

機能性材料と電子デバイス応用の現状と展望



大阪大学 ナノサイエンスデザイン教育研究センター
大阪大学大学院 基礎工学研究科

名誉教授 特任教授 招聘教授 奥山 雅則

1 はじめに

今日の高度情報化社会においては、膨大な情報が瞬時に処理・伝達され、製造、サービスなどの産業をはじめ、われわれの日常生活の隅々に至る多くの分野で役立てられている。携帯電話で簡単な日常会話から写真の転送ができるようになり、e-mailでは多くの画像から動画に至る膨大な情報伝達が容易にできる。このような情報処理や伝達の発展は、種々の電子装置を作り上げる基となるデバイス、部品によるところが大きい。こういった部品、電子デバイスとしては、能動素子、受動素子そして配線部品に至る膨大な種類を有している。

これらの部品、デバイスとしては、まず代表的能動素子であるトランジスタ、ダイオードなどの半導体デバイスがまず挙げられる。半導体により、さらに光センサ、撮像素子、発光ダイオード、半導体レーザーなどの多様な部品が作りだされ、クリーンエネルギーの太陽電池へも広がっている。半導体デバイスのほかでは、抵抗器、コンデンサ、コイル、トランス、電池のほか、プリント基板、コネクタ、スイッチ、電線、端子などの受動素子、また優れた機能性を有する圧電素子、発振子、バリスタ、各種センサなど数多くある。

われわれの身近で使われるホームエレクトロニクス、情報処理の装置においては、利便性、可搬性の要求から、より小型化、高性能化が求められ、これに従って部品、デバイスにも軽薄短小が要求されている。半導体LSIでは、光リソグラフィから極端紫外光、電子線、X線を用いたリソグラフィ技術が開発され、極微領域の物性の理解を進めることにより超高集積化、高速化、低電圧化が進んできた。他の部品、デバイスにおいても微細化、集積化が進み、高性能化も追求されている。さらに、シリコンLSI製造で培ってきた微細加工技術を駆使して、微細な立体構造を形成するMEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術を用い、柔軟性のある機械的性質を利用した光子素子やセンサ・アクチュエータも多種類のものが実現され、旧来の装置・システムを一挙に小型化し、シリコンデバイスとして置き代わってきている。

ここで、さらに微細化、集積化に新しい機能を有する材料を組み合わせるにより、より優れた部品、デバイスの開発が期待される。最近注目される機能性材料としては、アモルファスシリコン、酸化物高温超電導体、カーボンナノチューブ、透明導電膜、強誘電体、マルチフェロイクスなどが挙げられる。本稿では、筆者が永年取り組んできた強誘電体について、製法、評価からデバイスの検討に至る過程を述べ、部品、デバイス開発における例として紹介したい。

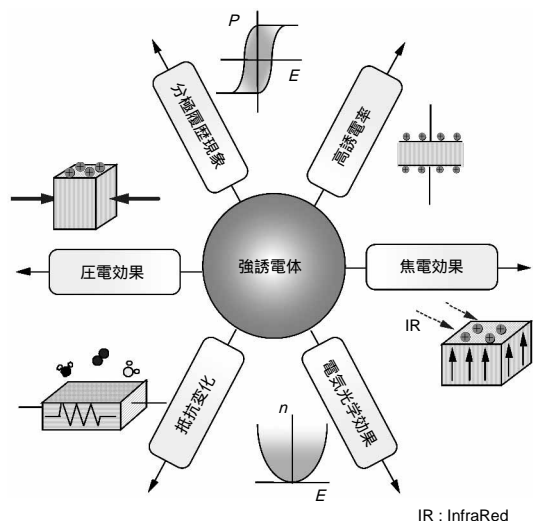
2 部品・デバイスのための機能性材料

前述のように数多くの部品・デバイスを構成する材料としては、半導体、金属、超伝導体、磁性体、絶縁体など、さまざまな物質が挙げられる。半導体自体は、上述のように多くのデバイス応用がなされている。金属は、主に機能として電流を流す配線材料として多用されている。超伝導体は、抵抗ゼロであるが低温動作で部品として広く使うことは難しい。磁性体は、トランス、コイルなどによく利用され、またハードディスクドライブの大容量記録媒体としてよく使われている。これらの材料に比べ、誘電体は、電気を流さないことから絶縁物、電荷蓄積層として多用され、絶縁基板、碍子、端子などに利用され、誘電率の大きいものはコンデンサとして電気回路・電子回路の至るところに使われている。とくに、電界無しでも物質内に永久双極子をもち、これが電界に対し反転し、分極の履歴現象を示す強誘電体は種々の顕著な物性を示し、機能性材料として有効な物質となっている。

