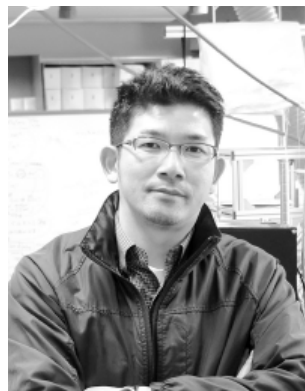


# 電子材料の未来を担う

## 応用化学専攻 大友 明 研究室

大友 明 教授 1972年神奈川県生まれ。東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻博士課程修了。2009年より、同理工学研究科応用化学専攻教授。



大友研究室では、近年注目されている金属酸化物の研究を行なっている。大友先生は、その中でも酸化亜鉛を電子材料として利用することを考えている。酸化亜鉛は安価で高性能な電子材料としての利用が期待されているが、半導体としての特性はまだ実用レベルに達していない。本稿では、先生がどのようにして酸化亜鉛を半導体として利用する道を拓いたのか、その材料化学的な視点について紹介する。

### 電子材料としての酸化物

大友研究室では、金属酸化物を利用したエレクトロニクスの発展を目指し、日々研究が行われている。エレクトロニクスとは、半導体工学に代表される科学技術分野である。大友研究室で行われている酸化物エレクトロニクスは、多様な物性をもつ酸化物の電子機能を模索し、高性能な電子回路部品として応用することを目的としている。

半導体は、用途に応じた原料を用いて高純度の結晶を合成し、その結晶の中に特定の不純物元素をわずかに混ぜることで作られる（コラム参照）。この半導体を薄膜化し、微細加工することで、普段私たちが用いている電子機器の電子回路部品が製造されている。電子回路部品には、トランジスタや発光ダイオードといったものが挙げられる。

半導体集積回路の作製には、完全な化学結合を有する結晶の薄膜化が必要である。そのため、化学結合が不完全な格子欠陥や、不要な不純物元素

を可能な限り取り除かなければならない。

金属酸化物は、従来から高温耐熱材料や高強度のファインセラミックスとして利用されてきた。こうした材料は、格子欠陥や不純物元素を多く含むため、半導体として利用できるとは考えられていなかった。

しかし、1986年に高温超伝導銅酸化物が発見され状況は一変した。超伝導とは電気抵抗がゼロになる現象である。絶対零度に近い極低温で超伝導を示す物質は少なくないが、液体窒素の沸点以上で超伝導を示すのは、今のところ銅酸化物のみである。安価な冷媒である液体窒素を用いるだけで超伝導状態を実現できるので、高温超伝導銅酸化物の実用性は非常に高い。そのため、金属酸化物に多くの注目が集まった。

高温超伝導銅酸化物の発見を契機に、酸化物を電子材料として活用する方法が模索されるようになった。当時は酸化物を用いて完全な結晶性を有する薄膜を作る技術がなかったが、現在に至るま

での研究によりその技術は著しく向上した。金属酸化物を電子材料とする研究は始まったばかりであり、今後新しい展開が大いに期待できる。

大友研究室では、未開拓領域が多い金属酸化物を用いた薄膜結晶に関する研究が行われている。以降では、その一例として、金属酸化物を用いた半導体の研究について紹介しよう。

## 酸化亜鉛で作る半導体

### ■ 酸化亜鉛とは

大友先生は、酸化物の中でも酸化亜鉛に注目している。酸化亜鉛の純粋な結晶は無色透明で、現時点では電子材料としてではなく、ゴムの加硫促進剤や化粧品として用いられるに留まっている。

先生は、酸化亜鉛の高純度結晶が質の高い半導体材料として利用できることを見出し、その応用について研究を行なっている。具体的には、薄膜トランジスタや、コストパフォーマンスのよいLEDとして活用することを目指している。

薄膜トランジスタとしてすでに実用化されている金属酸化物にInGaZnO<sub>4</sub> (以下IGZO) がある。IGZOは酸化亜鉛と同様に透明な酸化物だ。IGZOはアモルファスの状態でも半導体としての性質を示すので、これを材料として簡単に薄膜トランジスタを作ることができる。

しかし、IGZOに含まれるインジウムは希少金属であり、電子材料としての用途も薄膜トランジスタのみである。一方、酸化亜鉛は応用範囲が広く、結晶の半導体材料としてはトランジスタにもLEDにも利用できる。また、酸化亜鉛の原料である亜鉛は地殻中に豊富に存在する。つまり、酸化亜鉛の高純度結晶を合成できれば、高性能かつ安価な電子部品を作ることができるのである。

### ■ 酸化亜鉛結晶の合成

酸化亜鉛を半導体材料とするためには、まず高純度な単結晶を合成する必要がある。大友研究室では、原料にパルスレーザ光を当て、部分的に昇華させて結晶化を行なっている。一度気化した原料は基板の上に堆積し、周囲の結晶と強く結合す

