

# ITO代替としての 二酸化チタン系透明電極材料の開発

## 実施者

神奈川科学技術アカデミー、旭硝子、豊田合成、東京大学

## 背景

- ・インジウムの供給リスクを回避するため、ITOに替わる新透明導電体の開発が求められている。
- ・透明導電体の利用が拡大し、多様な特性が要求されている。
- ・TiO<sub>2</sub>は地球上に豊富な元素で構成され、従来型材料に見られないユニークな物性を示す。

## 目的

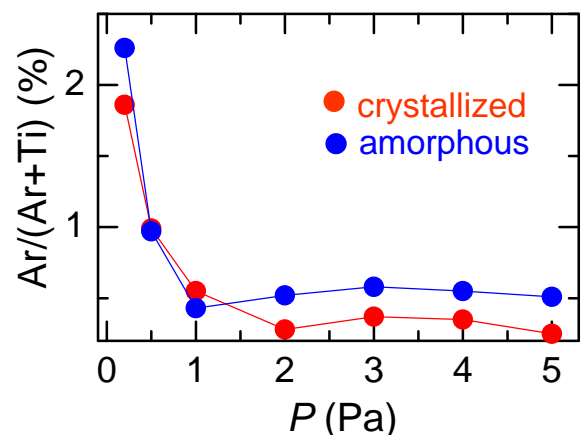
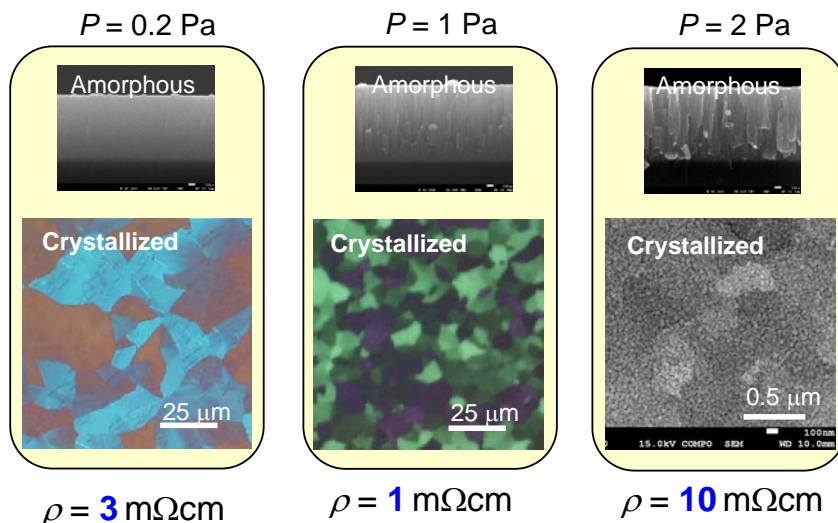
1. 新透明導電体アナターゼ型Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(TNO)をITO代替透明電極材料として確立する。
2. TNOの新たな応用を開拓する。
3. 各構成元素の役割を把握し、新透酸化物の基礎物性を理解する。

## 研究概要

### 1. ITO代替材料としての確立

スパッタ法を用いてガラス基板上に透明導電膜を形成するためのプロセス技術の開発

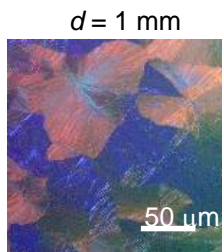
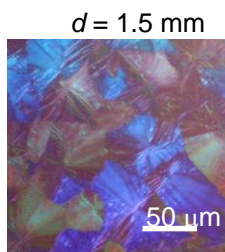
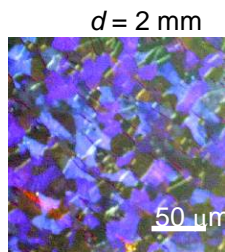
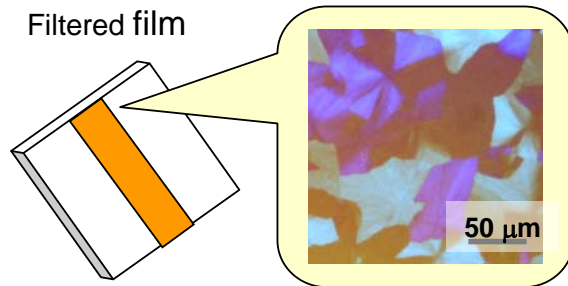
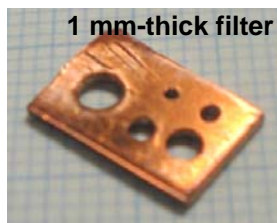
目標 電気抵抗率  $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下  
透過率 80%以上



