

酸化物ナノ構造の固体化学・物理のフロンティアと応用

東北大学・金属材料研究所・大友 明

名古屋大学大学院・工学研究科・太田裕道、物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・大西 剛、東京工業大学・応用セラミックス研究所・神谷利夫、東京大学大学院・工学研究科・組頭広志、東京工業大学・応用セラミックス研究所・須崎友文、大阪大学・産業科学研究所・田中秀和、東京工業大学・応用セラミックス研究所・松本祐司

1. はじめに

金属酸化物は、強結合性に由来する多様な物性（たとえば高温超伝導、強磁性、強誘電性など）を有し、次世代エレクトロニクスを支える新材料として期待されている。一方、人工的に作製された低次元構造の電気伝導や光学特性は、バルク固体のそれとは著しく異なり、半導体工学においては、古くから様々なデバイス機能として利用されてきた。金属酸化物でも、最近ナノ構造（量子井戸、ヘテロ界面、細線構造など）の物性・機能性が注目されつつある。本共同研究は、ワークショップ開催を通じて、酸化物ナノ構造の物性解明と応用展開のトレンドを形成する議論を行うことを目的とした。

本共同研究のメンバーは、酸化物エレクトロニクス分野の若手研究者、言わばポスト高温超伝導世代を中心とする研究者で構成された。各研究者は、金属酸化物ナノ構造を研究対象として、化学・物理・材料科学など幅広い観点から研究を行っている。本共同研究では、ワークショップ開催を通じて大学間の壁を越え、物理と化学の分野横断的な結合を通じて知見や技術の共有を図ることにより、これまでにない新しい金属酸化物の物性発現探索、革新的デバイス機能の創成につなげることを目指した（図 1）。なお、各研究者が専門とする分野のキーワードについては以下の通りである。界面物性、デバイス応用（大友）、超格子成長、熱電物性（太田）、薄膜成長、固体化学・構造評価（大西）、非品質半導体電子物性・バンド計算（神谷）、光電子分光法、界面電子構造（組頭）、強相関界面構築、電気特性（須崎）、ナノ構造構築、磁性デバイス（田中）、一括合成・評価、表面化学（松本）。ワークショップでは、これらに加えて本所から酸化物エレクトロニクス全般（川崎）、有機エレクトロニクス全般（岩佐）、希薄磁性半導体（福村）、二次元電子ガス、量子ホール物理（塚崎）、電界効果、超伝導（上野）など、幅広い分野をカバーする研究者が参加した。

2. 研究経過

酸化物エレクトロニクスは、鯉沼教授・川副教授（東工大）らが 1994 年に発足した国際会議，Workshop on Oxide Electronics (WOE) に端を発しており，いわば我が国が主導してきた研究分野である[1]。今年で第 16 回を迎え（2009 年 10 月にスペインで開催予定），今や国際的に大きく発展した分野でもあり，その目指す方

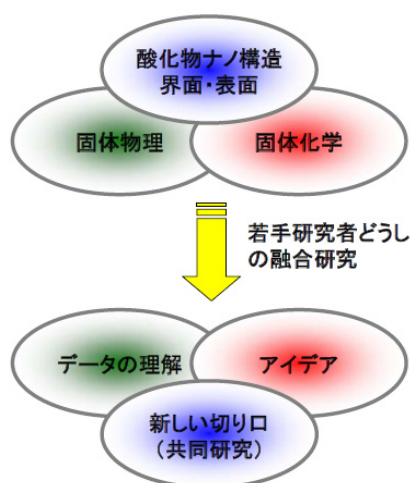


図 1. 本共同研究の特徴と目標設定.

