

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間： 2007 年度～ 2009 年度  
 課題番号： 19350114  
 研究課題名（和文） 強誘電性高分子の分極反転の時空間制御と不揮発性ポリマーメモリーの構築  
 研究課題名（英文） Spatial-temporal control of polarization reversal characteristics in ferroelectric polymer and development of non-volatile polymer memory devices  
 研究代表者  
 古川 猛夫（FURUKAWA TAKEO）  
 東京理科大学・理学部第一部化学科・教授  
 研究者番号： 90087411

研究成果の概要（和文）：フッ化ビニリデン系高分子は優れた特性を持つ強誘電体であるが、固体構造が複雑であるために物性の微視的な理解が遅れている。本研究ではその分極反転の過程について、探針を用いて分極状態の分布を測定する圧電応答顕微鏡法を用いて微視的に解明した。さらに長短時間領域の測定によって極めて早い分極反転が可能であることを示した。また応用としてメモリー素子としての基本動作を確認し、素子内での電荷挙動についても解明した。

研究成果の概要（英文）：Copolymers of vinylidene fluoride are high-performance ferroelectrics, although their microscopic understanding is missing due to their complex structure. In this study, we clarified the polarization reversal process microscopically by use of a piezoresponse force microscope that scans the distribution of polarization with a cantilever. We also measured the polarization reversal process at very short time and found that these polymers show very quick polarization reversal. In addition, we manufactured memory devices with a ferroelectric polymer and clarified the electronic behavior in these devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2008年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性・高分子機能材料・強誘電体・構造制御・分極反転・PFM・時分割 PFM・メモリー

## 1. 研究開始当初の背景

(1)本研究に関連する国内・国外の研究動向  
 強誘電性高分子の研究は、およそ 40 年前のポリフッ化ビニリデンに関する圧電性の発見を皮切りに、基礎および応用の両面において我が国が世界をリードしてきた。その多

彩な機能物性は依然として多くの研究者を魅了し続けているが、特に近年においては、有機材料特有の柔軟性を活かした新しいメモリーへの応用が強い関心を集めている。ポリマーメモリーは、無機材料に劣らない高速性を有する上、真空成膜装置などの大規模か

つ高価な装置を用いずに、スピントート法などの非常に簡易なプロセス手法により作成することが可能である。Intelをはじめとする大手各社(セイコーエプソン、フィリップス)および韓国政府が実用化を目指した開発に着手しはじめている。しかし、ポリマーメモリーの実用化には多くの課題が残されており、これらの課題を基礎研究の立場から明らかにしていく必要がある。

### (2)これまでの問題点と申請者の研究成果

実用化を考えるうえで最も深刻な問題となっていたのが、「駆動電圧の高さ」である。ポリマーメモリーの最有力候補であるフッ化ビニリデン(VDF)/三フッ化エチレン共重合体(TrFE)は、分子鎖の回転という大きな運動によって自発分極の向きを反転させるため、反転に必要な電場が無機強誘電体に比べおよそ10倍大きい。逆にいえば、無機同様の低い駆動電圧を実現するためには、膜厚を10分の1にする必要がある。そのため過去20年にわたって、その強誘電性の薄膜効果に関する研究が注目を浴びてきた。その多くの主張は、100nm以下の膜厚において強誘電性が急激に消失するというものであり、ポリマーメモリーの実用化を悲観視するものであった。しかし、我々はその原因を解明しようとする研究を進める中で、従来慣例的に用いられてきたアルミ電極が強誘電性の消失を引き起こしていることを見出し、金を電極に用いることで、少なくとも50nmまではその強誘電性が変化しないことを初めて明らかにした。現在40nmの薄膜試料において、3.3Vで300 $\mu$ sの分極反転時間を確認し、高電場印加時においては16nsといった高速分極反転が可能であることを実験的に証明している。さらに、この金電極試料においては、反転疲労回数がアルミ電極試料のおよそ1000倍となる10<sup>8</sup>回を記録しており、強誘電性高分子が高度な素子への応用対象となることを実証してきた。

### (3)今後の課題

以上の結果を踏まえ、実用化へ向けてさらに解決しなければならない課題が3点ある。

- ①. 強誘電性高分子の分極反転機構について、提唱されている微視的なモデルに関する実験的検証をおこない、かつ反転過程を微視的に定量的に取り扱うこと。
- ②. ポリマーメモリーの高集積化を鑑み、膜厚のサイズ制御のみならず、結晶1つにサイズを限定した場合の物性評価を行う必要がある。
- ③. 多結晶の集合体である強誘電性高分子においては、結晶粒界の分極反転におよぼす影響の定量的理解が必要である。さらに、強誘電性高分子と半導体との組み合わせで作成される1T型メモリー素子においては、分極反転挙動を支配する半導体層界面の空乏層

