

令和元年5月23日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05999

研究課題名(和文)原子レベル平坦ナノ積層膜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) Analysis of ferroelectric tunnel effect and realization of new memory device by atomically flat nano-multilayer structure fabrication

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年のIoT(モノのインターネット)を始めとする情報通信機器の発展のため、万能メモリである強誘電体メモリや圧電型エネルギーハーベスターの実用化が期待されている。特に、強誘電体メモリは新規トンネルタイプメモリが注目されており、高品質ナノ結晶育成技術が重要である。本研究では独自手法である運動量制御型斜入射スパッタ法によりナノ3次元構造の育成と評価に取り組んだ。結果として、PZT系強誘電体材料のナノ結晶を育成でき、ナノ結晶アレイ、ナノシート、ナノワイヤを自己組織的に作り分けることに成功した。また、電極材料であるPtについてもmmオーダーの広面積で均質なナノシート状電極膜を形成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では新しいナノ結晶育成手法が開発され、特にスパッタ法においても結晶成長を原子レベルで制御することが可能なことが示された。さらに様々なナノ構造体を作ることが示され、形状、形成位置を制御でき、ナノマテリアルの新しい育成技術を手に入れることができた。この研究成果を活用することで、次世代のメモリデバイスや発電デバイスの開発に役立ち、センサネットワークなど安全安心な社会の実現に寄与できると思える。

研究成果の概要(英文)：Recently, realization of ferroelectric memory as universal memories and piezoelectric energy harvesting devices is expected. In particular, research of new memory device by ferroelectric tunnel effect in nanosized ferroelectric crystal has absorbed attention. Therefore, development of fabrication technology of high quality nanosized ferroelectric crystals and 3D structure is important. In this study, newly developed momentum controlled glancing angle incident sputtering methods was proposed, and fabrication and evaluation of various 3D nano-structures with ferroelectric and metal were investigated. From experimental results, high quality ferroelectric nano-crystals were obtained by the sputtering methods, and their structures such as nano-array, nano-sheet and nano-wire can be controlled by deposition condition. The metallic nano-sheet of Pt for electrode layer with wide area can also be obtained.

研究分野：電気電子材料

キーワード：FeRAM スパッタ法 ナノ結晶 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

近年、情報通信機器の発展と普及は著しく、身の回りのあらゆるところに情報機器・デバイスが配置され、ネットに接続される IoT が注目されるようになってきている。この IoT により我々の日常生活は飛躍的に便利かつ快適に、社会もより安全安心なものになるので大いに期待されている。一方で、機器が増えるためそれらの消費電力の爆発的な増大も懸念されている。それらの環境に埋め込まれた情報デバイスは常時稼働であり、デバイスの先につながるネットワークデバイスも同様であるので、社会全体で莫大な電力需要が発生するものと予想される。これに対して、デバイスを間欠動作させることで解決しようというノーマリオフのアプローチが解決策と考えられているが、そのためには需要時に瞬時に起動するインスタントオンの実装が必要になる。現在のコンピュータメモリは電源断で情報が消滅する(揮発性)ため、このような間欠動作の妨げになる。そこで、電源断でも情報が保持され、コンピュータの高速動作にも対応できる万能メモリ(ユニバーサルメモリ)という次世代メモリが渴望されている。このようなものの一つで特に省電力性が優れたものとして強誘電体材料を利用した強誘電体メモリが提案され、長らく研究されてきたが、集積度と耐久性の点で課題があった。これに対して、強誘電体材料を nm レベルに超薄膜化すると分極に依存したトンネル電流(強誘電トンネル効果)が流れるようになり、これをデバイス動作に利用する(強誘電体トンネルメモリ)ことでこの問題が解決されることが期待され、最近注目を集めている。

そのほか、この強誘電体材料はエネルギーハーベスティング応用も可能で、省エネに加えて創エネ材料でもある。センサネットワークの電源にも用いることができるため高品質な材料開発も進められている。