ることで均一な薄膜結晶になる。この方法は、原料のうち一部しか昇華させないため、原料やエネルギーの消費が少なく済む。また、薄膜の構造を分子層レベルで制御できるという利点もある。しかし、得られる薄膜結晶の面積は1 cm<sup>2</sup> 程度に制限されてしまう。

酸化亜鉛の結晶を合成する際にも、この方法は用いられている。しかし、精密な構造制御ができるこの方法でも、半導体として利用できる結晶の合成には問題があった。それは、亜鉛と酸素の組成を厳密に1:1にしなければならない、ということである。酸化亜鉛の結晶を合成する際には、亜鉛が酸化亜鉛になる酸化反応と、酸化亜鉛が基板表面で結晶化する結晶化反応の2つの反応が起こっている。これらの反応速度を一致させることでこの問題を解決できると先生は考えた。

先生は、さまざまな検討を行なった結果、結晶成長の温度を調整することでこれらの2つの反応速度を一致させられることを見出した。しかし、2つの反応速度が一致する温度を求めるには、さまざまな温度で何回も反応を繰り返し、できた結晶の純度と電気特性をしらみつぶしに調べる、という根気のいる実験が必要となる。

通常、この実験には膨大な時間が必要になってしまう。そこで、先生は温度傾斜法と呼ばれる手法を考案した(図1)。温度傾斜法とは、基板に連続的な温度傾斜をつけることで、温度によって結晶の純度と構造がどのように変化するかを1回の実験で観測できる手法である。この手法を用いると、さまざまな温度で得られた結晶の純度と電気特性を一度に調べることが可能なため、高純度の酸化亜鉛の結晶が生成される温度をピンポイントで見つけることができるようになるのだ。

先生は実際に、その温度で均一に加熱した基板上で酸化亜鉛を反応させることにより、高純度の酸化亜鉛結晶を成長させることに成功した。できた結晶はn型の酸化物半導体の中で世界最高の品質であり、極めて高純度な半導体でのみ実現可能な分数量子ホール効果も観測されている。

酸化亜鉛でn型半導体を合成できたが、p型半導体の合成は難しい、という問題が新たに浮上した。半導体をLEDやトランジスタとして用いる

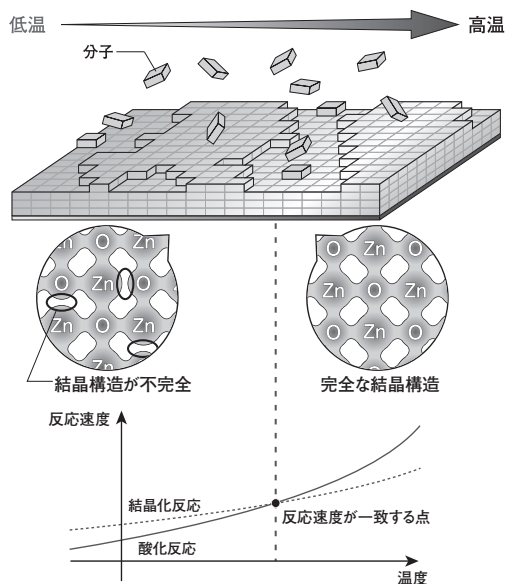


図1 温度傾斜法による反応速度の制御と結晶化過程

さまざまな温度条件で結晶を合成するため、反応速度が一致する温度が一度の実験で測定できる。

ためには、p型とn型の半導体の両方が必要になる（コラム参照）。先生は、酸化亜鉛のp型半導体を合成する際に窒素を不純物として加えた。窒素は、比較的低温で結晶中に取り込まなければならない。ところが、低温で結晶を成長させると格子欠陥が生じてしまう、というジレンマがあった。そこで、低温で窒素を取り込み、高温で結晶を修復するという反復温度成長法を考案し、この問題を克服した。その結果、酸化亜鉛を用いたLEDの作製に世界で初めて成功した。その後、企業と共同で実用レベルに迫る特性を実現している。

上記の実験ではいずれも温度制御が鍵となった。しかし、温度制御に頼りきったプロセスは、半導体製造の現場においては必ずしも実用的であるとは言えない。なぜなら、厳密な温度制御が必要なプロセスには、微妙な成長条件の違いが合成の失敗につながる可能性があるからだ。半導体製造の現場では、結晶の成長条件に多少の誤差があっても電子部品の性能に影響しないようなプロセスの開発が必要とされる。また、半導体製造においては、大きな面積の薄膜結晶を作製することも要求される。先生はすでにその技術を開発する取り組みをスタートさせている。