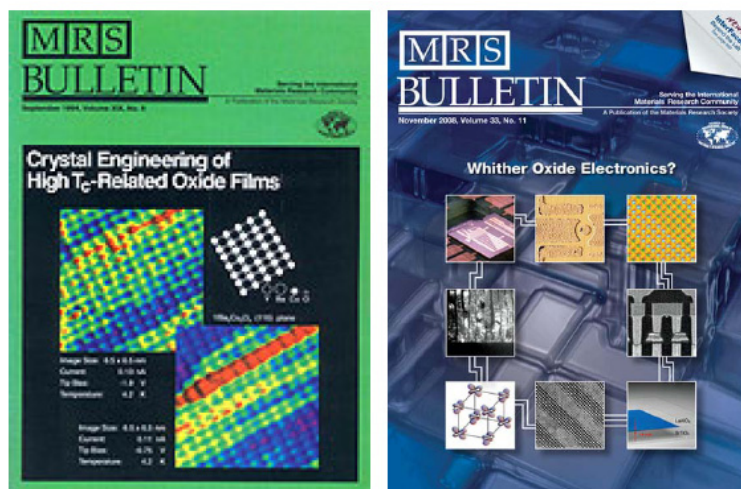


図 2. 酸化物エレクトロニクス研究のトレンド (1994 & 2008).

向性も多岐にわたっている。WOE 発足当時は、高温超伝導酸化物薄膜[2]や p 型透明酸化物半導体薄膜の合成やバルク物性が中心トピックスとされたが、最近では強相関酸化物や透明酸化物半導体のデバイス応用という観点で、強相関界面に特異的な物性や透明酸化物半導体界面における二次元電子ガスのふるまいなど[3]、バルクとは大きく異なる界面物性に焦点がシフトしている (図 2)。電子・軌道・スピンの自由度が複雑な要素で変調を受ける界面に対して、その物性を正確に予測することは現状では不可能であり、まず得られた実験事実の理解とそこからデバイス機能性に効果的につなげる指針とアイデアの起草が重要となる。これを行う場として、本共同研究が企画された。特にものづくりを支える化学ともものわかりを進める物理分野の研究者が一致団結して、この分野にあたらしい風を吹き込むために、敢えて若手メンバー主体のワークショップを行った。

本共同研究の申請グループは、国内の若手研究リーダーであり、その多くは国際的に高い評価を得ている研究グループに所属している。たとえば、東北大学のグループはヘテロ界面の分極不連続を制御パラメーターとして二次元電子面を形成し、量子伝導の観測から界面電子状態の解明を進めている。名大のグループは、Ti 酸化物の界面で非常に大きな熱電効果を見出しており、熱電発電応用の観点からも注目されている。東工大のグループは、アモルファス酸化物をチャンネルとする透明トランジスタを開発し、基礎と応用の両面で世界をリードしている。阪大のグループは、酸化物ナノ構造の構築と機能発現という独創的な研究を展開している。東大のグループは、優れた計測技術を有しており、上記の研究にも関連した薄膜結晶の構造および電子状態評価の基盤を確立している。全体としてみれば、非常に幅広いバックグラウンドの研究組織であるが、これまでは、各研究者が交流する機会は学会などに限られ、十分な情報交換がなされているとは言い難い。本共同研究で、大学間の壁を越え、物理と化学の分野横断的な結合を通じて各研究者の知見や技術の強い交流を図ることにより、これまで新しい金属酸化物の物性発現探索、革新的デバイス機能の創成につなげることは、大きな意義をもつと考えられる。

東北大では単結晶エピタキシャル成長技術やデバイス開発において先進的な成果を持つ研究者が多く、材料研究の COE として優れた制度と設備が備えられている。また、ここ数年に限ってみても酸化物エレクトロニクス分野の研究者が続々と集結しており、すでに世界に先駆けた先駆的研究発信や新領域形成といった取り組みを行う準備が整っている。

3. 研究成果

各研究者が最新の研究成果を持ち寄り、「酸化物ナノ構造の成長」、「SrTiO₃ 界面の輸送特性」、「酸化物ナノ構造の新機能」、「酸化物半導体デバイス」、「ヘテロ界面の電子状態・物性」の 4 つのセッションに分かれて発表・議論を行った。各講演の前半はイントロを含めず実験・結果・議論のみの発表とし、後半はフリーディスカッションの形式で進めた。この形式は、聴衆者全員がある程度各々の研究内容に通じているという前提がある今回のようなケースにおいて、十分な議論が行えるという点で非常に効果的であった。

