

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：72608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550254

研究課題名(和文) 時分割圧電力顕微法による強誘電ポリマー薄膜の超高速スイッチングの研究

研究課題名(英文) Studies on ultra-fast polarization switching in ferroelectric polymer thin films by means of time-resolved piezo-force-microscopy

研究代表者

古川 猛夫 (Furukawa, Takeo)

一般財団法人小林理学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：90087411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,500,000円、(間接経費) 1,350,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電フッ化ビニリデン系高分子薄膜について、分極反転の極限ダイナミクスおよび微視的機構を明らかにするため、超高電場における高速スイッチング、および時分割圧電力顕微法(TR-PFM)の測定を行った。スイッチング時間は電場300MV/m以上で指数則からパワー則に移行し、800MV/mにおいて反転時間が1nsの超高速になるとともに、絶縁破壊及び熱拡散時間に制限される実質的な極限值であることを示した。TR-PFMによって分極反転が微結晶内の特定の場所から核生成成長機構により進行し、核生成確率と成長速度の分離と定量的評価により、微視的機構の定量的理解を与えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Measurements of ultrafast polarization switching and time-resolved piezo-force microscopy (TR-PFM) were conducted for thin films of vinylidene fluoride-based ferroelectric polymers. We found that the switching time follows an exponential law below 300MV/m and is transferred to a power law at higher fields. It becomes as fast as 1 ns at 800MV/m. This switching time is its practically limited value due to electrical breakdown and thermal diffusion time. TR-PFM allowed for direct observation of hypothetical nucleation-growth processes taking place in crystalline grains comprising ferroelectric polymer thin films. The nucleation probability and growth velocity were separately determined and their values were shown to be consistent with observed ferroelectric switching time.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学 高分子・繊維材料

キーワード：強誘電ポリマー フッ化ビニリデン 高分子薄膜 強誘電分極反転 超高速スイッチング 超高電場
圧電力顕微法 核生成成長

1. 研究開始当初の背景

強誘電ポリマーを代表するフッ化ビニリデン系共重合体について、我々は強誘電性を構成する自発分極の反転現象や相転移挙動に関して継続的な研究を行ってきた。特に三フッ化エチレンとの共重合体(VDF/TrFE)について、不揮発メモリーへの応用を背景に、分極反転のダイナミクスに関する研究を精力的に行い、50nmに至る超薄膜の作成と電極金属種の重要性、さらにスイッチング特性を支配する様々な要因を明らかにしてきた。ステップ電場を印加して分極反転の時間発展いわゆるスイッチング曲線を測定すると、図1に示すように電場の増大とともに曲線が短時間側に移動し、超高電場において1nsに迫るスイッチング時間を示すことを見出している。

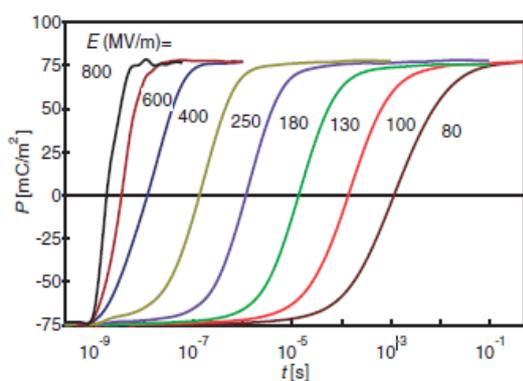


図1 VDF(75)/TrFE(25)薄膜のスイッチング特性

強誘電体の分極反転は、核生成成長機構により進行すると考えられており、無機強誘電体単結晶においては光学的測定に実証されている。近年、プローブ顕微鏡の一種である圧電応力顕微鏡(PFM)が普及し、局所的な分極分布の測定に有効であることが示されている。我々はそれまでの強誘電ポリマーのスイッチング特性の詳細な知見をベースに時分割の手法に工夫を加えたTR-PFMにより、微結晶の集合体において核生成成長過程の直接観測が可能になっていた。

2. 研究の目的

本研究は強誘電ポリマーにおける高速スイッチング過程を、TR-PFMによって微視的かつ定量的に理解することを目的としている。その中で、TR-PFMにおける時分割の手法を確立し、核生成確率と反転ドメインの成長速度の分離評価を主たるターゲットとする。

