

第一線
研究者
レポート

多彩な機能を発揮する金属酸化物薄膜

透明トランジスタ・メモリーや青色発光で脚光 「コンビナトリアル合成」で実験を効率化

東北大学金属材料研究所教授 川崎雅司

酸化チタンや酸化亜鉛に代表される金属酸化物が、新しい機能性材料として注目を集めている。原子レベルで構造を制御できるようになり、透明トランジスタ・メモリーや青色発光などエレクトロニクスや光分野で多彩な機能が次々と見つかり、旧来のセラミックス材料のイメージが大きく塗り変わってきた。様々な種類の酸化物薄膜を効率よく作製する「コンビナトリアル合成」の手法を駆使して成果を上げてきた東北大学の川崎雅司教授に、最新の研究や応用に向けた展望を解説してもらった。


■「石ころ」のナノテクの可能性

21世紀に「新石器時代」が再び到来するかもしれない。従来の半導体や金属の延長線上では実現できないような新しい機能が、金属酸化物で次々に実現している。構造材料（ターボチャージャーやベアリング）や個別電子部品（バリスターやフェライトコア）などに粉を焼き固めた「セラミックス」として利用されていた日陰の実力者が、エピタキシャル薄膜に姿を変えて。その背景には、銅系酸化物で発見された高温超伝導の出現でニーズとして顕在化した、酸化物薄膜の原子レベル制御成長技術の飛躍的な発展がある。

酸化物の強みは、個々の機能が非常に優れているだけでなく、磁性や強誘電性、超伝導、光機能と、似通った結晶構造の物質群が非常に多様な物性や機能を発揮し、それらをヘテロ接合や超格子として融合できる点にある。まさに、「石ころ」のナノテクノロジーである。

高温超伝導が人々を魅了したのは、社会生活が一変する可能性を描いた夢であったし、いまだに決着がつかない深遠なメカニズム解明への挑戦でもあった。物質としてながめると、精妙な天然の超格子構造に注目が集まった。ペロブスカイト構造という鉱物で代表さ

プロフィール



かわさき・まさし氏。1989年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。米IBM・ワトソン研究センターなどを経て、91年に東京工業大学助手に就任。97年助教授。2001年より現職。物質・材料研究機構コンビナトリアル化合物機能開発グループリーダー、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を兼務。酸化物薄膜成長過程のダイナミクス観察と原子レベル制御で、これまでに約450本の論文を発表した。

れる酸化物の最もありふれた結晶構造をもちつつも、1軸の方向に異種のペロブスカイトが積層した構造となっている。

さらに詳しく見ると、銅酸化物の2次元原子面と、様々な希土類やアルカリ土類の酸化物原子面が0.2nm間隔で交互に積層しており、その積層のシーケンスに超伝導発現への重要な鍵がある。DNA（デオキシリボ核酸）では4種類の核酸がつながる順序に意味があり、膨大な情報が蓄えられているのによく似ている。

■市民権得る「酸化物エレクトロニクス」

当然のように、各種の原子面を人為的に思い通りの順序で積層するための技術開発が活発になった。酸化物の単結晶薄膜を作製する簡便で制御性に優れたパルスレーザーたい積（PLD）法がメキメキと頭角を現し、湿式エッチングによる原子平坦基板の開発により、原子制御ペロブスカイト超格子を作製できる環境は整った。

ペロブスカイトは、チタン系の酸化物でもHigh-k材料や強誘電材料として注目される材料であり、またマンガン系酸化物では超巨大磁気抵抗効果などが発現し、高温超伝導に限らず、広く酸化物のデバイス応用

を意識したコミュニティができつつあった。そのほかにも、シリコン上に酸化物を形成する技術の向上や酸化亜鉛での紫外励起子レーザー発振の発見などが大きな反響を呼び、また次々に関連でのブレークスルーが実現し、1995年3月に、「International Workshop on Oxide Electronics」が東工大で産声をあげた。以来「酸化物エレクトロニクス」という造語が市民権を得つつ、分野は拡大し2004年10月には第11回の会議が箱根で開催される。