以下に金研ワークショップのプログラムを示す。

平成 20 年度 東北大学金属材料研究所ワークショップ

「酸化物ナノ構造の基礎と応用—化学と物理の融合」

日時：2008 年 11 月 17 日 (月) 13:00~18:35—11 月 18 日 (火) 9:00~12:35

場所：東北大学金属材料研究所 2 号館 1 階講堂

※各講演の前半はイントロを含めず実験・結果・議論のみの発表とし、後半はフリーディスカッションの形式で進めた。

11 月 17 日 (月)

13:00-13:20 大友 明 (東北大) はじめに

酸化物ナノ構造の成長

13:20-14:05 大西 剛 (物・材料機構) Pulsed Laser Deposition: 薄膜組成と界面特性

14:05-14:20 奥出 正樹 (東北大) La ドープ Ruddlesden-Popper 相薄膜の合成と電気特性

14:20-14:35 杉浦 健二 (名大) 層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜のイオン交換と電気伝導性

14:35-14:50 田中 亮平 (東工大) クラスレート型銀酸化物(Ag₆O₈AgNO₃)の光触媒合成

14:50-15:05 休 憩

SrTiO₃ 界面の輸送特性

15:05-15:50 太田 裕道 (名大) 酸化物ナノ構造と熱電現象-SrTiO₃ を中心に-

15:50-16:05 吉川 陽 (名大) SrTiO₃ トランジスタに形成されるゲート電界誘起二次元チャンネルの熱起電力測定

16:05-16:50 上野 和紀 (東北大) SrTiO₃ の電界効果超伝導

16:50-17:05 休 憩

酸化物ナノ構造の新機能

17:05-17:50 田中 秀和 (阪大) 遷移金属酸化物 3 次元ナノ超構造の作製・物性・デバイス応用

17:50-18:35 松本 祐司 (東工大) 酸化物ヘテロナノ構造の光電気化学

11月18日(火)

酸化物半導体デバイス

- 9:00-9:45 神谷 利夫 (東工大) 酸化物半導体のバンドラインナップとデバイス応用
- 9:45-10:00 中野 匡規 (東北大) 導電性高分子/酸化亜鉛ショットキー接合のバンドアライメント
- 10:00-10:45 塚崎 敦 (東北大) MgZnO/ZnO 界面における2次元電子ガスの制御と応用
- 10:45-11:00 休 憩

ヘテロ界面の電子状態・物性

- 11:00-11:45 須崎 友文 (東工大) MgO(111) 薄膜の作製と評価
- 11:45-12:00 簗原 誠人 (東大) 放射光光電子分光によるペロブスカイト酸化物ヘテロ界面のバンドダイアグラム
- 12:00-12:15 安原 隆太郎 (東大) 抵抗変化現象を示す金属/酸化物界面の *in-situ* 光電子分光
- 12:15-12:35 川崎 雅司 (東北大) おわりに
終了

両日通じて、ワークショップ参加者数は、旅費を支給した11名を含む50名であった。

「酸化物ナノ構造の成長」では、主にパルスレーザ堆積法(PLD)を用いた酸化物ヘテロ構造の作製について議論された。PLD法は、高密度固体ターゲットが用意できればその薄膜化が容易に行えることから様々な材料系の薄膜形成に多用されているが、レーザ光のエネルギー密度やスポットサイズに依存して薄膜の組成がターゲットの組成からずれる問題はあまり意識されてこなかった。物材機構のSrTiO₃薄膜ホモエピタキシーに関する実験例から、薄膜及びターゲット表面のカチオン比の逸脱挙動が明らかになり、ここで得られた知見をもとに後日東北大のグループが超格子成長条件を最適化すると、見事に設計通りの構造が得られた(図3)。これは本ワークショップの議論から生まれた成果であり、今後論文発表を行う予定である。また、層状酸化物の固相イオン交換による新しい材料合成法(名大)や光触媒反応を用いた液相合成法(東工大)が提案され、これを適用した材料・物性探索が議論された。

