

# 電子材料としての複合酸化物誘電体の魅力



随筆

奥山雅則\*

Charming complex-oxide dielectrics for electronic material

Key Words : oxide dielectrics ferroelectrics devices multiferroics

## 1. はじめに

想えば1964年大阪大学基礎工学部入学以来、懐かしき学部・大学院での楽しい思い出、教員としての長い教育・学生生活を経て定年を迎え、それ以後もナノサイエンスデザイン教育研究センターで特任教授としてずっと大阪大学にお世話になってきた。今も応用物理や電気学会の用務、種々の評価、少しの研究そして生産技術振興協会での産学連携のお手伝いをさせていただいている。今回はからずも本協会の季刊誌に執筆する機会をいただき、長く大阪大学で続けてきた電子材料、特に多くの時間を費やして行った酸化物誘電体とその薄膜、そしてそのデバイス応用の話をさせていただきたい。

## 2. 人類の歴史と道具の進化

人類の歴史をたどると、図1に示すようにその初期の先史時代において石器時代、青銅器時代など材料の発達に関連した時代名が重なっており、文化・文明の発達における材料技術の重要性がよくわかる。おおよそ4～500万年位前に人と猿の間の猿人が誕生し、二足歩行して重い脳を支え、自由になった手により石器を道具として使用して狩や漁さらには農耕を行い、火を使うことにより生存と繁栄をはかってきた。まず、旧石器時代の打製石器から始まりさらに、骨角器、細石器、そして石を磨いてより精密

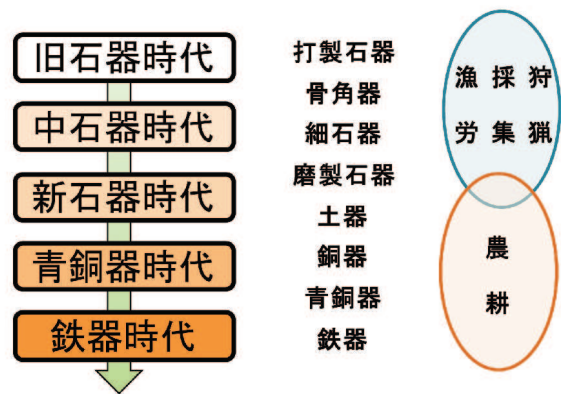


図1. 先史時代の道具と生活

に作製した磨製石器を用いる新石器時代へと展開し、酸化物材料である岩石を利用した石器時代が長い人類発展の歴史の緒であり、人の進化と文化の発達がゆっくりと長く続いた。この中で人間の営みは、旧石器時代の狩猟・採集・漁労を中心とした獲得（採取）経済から新石器時代の農耕・牧畜を中心とする生産経済に移っていき、人々の定住化が進み、集落のいくつかは町や都市へと変貌していった。やがて、銅と錫の合金である青銅器が作られる青銅器時代に入り、農業生産効率の増大や軍事的優位性を得て国家が形成されてきた。この中で鉄が発見され優れた鉄器が作られ鉄器時代となり、急速な発展を遂げて世界の4大文明を築き、更なる壮大な人類文明発展の端緒となった。

## 3. 酸化物から金属へ、そして再び酸化物

これらを振り返ると、種々の金属元素の酸化物を主成分とする岩石から、これを還元した銅や青銅そして硬度・強度の高い鉄へと発展していったものと考えられる。これらの進化により都市国家さらには巨大な国家が誕生し、戦争による国家の盛衰が繰り返され、文化・文明が発展してきた。鉄を用いた技



\* Masanori OKUYAMA

1946年3月生  
大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程  
電気工学分野修了  
現在、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  
工学博士 固体電子工学  
TEL : 06-6850-6993  
FAX : 06-6850-6993  
E-mail : okuyama@insd.osaka-u.ac.jp