■「コンビ手法」で世界初の市販装置

原子平坦面に、次々と酸化物原子面をエピタキシャル成長させる基本技術は確立したものの、成長条件をいちいち最適化しつつ試行錯誤を繰り返している、大きな成功にたどりつくまでに時間がかかりすぎる。「なんとももっと効率よく研究を推進できないだろうか」と、ある教授は考えた。

当時、戦略研究というグラントが創設され、1枚の基板上に100個以上の人工格子を集積させるアイデアを「コンビナトリアル分子層エピタキシー」と称して、いかにも実験の現場を知らない大先生が書きそうなポンチ絵で申請書が書かれ、通ってしまった。当時の助手は考えた。いいかげんな発想は適当に聞き流してきたが「これはまずい。なんとかモノに仕立て上げねば」。

よくよく勉強すると、溶液有機合成で大成功をおさめた「コンビナトリアル合成」の基本技術である「メリフィールド法」と原子層エピタキシー技術は似ている。ノーベル化学賞を受賞したメリフィールド法は、ポリスチレンビーズの表面にリンカーという活性部位を植え付けて、モノマー分子溶液につけては茶こしですくい取る作業を次々に繰り返すことで、高分子量の薬剤の候補物質を作製する手法である。モノマー溶液をたくさん用意して、そのつける順序や組み合わせのバリエーションを漏れなくカバーすることで非常に多

数の候補分子を合成できる。現在では、製薬会社の研究員1人が1日で数十万から100万の分子を合成していると聞いている。

ここを突破口に簡易型のマスクをPLD装置に装着し、なんとか3種類の超格子試料を1枚の基板上に集積化することに成功した。論文の査読者からは3つぐらいで「コンビ」と言うなど批判されたが、このバラック実験の基本コンセプトは保ったまま技術的な進歩を積み重ね、世界で初めてのコンビナトリアルPLD装置 (Fig 1) が市販されるに至った。

この装置は超格子を集積化するだけでなく、マスクパターンやマスク移動とターゲット交換のシーケンスを調節することで、デバイス・ライブラリーや組成傾斜ライブラリーが簡単に合成できる。特に、基板の加熱に半導体レー