SrTiO₃は、古くから研究されてきた代表的な酸化物材料のひとつであるが、現在その表面や異種酸化物との界面における特異な二次元伝導特性に注目が集まっている。

「SrTiO₃界面の輸送特性」では、国際的にもホットなこの研究トピックスに関して、巨大熱電物性(名大)と超伝導の電界効果制御(東北大)について、最新の実験結果が報告された。熱のこもった発表と議論から、本トピックスにおけるオールジャパンの実力の高さが伺えた。材料合成の工夫だけではなかなか突破口を見出せない感のある熱電材料及び超伝導物質ではあるが、電界効果という新たな手法が加わったことにより、今後酸化物に限らず、世界的な研究ブームの到来が予感される。超伝導が発現するような高密度のキャリアドーピングが電界効果で可能になったのは、本所岩佐グループが開発した電気二重層トランジスタによるものである。

「酸化物ナノ構造の新機能」では、原子間力顕微鏡を用いたナノスケールリソグラフィ手法で形成した遷移金属酸化物三次元ナノ構造の磁気特性に関する発表があった(阪大)。本手法は、図4に示すような細線構造を形成することが可能であり、様々な酸化物ナノ構造構築に適用可能である。このようなメソスコピックスケールの細線構造では、バルクに拮がった電子状態とも界面に局在した電子状態とも異なった電子状態が期待される。したがって、新奇な物性発現の可能性が高まるとともに、将来、酸化物を用いたナノエレクトロニクスを発展させる上で重要な研

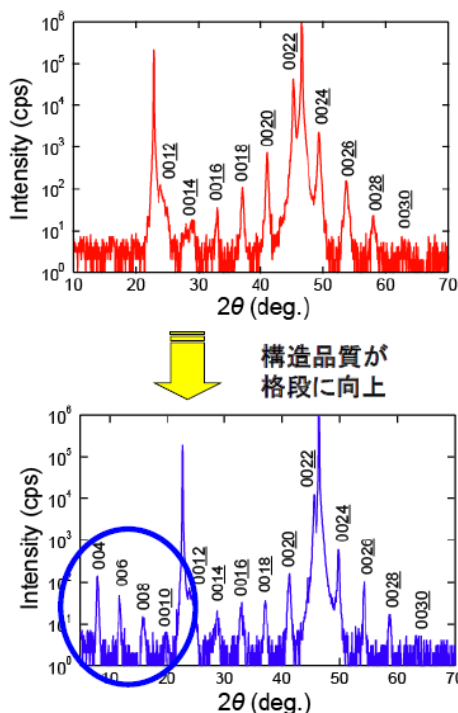


図3. 本共同研究成果の一例。ワークショップで出されたアイデアにより結晶性の向上が実現、高い熱電特性が期待される(SrO)/(SrTiO₃)₅超格子薄膜のX線回折パターン。