3. 研究の方法

スイッチング特性は、分極の向きを揃えた強誘電体に対し、分極と逆方向にステップ電場を印加し、応答電流の積分値としての分極電荷の時間発展を測定することにより得られる。本研究では、現有のスイッチング測定

システムのさらなる高速化と高精度化を実現し、スイッチング時間の極限值について検討する。中核をなすTR-PFMにおける時分割は、分極を揃え初期化した試料に、逆電場のパルス幅を制御して反転途中状態を固定する。これまでの研究から、強誘電ポリマーのスイッチング時間が先行する分極反転の履歴に強く依存することを知っているため、試料の初期化と反転電場印加時間の精密な制御により時分割を実現し、TR-PFMの高精度測定を行う。

4. 研究成果

超高速スイッチングに関して、今回の科研費により入手できた帯域4GHz超高速オシロスコープ(Agilent MS09404A)を組み込んだ測定システムを図2に示す。パルサーと水銀リレーを組合せた立ち上がり1ns以下の短パルス電圧および高速電荷増幅器により10nsまでのスイッチング測定を高精度に行うことができるようになった。さらに短時間域の測定はRC並列素子により行う。様々な試みの末、スイッチング時間 t_s の実験的極限值は、室温において電場800MV/mのもと実測2ns、非線形重ね合わせによる計算値800psとなった。

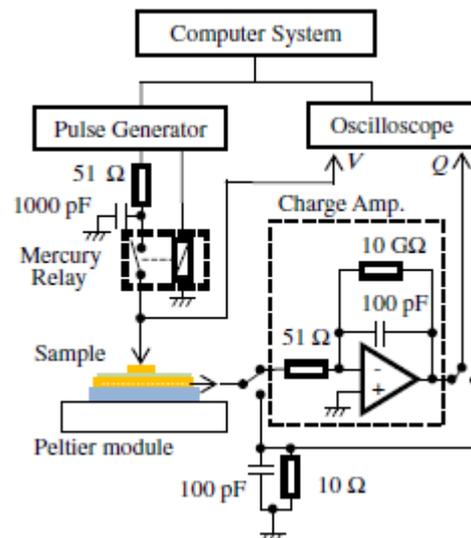


図2 強誘電スイッチング測定システム

今回得られた最高速スイッチング時間は、以下の理由から現時点で実験的な極限值と考えることができる。

- ① 電氣的絶縁破壊: 800MV/mは絶縁破壊電場に限りなく近いが、分極反転後すぐさま電場をゼロにすることによりスイッチング曲線が測定できる最大電場である。
- ② 強誘電加熱: 反転分極量と電場の積は分極反転に伴う発熱量を与え、800MV/mで150mC/m²の分極変化は、断熱条件では試料は100℃近い昇温が起きることになる。ガラス基板上の薄膜では熱拡散により昇温が抑えられるが、膜厚50nmでも熱拡散時間は1nsのオーダーとなる。

③ 電圧パルス立ち上がり時間：水銀リレーは ps の電圧パルスが期待できるが、素子系の浮遊インダクタンスのため臨界減衰条件を実現しても 1ns 以下のパルスは困難であった。

1ns のスイッチング時間は PVDF 系ポリマーでは現在でも世界最速値なので、本研究ではさらなる高速性の追求よりは、その温度依存性の測定に集中した。図 3 は、温度域 -50°C \sim 50°C の温度域において測定した τ_s の対数を電場の逆数に対してプロットしたものである。低電場域における直線関係は指数則を意味しており、勾配から導かれる 1GV/m 程度の活性化電場が温度とともに小さくなるが、極限スイッチング時間が 5ns 程度でほとんど温度に依存しないことがわかる。高電場側における指数則から短時間への外れは全温度域で観測され、パワー則への移行として理解できることを明らかにした。指数則からパワー則への移行は核生成成長過程における質的变化として解釈することができる。

