

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790053

研究課題名(和文) 高分子強誘電体極薄膜を用いた新規強誘電性トンネル接合素子の創製

研究課題名(英文) Fabrication of ferroelectric tunnelling junction memory using ferroelectric polymer ultrathin film

研究代表者

中嶋 宇史 (Nakajima, Takashi)

東京理科大学・理学部・講師

研究者番号：60516483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、自発分極の双安定性によって現れる分極誘起抵抗変化現象に着目した新しいメモリ素子の実現を目的とし、その動作原理の基礎的理解と特性向上に関連した研究を進めたものである。強誘電性の発現に際して基板種の制限を受け難い高分子強誘電体VDF/TrFE共重合体に着目し、膜厚10nm以下の超薄膜試料を異なる電極種上に作製し、その電気伝導性の評価を行うことで、金属電極種の違いが分極誘起極抵抗変化効果に与える影響について検討を行った。作製した薄膜において分極反転に伴う抵抗変化が10～100倍現れることを確認しており、抵抗変化を利用した不揮発性メモリ素子への応用可能性を実験的に示すことができた結論付けた。

研究成果の概要(英文)：In this project, the research has been done for understanding a polarization-induced resistive switching phenomenon in ferroelectrics and establishing a nonvolatile memory. We observed a clear polarization reversal-induced resistance switching effect in ferroelectric Vinylidene-fluoride (VDF)/Trifluoroethylene (TrFE) copolymer thin films. Pt and Au were used as the bottom and top electrodes, respectively, and the thickness of the VDF/TrFE copolymer film was adjusted to be 10 nm. The conduction current was 100 times higher in the case of the spontaneous polarization of the VDF/TrFE film towards the Au electrode than that in the case of the opposite direction. This resistance switching was confirmed to be reproducible after 10 successive polarization reversals. Thus, we concluded that the film based on the structure can work as a novel resistive switching memory.

研究分野：強誘電体、高分子電気物性

キーワード：強誘電体薄膜 高分子 抵抗変化 不揮発性メモリ

1. 研究開始当初の背景

昨今、電子機能性デバイスに関する競争が激化し、その研究範囲も多岐に渡っている。従来の半導体産業における発展の要となった微細化は原理的限界を迎え、More than Moore に象徴される新しい原理に基づいた素子開発が課題となっている。HDD や FLASH に代表されるメモリ技術に関しても、MRAM, ReRAM, PRAM, FeRAM といった新しいメモリ技術が次世代メモリの候補として注目されている。

2. 研究の目的

極薄膜化された強誘電体の自発分極の向きによって膜中の電気伝導性を変調する試みに関心が集まっている。この強誘電性トンネル接合素子 (Ferroelectric Tunneling Junction: FTJ) は、強誘電体不揮発性メモリ (FeRAM) と抵抗変化型メモリ (ReRAM) の長を兼備した新しいメモリデバイスとしての展開が期待されているが、電気伝導性に及ぼす強誘電体障壁 (Fig. 1) の役割等、その機構に関しては依然として不明な点も多い。これは、多くの強誘電体において、トンネル伝導性を発現する膜厚領域にて表面エネルギーの顕在化を最小限にする格子整合基板が必要不可欠であり、この基板選択性の制限が界面現象理解の障害の要因になっていると考えられる。そこで我々は、特別な格子整合基板がなくても数ナノメートル厚にて強誘電性を発現可能な有機強誘電体に注目し、種々の金属電極上に成膜した強誘電体薄膜試料の分極反転に伴う Tunneling Electro-Resistance (TER) 効果について検討した。

