

エレクトロニクス材料開発分野の活動状況

川原田 洋* 神谷 利夫**

* 早稲田大学教授；大学院先進理工学研究科ナノ理工学専攻(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

** 東京工業大学教授；応用セラミックス研究所

Research Progress on Materials for MEMS and Electronics Devices of Electronics Materials Development Group; Hiroshi Kawarada and Toshio Kamiya(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Tokyo. **Materials & Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: piezoelectric materials, carbon nanotube (CNT), bio-sensing, a-IGZO TFT, topological insulator

2015年3月2日受理[doi:10.2320/materia.54.232]

1. マイクロエレクトロメカニカルシステムデバイス 用無鉛圧電セラミックス薄膜

有害元素含有材料の使用に関する規制が、欧州を中心に進められている。現在製品化されている圧電体セラミックス材料は鉛系酸化物の $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)系が中心なため、無鉛圧電材料の開発は急務である。種々の無鉛材料の中で $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN)は、比較的高いキュリー温度と優れた圧電特性を有する化合物として注目されている。名古屋大学エコトピア科学研究所は、高均質、精密な組成制御が容易で、低温合成が可能な金属-有機化合物前駆体溶液での化学プロセスにより、KNN系化合物の薄膜化を行っている。所望の特性を得るためのKNN薄膜の特性制御のため、KNNに異種元素を置換あるいはドーピングする。多価イオンとなるMnのドーピングでは、大きな問題である電気絶縁性の低下を解決している。その機構は、 Mn^{2+} あるいは Mn^{3+} の状態では薄膜中に存在するMnイオンにより薄膜中のキャリアがトラップされ、絶縁性の向上が得られる⁽¹⁾。現在、早稲田大学ナノ理工学研究機構と共同で発現する特性の評価と薄膜のデバイス化を目指した検討を行っている。KNN系薄膜における電界誘起歪み特性をはじめとした様々な電気的特性の解析、微細加工がその特性に及ぼす影響について、材料技術とデバイス加工技術を融合したカンチレバー型アクチュエーターの開発(図1)、さらには振動など自然エネルギーの電気エネルギーへの変換計測への展開を進めている。

2. ナノポーラス構造を利用した微細接合技術

電力エネルギーの効率と再生可能エネルギーの比率を高めるため、パワーモジュールやエネルギーモジュールが注目されている。パワーモジュールは動作時に電流を制御するため、大電流を制御するほど発熱量が大きくなり、またモジュールの小型化・軽量化では部品等の高密度搭載により温度上

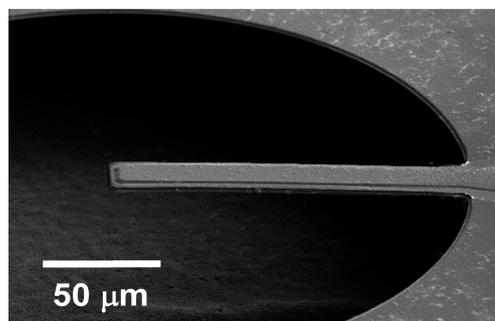


図1 微細加工後のカンチレバー型 $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 系薄膜の電子顕微鏡写真。

昇が起こり易く、そのような高温環境下では半導体デバイスの性能低下も懸念され、接合技術なども含めたデバイス内の各要素技術の高度化も不可欠となっている。現在、このような接合部には有害物質であるPbを含む高融点はんた($\text{Pb}-5\text{Sn}$ など)が主に用いられているが、環境意識の高まりから、有害物質を含まない代替材料とその接合プロセスの確立が喫緊の課題の一つとなっている。そこで、大阪大学接合科学研究所は、早稲田大学ナノ理工学研究機構との共同研究で、パワーデバイスなどに使用されている高鉛含有はんた($\text{Pb}-5\text{Sn}$, $\text{Pb}-10\text{Sn}$ はんたなど)の代替材料、及びそのための代替接合プロセスの確立などを目的とし、新たなナノポーラス構造を利用した微細接合技術の構築に取り組んでいる。これまでにAu-Ag合金より作製したAuナノポーラス材料(図2)を利用し、接合プロセスを制御することで、Cu/Cu接合やAuめっき/Auめっき接合が可能であり、高鉛含有はんたと同等の20 MPa以上の接合強度を得られることなどを明らかにしてきた⁽²⁾⁽³⁾。

