

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04653

研究課題名(和文) 異種電極材料を伴った高分子強誘電体極薄膜における分極誘起抵抗変化現象の研究

研究課題名(英文) Research on polarization-induced resistance switching in ferroelectric polymer ultra-thin films with different electrodes

研究代表者

岡村 総一郎 (Okamura, Soichiro)

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・教授

研究者番号：60224060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体薄膜を用いたFTJ構造において、自発分極の向きにより電極間の抵抗が大きく変化する現象について研究を行った。本研究の特徴は、強誘電体層に高分子VDF/TrFE極薄膜を用いた点である。結果として、自発分極の向きと抵抗の大小の関係は、用いる電極材料の仕事関数と相関があり、AuとPtの組合せでは、10,000%という従来の報告と比べても大きな変化が得られることを明らかにした。Pt以外にNb、Ru、ハイドロップSiを電極として用いた結果も併せて議論し、最終的には、電極種によりトーマスフェルミ遮蔽長が異なり、その影響で生ずる界面ポテンシャル障壁の非対称性が抵抗変化の原因であると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：We studied polarization-induced resistance switching in ferroelectric tunneling junction (FTJ) structure. The original point of this study is the use of ferroelectric VDF/TrFE copolymer. As a result, we revealed that the direction of spontaneous polarization induced high/low resistances and resistance ratios depended on the work functions of two electrode materials. When Au and Pt were used as electrode materials, the resistance ratio of 10,000% was achieved. This value was larger than those previously reported in the FTJ structures with ceramic ferroelectrics. We also investigated the properties of FTJ structures with Nb, Ru and high-doped silicon electrodes instead of Pt. Finally, we concluded that asymmetry potential barrier induced at electrode/ferroelectrics interface due to the differences in Thomas-Fermi screening length in electrode materials was the origin of the polarization-induced resistance switching.

研究分野：マイクロエレクトロニクス

キーワード：分極誘起抵抗変化 高分子強誘電体 極薄膜 トーマスフェルミ遮蔽長 トンネル伝導 FTJ

## 1. 研究開始当初の背景

次世代メモリ素子に向けて、分極誘起型抵抗変化現象が注目を集めていた。これは、強誘電体極薄膜を異なる 2 種類の電極で挟んだ「強誘電体トンネル接合 (Ferroelectric Tunneling Junction; FTJ) 素子」において、自発分極の向きにより電極間の抵抗値が大きく変化するものである。

FTJ 素子の抵抗変化のメカニズムとしては、電極材料によって強誘電体の自発分極を遮蔽するためのトーマスフェルミ遮蔽長が異なるため、異種電極を用いた場合は、自発分極の向きによりポテンシャル分布に非対称性が生じ、平均的な障壁高さが変化するというモデルが提案 (*Science*, **313** (2006) 181) されていた。しかし、それまでの検証では、強誘電体に無機セラミックスのエピタキシャル薄膜を用いていたため、電極材料が限定されるという制約があった。また、量産を考えた場合、単結晶基板の使用は非現実的なので、エピタキシャル薄膜以外でも抵抗変化が得られるかという技術的課題・興味も残されていた。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、まずエピタキシャル薄膜以外でも有意な抵抗変化が得られる FTJ 素子を実現できるかを明らかにすることを目的とした。また、電極種の影響をなど FTJ 素子の抵抗変化特性をより系統的に調査することも目的とした。

この目的に向けて、強誘電体にはフッ化ビニリデン (VDF)/三フッ化エチレン (TrFE) 高分子共重合体を用いた。VDF/TrFE 薄膜は、120~150°C の熱処理で十分な強誘電性を発現し、エピタキシャル成長を必要としないので、様々な電極種を試すことができる。VDF/TrFE 薄膜を用いた FTJ 素子の研究は、本研究以前に全くなかった訳ではないが、データの信頼性の観点からは十分とは言い難い状況であった。研究期間内に明らかにしようとしたのは、次の 3 項目である。