術はその進展が大きく、農具・武器の製造から建築物へと進展し、近代の産業革命と相俟って輸送機械、生産機械、電気機械への革新へとつながった。最近では、通信機器、映像機器、情報機器などで半導体を中心とした電子技術が産業を支える基盤的な機器の材料として発展している。半導体の発展では、99.9999...%にまで精製された高品質シリコン単体結晶のウェハー上に種々の不純物や薄膜のパターンの形成により集積回路が製作され、あらゆる機器の高性能化、小型化そしてこれまでにない数多くの先端機器の創製が図られ、ここ50年の現代社会発展を支える産業の米としての大きな役割を果たしてきた。これらは材料面からいえば、石器における様々な金属混合酸化物材料から酸素を除去した金属単体や合金への還元と精製へと導かれ、ついにシリコンの究極の高純度単体電子材料にまでたどり着いたといえるのではないだろうか。

このようにして発展した半導体電子材料はシリコンにとどまらず、シリコンカーバイト、ダイヤモンドなどのIV族半導体、砒化ガリウム、窒化ガリウムなどのIII-V族化合物半導体、硫化亜鉛やセレン化鉛などのII-VI族化合物半導体等の多くの材料を用いて新しい高速演算素子、高耐環境性素子、光素子、太陽電池等として発展した。さらに、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In-Ga-Zn-O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (ITO)、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などの酸化物も誘電体、半導体、透明導電体、超伝導体などとして再認識され、その薄膜により多くの用途に利用されている。これら電子材料の発展は、近年の人工増大への対処や快適生活維持のためのエネルギー、環境、情報における問題克服を解決する大きな手段として期待されている。

多くの酸化物の中で最も典型的な性質は絶縁性・誘電性であろう。金属酸化物では、酸素からの金属元素への電子移動によりできる正負イオンのクーロン力により結合され価電子帯、伝導帯が形成され、禁止帯幅が大きくなり絶縁性を与えることが多い。そこで、酸化物誘電体に注目してその特徴、特性ならびに応用について述べたい。

#### 4. 酸化物の誘電的性質の多様性

酸化物誘電体の電子材料としての研究開発は、フェライトやルチルコンデンサから端を発した電子セラミックとして80年以上も精力的に行われてきた。

電子デバイスに用いられる酸化物の中で最もよく知られた材料は二酸化珪素 $\text{SiO}_2$ であろう。Siを中心とし頂点にOを配した $\text{SiO}_4$ 四面体がお互いに酸素を共有して結晶の水晶となり、圧電発振子として時計への利用としてよく知られる。 $\text{SiO}_4$ 四面体はその角度を変えてお互いに隣接でき、長距離秩序がなくなって容易に非晶質となる。その薄膜はシリコン結晶を高温で酸化することにより均一に絶縁性を得るとともに、電子的に非常に優れた界面となり良好な電界効果トランジスタ(MOS FET)が容易に作製可能で、こういった $\text{SiO}_2$ の性質によりLSIが可能となったといえる。

2種以上の金属元素を含む複合酸化物ではより多機能で多様な性質を示す。複合酸化物では異種元素のイオン半径は異なり、これらが絡み合うことでより複雑な物性が出現することとなる。よく知られたチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )では図2に示すように分子式 $\text{ABO}_3$ (A:バリウム、B:チタニウム)のペロブスカイト構造をとる。A、BとOのイオン半径をそれぞれ $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_O$ とした時、対角線方向の長さ $R_A+R_O$ が $\sqrt{2}(R_B+R_O)$ に等しい時構造は立方体となるが、かなり異なってくると構造が歪み、縦方向に長くなったり、斜めに傾くことになる。これにより小さなイオン半径のTiが大きなイオン半径のBaとOイオンに取り囲まれ、結晶の単位胞内に空間的に余裕ができイオンが相対的に動くことができるようになる。この配置や構造の柔軟性がこれらの物質群に特徴ある性質を与え、大きな興味を抱かせ