3 強誘電体の特徴

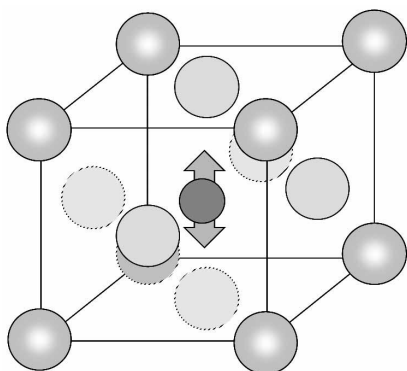
強誘電体は、物質内に永久双極子を有し、これが外部刺激に対し分極電荷が変化し、絶縁性により積算されるため大きな応答を示す。たとえば、外部刺激が電場、温度、圧力、光のとき、それぞれ分極履歴現象、焦電効果、圧電効果、電気光学効果となる。また、多くの強誘電体は酸化物からなり、雰囲気により酸素欠陥の生成消滅が

起こり抵抗が変わる。これらの性質は、第1図のようにまとめられる。



第1図 強誘電体を示す顕著な現象・効果

これらの強誘電体が部品、デバイスとして広く利用されるには、以下の条件を備えなければならない。まず、常温で強誘電性を示す、つまりキュリー温度が室温より高くなければならない。大気中で安定でなければならず、大気中に含まれる湿気を考えると潮解性がなく、また化学的安定性をもたなくてはならない。RoHS (Restrictions of the use of certain Hazardous Substances) 指令で知られるように、有害物質を極力少なくしなければならない。これらの観点から利用可能な材料としては、第2図に示す ABO_3 の結晶構造のペロブスカイト型酸化物結晶が多く挙げられ、効果、現象に応じて適した材料を選択できる。代表的な材料としては、 $PbTiO_3$ 、 $PZT(PbZr_xTi_{1-x}O_3)$ 、 $PLZT(La-doped PZT)$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO_3)$ 、 $LiTaO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $PLT(Pb_{1-x}La_xTiO_3)$ 、 $PMN-PT(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3)$ 、 $BiFeO_3$ などが挙げられる。



第2図 ABO_3 ペロブスカイト型結晶構造

4 強誘電体の薄膜化

強誘電体単結晶やセラミクスは、部品、デバイスとしてこれまで多く利用されている。高誘電率を利用したコンデンサ、焦電効果を利用した赤外線センサ、圧電効果を利用したセラミックフィルタ、圧電ブザー、超音波振動子、電気光学効果を利用した画像メモリーがある。しかし、これらのバルクを用いたデバイスにおいては、サイズが大きく実用性に問題があり、製造の煩雑さにより高価格となり、性能も満足いくものとはいえないことがある。ここで、これらの機能性材料が薄膜化されると、大面積化や、膜厚方向に印加する動作電圧の低減が可能となる。また、半導体素子、集積回路やMEMS構造との一体化が可能となり、その応用範囲が一挙に広がることとなる。これらの特長を生かせば、単機能でしかなかった部品が高機能、小型の装置にまで変身することとなる。しかし、前節に掲げた強誘電体は複合金属の酸化物であり、薄膜化するには多くの問題点がある。

複合金属薄膜作製には、構成金属を気相または液相の蒸気、イオン、化合物などにして原料から基板に搬送し、基板上で反応、酸化させ複合金属酸化膜として成長させる。成長した酸化物中では、構成金属の蒸気圧が異なるため仕込み量からずれ、化学量論的組成からはずれやすい。さらに、酸素は室温で気相であり、酸化物は容易に還元され、酸素欠陥を形成して電気抵抗を下げってしまう。これらの問題点を克服するために、いろいろな薄膜作製法が提案されている。