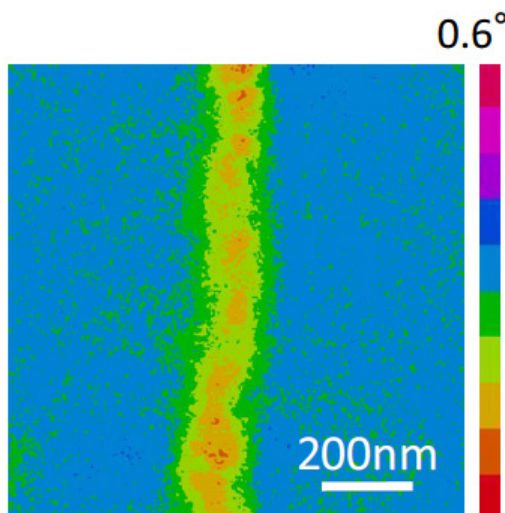


図4. AFMリソグラフィで作製した(Fe,Mn)₃O₄ナノ細線構造の磁気力顕微鏡像。

究として位置づけられるものである。一方で表面における電子構造の再構成に起因した様々な効果を正しく理解する必要があり、今後の本共同研究のような集中的な取り組みも必要になろう。東工大のグループが発表した酸化物ヘテロナノ構造の光電気化学では、まさに酸化物表面の特異性に迫るものであった。同グループは、酸化物薄膜中の内部電界に注目し、固体電子物性と電気化学反応とが融合した新しい現象・機能探索に取り組んでいる。一例として、内部高電界による極薄の強誘電体の分極ドメイン制御に関する興味深い現象が報告された。他の例として、内部高電界で誘起される表面電荷と光触媒反応の選択性との関係についても興味深い結果が示された。いずれもナノレベルで表面・界面が制御された酸化物ヘテロ構造が電気化学的な特異環境のもとで発現した新しい現象といえ、今後前述のような取り組みが必要と思われる。

「酸化物半導体デバイス」では、2004年に報告され瞬く間に実用を目指した研究が展開されるに至ったアモルファス酸化物トランジスタの現状が示された(東工大)。ガラス基板上に大面積の素子構造が形成できるため、アクティブな機能を有する酸化物デバイスとして実用に最も近い。すでに国内外の各社がフラットパネルディスプレイの駆動回路形成で凌ぎを削っている状況にある。このようなデバイス応用とともに酸化物半導体のバンドラインナップに関する総合的な見方について活発な議論が行われた。東北大のグループから酸化物と有機分子を組み合わせた新しいデバイスにおける界面分極の効果や高品質 ZnO ヘテロ接合の二次元電子ガスの発表があった。後者の発表では、Si MOSFET に迫るデバイスが酸化物でも可能になりつつあることが示され、本セッションを通じて酸化物エレクトロニクスを実現するための産業界へのアプローチの方向性が得られたと考えている。

「ヘテロ界面の電子状態・物性」では、放射光光電子分光法を用いて強相関酸化物界面の電子構造を次々に明らかにしている東大のグループから具体的な例が2件報告された。同グループは PLD 法で形成したヘテロ構造対してバンド曲がりやフェルミ準位を *in-situ* でハイスループットに評価する強力な界面評価手法を確立しており、今後も様々な系でその威力を発揮するものと期待される。また、東工大のグループは、バルク状態では完全な絶縁体の酸化物で、界面の内部電界を利用することによって金属伝導を実現する究極の材料開発に関する発表があり、今後の発展が期待された。本セッションを通じて、的確な評価方法と組み合わせたマテリアルデザインの重要性が改めて認識された。

ワークショップの一日目のプログラムが終了した後に行われた懇親会では、限られた発表時間では議論できなかった本質的な問題が討論された。

4. まとめ

以上に報告するように若手主体のワークショップ開催は、議論の機会を拡大し新しいアイデアを想起する上で大いに意義があった。各若手リーダーが知恵を絞って特色を出した発表を行った結果といえるが、限られた共同研究期間であったため論文発表につながる成果が得られなかったことは残念である。しかし、活発な議論により深まった研究者間、大学間のつながりは、将来、酸化物エレクトロニクス分野における強力な連携に発展するものと期待される。

現在、本共同研究がテーマとした酸化物エレクトロニクス分野は、応用物理学会を中心に組織だった運営が始まっている。新領域グループ「機能性酸化物研究グループ」や合同セッション「ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス」の運営はその例である。今後このような場も活用して、さらに大きな学術領域に発展することが望まれる。

(参考文献)

- [1] 鯉沼秀臣編：酸化物エレクトロニクス (培風館, 2001).
- [2] “Crystal engineering of high-Tc-related oxide films,” MRS Bull. **19**(9) (1994).
- [3] “Whither oxide electronics?,” MRS Bull. **33**(11) (2008).