形成過程の理解が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究では、強誘電性高分子について、時間的にはナノ秒、空間的にはナノメートル領域における分極反転を測定し、未だ解明されていない分極反転機構を明らかにするとともに、分極状態を任意に制御できる技術群を確立することによって、ポリマーメモリーの実現に貢献することを目的とする。具体的には以下の3つの項目に重点を置く。

### (1)ナノ秒領域における分極反転挙動の理解と制御(今後の課題①に対応)

試料に印加する電圧パルスとして多彩なシーケンスを用いることによって、反転過程に対する諸条件の効果を検討する。また、分極反転の時間領域測定装置を改良し、10ナノ秒以下の時間領域測定を行うことによって、反転初期における反転核の生成・成長過程を検出する。その際、誘電緩和挙動と分極反転挙動の分離を厳密に行い、強誘電性高分子特有の結晶内部の分子熱揺らぎが、初期核の形成にどのような影響を及ぼしているのかを詳細に検討する。さらに、高電場極限における反転の極限時間を実験的に測定し、その電場依存性がどのような法則に従うのかを明らかにする。

### (2)局所領域における分極反転挙動の理解と制御(今後の課題①と②に対応)

従来、分極反転の測定はおよそ100 $\mu$ m四方の電極で制限される比較的大きな領域で行っているが、この測定をナノスケール領域に対して行う。走査プローブ顕微鏡を用いて、強誘電性高分子の結晶粒1つにおける分極反転挙動を測定する。分極反転の素過程をより直接的に検出することで、マクロな物性に反映している諸原因(構造因子・疲労特性・保持特性)を局所的な測定を通して理解し、制御する。

### (3)不揮発性ポリマーメモリーの構築(今後の課題③に対応)

メモリーのアーキテクチャは多岐にわたるが、本研究では半導体材料を同時に用いた、1T型のポリマーメモリーに特化した研究を行う。無機強誘電体を用いた1T型のメモリーは、600 $^{\circ}$ Cを超える高温アニールプロセスが特性劣化の大きな原因となっているのに対し、強誘電性高分子は結晶化アニール温度が高々140 $^{\circ}$ Cであるため、1T型の高集積性を活かしたメモリーの構築が可能だからである。現在予備実験にて、動作確認と基本的な特性評価を完了させている。本研究においては、半導体との界面が強誘電性高分子の分極反転に及ぼす効果、特に分極電荷を補償する電荷挙動を明らかにし制御することで、強誘電性高分子本来の物性を反映したメモリー素子を作成する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 超高速分極反転測定による高電場下での極限反転挙動の解明

スピコート法によって得られるフッ化ビニリデン共重合体薄膜に、シャドウマスクを用いてクロスポイントとなるように上下電極を蒸着し、測定試料を作成する。

最大振幅 50V、電圧遷移時間 1ns の高速パルス発生器を作成し、1GV/m を超える高電場極限における強誘電性高分子の分極反転時間を測定する。

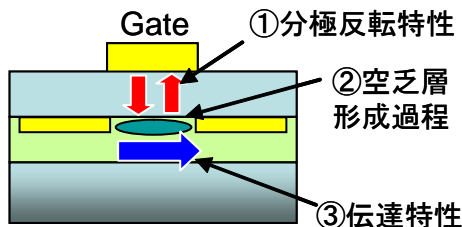
超高電場域においては絶縁破壊の心配があるが、パルス幅を制御することによって測定が可能となる。また、分極反転初期に形成される反転核の形成挙動をナノ秒領域から精密に行うことで、反転核の大きさ・形成時間・成長次元を決定する。さらに、時間的な分解能が上がることによって、室温で 300ns 近傍に観測される誘電緩和挙動と分極反転挙動の分離が容易になる。これらを厳密に分離することで、無機強誘電体にはない高分子強誘電体に特有の熱揺らぎが、反転核の形成にどのように関わっているのか明らかにする。

#### (2) 時間分割圧電顕微鏡による分極反転の微視的解明

走査プローブ顕微鏡を購入し、その測定モードの一つである圧電応答顕微鏡を用いて、分極の分布の測定をおこなう。その際に、パルス電場を印加することにより、反転過程を途中で止め、その際に分極分布を測定する測定システムを構築する。パルスの長さによって、分極状態がどう変化するかによって、反転過程を微視的に考察する。これにより、反転核生成頻度、成長速度等の微視的パラメータの定量化をおこなう。