3. カーボンナノチューブによるSiCパワー半導体用電極

名古屋大学エコトピア科学研究所で開発されたSiC表面

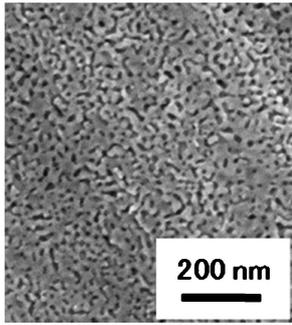


図2 Au ナノポーラス材料表面構造の一例。

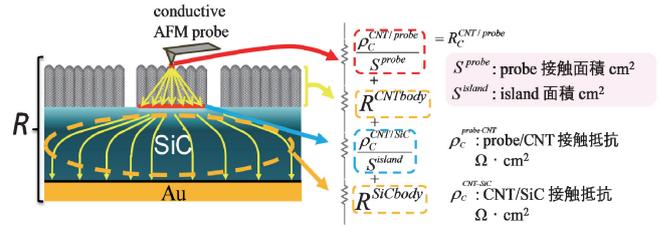


図3 CNT/SiC 界面の接触抵抗の評価。
カーボンナノチューブとSiCとの接触抵抗 $\rho_C^{CNT-SiC}$ を求めるうえで他の抵抗成分からの分離が必要であるが、接触面積 S_{island} の異なる領域の面積依存項から導出される。

分解法で作製した高密度垂直配向カーボンナノチューブ (CNT on SiC) は、 $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ もの非常に高い本数密度の稠密な CNT フォレストである。早稲田大学ナノ理工学研究機構は、この CNT フォレストが、高熱伝導率と高電流密度が必要なパワー半導体用電極として利用出来ると考え、名古屋大学エコトピア科学研究所と共同で CNT/SiC 界面における電気特性を初めて調査した。CNT は金属的に振る舞い、4H-SiC との界面でショットキー障壁を形成する。一般的にワイドバンドギャップ半導体である SiC は金属とのショットキー障壁が 1.0 eV 以上と高く、オーミック接合が難しい。したがって、CNT/SiC 界面の接触抵抗の評価およびそれからショットキー障壁を求めることが、CNT フォレストをパワーデバイスの電極に応用するうえで不可欠な情報となる。そこで CNT/SiC 接触面積を変化させた図3のような構造で、AFM プローブを用いた電気特性から接触抵抗を求めた。この結果から熱電子放出モデルより CNT/SiC 界面のショットキー障壁高さが 0.4-0.5 eV であることを初めて見出した。この値は、3 eV 以上のバンドギャップを持つ SiC としては非常に低い値で、実用化されている Ni シリサイド/SiC 界面の障壁と同程度であることがわかった。電流密度、熱伝導度では CNT が Ni シリサイドをはるかに上回るため、この共同研究の成果は、SiC 半導体が大電流密度で最大性能を発揮するうえで今後の発展が期待される⁽⁴⁾。

4. ソフトコンタクトレンズ型バイオセンサによる涙液グルコース計測

東京医科歯科大学生体材料工学研究所は、涙液中に含まれるグルコースを測定可能なソフトコンタクトレンズ型バイオセンサを開発している。血糖値との相関が報告されている涙液グルコースに着目し、生体適合性材料をもとに MEMS 技術を用いてソフトコンタクトレンズ型バイオセンサを作製し、家兎の眼部にて涙液グルコースの *in-situ* 測定および血糖値評価を進めている⁽⁵⁾。ソフトコンタクトレンズ型グルコースセンサは、polydimethylsiloxane (PDMS) 上の Ti 製のステンシル上の Pt 及び Ag によるフレキシブル電極とし、グルコース酸化酵素を電極感応部に、生体適合性を有する機能性高分子 PMEHA (poly(MPC-co-EHMA)) を用いて包括固定化している(図4)。柔軟性に富み、曲げ応力による変形な