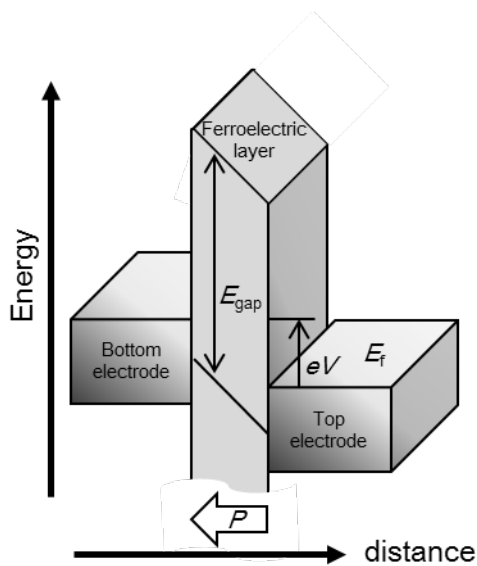


Fig1. 強誘電性トンネル接合のバンド図

3. 研究の方法

SiO₂/Si(100)ウェハ上に Pt, Ru, Au が下部電

極層としてそれぞれ形成された基板を用いた。これらの基板に、Fig.2 に示すフッ化ビニリデン (VDF)/三フッ化エチレン (TrFE) 共重合体 (重合比 75 : 25mol%) の炭酸ジエチル溶液をスピンコート法により展開し、回転中に溶液を乾燥させ、平均膜厚 10 nm 以下の薄膜を形成した。その後、上部電極として金を真空蒸着し、120 °C にて 1 時間の結晶化アニール処理を施した。作製した試料の断面 TEM 像ならびに、表面 AFM 像を Fig.3 に示す。

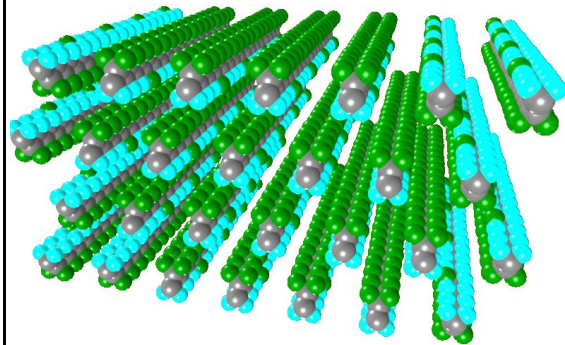


Fig.2 VDF/TrFE 共重合体

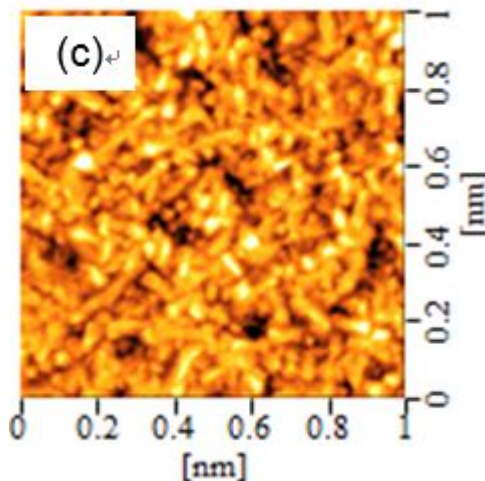
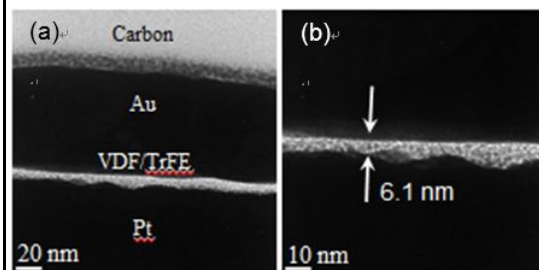


Fig.3 (a)(b)断面 TEM 像ならびに(c)表面 AFM 像

4. 研究成果

Fig.4 に作製した 6 nm 厚 VDF/TrFE 共重合体薄膜の強誘電性ヒステリシス曲線を示す。残留分極値が厚膜試料と比べて 2 割程度減少しており、薄膜効果による強誘電特性の劣化が示唆されたものの、この膜厚領域においても依然として良好な強誘電性が維持されていることが確認できた。特筆すべきは試料の絶

