

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560374

研究課題名(和文)自己組織化ナノ結晶による強誘電トンネル効果の解明と新規メモリ素子の実現

研究課題名(英文) Investigation of ferroelectric tunnel effect by self-organized nano-crystals and realization of new memory application

研究代表者

西田 貴司 (Nishida, Takashi)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号：80314540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体をナノサイズの薄膜とすることで特異なトンネル効果が現れ、トンネル電流は分極に依存するので、これを用いた新型メモリが期待されている。しかし、物性解明のためには理想的な強誘電体トンネル接合を作ることが重要で、超高品質なナノ結晶や膜の形成と評価技術の構築が求められる。本研究では、スパッタ法を改良した新開発のナノ結晶成長手法により各種強誘電体および金属のナノ結晶育成に取り組んだ。研究前期で、作製条件の最適化と改良により自己組織的にサイズ、配置を制御したナノ結晶育成が実現できた。さらに後期には、ナノシートを得、さらに積層や、微小領域や超微小電流の計測を実現できた。

研究成果の概要(英文)：New tunneling phenomena in nano-sized ferroelectric thin films have been expected to apply for the universal memory with high density and without degradation. However, the phenomena have not been revealed for device applications, sufficiently. Thus, high quality ferroelectric nano-crystalline multilayers have been required for the development. In this study, newly developed sputtering technique was subjected to depositions of ferroelectric and metal nano-crystals. From the optimization of the deposition conditions and the improvement of sputtering equipments, high quality nano-crystals of several ferroelectric materials with uniform size and position can be obtained, in first step of this study. Consequently, the nano-sheet and their multilayer structure can also be fabricated, and nano-region and high current sensitivity observations in obtained specimens were also performed, successfully.

研究分野：工学

キーワード：ナノ結晶 強誘電体 スパッタ法 自己組織化 原子平坦

1. 研究開始当初の背景

最近、電子セラミックスなどの強誘電体材料では新奇な現象として、材料をナノサイズにしたとき、強誘電分極と相互作用する特異なトンネル電流が見いだされ、非常に注目されている。現時点では物理機構は未解明である。しかし、この現象を応用することで、ナノサイズ、超低消費電力、高耐久の究極のメモリ素子が得られるため、現象解明が渴望されている。

2. 研究の目的

本研究は、独自の手法・アプローチとして、(1)自己組織化を利用した高品質なナノ結晶育成、(2)超高感度電流測定による強誘電体ナノ膜の界面状態評価、を活用することで、この新現象の解明に取り組むとともに、将来の応用に有用な知見の獲得を目指す。

3. 研究の方法

自己組織化ナノ結晶の育成技術の確立を目指す。特に、基礎的な評価・解析である結晶構造解析を進め、これまでにない均質、超高品質な強誘電体ナノ結晶を実現する。

そのために、申請者が考案した新規手法を用いる。まず、単結晶材料を表面処理すると原子レベルで平坦になり、さらに、周期的に段差(ステップ)が形成される、いわゆるステップ-テラス構造が得られる。これを基板として、スパッタ法でセラミックス膜を形成する。ここで、基板前面に斜めスリットを置いて、スパッタ粒子を微小角で表面に斜入射させる、かつ運動量を制御することで、基板のステップ-テラス構造を反映した自己組織的な結晶成長を促す。

並行して、得られたナノサイズ結晶の電気的特性評価を行うために、走査型プローブ顕微鏡および電気的特性測定システムの改修により極限の低ノイズ、超微量電流化を図る。

4. 研究成果

ナノ結晶の作製手法としては、スパッタの基板直上に図1のような障壁板を配置し、飛来粒子の運動量を限定することでナノ結晶の選択的育成を図る独自手法を用い、さらに手法の改良を進めた。

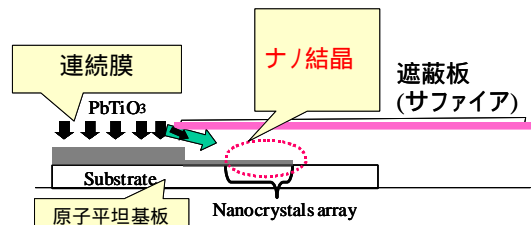


図1 運動量制御ナノ結晶育成スパッタ

その結果、サイズと配置の揃った PbTiO3 系

(PZT)ナノサイズ結晶(図2)が得られた。各結晶はリソグラフィプロセスによらずとも成長位置が制御され、70nm 周期となっている。しかし、一部の結晶に異常成長しているものが見られ、組成ずれや運動量のばらつきなどの結果と思える。

