0033】

これにより、ブロック 11 の材料が、摩擦転写してもシリコンそのものの表面に転写されないような物質である場合に、該物質をシリコン表面に摩擦転写することが可能となる。

10

【0034】

摩擦転写を行う際の加熱部 3 の温度としてはブロック 11 の材料の種類により適宜選択できる。具体的には、加熱部 3 の温度を、0 ~ 300 とすることができ、好ましくは 25 ~ 250 とすることができ、より好ましくは 25 ~ 200 とすることができ。

【0035】

また、掃引速度はブロック 11 の材料の種類により適宜選択できる。具体的には、掃引速度を、0.01 ~ 10 m/min とすることができ、好ましくは 0.01 ~ 5 m/min とすることができ、より好ましくは 0.01 ~ 1 m/min とすることができ。

【0036】

加圧時にかける圧力は、ブロック 11 の材料の種類により適宜選択できる。具体的には、圧力を、0.1 ~ 750 kgf/cm² とすることができ、好ましくは 0.5 ~ 500 kgf/cm² とすることができ、より好ましくは、0.5 ~ 100 kgf/cm² とすることができ。

20

【0037】

前述の条件で基板 12 の表面に転写されたビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 は、真空蒸着法や、スピンコート法の様な塗布法で基板 12 の表面に製膜された場合に比べて、強誘電性を示す I 型結晶構造の比率が大きく、分子鎖の長軸方向が基板に平行配向（以下、I 型平行配向と呼ぶ）しており、かつ一軸配向している。ここで 1 軸配向とは、基板面内において特定の 1 方向に分子主鎖が配列することをいう。ビニリデンフルオライド系ポリマーの場合、摩擦転写の挿引方向に分子主鎖が 1 軸性で配列して成膜される。

30

【0038】

例えば材料にビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 を用いた場合、その上に真空蒸着するビニリデンフルオライド系オリゴマーが強誘電性を示すために必要な I 型結晶構造を誘起しやすい結晶構造である I 型結晶構造に近い結晶構造、もしくは I 型結晶構造がブロック材料であるときと比べて増加する。また、他にも、分子鎖の長軸方向が基板 12 に対して平行配向しやすくなる。従って、摩擦転写することで、より I 型結晶構造もしくは、I 型結晶構造に近いビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 を形成することができる。

【0039】

また、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 は、真空蒸着法や、スピンコート法の様な塗布法で製膜するのに比べて、溶剤を使用することも無く、また、ビニリデンフルオライド系ポリマーの使用量を削減できて、コストダウンを図ることができる。

40

【0040】

また、成膜と同時に配向でき、しかも室温雰囲気下で実行可能であるため、真空蒸着法や、スピンコート法の様な塗布法で製膜するのに比べて非常に効率よくビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 を得ることができる。

【0041】

このようにして摩擦転写法により基板 12 の上にビニリデンフルオライド系ポリマー膜 13 を積層した中間積層体 15 に、さらに VDF オリゴマー膜 14 を真空蒸着によって積層し、積層体 16 を得る。この真空蒸着において、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜

50

13は、テンプレートとして用いられ、配向誘起膜として機能する。

【0042】

この真空蒸着は、蒸着源の温度の温度が50～400度で行うことができ、100～300度とすることが好ましく、120～200度とすることがさらに好ましい。

【0043】

また、真空蒸着時の中間積層体15の温度は、0度～130度で行うことができ、25度～100度とすることが好ましく、30度～100度とすることがさらに好ましい。

【0044】

また、蒸着速度は、0.1nm/min～1000nm/minとすることができ、1nm/min～500nm/minとすることが好ましく、1nm/min～15nm/minとすることがさらに好ましい。

10

【0045】

蒸着するVDFオリゴマー膜14の材料は、VDFオリゴマー($\text{CF}_3 - (\text{CH}_2\text{CF}_2)_n - \text{I}$ 、もしくは、 $\text{CF}_3 - (\text{CH}_2\text{CF}_2)_n - \text{C}_2\text{H}_5$ ：ここで、化学式中のnは量体数を示す)等のビニリデンフルオライド系オリゴマー材料を用いることができるが、中でもVDFオリゴマーが最も良い。

【0046】

このVDFオリゴマーは、特開2005-200623号公報に開示されている製造方法を用いることにより得ることができる。

この製造方法を用いると分子量分布が狭い重合体や分岐の比率の少ない重合体を合成でき、I型結晶構造の含有比率が高いビニリデンフルオライド単独重合体を得ることができる。