- 電極材料の組合せが抵抗変化特性に及ぼす影響
- 強誘電体層の膜厚が抵抗変化特性に及ぼす影響
- 理論モデルの提唱

## 3. 研究の方法

### 3.1 FTJ 素子の作製

FTJ 素子の作製手順の一例を以下に示す。

- クレハ製 VDF/TrFE (75/25 mol%) 粉末をよく乾燥させ、Diethyl Carbonate (DEC) 溶媒に溶かして塗布溶液を調整した。
- 基板に対し、3000 rpm/120 s でこの塗布溶液をスピコートし、乾燥工程を経て DEC 溶媒を完全に揮発させた。
- その表面に、メタルマスクを介して Au を真空蒸着し、直径 100  $\mu\text{m}$  及び 200  $\mu\text{m}$  の上部電極を形成した。
- 最終的に、120~140°C で 30 min 程度アニール処理を施し、VDF/TrFE を結晶化させ、FTJ 素子を作製した。

基板としては、Pt, Ru, Nb, Au 電極が成膜されたシリコンウェハ、あるいは表面の SiO<sub>2</sub> を除去したハイドロシリコンウェハを用いた。作製された FTJ 素子の表面の様子を図 1 に示す。

VDF/TrFE 層の膜厚は、平均 10~20 nm であったが、図 2 に示す断面像から分かるように、金属電極の場合、その表面ラフネスの影響により、場所により膜厚が異なっていた。

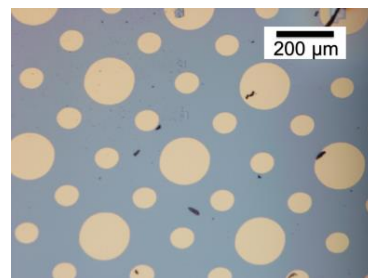


図 1 FTJ 素子の表面写真

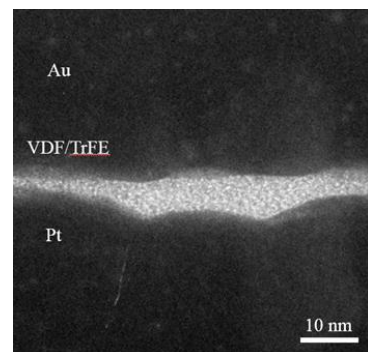


図 2 FTJ 素子の断面 TEM 像

### 3.2 特性評価

まず、VDF/TrFE 極薄膜の強誘電性を確認するために、強誘電体テスタ(東陽テクニカ FCE Model 6252 Rev. C)を用い、 $D-E$  測定を行った。その結果の一例を図 3 に示す。いずれの試料においても、このような明瞭なヒステリシス特性が観測され、自発分極は双安定で、かつ一定の電場を印加することで反転可能であることが確認された。 $I-V$  測定には、ピコアンメータ (Agilent Technologies, 4140B) を用いた。

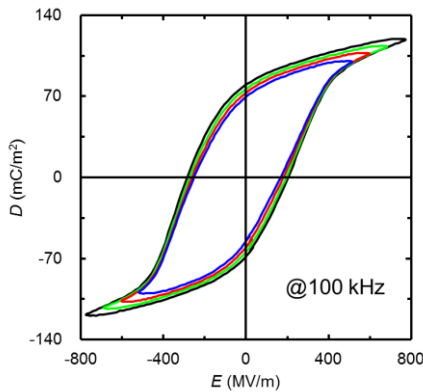


図 3 VDF/TrFE 極薄膜(10 nm)の  $D-E$  特性

## 4. 研究成果

### 4.1 高分子強誘電体を用いた FTJ 素子の特性

まず、高分子強誘電体 VDF/TrFE 極薄膜を用いた FTJ 素子の特性を確認するため、Pt 電極を用いた素子の特性を評価した。その結果を図 4 に示す。これより、分極が上方向(Au 方向)の時は低抵抗、下方向(Pt 方向)の時は高抵抗となり、その比は 10,000%にも達していることが分かる。また、10 回の分極反転を繰り返した後も、ほとんど特性は変化していないことも分かる。10,000%という数値は、過去に報告されているものと比べても大きな値である。以上より、高分子強誘電体 VDF/TrFE は、分極誘起抵抗変化素子に関する有用な材料であることを明らかにした。

### 4.2 電極金属種が抵抗変化特性に及ぼす影響

次に、電極金属種が抵抗変化特性に及ぼす影響を明らかにするため、下部電極として、Ru、Nb 及び Au を用いた FTJ 素子の特性を評価した。上部電極は、いずれも Au とした。Nb を用いた場合の