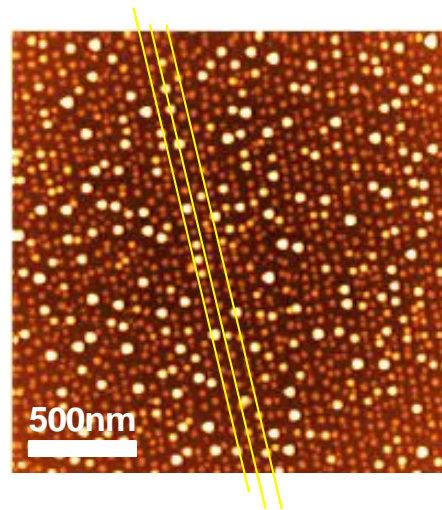


図2 自己組織化 PZT ナノサイズ結晶

そこで、特に成長レートを最適化し、改善を試みた。その結果、最適レートに近づく、2次元成長が促進され、ナノシートを得ることが出来た。図3には、ナノシートに成長した部分では、3次元成長による結晶粒が消滅しているエリアが見られる。

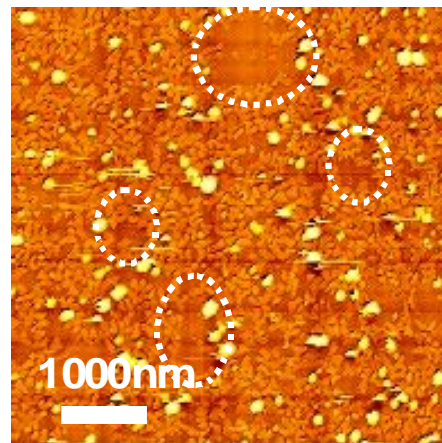


図3 PZT ナノシートの成長

レートをさらに調整することで、このエリアが大きく広がる様子が確認され、全面的にナノシートの成長が得られた。(図4)ただ、不純物や表面処理の制限で完全に表面に針状の結晶や、最表面に微細な粒状の結晶が残る結果となり、ここは、in-situ 成長などによるさらなる精密成長技術の研究が期待される部分である。また、この部分では、ナノシートに関わらず、高品質結晶による X 線の強力な反射と高い配向度(0.1度以下)が放射光 XRD および顕微ラマン分光測定により確認された。

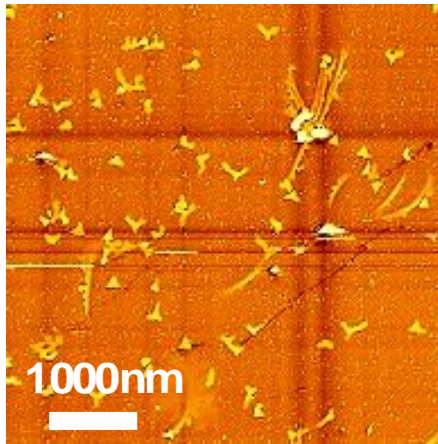


図4 自己組織化 PZT ナノシート

同様なことは、同手法による Pt ナノシートの成長、さらにはその上への PZT 成長および BaTiO₃ 系、BaTaO₃ 系材料の成長でも確認された。このように、各種材料で極めて平坦なナノシート積層体を作製することが出来た。

得られたナノシート試料にて超高感度電流計を接続した走査型プローブ顕微鏡を接続し、電流分布を測定した結果が図5である。表面には周期的にナノレベルの結晶成長部分があり、この部分ではトンネル電流が変調を受けるため、電流像の変調が観測された。