20

【0047】

また、このようにして得たVDFオリゴマーのヨウ素末端を末端変性し、 $n = 4 \sim 70$ のビニリデンフルオライド系オリゴマーを用いても良い。ヨウ素末端の末端変性は、国際公開第2005/089962号パンフレットに開示されているように、官能基の種類や、ビニリデンフルオライド単独重合体のビニリデンフルオライドの繰り返し単位などによって、種々の方法で行うことができる。

【0048】

VDFオリゴマーを用いる場合には、 $n = 4 \sim 70$ のものが好ましく、 $n = 4 \sim 60$ のものがより好ましく、さらには $n = 4 \sim 50$ のものが最も好ましい。

30

【0049】

オリゴマー膜の厚さは、強誘電特性等の電気物性発現に優れる点から、1～10000nmが好ましく、1～50000nmがより好ましい。

【0050】

このようにして、摩擦転写法によって基板12の表面にI型平行配向し、かつ一軸配向しているビニリデンフルオライド系ポリマー膜13を成膜し、さらに蒸着によってビニリデンフルオライド系ポリマー膜13を配向誘起膜としてI型平行配向しているVDFオリゴマー膜14を成膜することができる。

【0051】

これにより、I型平行配向し、かつ一軸配向したVDFオリゴマー膜14を室温に近い温度で作成することが可能となる。すなわち、摩擦転写法によりビニリデンフルオライド系ポリマー膜13をI型平行配向し、かつ一軸配向させ、その上にVDFオリゴマーを蒸着することでI型平行配向し、かつ一軸配向したVDFオリゴマー膜14を簡単に創作でき、製造設備のコストダウンおよび製造工程の簡略化を図ることができる。

40

【0052】

I型平行配向し、かつ一軸配向しているVDFオリゴマー膜14は、分子鎖の方向が揃っており、初期ポーリング時の分子運動が小さくてすみ、ヒステリシスがとれやすいという効果が得られる。

【0053】

50

また、VDFオリゴマー膜14により、フィルターを入れて特定波長の取り出しを行えば、偏光赤外分光への応用が可能である。

【0054】

また、スピンコート膜の場合であれば平行配向およびI型の割合は低く、また一軸配向をとることは無い。上述したVDFオリゴマー膜14では、ほぼ完全に平行配向およびI型であり、かつ一軸配向をとっている。

【0055】

また、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜13を摩擦転写により基板12に積層させたため、塗布法に比べて溶媒が不要でVOCフリーにできる、極薄膜が簡単にできる、1軸配向膜ができる、およびアニーリング処理が不要であるといった利点がある。

10

【0056】

また、VDFオリゴマー膜14を半導体材料として用いる場合、VDFオリゴマー膜14の一軸配向の方向をチャンネル長方向に沿ってほぼ平行となるように揃えることで、チャンネル領域におけるキャリア移動度が高いものとなり、強誘電体メモリの動作速度をより早いものとすることができる。

【0057】

また、VDFオリゴマー膜14を半導体材料として用いる場合、VDFオリゴマー膜14の主鎖をチャンネル幅方向に沿って一軸配向させることで、強誘電体膜としてのVDFオリゴマー膜14の上面には、VDFオリゴマー膜14の配向方向に沿って微小な溝が形成される。このため、VDFオリゴマー膜14の上面に液状材料を供給すると、この液状材料をチャンネル幅方向に沿って優先的に濡れ広がらせることができる。この結果、比較的細幅のゲート電極を形成することができる。したがって、ソース電極3とドレイン電極4との間隔(チャンネル長)を小さくすることができ、トランジスタとしての特性の向上を図ることができる。

20

【0058】

また、このように作製したVDFオリゴマー膜14や積層体16は、液晶配向膜、有機物もしくは無機物蒸着時の配向誘起膜、FE-RAM、赤外線センサー、マイクロホン、スピーカー、音声付ポスター、ヘッドホン、電子楽器、人工触覚、脈拍計、補聴器、血圧計、心音計、超音波診断装置、超音波顕微鏡、超音波ハイパーサーミア、サーモグラフィ、微小地震計、土砂崩予知計、近接警報(距離計)侵入者検出装置、キーボードスイッチ、水中通信バイモルフ型表示器、ソナー、光シャッター、光ファイバー電圧計、マイクロホン、超音波光変調偏向装置、超音波遅延線、超音波カメラ、POSEFET、加速度計、工具異常センサ、AE検出、ロボット用センサ、衝撃センサ、流量計、振動計、超音波探傷、超音波厚み計、火災報知器、侵入者検出、焦電ピジコン、複写機、タッチパネル、吸発熱反応検出装置、光強度変調素子、光位相変調素子、光回路切換素子などの圧電性、焦電性、電気光学効果あるいは非線形光学効果を利用したデバイスに利用可能である。

