

新石器時代を切り拓く 酸化物エピタキシーの精密化と集積化が可能にする新しいエレクトロニクス

川崎雅司

東北大学 金属材料研究所 教授
産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター チーム長

私 の 自 慢

金属酸化物には、従来の半導体や金属には不可能で非常に多様な電子機能がある。固体物性研究の主役に登りつめ、半導体の牙城である電子工学に切りこもうとしている。その背景には、固体化学をベースとする精緻な合成技術の進歩があった。焼き固めたセラミックスから原子レベル制御した単結晶薄膜へと舞台を移し、金属酸化物が主役となる新しいエレクトロニクスの胎動が聞こえる。

石ころの新電子機能

電子機能性セラミックスは、構成元素の組成比を最適化したサブミクロンサイズの

結晶粒を焼き固め、古くからコンデンサーやセンサーなど多くの電子機器に使われてきた。1986年の銅酸化物における高温超伝導の発見を契機として、「サブミクロンから原子スケールへ、組成から原子層シークエンスへ」、無機材料化学のパラダイムシフトが起こった。超伝導メカニズムの解明はいまだに固体物理の魅力的な問題であるし、超伝導エレクトロニクスや大電流輸送・強力電磁石などは社会的インパクトの大きい研究として精力的に展開されている。発見当時、博士課程学生として化学の訓練を受けていた筆者は、高温超伝導体の独特の結晶構造に魅了された。異なる金属元素の二次元酸化物原子面（厚さ0.2 nm）が3~9原子層を周期として相互に積み重なった天然の超格子構造である。構成元素酸化物を混ぜ合わせて、適当に熱処理をするとこの天然超格子ができてしまうのだが、原子層1層ずつを望みの順で積層して、設計どおりに類似の層状結晶構造を構築したいと考えた。高温超伝導の基本構成ユニットはAOとBO₂の2原子層が交互に積層したペロブスカイト構造ABO₃である。このペロブスカイト酸化物には、高温超伝導以外にも、強誘電性・磁性・非線形光学効果・触媒など広範囲な機能がある。これらを総括する新たな研究分野として「酸化物エレクトロニクス」という我々による造語が一般化した¹⁾。筆者は、多機能物質を原子スケールで積層した新物質において新しい物性やデバイス応用を探ろうと考えた。近い将来に、半導体や金属ではなく、金属酸化物がエレクトロニクスの主役になる「新石器時代」の実現を目指して。

酸化物原子の積み木細工

図1(a)に示すように、酸化物焼結体の素材（ターゲット）をパルスレーザー光で瞬間的に蒸発させ、原子・分子に解離したプラズマを基板に吹きつけて薄膜を合成する（パルスレーザー堆積法）。基板の上に電子線を入射して、反射する強度をモニターすると、電子線の散乱により表面の原子レベルでの凹凸が認識できる。原子層が1層ず

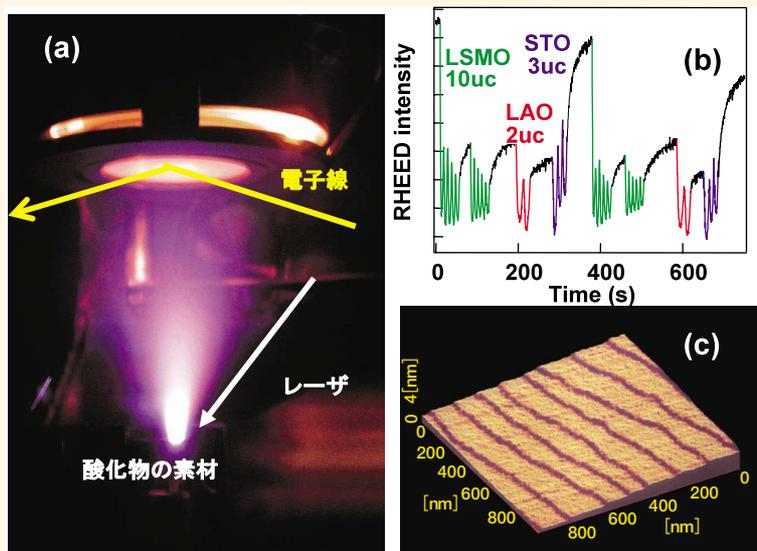


図1 パルスレーザー堆積法による酸化物の原子層エピタキシー。成膜時の写真(a)に示すように、原子レベル平坦基板(c)にエピタキシャル成長すると、原子層の枚数と同期した電子線の反射強度の振動(b)が観測できる。この例では(LaSr)MnO₃(LSMO)、LaAlO₃(LAO)、SrTiO₃(STO)の3種類の酸化物をそれぞれ10、2、3原子層ずつ積み重ねている。