スパッタ圧と粒径・抵抗率との関係

膜中のAr量

$P = 1 \text{ Pa}$



$\rho = 0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$

フィルターによる粒径の拡大

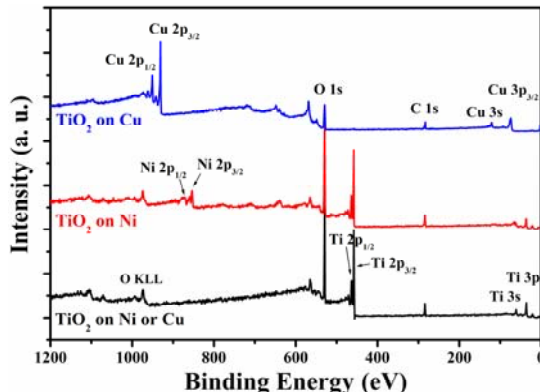
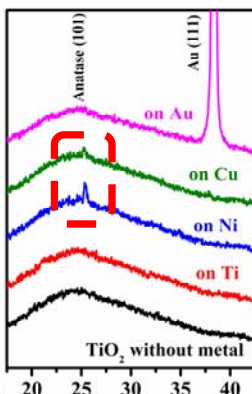
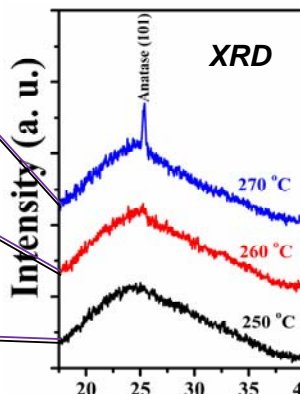
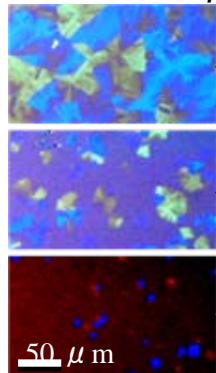
低抵抗の実現