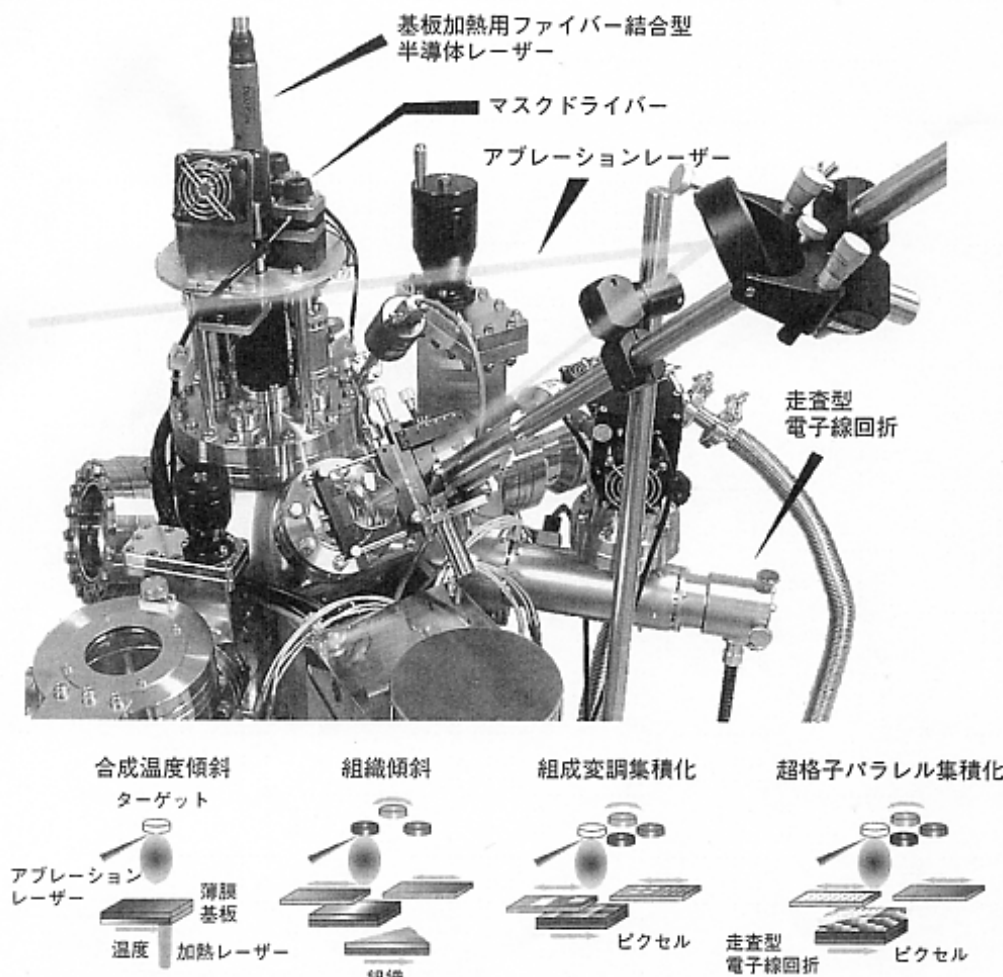


Fig 1 レーザーで素材を瞬時に蒸発して薄膜状のセラミックスを作製するPLD装置。1枚の基板上に非常に多数の違った構造や組成の人工物質を集積化できる

ザーを使用することで装置が小さく、マスク機構の複合化が高性能化しただけでなく、意識的に基板温度に傾斜をかけるモードも可能になった。

薄膜の世界では、50℃刻みで6点の実験を繰り返し基板温度の最適化をするのが新しい材料系へ移ったときの礼儀作法であるが、このモードを使うと1日で最適化が終わってしまう。コンビナトリアルPLDの基本コンセプトの詳細と様々な研究例は別報に譲るとして、残りの紙面では酸化物エレクトロニクスの重要な部分集合になりつつある「酸化物半導体」の光・電子・磁気機能について述べたい。

■酸化亜鉛でレーザー発振

酸化亜鉛はバンドギャップが3.3eVの直接遷移型半導体であり、励起子の結合エネルギーが60meVと化合物半導体では群を抜いて大きく、高性能紫外発光レーザー用材料として有望である。それまでは主に、タイヤゴムの添加剤や電子機器や避雷針用のバリスター、化粧品用の白色顔料、透明導電膜やセンサーなどの用途に使われていたが、我々が室温励起子レーザー発振に成功して、がぜん現代半導体工学の研究対象としてクローズアップされた。

そのためには、バンドギャップを混晶で制御しヘテロ接合や超格子の基本技術を確認するとともに、天然にはn型になってしまう材料をp型にドーピングしてpn接合を作製する必要がある。マグネシウムを亜鉛に混ぜるとさらにワイドギャップ化することを見だし、コンビ技術を使って一連の超格子を一括合成した。

Fig 2 に、超格子試料の吸収 (○) および発光 (▽)