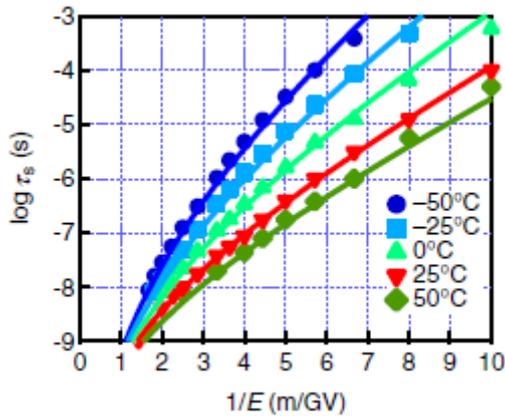


図3 VDF(75)/TrFE(25)薄膜のスイッチング時間の電場依存性

本研究の主目的である TR-PFM について述べる。圧電応力顕微鏡 (PFM) 測定は図 4 のような試料を用意し、上下電極ではさまれた一辺 0.1mm の角の領域において、電極間に電圧を印加した時の領域内の局所的圧電歪を針状プローブの変位より測定する。圧電歪は符号を含めた分極の反転過程を与える。

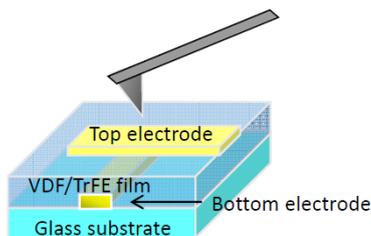


図4 PFM 測定試料

時分割 (Time-Resolved)-PFM は、分極反転電場の時間幅を制御することにより行えることを明らかにした。時分割の有効性を図 5 に示す。電気変位 D の時間発展を $\log t$ に対してプロットしたものである。連続曲線は通常のスイッチング曲線で、一定時間後の減衰曲線は電場をゼロにした時刻以降の分極変化を示している。 D の原点は負の分極状態に相当し、分極反転後 D の値から、 $75\text{mC}/\text{m}^2$ 分極が負から正に変化したことがわかる。ここで重要な点は、電場を切るまでの反転曲線が同じ曲線上にあることである。我々はこれまでの継続的な研究の結果、スイッチング時間は過去の分極化の履歴、即ち電場の強さと印加時間および印加後の待ち時間に大きく依存するという知見を得ており、高精度の時分割は試料の初期化を厳密に行うことにより実現可能であることがわかった。

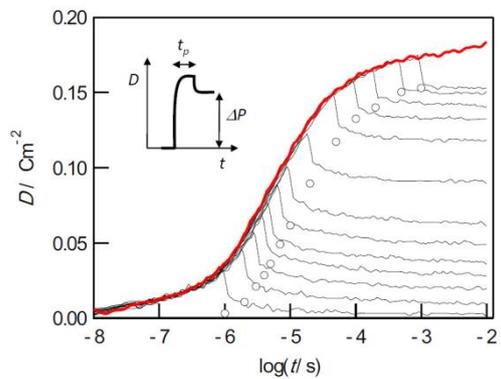


図5 VDF/TrFE のスイッチング曲線と TR-PFM 用反転途中試料の作成手順

TR-PFM の測定結果の例を図 6 に示す。反転核が同じ場所から同じ時間に生成しており、同じ速度で成長していることが明らかになった。トポ像との比較から、分極反転は棒状結晶粒において、長さ方向に一次的に成長していることがわかる。

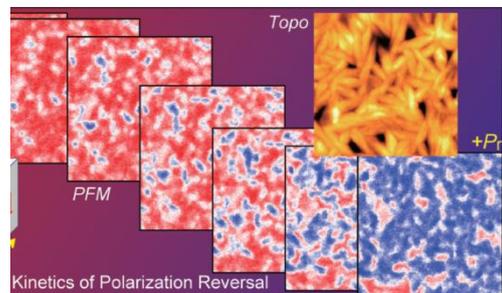


図6 核生成成長過程を示す TR-PFM 像

針状プローブ先端の丸みによる分解能の制限を持つ像の解析を定量的に行うため、ガウス関数で近似した誤差関数を用いた畳み込みにより像の時間発展を再現し、核生成確

率と成長速度の評価を行った。電場を 90MV/m から 230MV/m まで増大させ、スイッチング時間が 40 μ s から 0.4 μ s 時間変化した時の核生成確率 R と成長速度 V の電場依存性を図 7 に示す。図から得られるわかりやすい情報として、一次元的に進行する核成長の速度が、電場の増大により、秒速 2mm から 400mm まで速くなること示されている。