結果を図 5 に示す。Ru の場合も、Nb と同様な特性を示した。これを見ると、分極の方向と低抵抗・高抵抗の関係が Pt の場合とは逆転していることが分かる。一方、下部電極にも Au を用いた場合は、このような抵抗変化は観測できなかった。仕事関数を比べると、上部電極である Au が 5.10 eV であるのに対し、Pt は 5.65 eV と大きな値を示す。一方、Ru は 4.71 eV、Nb は 4.60 eV と Au よりも小さい。以上より、仕事関数の大小が、分極の方向と低抵抗・高抵抗の関係を支配する一つの要因であることを明らかにした。

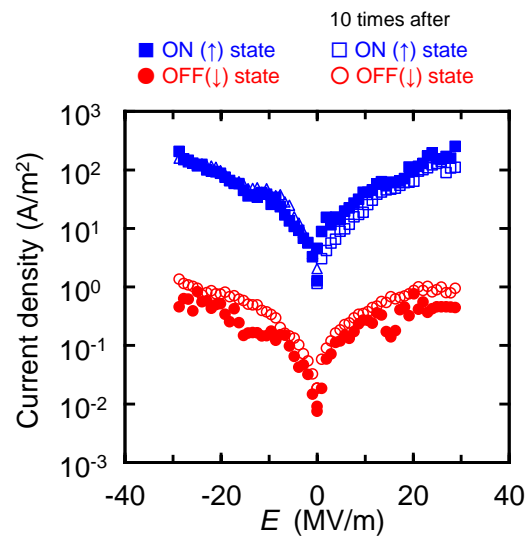


図 4 Au/(VDF/TrFE)/Pt 素子の抵抗変化特性

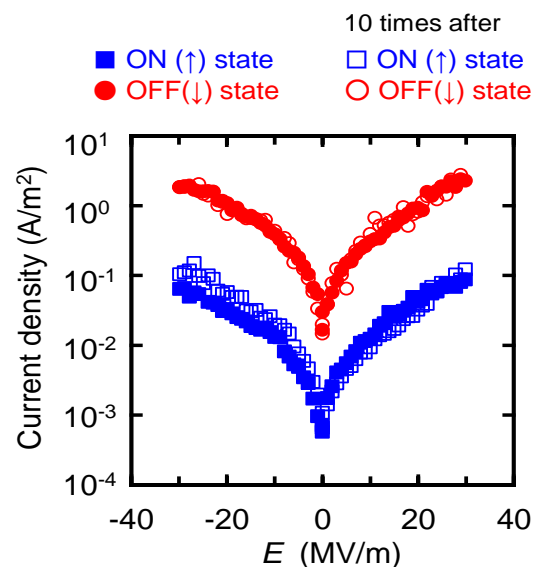


図 5 Au/(VDF/TrFE)/Nb 素子の抵抗変化特性

### 4.3 半導体電極を用いた FTJ 素子の特性

次に、下部電極に金属ではなく半導体を用いた場合について検討を行った。半導体電極には、ハイドープ ( $\rho=0.001\sim 0.003\ \Omega\cdot\text{cm}$ ) の  $n$  型 Si ウェハを用い、表面の自然酸化膜を完全に除去した後、VDF/TrFE 極薄膜を成膜した。上部電極は Au とした。Si ウェハの表面は非常にフラットであるため、VDF/TrFE 極薄膜の膜厚を 10 nm 程度としても比較的安定に特性が測定できた。図 6 には、その時の VDF/TrFE 極薄膜の表面 AFM 像を示す。この時の平均表面粗さは 1.19 nm であった。

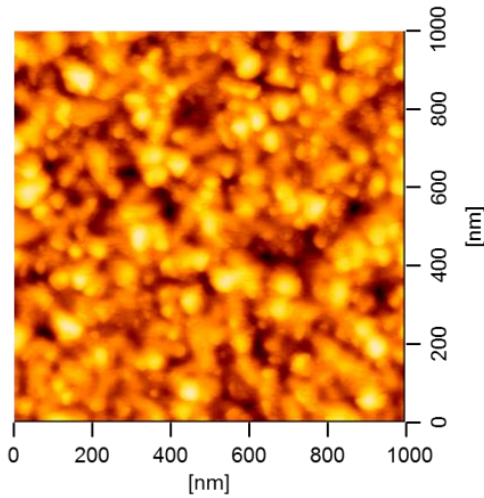


図 6 Au/(VDF/TrFE)/Si 素子の表面 AFM 像

また、この素子の特性を図 7 に示す。これより、半導体電極を用いても、約 6,000% の抵抗変化が生じることを明らかにした。自発の分極方向と低抵抗・高抵抗の関係は、自発分極が Si を向いたとき低抵抗となり、Ru や Nb の場合と同じであった。