縁性の高さであり、1 GV/m を超える高電界印加においてもヒステリシス測定が可能であった。これは膜厚ならびに膜質の均一性を保証する結果であり、Fig.3 の TEM 観察結果と合わせ、TER 効果を検証する上で理想的な薄膜が作製できていると言える。Fig.5 に試料の分極状態を正方向、負方向に揃えた状態で、分極反転が起こらない電場範囲で電流密度 J -電場 E 特性を評価した結果を示す。ここでの正方向とは、上部電極より正電場を印加した際に維持される自発分極の向きを表しており、正方向においては電気伝導度が小さく、負方向においては電気伝導度が大きくなるという結果を得た。Fig.4 のヒステリシス曲線からは、抗電場が正側にシフトしており、膜中に存在する内部バイアス電場が J - E 特性に見られる電流変化の一因になっていると考えられる。このような現象は、下部電極の金属種によって挙動が大きく異なることも見出されている。また、作製した薄膜において分極反転に伴う抵抗変化が 100 倍現れており、抵抗変化を利用した不揮発性メモリ素子への応用可能性を実験的に示すことができた結論付けた。

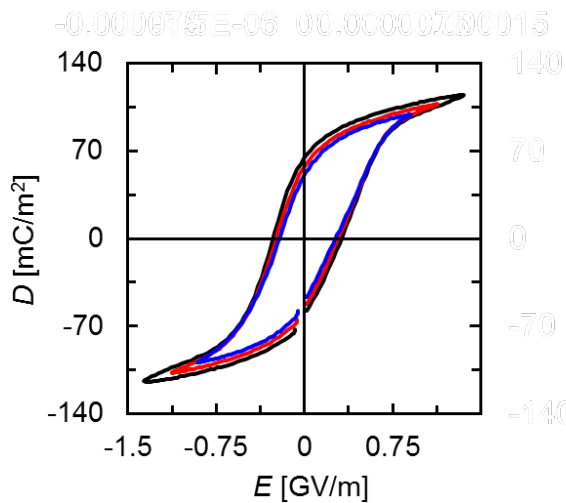


Fig.4 D - E ヒステリシス曲線

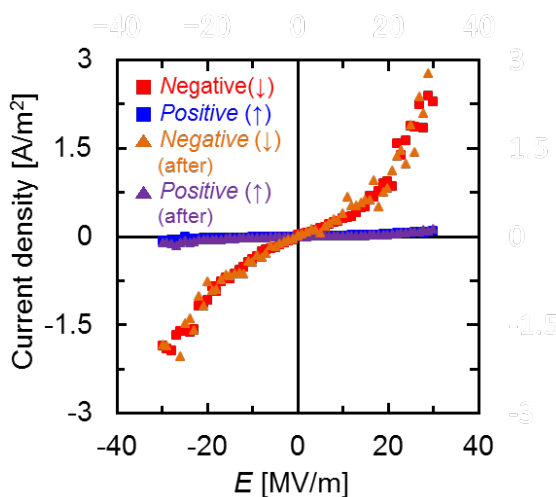


Fig.5 分極誘起抵抗変化特性

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

S. Usui, T. Nakajima, Y. Hashizume, and S. Okamura, "Polarization Induced Resistance Switching Effect in Ferroelectric Vinylidene-Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Ultrathin Films", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 105, 2014, 162911.

DOI: 10.1063/1.4900490

T. Nakajima, S. Yamaura, T Furukawa, and S. Okamura, "Ferroelectric Properties of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymer Thin Films Fabricated on Amorphous Alloy Electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 53, 2014, 09PC05.

DOI: 10.7567/JJAP.53.09PC05

I. Lukyanchuk, P. Sharma, T. Nakajima, S. Okamura, J. F. Scott, and A. Gruverman, "High-Symmetry Polarization Domains in Low-Symmetry Ferroelectrics", 査読有, 14, 2014, 6931 - 6935.

DOI: 10.1021/nl503070f

H. Ishii, T. Nakajima, T. Furukawa and S. Okamura, "Polarization Switching Dynamics of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Thin Films under High Electric Field at Various Temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 52, 2013, 041603.