## ■ 基板による結晶の制御

大友研究室では、結晶成長に用いる基板の研究も行なっている。分子が集まって結晶を形成する際、分子は下地となる基板の構造を反映しつつできるだけ安定な結晶形態をとる。つまり、基板の構造は結晶の構造に大きく関わるのだ。基板表面を目的とする結晶構造に似せておけば、基板上に目的とする結晶を形成することができる。

この考え方にもとづくと、一様な結晶構造をもつ基板を用いれば一様な結晶が得られる。しかし、そのような基板を作製するにはエネルギー効率の悪いプロセスを用いることになり、大きなコストがかかってしまう。そのため、材料を安価なものにしても、そのメリットを生かし切れない。

先生は、金属酸化物を用いた薄膜結晶を広範囲に実用化させるために、コストが低いガラス基板を結晶成長に用いることを考えた。しかし、ガラスはアモルファスであるため、その表面に金属酸化物を結晶化させようとしても、各部分で小さな結晶が成長していくだけである。この小さな結晶は結晶粒と呼ばれる。結晶粒が集まっても多結晶にしかならず、大きな単結晶にならないため、半導体として用いることができない。

そこで、先生はグラフォエビタキシーという概念を適用することにより、この欠点の克服を試みている（図2）。この概念は、基板表面に周期的な凹凸構造を形成させると、堆積する分子の付着する方向と成長する方向が制限されるというものである。先生はガラス基板上に周期的な凹凸構造

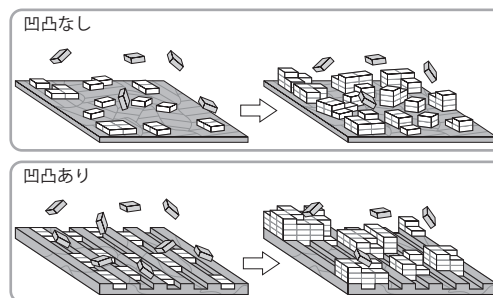


図2 グラフォエビタキシーの概念

ガラス基板にそのまま分子を堆積させても、結晶粒の集合にしかならず、大きな結晶はできない。ガラス基板面に周期的な凹凸をつけることで結晶粒の堆積方向を揃えることができる。

を作ることにより、低温でも格子欠陥が少ない薄膜結晶を合成することを目指している。

この方法には解決すべき問題もある。ガラス基板上の凹凸構造の周期は、分子の大きさと比べ数桁大きいので、ほとんどの場合、結晶粒同士の隙間は分子の大きさの整数倍にならない。ガラス基板上で結晶成長が進むと、結晶粒同士の隙間は狭まっていく。分子より小さな隙間には分子は入らないので、結晶粒同士の間には隙間が残り、この隙間は粒界と呼ばれる（図3）。粒界を含む結晶は半導体として利用することはできない。このため、現時点ではガラス基板上に実用的な大きさの半導体を合成することは実現していない。

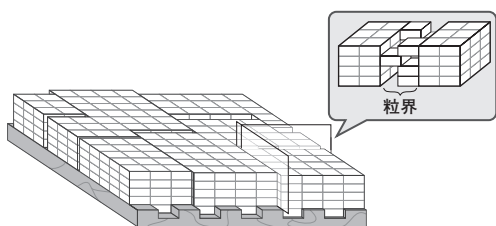


図3 粒界が発生するメカニズム

凹凸による制御だけでは、基板上で独立に成長した結晶粒同士は、粒界を形成してしまう。

今後、先生はこの問題の解決とともに、ガラス基板表面と結晶粒の結合を分子レベルで制御することを目標としている。すべての問題が克服できれば透明な電子機器を作製することも可能である、と先生は言う。例えば窓ガラスに透明な電子回路やディスプレイを埋め込む、といったことができれば、コンピュータはもっと身近な存在になるに違いない。

## コンビナトリアル化学

大友先生は酸化物エレクトロニクスが切り拓くさまざまな可能性に注目しており、多様な酸化物の薄膜結晶を合成している。目的とする化合物を合成するためには、時として極めて精確な反応条件を設定する必要がある。温度、圧力、組成などのパラメータが条件をすべて満たしたとき、はじめて目的とする化合物が得られるのだ。そのためには、調整するパラメータ以外はすべて一定の状

態で反応させ、得られた試料群の物性とそのパラメータにどれほど依存しているのかを調べる必要がある。しかし、反応物の状態や実験条件の管理に細心の注意を払いつつ、一つひとつデータを取る作業には膨大な時間がかかる。極端な場合、実験データを取っているうちに世間の需要が変わってしまうこともあるのだ。