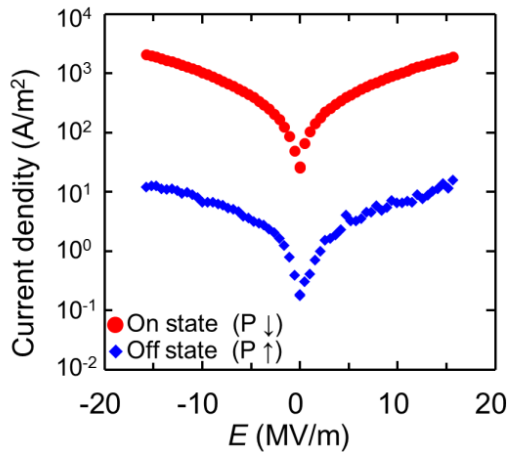


図 7 Au/(VDF/TrFE)/Si 素子の抵抗変化特性

### 4.4 抵抗変化特性に対する膜厚の影響

VDF/TrFE 層の膜厚が抵抗変化特性に及ぼす影響について検討した。しかし、明確な傾向は得られなかった。

そこで、Conductive-Atomic Force Microscope (C-AFM) を用い、-10 V の電圧を印加した時の電流マッピング像測定を行ったところ、図 8 に示すように、電流は一様に流れているのではなく、局所的なスポットが存在することが見出された。その電流スポットとそうでない部分の抵抗変化特性を測定したところ、図 9 に示すように、抵抗変化は電流スポットのみで生じていることが明らかとなった。この試料の VDF/TrFE 層の平均膜厚は 15 nm であったが、電流スポットの部分は 3 nm 程度であった。そのため、電流スポットにおいては、トンネル伝導が行っている可能性が極めて高く、電流は電極界面に形成させるポテンシャル障壁に基づく界面抵抗により左右されていると思われる。

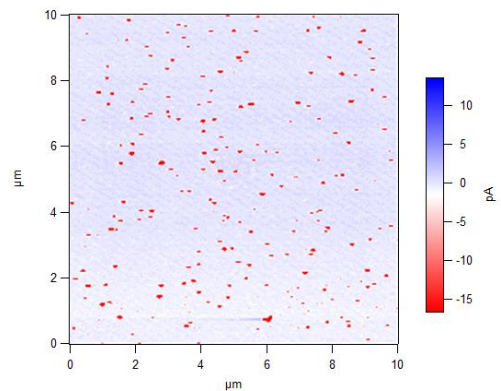


図 8 VDF/TrFE 極薄膜の電流マッピング像

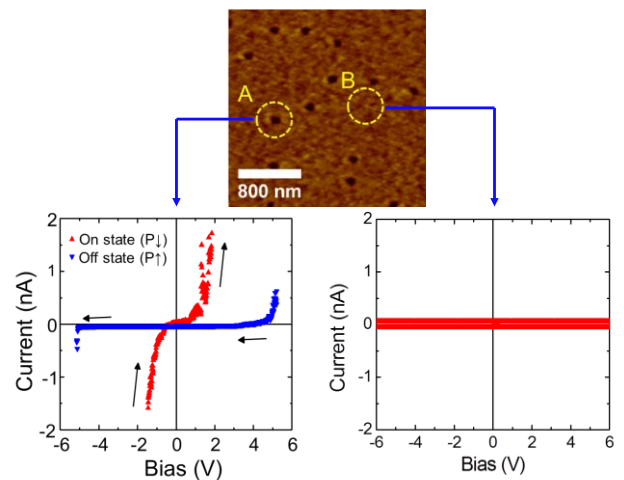


図 9 電流スポットとそれ以外の抵抗変化特性

#### 4.5 理論モデルの提唱

本研究では、強誘電体に VDF/TrFE を用いることにより、FTJ 素子の抵抗変化特性に関し、先行研究と比べても系統的な実験結果を得ることができた。そこで、それらのデータを元に、理論モデルについて考察した。