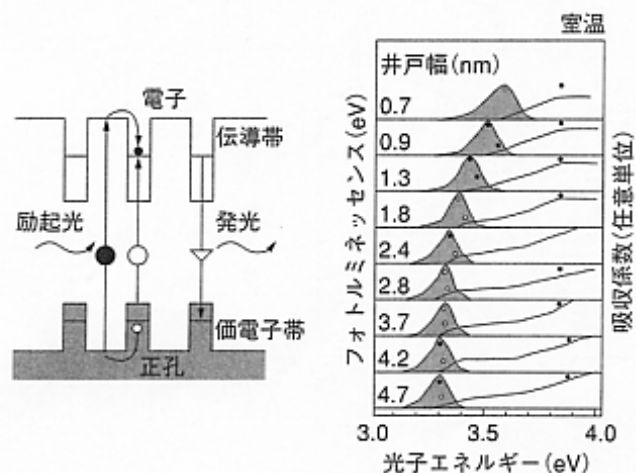


Fig 2 コンビナトリアル法で集積化した (MgZn) O/ZnO超格子の光学スペクトル (右)。量子効果 (左) の系統性は一目りょう然だ

スペクトルを示す。同じ基板上に集積化した試料ならではの系統性で、量子サイズ効果により井戸層幅の減少とともにブルーシフトしている。

これらの試料から励起子の結合エネルギーも求められ、励起子を2次元的に圧縮することで約2倍の増強効果が観測され、さらに水素分子と類似の構造を持つ励起子分子の構造も明りょうに観測できた。これらの、2日間で合成された2チップ上の18個の試料は、その後約半年かけて光物性が詳細に調べられ、2年間で約20報の論文にまとめられた。コンビ手法の威力とともに、評価技術の重要性と、特許や論文執筆が圧倒的に律速過程となる現状も認識できよう。p型化についてもコンビ技術の本領が発揮でき、ようやくpn接合の発光デバイスができ始めている。

■透明なトランジスタに道

透明な半導体の光機能が進展を見せる中で、電子デバイスの重要性に着目した。もし透明な半導体で液晶ディスプレイの非晶質シリコン薄膜トランジスタを置き換えることができればどうなるか。バックライトの光が差し込んでも、光を吸収しないから光伝導がなくトランジスタは動作するし、光の無駄もないので電力の消費量も少なくて済む。最近活発に研究されている有機EL (エレクトロ・ルミネッセンス) と組み合わせ

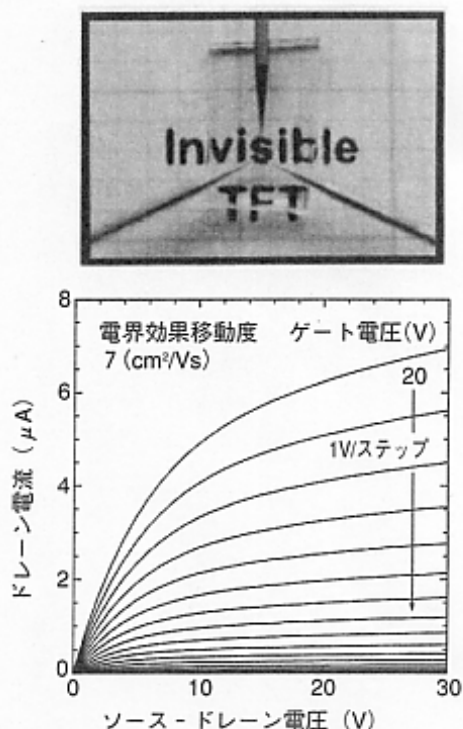


Fig 3 酸化亜鉛透明トランジスタ(上)とデバイス特性の一例(下)

せると、透明だからチャンネルの幅を目いっぱいまで広げて大電流でELを駆動してもちゃんと光が外へ取り出せる。

酸化亜鉛単結晶は $300\text{cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を示すので、もし $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えれば周辺電子回路も透明でガラス基板に集積化できる。酸化亜鉛は 150°C の低温でもそここの結晶性の薄膜ができるので、プラスチック基板の利用の視野に入る。いいことづくめなので、特許を確保しつつ要素技術をコンビ手法で開発した。ガラス基板に移動度が $7\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の透明トランジスタが、現状の非晶質シリコン ($0.5\text{cm}^2/\text{Vs}$) と同じデバイスデザインと材料プロセスで形成できることを確認した (前ページFig 3)。単結晶トランジスタでは $70\text{cm}^2/\text{Vs}$ をマークし、今後、多結晶チャンネルの粒界の効果が系統的に明らかにできよう。商品への搭載も視野に入れながら、産学共同研究がシャープと進行している。