図4 ソフトコンタクトレンズ型グルコースセンサの外観写真。

どに対しても薄膜電極の剥離や、クラック形成はなく、電極と PDMS との高い密着性が確認されている。GOD 触媒反応で生成する過酸化水素を電気化学的に検出し、グルコース濃度を計測する。センサの *in-vitro* での特性評価の結果、涙液グルコース濃度 (0.05-0.36 mmol/L) を含む、0.03-6.0 mmol/L の範囲でグルコースを定量化可能であった。日本白色種家兎の眼部にセンサを装着し、ブドウ糖の経口投与による涙液グルコース濃度をモニタリングし、血糖値の変化と比較したところ、涙液糖の濃度は約 8 分の時間遅れで血糖値変化に追従し、涙液測定による血糖値の非侵襲連続評価の可能性を示すことができた。

5. フレキシブルデバイス用半導体・プロセス

ポリマーフィルムなどフレキシブル基板の上に機能性デバイスを実装したフレキシブルデバイスは、次世代の情報機器のみならず、エネルギー、医療分野にわたる幅広い応用の可能性を秘めている。大阪大学接合科学研究所では、図5に示すような、スパッタ放電に低ダメージ高密度プラズマを重ねたハイブリッドプラズマ製膜法ならびにソフトな表面プロセス技術の開発により、フレキシブルデバイス創成に向けたプロセスの実現を目指している。これまでに、室温から 150°C 程度までの低温に保った状態でも、微結晶シリコン薄膜や高移動度のアモルファス酸化物 (a-In-Ga-Zn-O: a-IGZO) 薄膜トランジスタ (TFT) を形成できることを示しており、さらなる性能向上を目指している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