固体原料を蒸気にして成長させるのが物理的方法であり、熱的に蒸発する方法とイオンの運動エネルギーにより弾き飛ばすスパッタリングに分けられる。熱蒸発としては抵抗加熱、電子ビーム加熱、レーザー照射加熱があり、蒸発し帯電したイオンを加速したり、基板に光やイオン照射で反応を促進する方法もとられている。一方、金属の化合物により気体として反応させる気相成長があり、やはり高周波、光を照射して成長を促進するものもある。液体中で反応させる液相成長では、有機金属溶液を基板上にコートして熱処理したり、ゾル・ゲル反応を利用したり、高温高压溶液中での結晶化も利用されている。また、粉末を直接高速ガスジェットで吹き付けるエアゾル法もある。このように多くの薄膜化法が提案されているが、現在主に利用されているのは、レーザーアブレーション、スパッタリング、有機金属気相成長(MOCVD)、ゾル・ゲル法である。

5 強誘電体薄膜の評価

作製された薄膜が所望のものであるか、また部品、デバイスに適用に対して優れた特性を有するかについては、以下に述べる種々の評価で検証される。

5.1 結晶学的評価

作製された薄膜の結晶性について最初に評価されるのが、X線回折である。もっとも簡便に行えるのが粉末X線回折で、通常基板に平行な格子面が検知され、結晶の形成の確認に頻りに用いられる。ほかに、ラウエ像、極点図や逆格子マッピングもより正確な結晶評価として用いられる。最近では、放射光からの強力なパルスX線を利用すれば、電極を通しての弱い信号でも高速に検知でき、圧電性による格子の微小な変位応答まで調べることができる。さらに、放射光や電子線などを用いた構成元素周りの電子分布状態の可視化により、分極発現の機構がしだいに明らかにされつつある。

5.2 表面の微視的構造

酸化物表面は、金属や非晶質基板には多結晶となって成長することが多く、粒子状となっている。これらの表面組織構造は、走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM) によって観察される。さらに、圧電性応答はAFMにより個々の微小粒子に対応して求められ、その特性の微視的分布が強誘電性の発現機構解明に有効である。薄膜は気相や液相から一気に固化されており、巨大な応力が基板と薄膜間、粒子間に生じている。これが巨視的な特性に大きく影響しており、AFMは微視的性質と巨視的性質を関係づけるのに有効な手段となってきた。

5.3 組成、化学的状態

作製された薄膜は化学量論的組成で実現できているか、また構成元素が望まれる化学結合をしているかがデバイス特性に大きく影響し、その評価に表面分析技術が非常に有効である。化学組成の分析には、原子吸光、プラズマ発光、蛍光X線、2次イオン質量分析など種々あり、化学結合状態の分析にはX線光電子分光がよく用いられる。

5.4 電気的性質

強誘電体は、その電気絶縁性が良好なことで種々の顕著な現象、効果が検知可能となるため、まず重要なのがリーク電流の測定である。絶縁性を向上させるため多くの努力がなされている。薄膜成長時の酸素雰囲気圧力、基板温度、原料供給割合などさまざまな成長条件の制御、酸素欠陥を補う不純物の添加・置換、金属膜、酸化物結

晶や薄膜などの基板選択が大きな影響を与えることとなる。絶縁性が保証されると、誘電率、誘電正接、誘電分極、圧電応答などさまざまな誘電特性が測定可能となる。優れた誘電的性質は、結晶性、組成、化学的性質の確認だけでは良好なものになるとは限らず、微視的な種々の性質の制御が重要となる。

5.5 光学的性質

光学的性質は直接誘電的性質に影響を与えるとは限らないが、結晶の完全性に関係し、電気光学効果などを求めるのに重要である。薄膜の光学透過スペクトルは、干渉効果による振動ピーク波長値より屈折率が容易に決定できる。さらに、赤外光透過スペクトルはフーリエ変換赤外分光により簡便に求められ、薄膜内元素間の結合に対応した吸収ピークが観測され、化学結合や不純物・欠陥などの評価も可能となる。