2. 研究の目的

強誘電トンネル効果は見いだされたばかりであり、その物理機構はまだ不明な点が多い。デバイスの最適設計のためにはまず現象の解明を行う必要がある。本研究では高品質で均質なナノレベル強誘電体結晶の育成技術を確認することで、再現性の良い現象の解析と高性能デバイス実現に資する研究基盤の構築を目指す。そのため、本申請者が独自に開発した運動量制御斜入射スパッタ法を進展させ、強誘電体や電極材料の三次元ナノ結晶構造や配列を自己組織的に作製する技術開発を、成長機構の解明やさらに作製条件の最適化を通して行うことを主目的として行う。

3. 研究の方法

本研究では大きな自発分極があり、強誘電体トンネル効果の研究例が多いチタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (通称 PZT) のナノ結晶 3 次元構造の育成に取り組む。また、電極材料である Pt についても同様である。PZT は無機のセラミックス材料であるので、通常はスパッタ法などを用いて図 1(a) のように薄膜作製される。本研究でもスパッタ法をベースとして、同図(b) のように遮蔽板によりスパッタ粒子の入射角とエネルギーを絞ることで高品質な自己組織化ナノ結晶成長を狙った。さらに、同図(c) のように遮蔽板を複数配置することで広い面積に均質なナノ結晶構造の形成を試みた。得られたナノ結晶構造体は X 線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM) を用いて構造的な評価を行った。また、トンネル電流に大きな影響を与えると考えられる PZT 膜の結晶構造の欠陥による欠陥準位形成や電気伝導について熱刺激電流(TSC)測定法により評価、解析した。

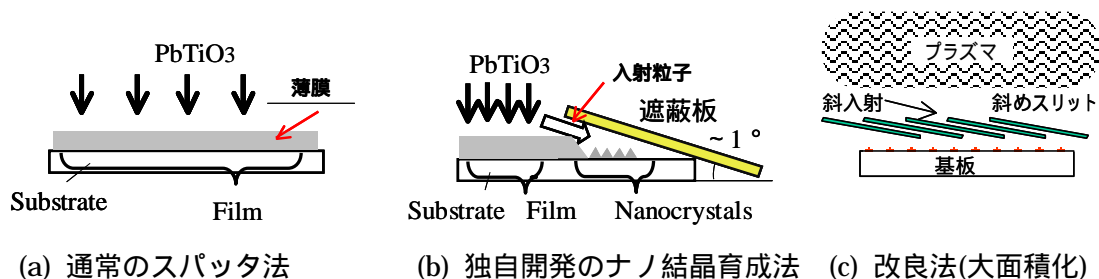
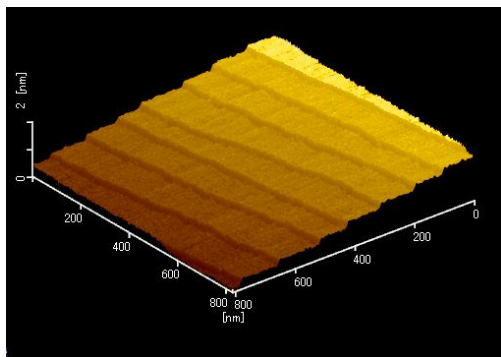


図 1 運動量制御型斜入射スパッタ法

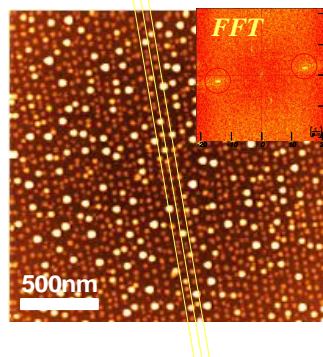
4. 研究成果

初期研究では運動量制御斜入射スパッタ法を用いることで単結晶サファイアを基板として原子レベル平坦面上(図2(a))にPZTナノ結晶粒を直線上に配列成長できる(図2(b))ことを確認していた。これに対して、本研究では遮蔽板の開口サイズとスパッタ粒子の入射量による PZT ナノ結晶の変化について系統的に調べた。その結果、デポレート調整することで PZT のナノ結晶粒(図 3(a))、ナノシート(同図(b))、ナノワイヤ(同図(c))と作り分けができることを明らか

にした。実際には、条件が少しでもずれると例えば同図(d)のように粒、シート、ワイヤが混在するなど、条件敏感であった。また、ナノワイヤ(図(c))の太さも一定ではなくさらなる制御が必要と考えられる。もし、これを試みるとするとスパッタ装置に in-situ 分析装置を追加して、結晶成長制御をさらに洗練させることが考えられるが、そのような後続の研究を今後は行っていきたい。