30

【実施例1】

【0059】

次に、この発明の実施例をあげて説明するが、この発明はかかる実施例のみに限定されるものではなく、多くの実施の形態を得ることができる。

40

【0060】

この実施例では、P(VDF/TrFE)共重合体(75mol%/25mol%)で示されるポリマー粉末を、加圧成形することによりブロック11を得た。このブロック11を用いて摩擦転写装置1により、シリコン基板(基板12の一例)上に摩擦転写を行った。この摩擦転写されたポリマー膜の上に、 $\text{CF}_3 - (\text{CH}_2\text{CF}_2)_{2.4 \sim 8} - \text{C}_2\text{H}_4$ で示されるVDFオリゴマーを蒸着した。

【0061】

摩擦転写は、次の条件で行った。

基板温度：130

掃引速度：0.05m/min

50

圧力：4.1 kgf/cm²

摩擦転写装置：株式会社井本製作所製のIMC-115A型

このようにして摩擦転写を行った結果、シリコン基板上にI型平行配向したP(VDF/TrFE)共重合体膜(ビニリデンフルオライド系ポリマー膜13の一例)を形成することができた。

この摩擦転写法により作成されたビニリデンフルオライド系ポリマー膜13は、I型平行配向かつ一軸配向していることが確認された。

【0062】

蒸着は、次のように基板温度のみを変えた5種類の条件で行った。

【0063】

試料：VDFオリゴマー(n=24.8)

基板温度：室温、30、40、50、70

蒸着速度：約1nm/min

VDFオリゴマー膜の膜厚：50nm

蒸着装置：サンヨー電子株式会社 SVC-700TURBO-TM

このようにして蒸着を行った結果、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜13の表面にVDFオリゴマー膜14を形成することができた。

【0064】

図2は、蒸着前のVDFオリゴマーの一回反射ATRスペクトルを示す。このスペクトルは、赤外分光装置として日本分光株式会社製のFT/IR660を用いて測定したものである。このスペクトルにより、VDFオリゴマーは、II型結晶構造をとっていることを確認できる。

【0065】

上述した蒸着により作成したVDFオリゴマー膜14を、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、原子間力顕微鏡(AFM)観察で評価したところ、図3および図4に示す結果が得られた。これら図3、図4のスペクトルは、いずれも、赤外分光装置として日本分光株式会社製のFT/IR660を用いて測定したものである。

【0066】

ここで、図3は、各基板温度で作成したVDFオリゴマー膜14のAFM像を説明する説明図である。

図3(A)~(D)に示すように、蒸着時の基板温度が上がるにつれてVDFオリゴマー膜14のグレインサイズが大きくなっていることを確認できた。

【0067】

また、図3(E)に示すように、自乗平均面粗さは、基板温度40で最も細かく、30で少し粗く、50でより粗く、70でさらに粗くなっている。また図3(E)に示すように、山と谷の高低差は、30と40では変わらず、50では高く、70ではより高くなっている。

【0068】

図4は、各基板温度で作成したVDFオリゴマー膜14の透過IRスペクトルを示す。

【0069】

各基板温度で作成したVDFオリゴマー膜14のスペクトルを見ると、蒸着時の基板温度を高めると、I型結晶構造に特徴的なピーク(1270cm⁻¹)増大しており、基板温度が30度以上となるとI型となっていることを確認できた。また、このスペクトルの1400cm⁻¹付近(図の点線参照)のピーク強度から、VDFオリゴマー膜14は、分子鎖の長軸方向が基板12に対してほぼ平行配向していることがわかる。

【0070】

また、図5は、基板温度40で蒸着した場合のVDFオリゴマー膜14の偏光IRスペクトルを示す。このスペクトルは、ビニリデンフルオライド系ポリマー膜13を摩擦転写するときの掃引方向に平行なスペクトル(細線)と、掃引方向に垂直なスペクトル(太線)とを示している。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