DOI: 10.7567/JJAP.52.041603

〔学会発表〕(計 15 件)

中川佑太, 橋爪洋一郎, 中嶋宇史, 岡村総一郎, 「高分子強誘電体VDF/TeFE共重合体薄膜の分極反転特性」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年03月11日～2015年03月14日、神奈川・東海大学

Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, and S. Okamura, "Structures and Ferroelectric Properties of VDF/TeFE Copolymer Thin Films Crystallized from Molten Phase", The 6th China-Japan Symposium on Ferroelectric

Materials and Their Applications, 2014年11月
09日～2014年11月12日, Yamanashi/Hotel
Kofukaku Kuwarubi

中嶋宇史、山浦真一、古川猛夫、岡村総一郎、
「低Tcフッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重
合体薄膜の結晶化挙動と強誘電特性」、第75回応
用物理学会学術講演会、2014年09月17日～2014年
09月20日、北海道・北海道大

臼井翔吾、中嶋宇史、橋爪洋一郎、岡村総一郎、
「VDF/TrFE共重合体超薄膜における分極誘起抵抗
変化効果に対する電極の影響」、第75回応用物理
学会学術講演会、2014年09月17日～2014年09月20
日、北海道・北海道大

中嶋宇史、「高分子強誘電体材料の機能物性と
デバイス展開」、第277回応用セラミックス研究所
講演会（第一回材料構造講演会）（招待講演）、
2014年08月22日、東京・東京工業大

中嶋宇史、「強誘電性ポリマー薄膜の極限物性
とメモリデバイスへの応用展開」、日本半導体技
術ロードマップ専門委員会(STRJ)講演会（招待講
演）、2014年07月25日～2014年07月25日、東京・
東京大

中嶋宇史、「フッ素系高分子強誘電体材料・デ
バイスの新たな展開」、電気学会電子回路技術委
員会主催第43回EMシンポジウム、2014年06月06日、
東京・東京理科大

中嶋宇史、阿部克博、山浦真一、岡村総一郎、
「アモルファス合金電極上に形成されたVDF/TrFE
共重合体極薄膜の強誘電性」、第31回強誘電体応
用会、2014年05月28日～2014年05月31日、京都・
コープイン京都

中嶋宇史、「強誘電性ポリマー材料・デバイ
スの新展開」、第61回応用物理学会春季学術講演会
（招待講演）、2014年03月17日～2014年03月20日、
神奈川・青山学院大学

中川佑太、橋爪洋一郎、中嶋宇史、古川猛夫、
岡村総一郎、「溶融状態から形成されたVDF/TeFE
共重合体薄膜の微構造と強誘電特性」、2014年03
月17日～2014年03月20日、神奈川・青山学院大学

中嶋宇史、臼井翔吾、古川猛夫、岡村総一郎、

「強誘電体障壁をもちいた全非磁性トンネル接合
のスイッチング特性」、2014年Bi系マルチフェロ
イクス研究会、2014年01月06日、仙台・東北大

S. Usui, T. Nakajima, Y. Hashizume, T.
Furukawa and S.Okamura, “Fabrication of FTJ
devices using ultrathin VDF/TrFE copolymer”,
2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年09月16日
～2013年09月20日、京都・同志社大

Y. Nakagawa, H. Ishii, Y. Hashizume, T.
Nakajima, T. Furukawa and S.Okamura, “Control
of Higher Order Structures of VDF/TeFE
Copolymer Thin Films and Their Ferroelectric
Properties”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia,
2013年09月16日～2013年09月20日、京都・同志社
大

T. Nakajima, K. Abe, S. Okamura and S. Yamaura,
“Polarization Switching Characteristics of
Ferroelectric VDF/TrFE Copolymer Fabricated on
Metallic Glass Thin Film”, 2013 JSAP-MRS Joint
Symposia, 2013年09月16日～2013年09月20日、京
都・同志社大

T. Nakajima, K. Abe, S. Okamura, S. Yamaura,
“Ferroelectric Properties of Ultrathin
VDF/TrFE Copolymer Films Fabricated on
Amorphous PdCuSi Electrode”, The 4th
International Symposium on Organic and
Inorganic Electronic Materials and Related
Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013年06月17
日～2013年06月20日、金沢・石川県立音楽堂

〔その他〕
ホームページ
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/sokamura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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