#### (3) 不揮発性ポリマーメモリの構築

1T 型不揮発性ポリマーメモリは図に示すように、ゲート強誘電体層の双安定な分極状態をゲート電圧により制御し（書込み）、その分極状態に応じた双安定なソース/ドレイン間の電流を検出する（読出し）ことにより不揮発性メモリとして動作させる。このときの読み出しの閾値は強誘電体と半導



体との界面に形成される空乏層厚さによって決定されるが、同時に絶縁体である空乏層によって、分極反転特性が大きく変化する。そこで、強誘電体層の膜厚、Si 基板へのキャリアドーピング濃度、印加電圧によって、図中①

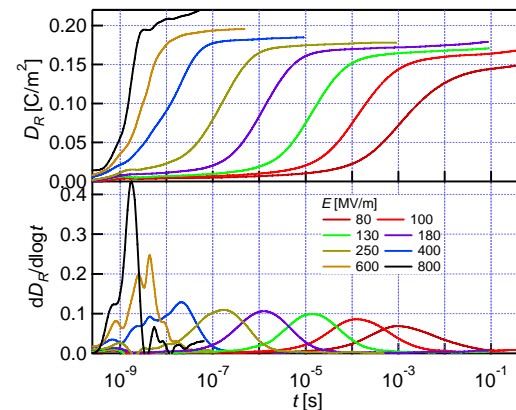
～③の特性がどのように変化するかを測定し、メモリー素子として最適な構成条件を決定する。また、強誘電体と半導体界面の電荷挙動を時間的かつ空間的ナノスケール領域の測定によって理解し、その知見を実用的な制御パラメーターにフィードバックする。

### 4. 研究成果

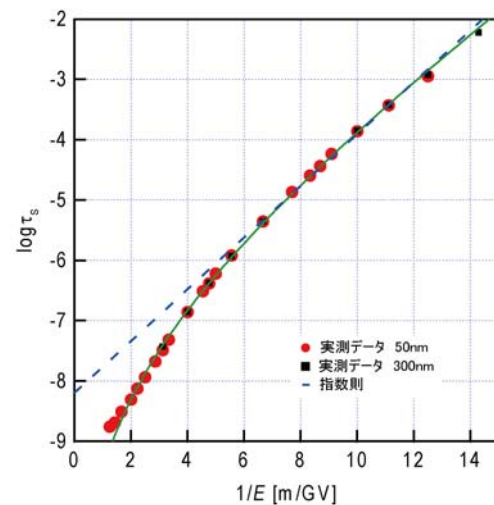
#### (1) 超高速分極反転測定による高電場下での極限反転挙動の解明

反転ダイナミクスの制御として、短パルスを用いた逐次分極反転、パルス間隔およびパルス幅に対する反転挙動の依存性の詳細な解析をおこない、反転特性を支配する種々の要因についての知見を得た。反転を繰り返すことによる反転特性の変化(反転疲労)および時間の経過に伴う反転特性の変化(インプリント)はメモリー応用における重要な障害となるが、その原因として結晶中の格子欠陥が重要であることを示した。

高電場下における分極反転挙動について、さらに短時間領域における測定精度を高めた結果、図のようにナノ秒領域の分極反転曲線の測定に成功した。



これより、各電場における反転時間を求め、電場依存性をプロットすると次の図のようになった。



ここで、縦軸は反転時間の対数、横軸は電場の逆数である。直線が指数則を示し、200MV/mより低い電場においては指数則に従っているが、それより高電場になると指数則から外れて、指数則より速く反転が進行することがわかった。

このように、分極反転速度の電場依存性が高電場域において変化し、これまで信じられていた反転速度の限界を超えた高速な分極反転を示すことを見いだした。これによって、より高速なメモリー素子としての応用が可能であることを示したことに加え、分極反転の機構を考察する上で重要な新たな知見を与えた。

## (2) 時間分割圧電顕微法による分極反転の微視的解明

新規に購入した走査プローブ顕微鏡を用い、カンチレバーを用いて電圧を加えることによる局所的な分極処理をおこない、圧電応答顕微法による分極分布の計測をおこなった。特に、個々の結晶が孤立して生成する超薄膜において個別の結晶の分極処理をおこなった。下図は、融解再結晶化をおこなった試料の表面 Topo 像および全面に+10Vを印加した後および-10Vを印加した後に測定したPFM像である。