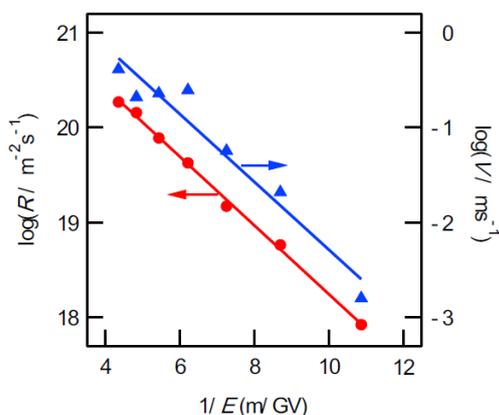


図 7 核生成確率と成長速度の電場依存性

強誘電ポリマーにおける分極反転は、無機単結晶においては核生成成長機構が現象論のみならず、光学的観測から確認されてきた。本研究による微結晶の集合体であるポリマーにおいては、スイッチング曲線の解析から現象論的な仮定にとどまっていた。今回の TR-PFM の研究成果は、過程が真実であることを証明したのみならず、核生成確率と成長速度を定量的に分離評価することに成功した。最後に、棒状結晶粒における分子鎖の配列と、核生成成長過程の描像を図 8 に示して、本研究の結語とする。ここで、反転核は結晶粒の表面付近で生成し、これは一本あるいは少数の反転した分子鎖を初期核とし、これが厚み方向に成長して板状になると臨界核となる。PFM はこのような臨界核が棒状結晶粒の長軸方向に成長する速度を測定していることになる。

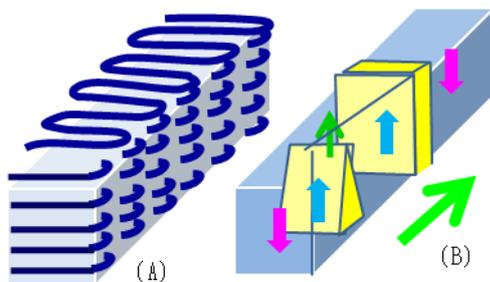


図 8 結晶粒内の高分子鎖の配列(A)と反転核生成・成長過程の模式図(B)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Yoshiyuki Takahashi, Tomoda, Naoko, Takeo Furukawa, Polymer J. 査読有、to be published
- ② Akira Itoh, Yoshiyuki Takahashi, Takeo Furukawa, Hirofumi Yajima, Polymer J. 査読有、46, 2014, pp 207-2011.
- ③ Hajime Ishii, Takashi Nakajima, Takeo Furukawa, Soichiro Okamura, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52, 2013, 41603.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 中川 佑太、橋爪 洋一郎、中嶋 宇史、古川 猛夫、岡村 総一郎、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 18 日、青山学院大学
- ② 石井 肇、中嶋 宇史、岡村 総一郎、古川猛夫、第 29 回強誘電体応用会議、2012 年 5 月 24 日、コープイン京都
- ③ 石井 肇、中嶋 宇史、古川 猛夫、岡村 総一郎、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学・松山大学
- ④ 中川 佑太、石井 肇、中嶋 宇史、古川 猛夫、岡村 総一郎、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学・松山大学
- ⑤ T. Nakajima, H. Yamaguchi, H. Ishii, T. Furukawa, S. Okamura, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ISWM2012), 2012 年 9 月 24 日、パシフィコ横浜
- ⑥ 石井 肇、中嶋 宇史、高橋 芳行、古川 猛夫、岡村 総一郎、第 59 回応用物理関係連合講演会、2012 年 3 月 18 日、早稲田大学 (東京都新宿区)
- ⑦ T. Furukawa, H. Kodama, 14th International Symposium on Electrets, 2011 年 9 月, Montpellier, France
- ⑧ 石井 肇、中嶋 宇史、高橋 芳行、古川 猛夫、岡村 総一郎、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学 (岡山県岡山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 猛夫 (小林理学研究所)
研究者番号 : 90087411

(2) 研究分担者

児玉 秀和 (小林理学研究所)
研究者番号 : 60373198

(3) 連携研究者

高橋 芳行 (東京理科大学)
研究者番号 : 80266923