5.6 理論解析

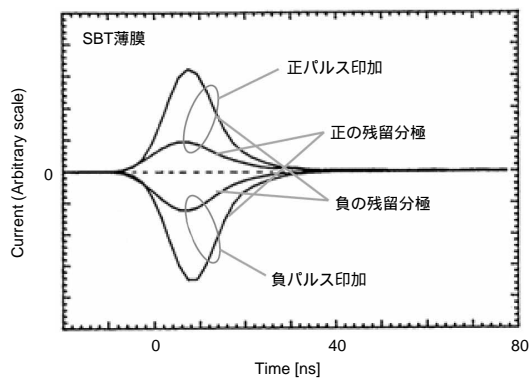
電子構造の解析は半導体では古くから行われ、電子的・光学的性質の対応からより精密な解析が行われてきた。最近になって、強誘電体など複雑な酸化物においても第1原理計算が盛んになり、電子・原子配位が正確に予想され、さらにBerry位相により自発分極が理論的に求められるようになった。これにより、強誘電体結晶格子の異方性や分極の絶対値と方向、そして圧電性も求められ、実験との比較から種々の実験結果の合理的説明と実験指針の策定が可能となってきた。さらに、不純物、置換物、欠陥、過剰電子や正孔の含有や超格子構造などのより正確な解析ができるようになれば、物性の精緻さの向上、新物質の予測など、これまでの強誘電体科学やその応用において大きい飛躍となることが期待される。

6 強誘電体薄膜のデバイス応用

強誘電体薄膜において種々の顕著な現象、効果が見いだされ、多くのデバイスが提案され、実用化・商品化されている。本節では、いくつかの例について紹介したい。

6.1 不揮発性メモリー

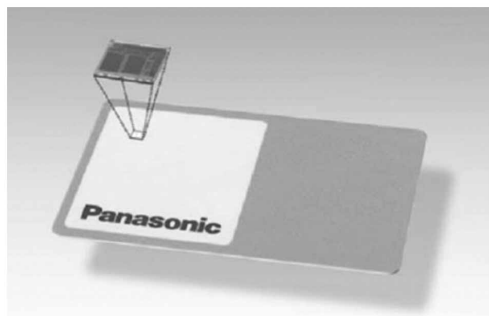
強誘電体は、分極 - 印加電界特性に履歴現象を有しており、正または負に大きな電界を印加した後ゼロ電界にしても有限な正負の残留分極が存在している。こういった分極状態に一定パルスを与えると分極は一方向に向くが、その際に流れる電流は残留分極量により、第3図に示すように大きく異なる¹⁾。これを利用してアドレス用のFET (Field Effect Transistor) のソースに強誘電体薄膜を



第3図 SBT薄膜のスイッチング電流過渡応答

つないだものは記憶の1 bitを構成することになり、アレイ状に多く並べることによりRandom Access Memory (RAM) となり、一般にFeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) と呼ばれている。このメモリーは電源を切っても忘れないことから不揮発性メモリーと言われ、商品化されている。強誘電体薄膜としてはPZT (チタン酸ジルコン酸鉛) 膜やSBT (タンタル酸ピスマストロンチウム) 膜が利用されており、前者は分極量が大きいが有害なPbを含み、後者は書き換え耐性に優れているが分極量が少ない。不揮発性メモリーはFlash memoryが大きな市場を握っているが、FeRAMの低消費電力、高速性、耐放射線性、耐情報セキュリティ性などの優れた長所を生かし、少しずつその生産が拡大している。第4図に、SBT膜を用いたFeRAMを搭載したICカードの例を示す。

上述のFeRAMでは、読み出し時に一定のパルスを加えるため分極はすべて同じ方向を向き、記憶状態を回復するためDRAM (Dynamic Random Access Memory) のような再書き込みが必要である。強誘電体薄膜をゲート絶縁膜の上に堆積し、チャンネル領域のSi表面ポテンシャルを制御するMFIS (金属 - 強誘電体 - 絶縁体 - 半導体) 構造FETでは、読み出し時にでも分極は保持され再書き込みの必要はなく、またスケラビリティが良く、集積度をより高くできる。しかし、MFIS構造では書き込み後ゼロバイ