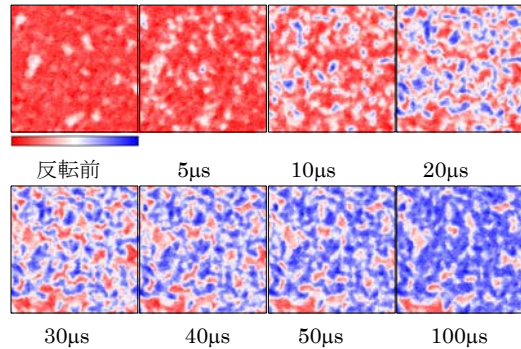


Topo 像 PFM 像:+10V 印加後 -10V 印加後

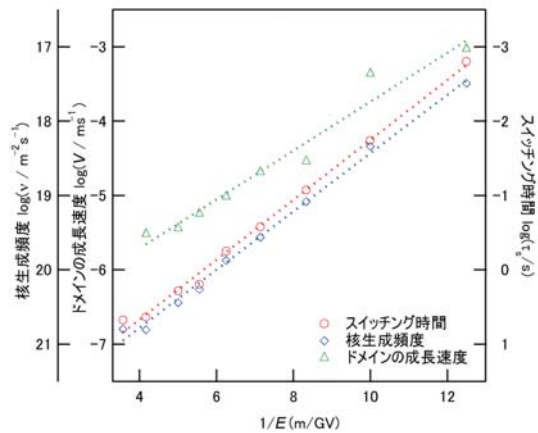
明るい部分および暗い部分がそれぞれ向きの異なる分極に対応し、針状に見える部分が明瞭な分極の反転を示していることがわかる。これまでの研究において、針状結晶は分子鎖が基板に平行に配向した edge-on ラメラであることを明らかにしたが、この PFM の結果はそれを裏付けるものである。さらに、この手法によって、局所的な分極制御が可能であることを示したと言える。

次に、個々の結晶内の分極反転計測をめざし、電圧の短パルスを走査プローブ顕微鏡内において試料に印加できるように装置の改造をおこなった。そのために、外部の任意波形発生器を増幅器を通して顕微鏡内の試料に接続し、さらに試料に生じる電荷応答を計測する電荷増幅器を接続した。このシステムを用いて、薄膜熱処理試料について電圧パルスを印加後、圧電応答顕微法によって分極反転の際の分極分布を測定した。あらかじめマイナス方向に分極処理をおこなった試料においては、試料全面がマイナス方向に分極を持っていることに対応した圧電応答を示す。これにプラス方向の電圧パルスを印加すると、部分的に圧電応答の極性が反転した領域

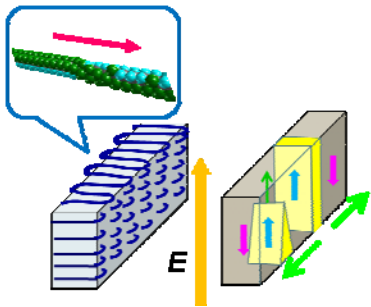
が観測された。この領域は、数、大きさ共にパルスの長さが長くなるに従って増加し、最終的には全面が反転した状態となった。下図にその例を示す。



赤色はマイナスの分極を示し、青色はプラスの分極を示す。マイナスの分極を持った状態の中から、プラスの分極を持った領域があらわれ、それが結晶粒の大きさにまで成長することがわかる。これは、分極が反転した小さな領域(反転核)が生成し、その領域が個々の結晶中を広がることによって反転が進行するとする反転核生成・成長モデルを支持する結果である。さらに、この画像から核生成頻度および成長速度を見積もることが可能となった。下図に得られた各量の電場依存性を示す。これら分極反転機構を解明する上で基本的かつ重要な量を得ることに成功した。



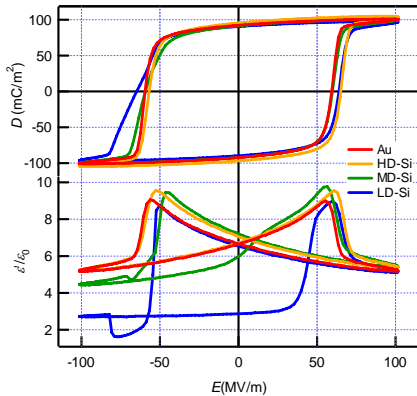
分極反転の機構としては、セラミクス系の強誘電体と同様に、微小な反転領域の核生成とその成長によって反転が進むと考えられてきたが、それを強誘電性高分子において実際に観測した例はなく、今回初めてそれを実証したことになる。高分子の固体構造はラメラの集合体であるので、今回の結果で示された微小な結晶内において反転領域の核生成と成長がおこっていることから、次の図に示すような反転過程であることが推測される。このように、これまでのマクロなスイッチング測定では確定できなかった成長過程が極めて明瞭になった。