■電子・光・磁気の三拍子そろそろ

光・電子機能ときたら、次は磁気機能でしょう、と「銅鉄主義」でやり始めた。ガリウムヒ素にマンガン混ぜると強磁性になるらしい。では、酸化亜鉛にも混ぜまじょうと実験を開始したら、理論予測の論文がその翌年から次々に出た。「理論はいいよな。ちょこちょこ計算して論文が書けるのだから」と、実験研究室で学生が嘆きそうな命題も、コンビ手法があれば怖くない。

片っ端からホスト半導体と添加磁性不純物を変えながら、コンビ手法で候補物質を合成した。数百種類の試料の中から、チタン酸化物にコバルトを添加した系で透明な室温強磁性を発見した (Fig 4)。この材料中では、磁性が電子濃度で制御でき、磁性不純物のスピンのそろっただけでなく、電子のスピンのそろっていることが明らかとなり、がぜんスピントロニクス用材料として注目されるようになった。磁性体の磁化の向きを抵抗値の変化として読み出すメモリーが視野に入っ

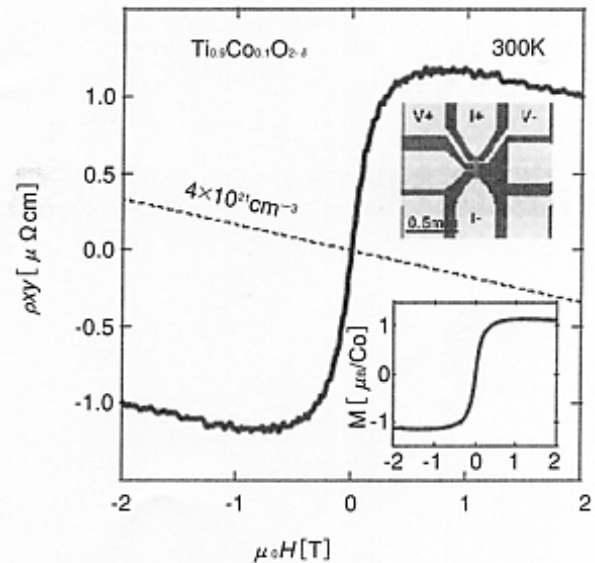


Fig 4 透明磁石 (TiCo) O_2 (挿入図上) で観測された異常ホール効果。強磁性半導体であることを示す有力なデータになる。通常の半導体で観測できる直線状のホール効果 (点線) に加え、磁化の磁場依存性 (挿入図下) によるホール効果 (実線) が観測できた

た。しかも透明である。

透明な酸化物半導体で紫外線を出せ、電流を駆動でき、しかも磁石として電子の自転をそろえることができた。透明な石ころに「コンビナトリアル・ナノテクノロジー」を駆使して、古い材料に新しい命を吹き込んだと言えないだろうか。電子デバイスの三拍子がそろったので、それらを組み合わせることでメモリーや人間へのインターフェースも備えた透明電子回路が形成できることになる。たぶん、携帯電話などおもちゃ性の強い「おしゃれ」な応用が望まれよう。

物質科学としては、透明な石ころの、光・電子・磁気機能の相互作用や機能融合を開発する大きな研究テーマができたと考える。酸化物は半導体に限らず、特に強相関電子酸化物など興味深い物性と秘めたる機能を持つ化合物群もあり、こちらも目が離せない。なによりも、実証例が着々と積み上げられるコンビ手法が、様々な材料・デバイス開発に爆発的に応用され、持つ者と持たぬ者の差があらわになる胎動が聞こえる。