つ規則的に成長すると、その強度が時間とともに振動し、図 1 (b) に示すようにデジタルに膜厚の制御が可能となる。しかし、当初はこの振動現象が永続せず、思い描いたように薄膜を合成することができなかった。この状況を打開したのが、図 1 (c) に示す原子平坦単結晶基板の開発である²⁾。AO と BO₂ の原子面がそれぞれアルカリ性と酸性であると、学部時代に笛木和雄先生に教わったことを思い出し、pH を弱酸に調節した溶液でアルカリ性の AO 原子面だけを湿式エッチングして表面を平坦化する方法を発明した。この基板を技術移転で市販したところ、“Kawasaki-substrate” と称され世界中で使われるようになった。出発点が原子平坦であると、絵に描いたような精密エピタキシーが可能になる³⁾。

パラレルエピタキシー

新物質探索では、調べ考え抜いた仮説のピンポイント検証と絨毯爆撃が両極端の手法として考えられる。普通は、バランスよく組み合わせて研究するが、講演や論文では前者を強調した方が格好いい（結果を知っていれば、すばらしいイントロはいくら

でも作れる)。しかし、デュポンがナイロンを発明して女性の足がストッキングに包まれたのも、ゴッドハンドの手さばきで野口英世が偉くなったのも、絨毯爆撃のおかげである。21 世紀の物質科学の進歩により高度化した仮説や設計指針に呼応して、両輪となるべき絨毯爆撃には重労働しか解がないのであろうか？ 当時、鯉沼秀臣先生からコンビナトリアル化学を教わり、精密エピタキシー技術と組み合わせて、高効率絨毯爆撃手法としてパラレルエピタキシーを発明した⁴⁾。図 2 に、組成や超格子構造の異なる 100~10,000 個に及ぶ試料群の集積化に成功した例を模式図で示す。(a)~(c) では、基板とターゲットの間にパターン形成したマスクを挿入し、複数のターゲットの選択と同期してマスクを移動する。基板上に供給される元素の種類と量を時空間で精密に制御でき、1 枚の基板上に平行に異種物質を合成できる。基板温度などの合成条件の集積化 (d) にも成功しており、後述する ZnO 発光ダイオードの発明に大きく貢献した。コンビナトリアル化学の実現には、溶液中の固体表面上に分子を逐次的に縮合するメリフィールド法



かわさき・まさし
1984 年東京大学工学部合成化学科卒業、89 年東京大学大学院工学系研究科化学エネルギー工学専攻博士課程修了（工学博士）。IBM ワトソン研究所博士研究員、東京工業大学助手・助教授を経て 2001 年から現職。さがけ研究員、KFA（独）客員研究員、JRCAT アドバイザー、東京大学教授、NIMS グループリーダーなどを兼務として歴任。趣味：学生や仲間との宴会。