ここで得られた結果を、(1)で得られた高電場域における知見と対応させることによって、強誘電性高分子における分極反転機構についての踏み込んだ理解へとつながる成果である。

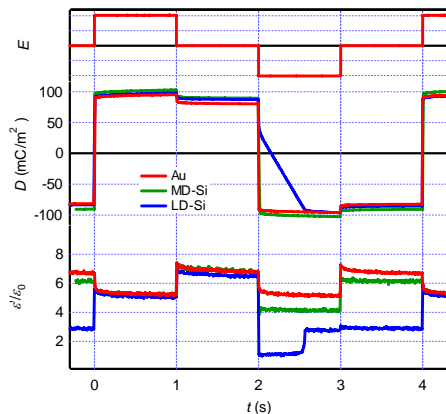
### (3) 不揮発性ポリマーメモリーの構築

メモリーへの応用のためのモデルとしてこの共重合体をシリコンウエハ上に成膜し、分極反転特性を調べた結果、下図のように基本的なメモリー動作が可能であることを示した。

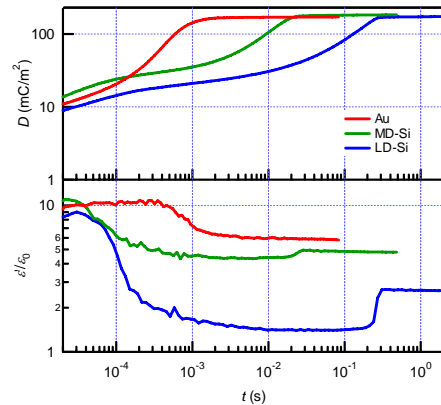


ここで、Au とは両面が金電極である場合の  $D$ - $E$  ヒステレシス曲線であり、原点に関して対象なものとなり、当然メモリー性を持たない。これに対して、下部基板を  $n$  型シリコンとすると、ドーパ濃度が小さく (HD: High-dope, MD: Middle-dope, LD: Low-dope) なるに伴って、次第に非対称性すなわちメモリー動作を示すようになった。

この過程をより詳細に調べるために、下図に示すように、ステップ電場を用いた時間領



域測定をおこなった。 $E$ は印加電場波形、 $D$ は単位面積あたりの分極、 $\epsilon''/\epsilon_0$ は比誘電率を示す。このように誘電率が分極の向きに応じて大きく異なることからメモリー動作が確認できるが、反転過程も著しい非対称性を示していることがわかる。これより、問題点として空乏層形成にかかる時間が長いことがわかったが、その原因解明のために下図に示すように、スイッチング曲線を精度良く測定し、反転のダイナミクスを厳密に解析した。特に空乏層領域における電荷挙動の数値解析をおこない、実測データとの比較から反転特性に影響を及ぼす因子について特定した。



最後に、全有機メモリーの構築をめざし、有機半導体、有機導電体等を組み合わせた、メモリーデバイスの試作をあわせておこなった。有機半導体や有機導電体を用いた全有機メモリーについては、性能が不十分ながらその改善に向けて不純物の精製、ドーパントの添加についての設計指針を得た。

### 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6件)

- ① T. Furukawa, Y. Takahashi, T. Nakajima, "Recent advances in ferroelectric polymer thin films for memory applications", *Current Applied Physics*, 査読有, Vol. 10, 2010, e62-e67.
- ② T. Furukawa, S. Kanai, A. Okada, Y. Takahashi and R. Yamamoto, "Ferroelectric switching dynamics in VDF-TrFE copolymer thin films spin coated on Si substrate.", *J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 105, 2009, 061636.
- ③ Yoshiyuki Takahashi, Naoko Tomoda and Takeo Furukawa, "SPM Study of Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer", *Proceedings of 13th international symposium on electrets*, 査読無, 2008, 58-58.