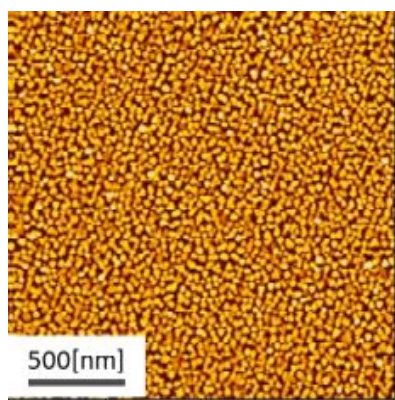


(a) 原子レベル平坦面

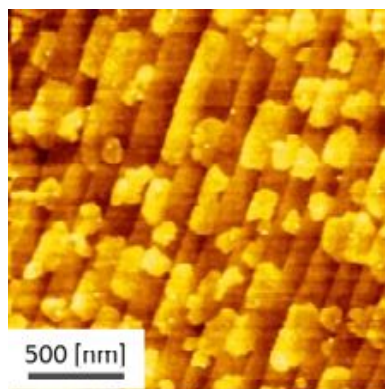


(b) PZT ナノ結晶配列

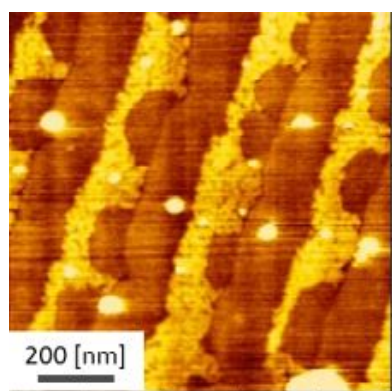
図2 初期研究でのPZTナノ結晶成長



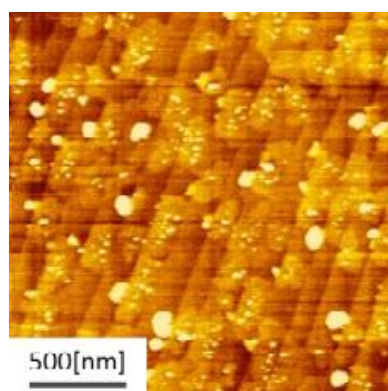
(a) ナノ結晶粒



(b) ナノシート



(c) ナノワイヤ



(d) ナノ粒とシートの混在

図3 運動量制御型スパッタにおけるPZTナノ結晶成長の最適化

また、電極材料でもあるPtについてはnm厚に加えて、PZTの場合とは異なり広い面積、サイズで均質で、原子レベル平坦なナノ膜が必要とされる。そのため、遮蔽板を前述の図1(c)のように複数配置し、さらに成膜条件を調整することで、1mm²以上の比較的大きな面積で原子レベル平坦な膜を得ることに成功した。得られた膜は図4のように段差0.22nmのサファイアの原子ステップが明瞭に見られるような平坦性でPt結晶粒が成長しており、20nm以下のきわめて小さな結晶サイズのPt粒子が密集していることがわかった。実験においては遮蔽板の開口径や枚数などを変化させて得られる膜の状態を調べるなどしたが、比較的大きな条件範囲で良好なPtナノ膜が得られた。現状では均質性は表面モフォロジーの観点での評価であるが、結晶性や膜厚については場所によって若干の変化の可能性はある。これらをサブμmの水平分解能で