この2つのスペクトルにより、VDFオリゴマー膜14がI型平行配向かつ一軸配向していることを確認できた。

【 0 0 7 2 】

図6は、VDFオリゴマー膜14の膜厚を増加させた場合の測定結果であり、図6(A)はIR、図6(B)は偏光IR、図6(C)はAFM像を示している。

この測定結果は、Si/VDF(150nm)/Al(200nm)、基板温度40で電気特性を評価したものである。

【 0 0 7 3 】

この検査結果により、蒸着するVDFオリゴマー膜14の膜厚を増加させてもI型平行配向かつ一軸配向していることを確認できた。 10

【 0 0 7 4 】

図7は、VDFオリゴマー膜14のDEヒステリシス測定の結果を示す説明図である。

測定の結果、残留分極は約77mC/cm²であり、DEヒステリシスを測定できた。

【 0 0 7 5 】

以上の結果から、I型平行配向かつ一軸配向した強誘電性VDFオリゴマー膜14を得たことを確認できた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 6 】

20

【図1】摩擦転写法に用いる摩擦転写装置の外観構成図。

【図2】VDFオリゴマーの蒸着前の一回反射ATRスペクトルを示すチャート。

【図3】VDFオリゴマー膜のAFM像を説明する説明図。

【図4】VDFオリゴマー膜の透過IRスペクトルを示す説明図。

【図5】VDFオリゴマー膜の偏光IRスペクトルを示すチャート。

【図6】VDFオリゴマー膜の膜厚を増加させた場合の測定結果を示すチャート。

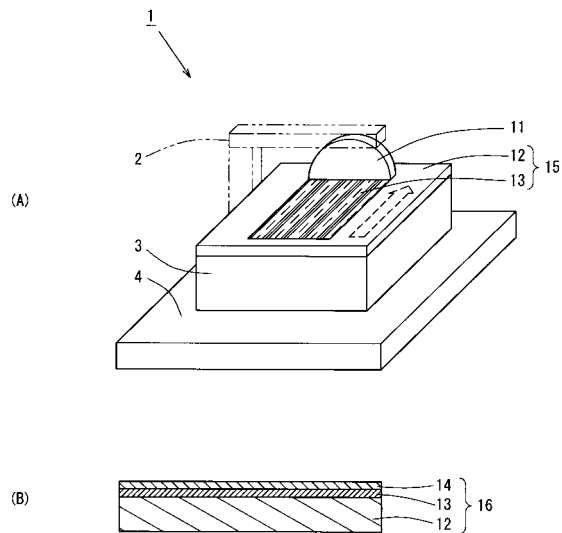
【図7】VDFオリゴマー膜のDEヒステリシス測定の説明図。

【符号の説明】

【 0 0 7 7 】

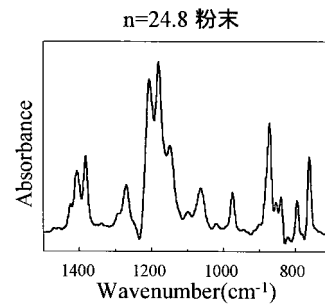
12...基板、13...ピニリデンフルオライド系ポリマー膜、14...VDFオリゴマー膜、
16...積層体 30