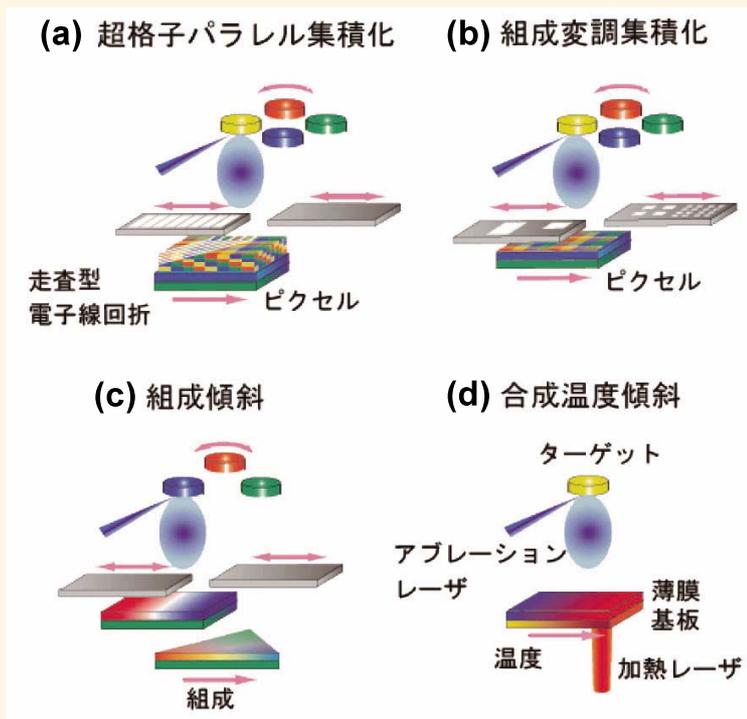


図2 パラレルエピタキシーのスキーム。精密エピタキシー技術を用いて、時空間で原子レベル制御した酸化物薄膜群を1枚の基板上に一括合成できる。

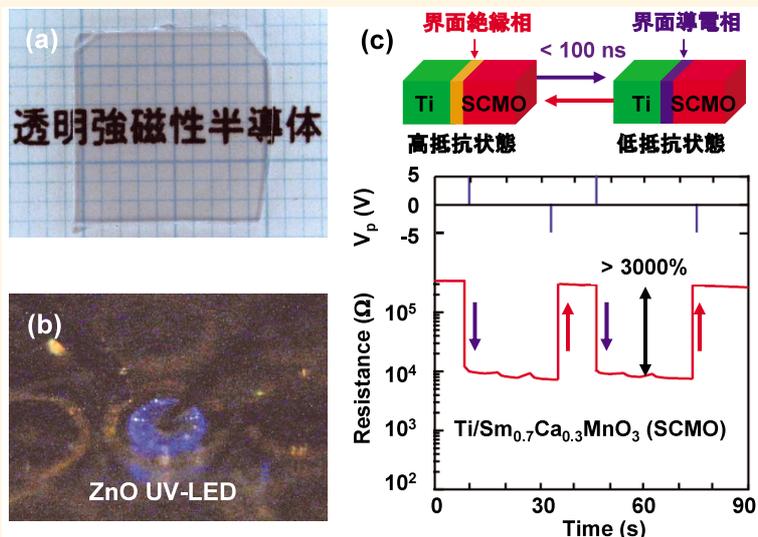


図3 画期的な性能を秘める酸化物新物質や新デバイスの例。(a) $(\text{TiCo})_2\text{O}_2$ 透明強磁性体、(b) ZnO 紫外発光ダイオード、(c) Mn ペロブスカイト酸化物による抵抗変化型不揮発メモリ。

(1984 ノーベル化学賞) の発明が重要であった。前節の精密エピタキシーは無機結晶の原子層制御パラレル合成におけるメリフィールド法に相当すると考えている⁵⁾。

酸化物新物質と新デバイス

酸化物エレクトロニクスには様々な分野があるが、筆者が関与するキーワードとして「酸化物半導体」と「強相関酸化物」が挙げられる。図3 (a) は、パラレルエピタキシーで発見した透明な磁石である。透明な酸化物半導体として TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 を選び、磁性の種となる鼻薬として、遷移金属元素を組成や組合せも含め片っ端から添加し、 $(\text{TiCo})_2\text{O}_2$ が室温以上で強磁性になることを発見した⁶⁾。半導体宿主結晶中の電子も同時に強磁性的にスピンのそろるので、新しいスピントロニクスを可能にすると期待している⁷⁾。図3 (b) は、ZnO で作製した発光ダイオードである。天然には n 型にしかならない ZnO を、パラレルエピタキシーを駆使して p 型へ転換して初めて可能になった⁸⁾。蛍光灯を置き換え、21 世紀を照らす省エネルギー光源として注目されている⁹⁾。一方で、

強相関酸化物でも、新しい新機能デバイスが注目されている。図1 (c) の超格子は、3 種類の材料を積み重ねて空間反転対称性を破った磁性体である¹⁰⁾。固体物理で最近注目されている、電場による磁性の制御など共役でない刺激と応答の関係 (交差相関) を制御するマルチフロイック物質をデザインして作った例である¹¹⁾。また、100 ns 以下の微弱なパルス電圧を印加すると強相関酸化物の抵抗値が桁で変化することが見いだされ、その起源として界面が重要であるとの仮説を提案した¹²⁾。この変化が、可逆的かつ不揮発性であるため、携帯情報端末で飛躍的に市場が広がるフラッシュメモリを凌駕する集積度とコスト競争力が期待されている。今後、パラレルエピタキシーを駆使して、メカニズムの解明と材料最適化の指針を明らかにしたい。

このような新物質や電子デバイスの開発には、パラレルエピタキシーをはじめとするコンビナトリアル固体材料化学が極めて有効であることが実証され、特に企業を中心に積極的な導入が試みられている。一方で、学問としては、方法論や電子機能を強く意識した領域の拡充などの変革が無機材料化学に求められているのではないだろうか。筆者らの固体化学をベースとする取り組みが、化学の一領域として大きく成長するよう頑張りたい。

- 1) 鯉沼秀臣編, 酸化物エレクトロニクス, 培風館 (2001), 応用物理学会では分科会名として定着している。
- 2) M. Kawasaki et al., *Science*, **266**, 1540 (1994).
- 3) 川崎雅司, 日本結晶成長学会誌, **27**, 203 (2000).
- 4) 川崎雅司, 福村知昭, コンビナトリアル固体材料化学, 先端科学シリーズII, 日本化学会編 (2003).
- 5) 鯉沼秀臣, 川崎雅司編, コンビナトリアルテクノロジー, 丸善 (2004).
- 6) Y. Matsumoto et al., *Science*, **291**, 854 (2001).
- 7) H. Tyosaki et al., *Nature Materials*, **3**, 221 (2004).
- 8) A. Tsukazaki et al., *Nature Materials*, **4**, 42 (2005).
- 9) 塚崎 敦ほか, 応用物理, **74**, 1359 (2005).
- 10) Y. Ogawa et al., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 217403 (2003).
- 11) H. Yamada et al., *Science*, **305**, 646 (2004).
- 12) A. Sawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4073 (2004).

©2006 The Chemical Society of Japan