## 2. 結晶化温度の低減

TiO<sub>2</sub> without metal contact layer

TiO<sub>2</sub> on various metals annealed at 240 °C

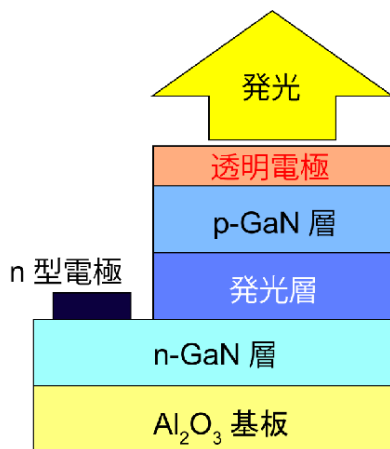
Polarized Microscope



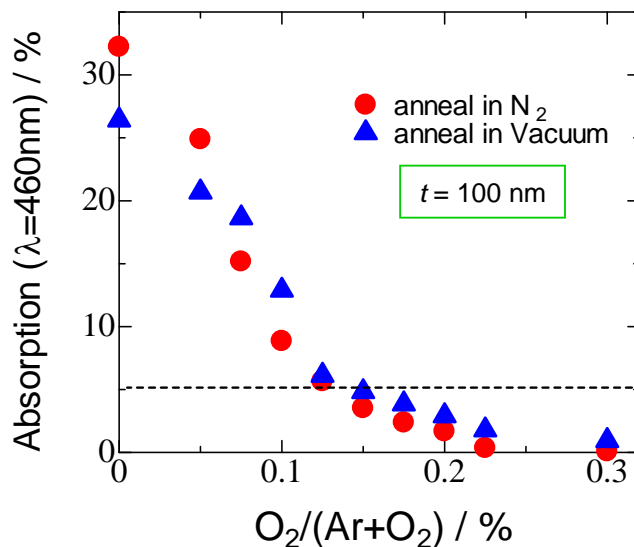
金属シードによる結晶化温度の低下

表面への金属の移動

## 3. 新しい応用の展開



青色LEDの構造



透明性の確保

# 圧電フロンティア開拓のための バリウム系新規巨大圧電材料の創生

## 実施者

山梨大学・東京工業大学・東京理科大学・上智大学・  
産業技術総合研究所・キヤノン

## 背景

圧電体は電気エネルギーを機械的な力に変換する材料です。多くの電子機器に搭載され、今後もMEMS等幅広い分野での応用が期待されていますが、現在は環境に有害な鉛を主成分としたものが主流です。今後の人類社会の発展のためにも、高性能でありながら、かつ環境に優しい材料の開発が今、強く求められています。従って、現在用いられている鉛系の圧電材料を凌駕する性能を持ちながら、環境にやさしく、現在のシリコンテクノロジーに十分適応できる新しい非鉛系の圧電材料を開発することが重要なのです。このような新規材料を開発できれば、現在用いられている圧電デバイスを環境にやさしい材料で置き換えることに加え、これまで考えもなかった新たな圧電応用を切り開くことが可能となります。

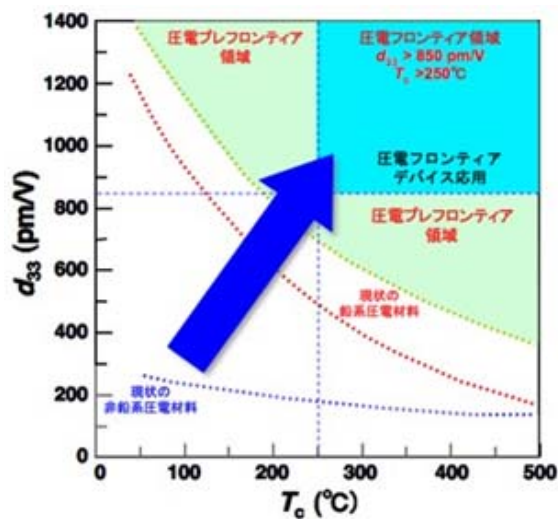
## 目的

本プロジェクトでは、現在幅広く用いられている鉛系圧電材料を凌駕する巨大な圧電特性を有し、かつ環境に有害な元素やシリコンプロセスに不適応な元素を含まない、**バリウム系新規圧電材料**を創生します。

## 研究概要

本プロジェクトは、右図に示すように、従来トレードオフの関係にあった圧電定数とキュリー温度の両方を上昇させ、これまでいかなる材料も到達できなかった**“圧電フロンティア領域”**を開拓するものであり、材料科学に革命を起こすとともに環境問題の解決に大きく貢献することを目指しています。

この目的を達成するために、新規バリウム系圧電材料を用いた新しい組成相境界(MPB)の設計や新規高 $T_c$ 材料の設計に加えて、ドメイン構造・結晶方位の制御を行い、研究開始3年後に**“圧電プレフロンティア領域”**へ、研究終了時には**“圧電フロンティア領域 ( $d_{33} > 850$  pm/V、 $T_c > 250$  °C)”**への到達という高い数値目標をかかげています。