このような膨大な実験データを短時間に取得するために、大友研究室ではコンビナトリアル化学の手法を適用して実験を進めている。コンビナトリアル化学とは、それぞれのパラメータを連続的に変化させた試料群を一挙に合成し、得られた試料群の物性を調べることによって、物性と各パラメータとの相関を効率よく明らかにする研究手法である。先に述べた温度傾斜法の発想もコンビナトリアル化学にもとづいている。また、パラメータを細かく変化させた試料群を一挙に合成するため、わずかな物性の変化も見逃すことはない。局所的に好条件が見つかることも少なくなく、予測外のデータを発見できることもある。先生は、このようなデータが取れることに材料研究の面白さを感じると言う。

先生は新しい材料を作ることによって世の中に貢献したいと思っており、特に酸化亜鉛を電子材料として捉え直したように、今ある材料に違った魅力を与えることに熱意を注いでいる。また、全く新しい物性を発見することへの純粋な興味に駆られることもあるという。このような先生の研究姿勢によって画期的な新材料が生み出される日も、そう遠くはないだろう。

## 執筆者より

この度、大友先生に酸化物エレクトロニクスについてお話を伺いました。酸化物のもつ電気特性はどれも興味深く、それらの電気特性を利用した応用研究は私にとってとても魅力的でした。また、研究者としての姿勢や考え方など、非常に貴重なお話を聞かせていただきました。末筆になりますが、度重なる取材に快く応じて下さった大友先生にこの場を借りて御礼申し上げます。

（牛島 陸）



## Column 半導体

すべての固体は導電率によって導体、絶縁体、半導体の3種類に分類される。金属などの電気をよく通すものを導体、ゴムなどの全く電気を通さないものを絶縁体、そして高純度シリコンなどのそれらの中間のものを半導体という。

半導体の材料には高純度の結晶が用いられるのだが、そのままでは導電率が極めて低いので実用的でない。そこで、実際に用いられる半導体の多くには、導電率を上げるために、結晶を構成する元素とは原子価の異なる元素が不純物として添加されている。

添加する物質の種類によって半導体はn型半導体とp型半導体の2種類に分けられる(図1)。原子価の多い元素を加えたものをn型半導体という。不純物を加えることで、半導体内を動ける電子が増える。それによって、n型半導体は導電率が上がるのだ。

それに対して、価数の少ない物質を加えた半導体をp型半導体という。この半導体の内部には電子が不足する部分が発生している。この部分のことを正孔という。正孔はn型半導体における電子と同様に半導体内を自由に動けるため、電子の代わりに導電率を上げる性質をもつ。

これら2種類の半導体は、基本的にセットで用いられる。2種類の半導体が接したとき、n型半導体の電子とp型半導体の正孔が再結合して消滅し、イオンとなった不純物だけが境界付近に取り

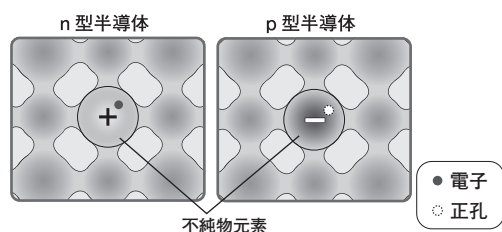


図1 n型半導体とp型半導体

残される。この不純物イオンが作る電界を打ち消すように電圧をかけると、n型半導体からp型半導体へ電子が、p型半導体からn型半導体へ正孔が移動して電流が流れる(図2-上)。電界を強くするように電圧をかけると、電子と正孔は互いに反発しあって電流が流れない(図2-下)。この性質を利用したのがLEDなどのダイオードと呼ばれるものだ。ダイオードは、電流の方向を制限する整流作用をもつ。

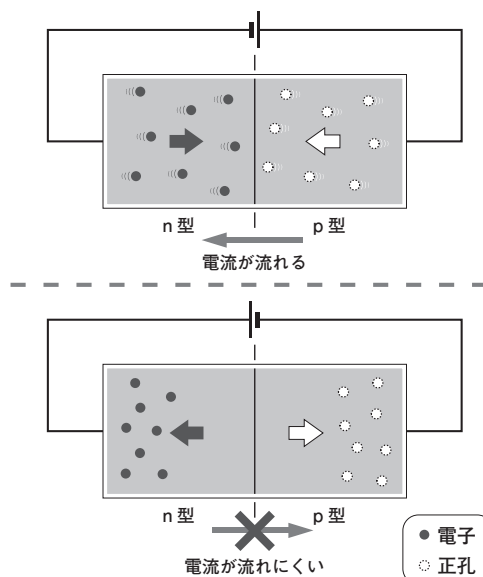


図2 半導体の接合の様子

半導体を用いた電気素子には他にトランジスタというものがある。これは半導体をpnp、またはnpnとサンドイッチするように接続したものである。この素子は、電気信号でON/OFFを切り替えることができるスイッチとして利用される。

トランジスタを高密度に集積化することによって、ICチップなど、現代社会を支える電子部品が作られているのである。