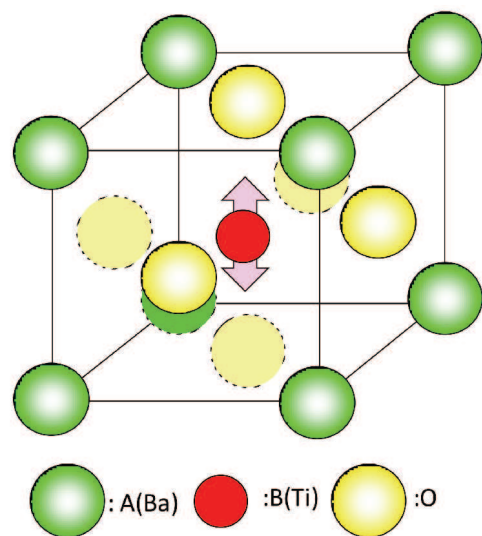


図2 ペロブスカイト $\text{ABO}_3$ ( $\text{BaTiO}_3$ )の構造

ることになっている。

その典型的な電子物性が強誘電性で、図2に示すようにイオン配置が上記の空間的余裕により2つの安定状態をとり、外部印加電界によりその状態に履歴が生ずる。この変化が巨視的には分極ヒステリシスを産み、メモリへの応用が期待される要因である。また、温度による分極のゆらぎが入り焦電性が生まれ、圧力による変形に対して圧電性が生まれる。電子雲は周波数の高い電磁場つまり光にも敏感にตอบสนองし、低周波の電界により変調する電気光学効果となり多くの電界制御光素子へと利用される。これらの現象はセラミックや単結晶として他の物質と比較して顕著で特異な物性として得られ、多くの電子デバイス応用がなされている。

### 5. 強誘電体薄膜の電子デバイス応用

半導体は、誘電体には持たない優れた電気伝導制御性を有することにより、信号増幅、論理解析など優れた信号処理能力のあるトランジスタを作製でき、この点からは他の物質の追随を許さない。この半導体信号処理素子と、複合酸化物の顕著でユニークな性質を結びつけることにより新たな機能性電子素子の出現が期待される。その典型的な例が、強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリ FeRAM であり、分極ヒステリシスの分極の向きを記憶状態としてこれを半導体 FET スイッチングアレイにより読み出すものである。強誘電体の持つ2つの分極記憶状態の安定性、電界による分極反転の高速性と低消費電力性が従来の不揮発性メモリであるフラッシュメモリを凌いでおり、実用化され高速書き込み・読み出し可能で、低消費電力の特長を生かした用途への応用に使われている。この研究開発が今日の強誘電体薄膜の作製や応用を大きく進歩させることとなった。

また、強誘電体薄膜を、熱容量・熱伝導が小さく、可撓性のあるメンブレン（薄層）や様々な立体構造などの MEMS (Micro-Electro-Mechanical System) と組み合わせることにより赤外線センサ、超音波センサ、圧電アクチュエータなどマン・マシンインターフェース装置としての応用が提案されている。さらに、誘電率の電界変化を用いたマイクロ波チューナブル素子、電気光学効果を利用した光変調やスイッチ素子などの応用も期待されている。最近では、Si メンブレン上の強誘電体薄膜で振動の環境エネルギー

ーにより圧電性を利用したエネルギーハーベスティングとしてエネルギーの分野からも注目される。

### 6. 新たな物性の発現

強誘電性は分極の履歴現象であるが、磁化の履歴現象である強磁性も親戚筋の興味ある性質である。強磁性は電子スピンの協力現象であり磁性金属を含むフェライト等の酸化物では、強磁性や反強磁性等が発現する。磁性金属を有する複合酸化物が強誘電性を持てば、強誘電性と強磁性が共存でき、さらに図3に示すように強弾性も含めた性質間に電気磁気相互作用の発現が期待できる。これらの物質はマルチフェロイクスと呼ばれ、最近研究が盛んに行われている。TbMnO<sub>3</sub> において螺旋磁気構造による分極の磁場変化が発見されたが、極低温でしか現象を示さず実用には至っていない。一方、BiFeO<sub>3</sub> は室温で強誘電性と僅かな強磁性を示す反強磁性を有しており、私たちは薄膜において優れた強誘電性を示すことを発見することができた。もし強誘電性と強磁性の間に強い相関が室温において発見されたら、センサ、多値論理素子や光アイソレータなど電界制御可能な磁気素子そして磁界制御可能な強誘電体素子等新たな電子デバイスへの応用が期待される。



図3. マルチフェロイクスの性質と特徴

### 7. おわりに

このように複合金属酸化物誘電体は多種、多様で、有用な物性を示し、これからの電子技術発展において重要な物質であると考えられ、多くの分野での応用が期待される。こういった興味ある材料に接し、その発展の一翼を担え、そしてまた、次から次へと現れる現象や課題にワクワクとして取り組めたことは私の研究生活において幸せなことであったと考えている。