強誘電体の自発分極を遮蔽するめた、各電極内に生ずる Thomas-Fermi 遮蔽長は、一般に次式で表される。

$$\delta^2 = \frac{2\epsilon_0}{3e^2 n} \epsilon_F$$

ここで  $n$  は電子密度、 $\epsilon_F$  はフェルミエネルギーである。仕事関数は真空準位とフェルミエネルギーのエネルギー差であるため、仕事関数、フェルミエネルギー、Thomas-Fermi 遮蔽長には次のような関係が成立する。

仕事関数 $W$	フェルミエネルギー $\epsilon_F$	遮蔽長 $\delta$
小	大	小
大	小	大

電位の連続性に注意して、Thomas-Fermi 遮蔽を考慮した際のポテンシャル形状を描くと図 10 のようになる。ただし、外部電場を印加しない場合について描いている。この図から、遮蔽長が大きいほど、界面のポテンシャル障壁が高くなることがわかる。有限の力学的エネルギーでキャリアが入射される場合、ON/OFF のようにポテンシャル障壁がわずかに違った状態でも、トンネル電流を表すフラックスの大きさは指数的に異なる。今回の試料では、電流特性を支配しているのは膜厚 3 nm 程度のスポットであり、トンネル伝導である可能性が極めて高い。

以上より、強誘電体に高分子共重合体 VDF/TrFE を用いた場合でも、FTJ 素子の抵抗変化のメカニズムとしては、自発分極の向きにより界面に形成させるポテンシャル障壁に僅かな非対称性が生じ、それが数十倍から数百倍の電流変化を引き起こしているものと結論づけた。本研究では、これ以外に、強誘電体内部に電場分布がある場合についても電流公式を解析的に得ることに成功しており、想定以上の成果を得ることができた。

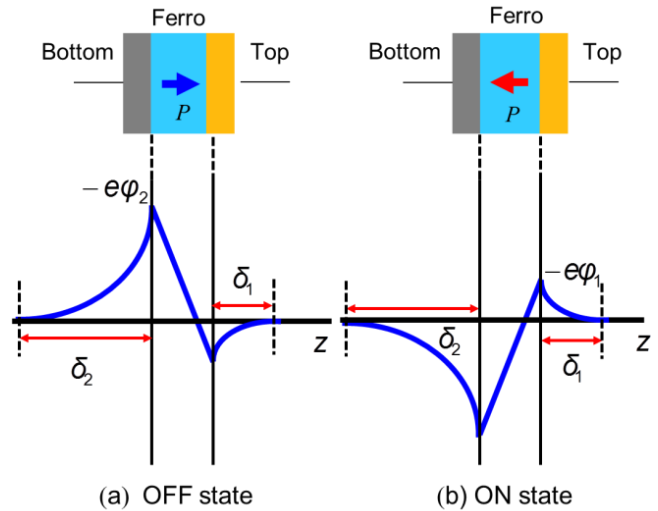


図 10 界面でのポテンシャル障壁の形成

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Naoto Enomoto, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura; “Polarization Induced Resistance Switching Phenomenon in Metal Au / Ferroelectric VDF-TrFE / Semiconductor Si Junction”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **56** (2017) 10PF13-1~5, 10.7567/JJAP.56.10PF13.
- ② Yuuta Nakagawa, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima, Alexei Gruverman, and Soichiro Okamura; “Domain Switching Kinetics in Vinylidene Fluoride/Tetrafluoroethylene Copolymer Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **55** (2016) 10TA12-1~5, 10.7567/JJAP.55.10TA12.
- ③ Yuuta Nakagawa, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima and Soichiro Okamura; “Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride / Tetrafluoroethylene Copolymer Thin Films Consisting of Needle-like Crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **55** (2016) 051601-1 ~ 5, 10.7567/JJAP.55.051601.
- ④ Hitoshi Honmi, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura; “Theoretical Analysis on Polarization-induced Resistance Switching Effects of

Polymer Thin Films Including Dead Layers”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **54** (2015) 10NA08-1~4, 10.7567/JJAP.54.10NA08.