【図 1】

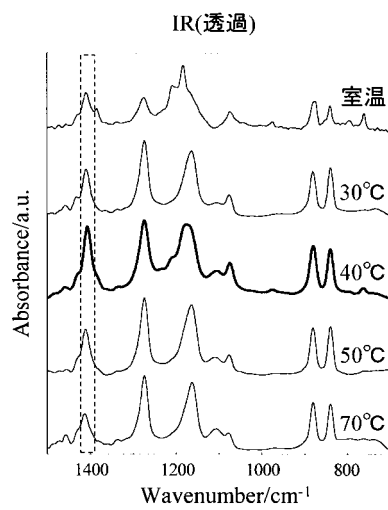


12…基板
13…フッ化ビニリデン系ポリマー膜
14…VDFオリゴマー膜
16…積層体

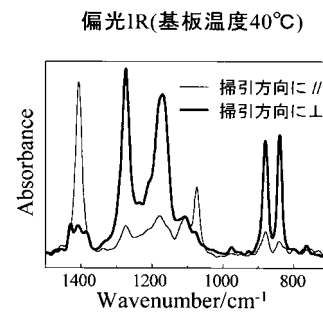
【図 2】



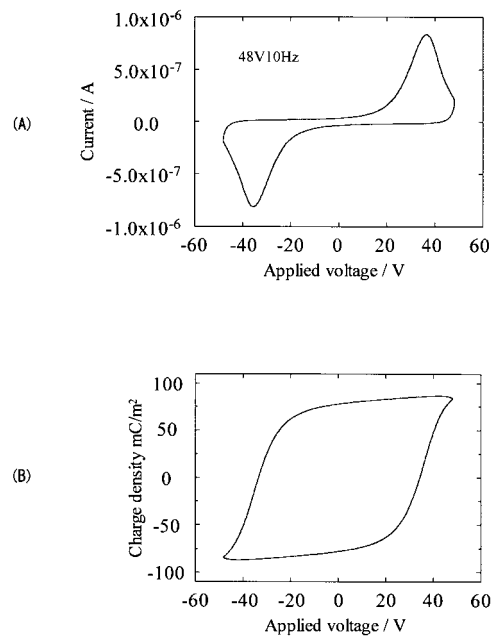
【図 4】



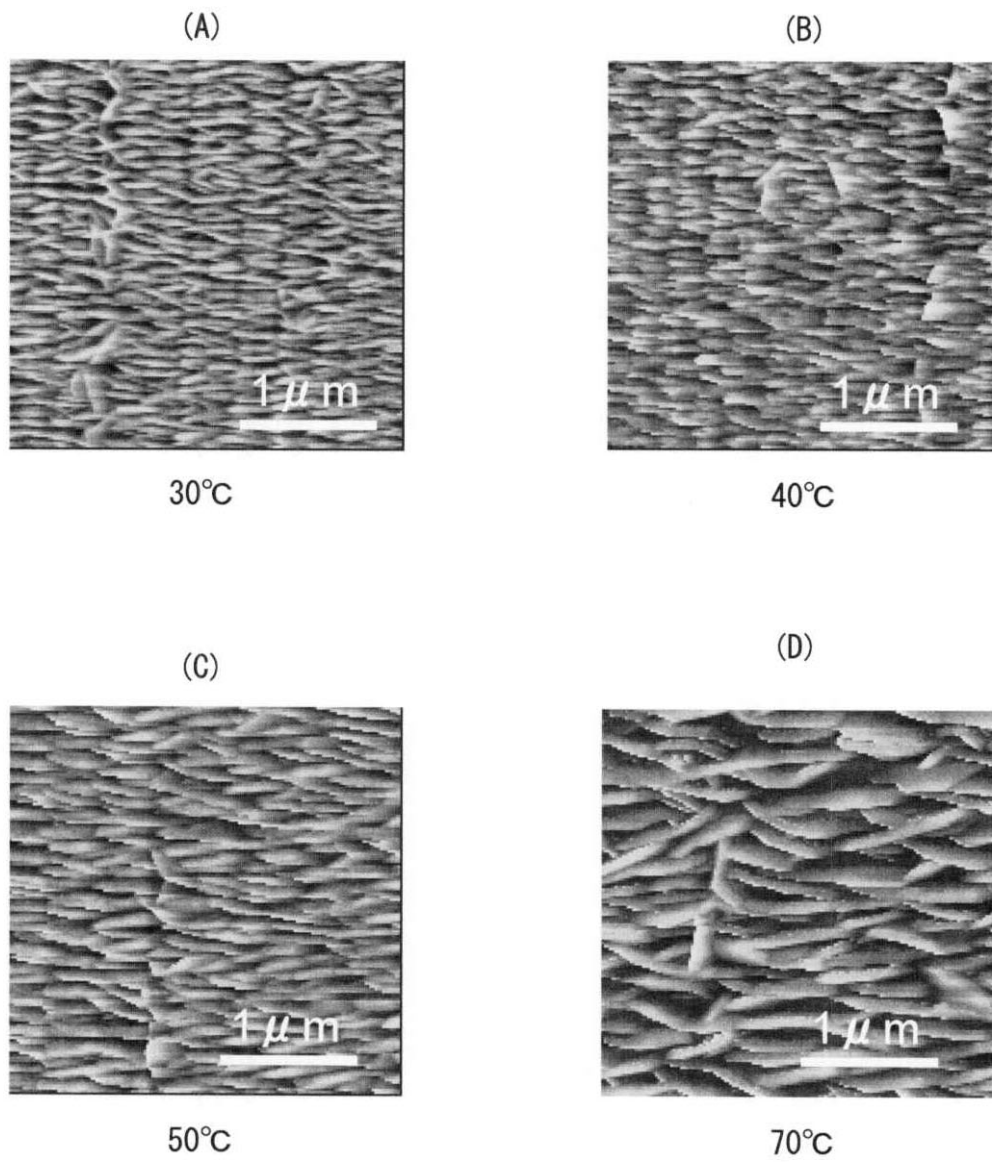
【図 5】



【 図 7 】



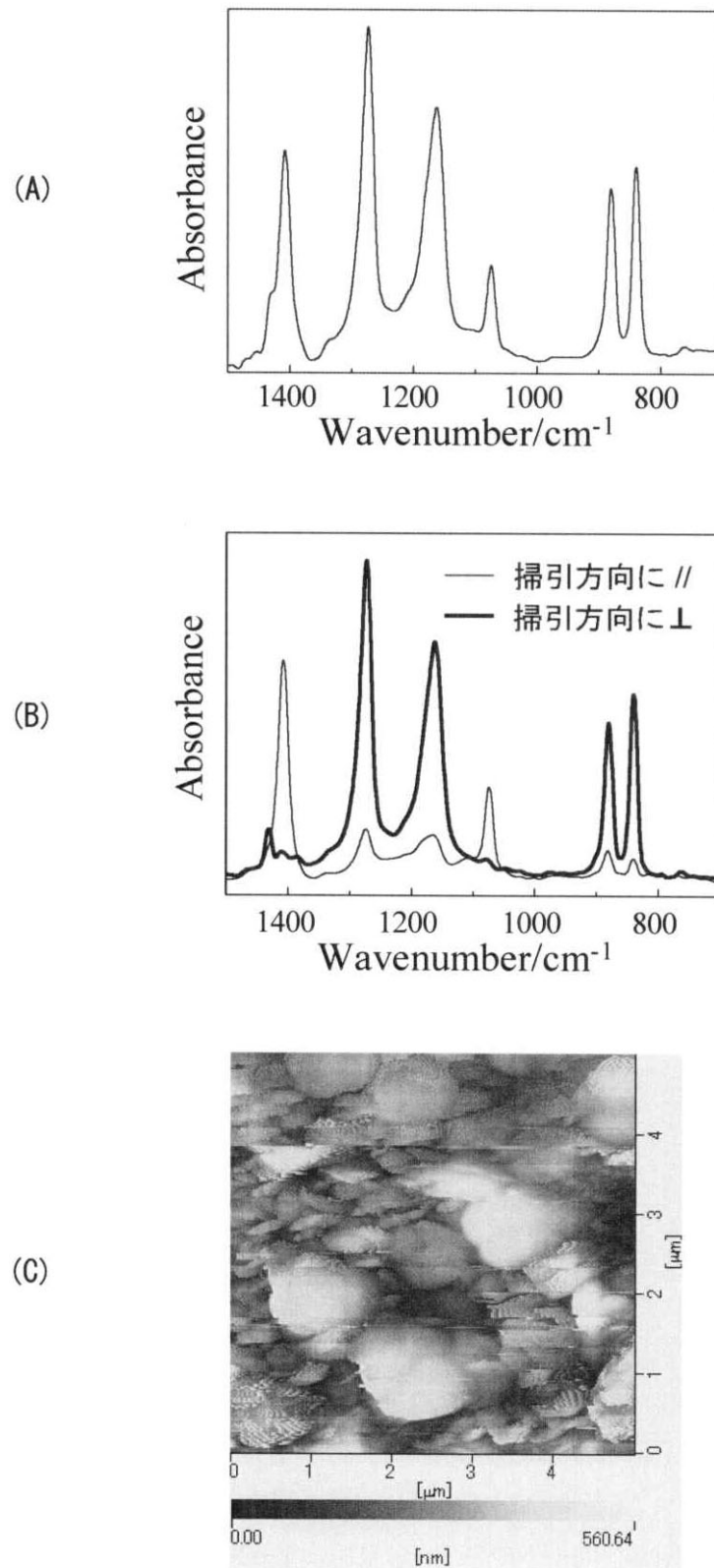
【 図 3 】



(E)

	30°C	40°C	50°C	70°C
自乗平均面粗さ	27nm	23nm	37nm	68nm
山と谷の高低差	100nm	100nm	130nm	250nm

【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 41/26 (2006.01)

(74)代理人 100154209

弁理士 大石 憲一

(72)発明者 石田 謙司

兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 上田 裕清

兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 黒田 雄介

兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 - 1 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 小谷 哲浩

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 高 明天

大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 4F100 AB11 AK19B AK19C AL01B AT00A BA03 BA07 BA10A BA10C EC04B

EH66C GB41 JG05C

4K029 BA62 BB07 CA01 FA07

5F083 FR00 JA36 JA37 JA38 JA39 JA42 JA60 PR22