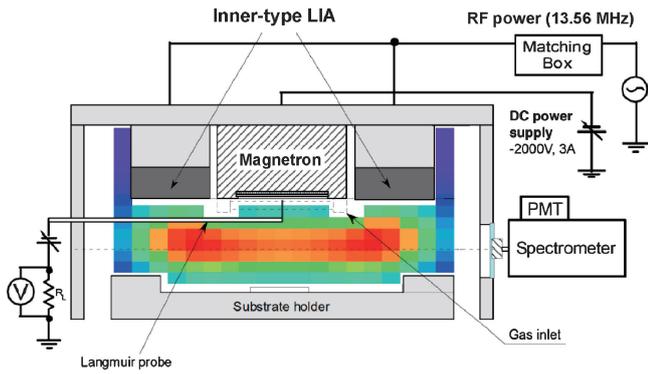


図5 低ダメージ高密度プラズマハイブリッド製膜システム。

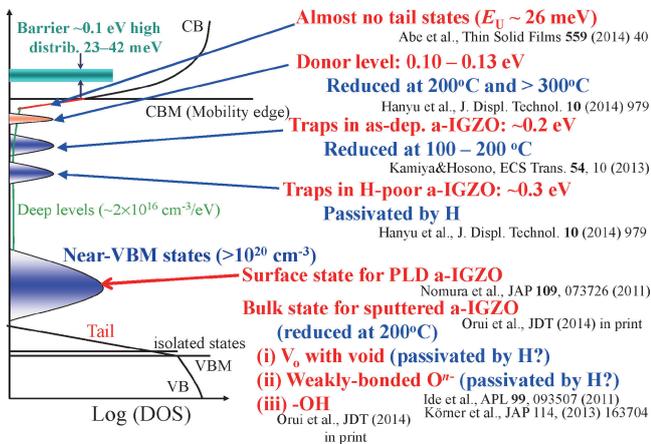


図6 a-IGZOの電子・欠陥構造。

東京工業大学応用セラミックス研究所では、a-IGZO 薄膜中の欠陥種の解析、形成過程、TFTの不安定性の原因などを調べ、高性能アモルファス酸化物半導体 TFTの低温形成を目指している。図6にこれまでにわかっている電子構造・欠陥構造を示す。a-IGZO TFTが高移動度($>10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$)を示すことからわかるように、伝導帯側の欠陥密度は低い一方、価電子帯側に高密度の欠陥(価電子帯直上欠陥)が存在することがわかった。このような深い欠陥はTFTの静特性には影響を与えないが、応答性、安定性で重要になる。この価電子帯直上欠陥の原因として、酸素欠損、弱結合酸素、-OH基があることがわかっている。特に、a-IGZOは 10^{20} cm^{-3} を超える不純物水素を含み、これが 200°C 以下の低温でも脱離するなど、a-IGZOの電気特性が低温熱処理で大きく変化することやa-IGZO TFTの実用プロセスでは $300\sim 400^\circ\text{C}$ の熱処理が必要なことの大きな要因となっている⁽⁸⁾。

6. 強磁性体/強誘電体ヘテロ構造における磁化配向の電界制御

東京工業大学応用セラミックス研究所では、強磁性薄膜と強誘電体とのヘテロ構造における界面ひずみ伝播特性を利用した磁化配向の電界制御技術の開発に取り組んでいる。これ

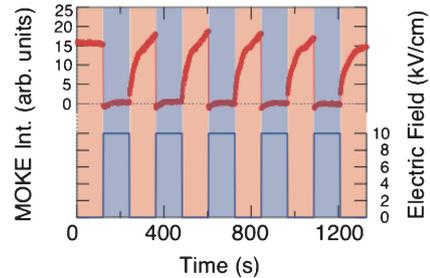
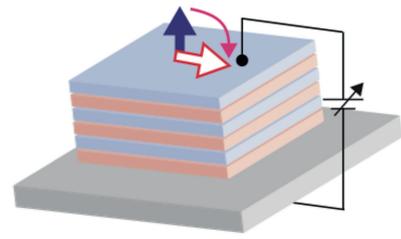


図7 垂直磁化多層膜/強誘電体ヘテロ構造と電界による磁化スイッチング特性。

まで、磁化配向を制御するためには、電流を用いて局所磁場を生成したり、スピントランスファートルクを利用したりする方法が広く用いられてきたが、更なる低消費電力化のためには、電流を用いずに電界により磁化配向を制御する必要がある。

本研究では、強磁性薄膜と強誘電体 BaTiO_3 とのヘテロ構造において、電界を印加することにより駆動される強誘電体の a-c ドメイン壁の移動と、それに伴う界面ひずみの高効率な伝播により、強磁性薄膜の磁気異方性を変調し、磁化配向を制御するための手法の開発を行っている。本手法を用いることにより、強磁性体として Fe を用いた場合には、強磁性体の磁壁と強誘電体のドメイン壁とが強く結合し、電界により磁壁を可逆的に移動させることが可能であることを実証した。また、強磁性体として垂直磁化多層膜を用いることで、電界による垂直-面内磁化配向制御、さらには 180° 磁化反転制御が可能であることも実証している(図7)。

7. グラフェンを超える新世代電子材料の開発

グラフェンはディラック電子と呼ばれる重さゼロの2次元電子状態をもち、シリコンを超える次世代電子材料として注目されている。しかし、単原子層の場合にこのような特性が得られるため、大面積合成が困難であること、デバイス構造を作った際に本来の特性が出ないことが問題になっている。東京工業大学応用セラミックス研究所では、合成も容易でグラフェンを凌駕することが期待される「トポロジカル絶縁体」の研究に取り組んでいる。種々材料の大型単結晶育成技術を確認し、 Bi_2Se_3 結晶の表面にグラフェンと同様な2次元ディラック電子状態が存在すること、トポロジカル絶縁体の表面に出現するディラック電子状態は乱れに強いこと、磁性との相互作用で異常量子ホール効果を生み出す新奇な電子状態を生じることなどを世界に先駆けて実証した(図8)。