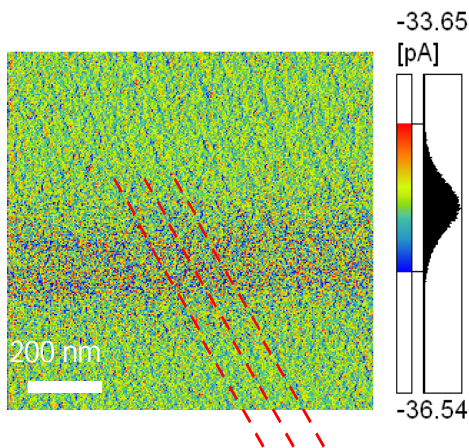


図5 ナノシートの電流 AFM 像

ナノ構造によるトンネル電流が得られたが、探針のドリフトやノイズに加えて、ナノ結晶の結晶欠陥のため、安定した電流を得るのは困難であった。そこで、Ba 系の積層構造に SPM ではなく通常の電極を形成して、微小電流測定系に接続し、電圧ストレスと熱印加による電荷吸収・放出の検出による欠陥分析(改良型熱刺激電流)を行った。その結果が図6で、電圧ストレスで結晶欠陥に注入された電荷の放出の検出がなされ

ている様子が観測された。この結果から、結晶欠陥の種類は 0.6, 0.7, 0.8 eV の 3 種類あることが見いだされた。

この3種の欠陥種はナノ構造の各部分に分布しているものと予想しているが、図6は通常電極の測定であり、解明には SPM での局所部分の測定が望ましく、これには温度・雰囲気制御型 SPM をベースとした新規の測定系構築が必要なため今後の課題である。

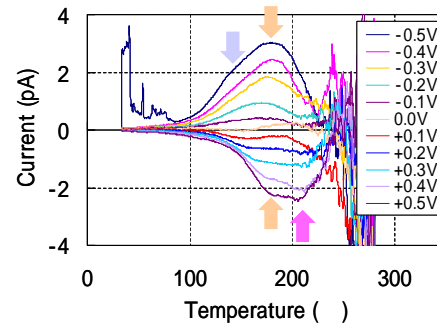


図6 ナノ膜の改良型熱刺激電流測定

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) T. Nishida, K. Hatada, R. Onodera, "Degradation and improvement of electrical properties of (Ba, Sr)TiO₃ thin film capacitors by heating process", *Trans. Mater. Res. Soc. of Japan* **39** (2014) pp.255-258, 査読あり
- (2) T. Nishida, R. Onodera, "Evaluation of microwave capacitors and tunable waveguides on (Ba, Sr)TiO₃ films deposited on sapphire substrates", *Trans. Mater. Res. Soc. of Japan* **39** (2014) pp.203-206, 査読あり
- (3) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Effects of Si and Ti impurities on electrical properties of sol-gel-derived amorphous SrTa₂O₆ thin films by UV/O₃ treatment", *Applied Physics A* **112** (2012) pp.425-430, 査読あり
- (4) L. Lu, M. Echizen, T. Nishida, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Low-temperature fabrication of solution-processed InZnO thin-film transistors with Si impurities by UV/O₃-assisted annealing", *AIP Advances* **2** (2012) pp.032111-1-032111-6, 査読あり
- (5) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, Y.

- Ishikawa, K. Uchiyama, T. Shiosaki, Y. Uraoka, "Thermally stimulated current analysis of defects in sol-gel derived SrTa₂O₆ thin-film capacitors", *JJAP* **51** (2012) pp.09LA18-1-09LA18-4, 査読あり
- (6) T. Nishida, K. Fuse, M. Furuta, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Crystallization using biomineralized nickel nanodots of amorphous silicon thick films deposited by chemical vapor deposition, sputtering and electron beam evaporation", *JJAP* **51** (2012) pp.03CA01-1-03CA01-5, 査読あり
- (7) L. Lu, Y. Miura, T. Nishida, M. Echizen, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Low-operating-voltage solution-processed InZnO thin-film transistors using high-k SrTa₂O₆", *JJAP* **51** (2012) pp.03CB05-1-03CB05-5, 査読あり
- (8) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Capacitance-voltage and leakage-current characteristics of sol-gel-derived crystalline and amorphous SrTa₂O₆ thin films", *Thin Solid Films* **520** (2012) pp.3620-3623, 査読あり

[学会発表](計 16 件)