- ④Naoko Tomoda, Yoshiyuki Takahashi and Takeo Furukawa, "The Polarization State in VDF/TrFE Copolymer Thin Films Studied by Scanning Probe Microscopy", Proceedings of 13th international symposium on electrets, 査読無, 2008, 82-82.
- ⑤R. Yamamoto, A. Okada, D. Ito, Y. Takahashi and T. Furukawa, "Simultaneous Measurements of (Q-V, C-V) and (Q-t, C-t) Characteristics in an MFS Capacitor with Ferroelectric VDF-TrFE Copolymer as a Gate Dielectric", Proceedings of 13th international symposium on electrets, 査読無, 2008, 97-97.
- ⑥T. Nakajima, Y. Takahashi and T. Furukawa, "Pulse train measurement of ferroelectric switching in thin films of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer.", Appl. Phys. A, 査読有, Vol. 91, 2008, 33-39.
- [学会発表] (計 1 1 件)
- ①T. Furukawa, T. Nakajima, Y. Takahashi, "Recent advances in ferroelectric polymer thin films", International symposium on integrated ferroelectrics and functionalities, 2009. 9. 28, Colorado Spring, USA.
- ②友田 菜穂子, 高橋 芳行, 古川 猛夫, 「圧電応答顕微法を用いたVDF/TrFE共重合体における反転ドメインの生成・成長の定量的解析」第58回高分子討論会、2009.9.17、熊本大学
- ③石井 肇, 中嶋 宇史, 高橋 芳行, 古川 猛夫, 「VDF/TrFE共重合体薄膜の超高電場における高速強誘電スイッチング特性」第58回高分子討論会、2009.9.17、熊本大学
- ④T. Furukawa, "Recent advances in ferroelectric polymer thin films for memory applications", The 4th international symposium on next generation non-volatile memory technology for tera-bit memory, 2009. 6. 24, Hanyang University, Korea.
- ⑤友田 菜穂子・高橋 芳行・古川 猛夫, 「VDF/TrFE共重合体薄膜における局所的強誘電物性」第57回高分子討論会、2008. 9. 24、大阪市立大学
- ⑥Yoshiyuki Takahashi, Naoko Tomoda and Takeo Furukawa, "SPM Study of Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer", 13th international symposium on electrets, 2008. 9. 17, 日本科学未来館
- ⑦Naoko Tomoda, Yoshiyuki Takahashi and Takeo Furukawa, "The Polarization

- State in VDF/TrFE Copolymer Thin Films Studied by Scanning Probe Microscopy", 13th international symposium on electrets, 2008. 9. 15, 日本科学未来館
- ⑧R. Yamamoto, A. Okada, D. Ito, Y. Takahashi and T. Furukawa, "Simultaneous Measurements of (Q-V, C-V) and (Q-t, C-t) Characteristics in an MFS Capacitor with Ferroelectric VDF-TrFE Copolymer as a Gate Dielectric", 13th international symposium on electrets, 2008. 9. 15, 日本科学未来館
- ⑨Yoshiyuki Takahashi and Takeo Furukawa, "Kinetics of Crystallization in Thin Films of a Vinylidene Fluoride /Trifluoroethylene Copolymer", International Symposium on Polymer Crystallization, 2007. 9. 22, Toray Conference Hall, Mishima, Shizuoka, Japan
- ⑩大澤孝成・工藤 渉・高橋 芳行・古川 猛夫、「VDF/TrFE共重合体薄膜の構造形成における基板の効果」第56回高分子討論会、2007. 9. 21、名古屋工業大学
- ⑪古川 猛夫・岡田成史・金井庄太・高橋 芳行・山本 亮一、「VDF/TrFE共重合体を用いたMFS素子の分極反転ダイナミクス」応用物理学会 秋季第69回学術講演会、2007. 9. 5, 北海道工業大学

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

古川 猛夫 (FURUKAWA TAKEO)  
東京理科大学・理学部第一部・教授  
研究者番号：90087411

### (2)研究分担者

高橋 芳行 (TAKAHASHI YOSHIYUKI)  
東京理科大学・理学部第一部・助教  
研究者番号：80266923  
山本 亮一 (YAMAMOTO RYOICHI)  
群馬産業技術センター・材料食品グループ・独立研究員  
研究者番号：40469888  
中嶋 宇史 (NAKAJIMA TAKASHI)  
東京理科大学・理学部第一部・助教  
研究者番号：60516483

### (3)研究協力者

岡田 成文 (OKADA AKIFUMI)  
東京理科大学大学院理学研究科修士課程  
石井 肇 (ISHII HAJIME)  
東京理科大学大学院理学研究科修士課程  
友田 菜穂子 (TOMODA NAOKO)  
東京理科大学大学院理学研究科修士課程