- ⑤ Yuuta Nakagawa, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima, and Soichiro Okamura; “Polarization Switching Characteristics of Vinylidene Fluoride / Tetrafluoroethylene Copolymer Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **54** (2015) 10NA09-1~3, 10.7567/JJAP.54.10NA09.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 長畑範之、橋爪洋一郎、中嶋宇史、岡村総一郎、  
「低 TC を持つ VDF/TrFE (54/46) 共重合体  
薄膜を用いた FTJ 素子の作製」、第 27 回日本  
MRS 年次大会、2017.12.6、パシフィコ横浜(神  
奈川県).
- ② 榎本尚人、橋爪洋一郎、中嶋宇史、岡村総一郎、  
「金属 Au/強誘電体 VDF-TrFE/半導体 Si  
接合における分極誘起抵抗変化現象」、第 34 回  
強誘電体応用会議、2017.6.1、コープイン京都  
(京都府).
- ③ 畠希、佐々木敏夫、橋爪洋一郎、中嶋宇史、岡  
村総一郎、「パルス電界を用いた強誘電体薄膜  
のリーク電流特性」、第 26 回日本 MRS 年次大  
会、2016.12.19、産業貿易センタービル(神奈  
川県).
- ④ Yuuta Nakagawa, Yoichiro Hashizume,  
Takashi Nakajima, Alexei Gruverman and  
Soichiro Okamura, “Ferroelectric properties  
of vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene  
copolymer thin films”, The 8th Japan-China  
Symposium on Ferroelectric Materials and  
Their Applications, 国際会議, 2016.9.30,  
Tsukuba (Japan).
- ⑤ 榎本尚人、中川佑太、橋爪洋一郎、中嶋宇史、  
岡村総一郎、「Au/VDF-TrFE/半導体 Si 接  
合における分極誘起抵抗変化現象」、第 77 回  
応用物理学会秋季学術講演会、2016.9.14、朱  
鷲メッセ(新潟県).
- ⑥ Takashi Nakajima, Yoichiro Hashizume, and  
Soichiro Okamura, “Limiting ferroelectric  
switching characteristics of VDF/TrFE  
copolymer ultrathin film”, 11th Korea-Japan  
Conference on Ferroelectrics, 国際会議, 招  
待講演, 2016.8.8, Seoul(Korea).
- ⑦ 中川佑太、橋爪洋一郎、中嶋宇史、Alexei  
Gruverman、岡村総一郎、「圧電応答顕微法を  
用いた VDF/TeFE 共重合体薄膜のドメイン  
反転の観察」、第 33 回強誘電体応用会議、  
2016.5.26、コープイン京都(京都府).
- ⑧ Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima,  
Soichiro Okamura, “Theoretical Analysis on  
Polarization-induced Resistance Switching  
Effects of Polymer Thin Films Including  
Dead Layers”, BIT’s 2nd Annual World  
Congress of Smart Materials-2016 (WCSM-  
2016), 国際会議、招待講演, 2016.3.6, Grand  
Cophorne Waterfront Hotel (Singapore).
- ⑨ Takashi Nakajima, Shogo Usui, Hitoshi  
Honmi, Yoichiro Hashizume, and Soichiro  
Okamura, “Polarization Induced Resistance  
Switching in VDF/TrFE Copolymer  
Ultrathin Films”, 17th US-Japan Seminar  
on Dielectric and Piezoelectric Ceramics  
Matsumoto, 国際会議, 2015.11.17, Hotel  
Buena Vista Matsumoto (Japan).
- ⑩ 本美仁志、橋爪洋一郎、中嶋宇史、岡村総一郎、  
「分極誘起抵抗変化現象の理論的解析」、第 32  
回強誘電体応用会議、2015.5.22、コープイン  
京都(京都府).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡村 総一郎 (OKAMURA, Soichiro)  
東京理科大学・理学部第一部  
応用物理学科・教授  
研究者番号: 60224060

### (2) 研究分担者

中嶋 宇史 (NAKAJIMA, Takashi)  
東京理科大学・理学部第一部  
応用物理学科・講師  
研究者番号: 60516483

### (3) 研究分担者

橋爪 洋一郎 (HASHIZUME, Yoichiro)  
東京理科大学・理学部第一部  
応用物理学科・助教  
研究者番号: 50711610