- (1) T. Nishida, "Defects characterization of piezoelectric films", International Symposium of Ferroelectric Materials Toward Energy Harvesting (2016/02/24), Ryukoku University Avanti Kyoto Hall, Kyoto
- (2) T. Nishida, H. Fure, H. Yoshida, R. Tsujino, Y. Tominaga, R. Kobe, "Deposition of ZnO nanocrystals on atomically flat sapphire surface by sputtering", 第 25 回日本 MRS 年次大会 (2015/12/08), 横浜開港記念会館
- (3) 西田 貴司, 触 浩貴, 吉田 裕則, 辻野 椋太郎, "(Ba,Sr)TiO₃ 非線形誘電体薄膜の作製とマイクロ波チューナブルフィルタ特性の評価", 平成 27 年度(第 68 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会 (2015/09/27), 福岡大学, 福岡県
- (4) 触 浩貴, 吉田 裕則, 辻野 椋太郎, 冨永 雄太, 小部 椋, 西田 貴司, "スパッタリング法を用いた -Al₂O₃ 基板上への ZnO ナノ結晶育成および結晶性・表面構造の解析", 平成 27 年度(第 68 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会 (2015/09/27), 福岡大学, 福岡県
- (5) T. Nishida, Y. Tominaga, K. Takata, "Evaluation of crystal defects in Pb(Zr, Ti)O₃ films and fabrication of high quality nanocrystal films", International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014) (2014/08/28), Fukuoka University, Fukuoka, Japan
- (6) Y. Tominaga, T. Nishida, K. Takata, "Growth of ferroelectric and conductive atomically flat layer on sapphire substrate for nanosize measurement of ferroelectric nanocrystal", International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014) (2014/08/28), Fukuoka University, Fukuoka, Japan
- (7) K. Takata, Y. Tominaga, T. Nishida, "Fabrication of BST tunable capacitor on sapphire and evaluation of defect properties", International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014) (2014/08/28), Fukuoka University, Fukuoka, Japan
- (8) T. Nishida, Y. Tominaga, K. Takata, "Fabrication and analysis of microwave tunable device using BST thin films on sapphire", International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014) (2014/08/28), Fukuoka University, Fukuoka, Japan
- (9) 西田 貴司, 小野寺 亮, 高田 幸典 スパッタ(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜によるマイクロ波チューナブルフィルタ素子の作製", 第 23 回日本 MRS 年次大会 (2013/12/10), 横浜開港記念会館
- (10) 西田 貴司, 小野寺 亮, 高田 幸典 スパッタ(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の結晶欠陥による特性劣化と加熱処理による特性改善", 第 23 回日本 MRS 年次大会 (2013/12/09), 横浜開港記念会館
- (11) 西田 貴司, 高田 幸典, "サファイア基板の原子平坦表面上を利用した強誘電体 PbTiO₃ 自己組織化ナノ結晶アレイの形成", 九州表面・真空研究会 2013, 第 18 回九州薄膜表面研究会 (2013/06/15), 福岡大学
- (12) L. Lu, Y. Osada, Y. Kawamura, T. Nishida, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "High performance indium zinc oxide thin-film transistors fabricated by solution-process at low temperature", The 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012 (2012/12/05), Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- (13) 西田 貴司, "強誘電体薄膜での TSC の応用", 第 1 回熱刺激電流測定法に関する研究会(TSC 研究会) (2012/12/04), 東京工業大学, 大岡山南地区, 南講義棟, S01

講義室

- (14) L. Lu, M. Echizen, T. Nishida, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Low-operating-voltage ZnO-based thin film transistors using high-k SrTa₂O₆", TCM 2012 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials (former TCOs) (2012/10/24), Hersonissos, Crete, Greece
- (15) L. Lu, M. Echizen, T. Nishida, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Low temperature fabrication of wet-processed ZnO-based thin film transistors", The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (2012/09/07), Yasuda Auditorium, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japan
- (16) 呂 莉, 越前 正洋, 西田 貴司, 石河 泰明, 内山 潔, 塩崎 忠, 浦岡 行治, "熱刺激電流法によるSrTa₂O₆薄膜キャパシタの欠陥分析", 第 29 回強誘電体応用会議 (2012/05/25), コープイン京都, 京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.e-m.skr.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西田貴司 (Takashi Nishida)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号: 80314540