第4図 SBT膜を用いたFeRAMを搭載したICカードの例

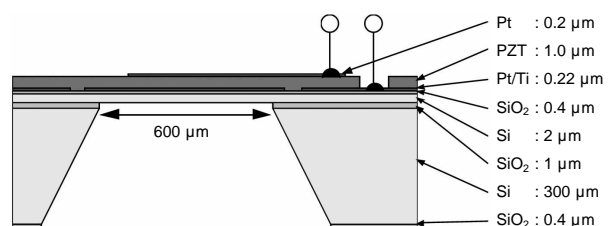
アスにしても強誘電体薄膜に逆方向の脱分極電界が存在することとなり、記憶保持時間が短い。この記憶保持については、高誘電率の絶縁体HfO₂膜の採用、窒素ラジカル照射による強誘電性の改善、界面構造の改良と安定化が実現でき実用化の目処(めど)がついてきた。このようなメリットを生かしたメモリーの製造と広い実用化が期待される。

6.2 焦電型赤外線センサ

薄膜の特質を生かした応用デバイスに赤外線センサがある。室温動作の赤外線センサでは赤外線の電力を熱に変え温度上昇を検知するのであるが、熱容量の小さいメンブレン基板の上に強誘電体薄膜を成長すれば、感度の良いセンサが実現できる。MgO酸化物単結晶上に、PLT薄膜を分極軸に垂直になるように成長させ、高感度な赤外線センサを実現した²⁾人検知のセンサが商品化されている。また、Si基板のメンブレン膜を作製したアレイセンサも実現され、撮像の試みもされている。また、上述のMFIS構造FETのゲート上に赤外線吸収電極を設けた赤外線検知FET (IR-OPFET) として実現されている。

6.3 圧電型超音波センサ

SiのMEMS構造とうまく組み合わせれば多くのデバイス、特にセンサ・アクチュエータの実現が期待できる。ここでは、Siメンブレン上の強誘電体薄膜の圧電効果を用いた超音波センサを紹介したい。第5図に示すように、Siの異方性エッチングにより形成されたメンブレン上に電極のPt膜とPZT膜を成形し、さらに電極を設ける。これに超音波が照射されると、空気疎密の圧力によりメンブレン全体が上下に振動し、PZT膜内に応力が生じ、圧電出力が発生することとなる。PZT膜内の応力変化を増大するメンブレンの反り、電極形状、膜厚の最適化により感度の上昇が図られた。物体に超音波を照射し、反射波をセンサにより検知してその伝搬時間を計ることにより測距が可能となる。Si基板上で超音波アレイセンサを構成し、合成開口の原理により感度の指向性を電子走査することにより物体の3次元的位置計測が可能となっている。



第5図 超音波センサの素子構造

7 おわりに

部品，デバイスにおける新機能性材料薄膜の重要性和有効性について説明し，その例として強誘電体薄膜を取り上げ，作製法から評価，そしてデバイスへの応用について述べた。ここ十年，多くの機能性材料が登場しており，LSIやMEMS構造との一体化により新たなデバイスの出現が期待される。

参考文献

- 1) T. Mihara, et al. : Characteristics of bismuth layered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin-film capacitors and comparison with $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Jpn. J. Appl. Phys. 34, pp.5233-5239 (1995).
- 2) R. Takayama, et al. : Pyroelectric infrared array sensors made of c-axis-oriented La-modified PbTiO_3 thin films. Sensors and Actuators. A21-23, pp.508-512 (1990).

《プロフィール》

奥山雅則（おくやま まさのり）

1968 大阪大学 基礎工学部卒業
 1970 大阪大学大学院 基礎工学研究科修士課程修了
 1973 大阪大学大学院 基礎工学研究科博士課程修了
 1973 日本学術振興会 奨励研究員
 1974-1986 大阪大学 基礎工学部電気工学科 助手
 1986-1991 大阪大学 基礎工学部電気工学科 助教授
 1991-2009 大阪大学大学院 基礎工学研究科
 システム創成専攻 教授
 2009 大阪大学 ナノサイエンスデザイン教育研究
 センター 特任教授

専門技術分野：固体電子工学

主な著書：

Sensors and Actuators Vol.6, Part 1.5 (Wiley-VCH, 2000)
 Semiconductor Technologies Vol.19,Part 17 (OHM, 1986)

主な編書：

Ferroelectric Random Access Memories (Springer, 2005)
 Ferroelectric Thin Films (Springer, 2005)
 半導体用語辞典 (日刊工業新聞, 2002)