評価するには放射光による超高輝度分析を系統的に行うことが必要されるため、追加研究を今後別途に行う必要がある。

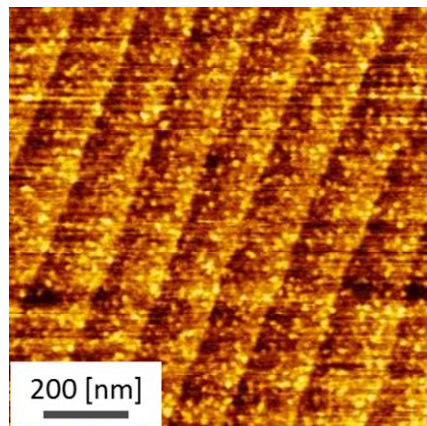


図4 運動量制御型スパッタにおける Pt ナノ結晶成長の最適化

PZT 膜のトンネル電流分析のためにはきわめて高感度な電気伝導測定を行う必要がある。さらに、リーク電流との分離や低減化も必要と考えられる。測定そのものについては TSC 測定法の改良法の開発と見直しを進めることでサブ pA レベルの測定が高感度、低ノイズで行えるようになった。これら測定法の一連の改良については過去の経緯も含めて著書の出版に至った。なかでも、電極材料として前述の Pt に換えて Ir とすることで大幅に表面の結晶欠陥が低減できることが分かったのでこれのナノ結晶の育成も進めたが、Pt の場合と同様な条件範囲においては残念ながら現状では良好なナノ結晶は得られていない。育成条件の見直しが必要と考えられ、今後進める。なお、本研究は研究期間中に熊本地震があり、直接の被害は受けなかったものの、研究施設の耐震性に問題があることが分かったため、施設の新設・移転をすることになった。さらに移転に伴う装置の不調なども重なり、研究計画の大幅な遅延が起こった。目下、引き続き実験を進めているところであり、研究成果が追加に得られ次第、論文等として報告していく所存である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) 西田 貴司, 触 浩貴, 吉田 裕則, 石居 拓也, 「振動発電用非鉛圧電材料の高品質化に向けた特性劣化評価技術の開発」, 日本電子材料技術協会会報、査読無、Vol. 47、2016、pp.16-20

〔学会発表〕(計 9 件)

(1) 今崎 克哉, 石居 拓也, 加来 司, 西田 貴司, 「改良型スパッタリング法による Pt ナノ膜の育成及び結晶性と表面構造の解析」, 平成 30 年度応用物理学会九州支部学術講演会、2018

(2) 加来 司, 石居 拓也, 今崎 克哉, 西田 貴司, 「強誘電体ナノデバイス応用に向けた原子レベル平坦表面への PbTiO₃ ナノ結晶の育成と評価」, 平成 30 年度応用物理学会九州支部学術講演会、2018

(3) 西田 貴司, 松澤 杏美, 触 浩貴, 吉田 裕則, 石居 拓也, 加来 司, 今崎 克哉, 「PbTiO₃ ナノ結晶のスパッタ条件依存性」, 第 28 回日本 MRS 年次大会、2018

(4) 石居 拓也, 吉田 裕則, 今崎 克哉, 加来 司, 西田 貴司, 「強誘電体ナノデバイス応用に向けた原子レベル平坦表面への Pt ナノ結晶のエピタキシャル成長」, 平成 29 年度(第 70 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会、2017

(5) 吉田 裕則, 触 浩貴, 石居 拓也, 西田 貴司, 「スパッタリング法を用いたサファイア基板上への自己組織化 PbTiO₃ ナノ結晶の高品質育成および結晶性・表面構造の解析」, 平成 28 年度(第 69 回)電気・情報関係学会九州支部連合大会、2016

(6) Takashi Nishida, "Defects characterization of piezoelectric films", International Symposium of Ferroelectric Materials Toward Energy Harvesting, 2016

(7) Takashi Nishida, Hiroki Fure, Hironori Yoshida, Ryotaro Tsujino, Yuta Tominaga, Ryo Kobe, "Deposition of ZnO nanocrystals on atomically flat sapphire surface by sputtering", 第 25 回日本 MRS 年次大会, 2015

(8) 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

(9) 触 浩貴, 吉田 裕則, 辻野 椋太郎, 富永 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

〔図書〕(計 3 件)

(1) Takashi Nishida et al, Elsevier, "Nanoscale ferroelectric-multiferroic materials for energy harvesting applications 1st edition", chap. 6. "thin film fabrication using nanoscale flat substrates", 2019, pp.95-108

(2) 西田 貴司 他、シーエムシー出版、「熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発の最前線 第8章 1 強誘電体のメモリー効果と TSC」, 2016、pp.137-149

(3) 西田 貴司 他、シーエムシー出版、「普及版 圧電材料の基礎と最新応用 第3章 薄膜材料」, 2015、pp. 33-43

〔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

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。