## 本プロジェクトで用いる3つの新規アプローチ

ドメインエンジニアリング

MPBエンジニアリング

$T_c$ エンジニアリング

## 重要な指標

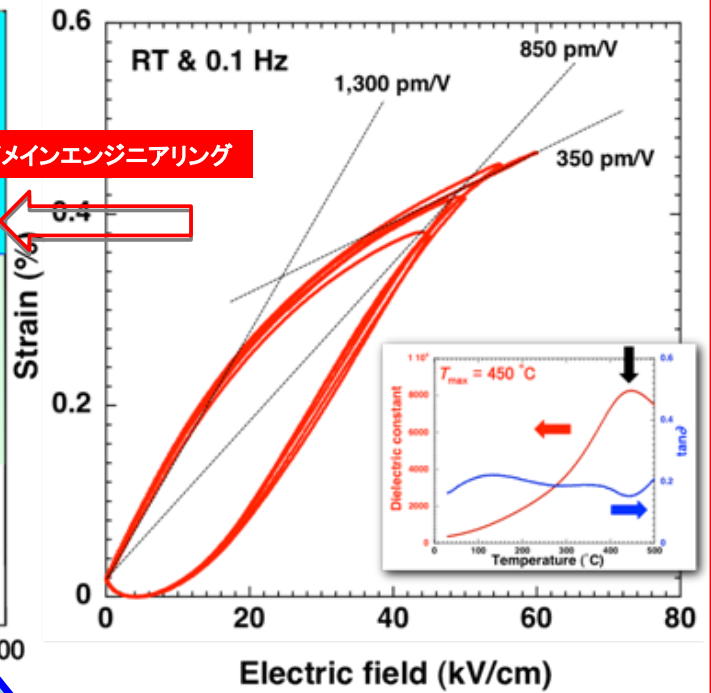
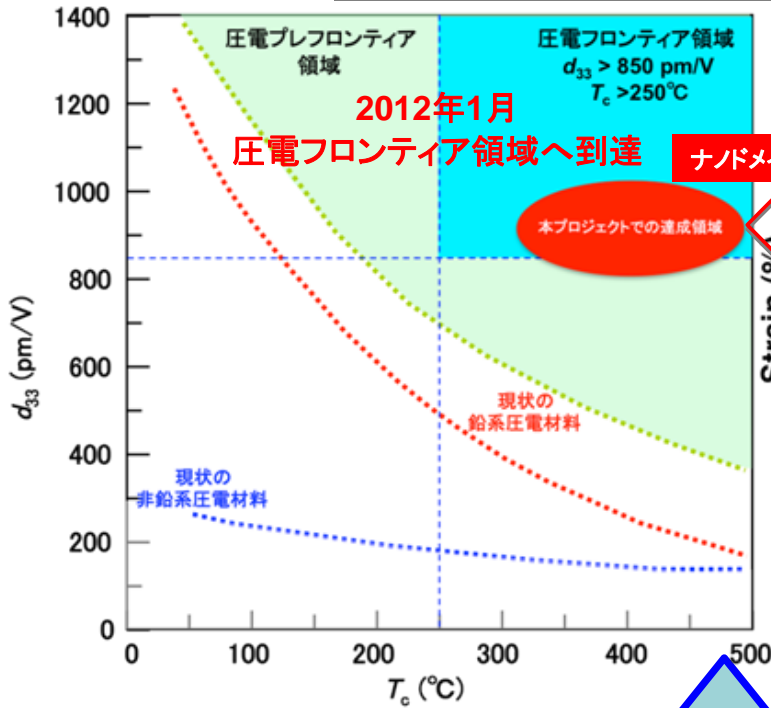
$d_{33}$ : 大きいほど少ない電場で大きく変位

$T_c$ : 高いほど高温まで使用可能

同時に、得られた**バリウム系新規圧電材料**の能力を十分に発揮できる革新的デバイスの設計・開発を行うことで、材料・電気・機械にまたがる融合的な新分野を切り開くことができます。



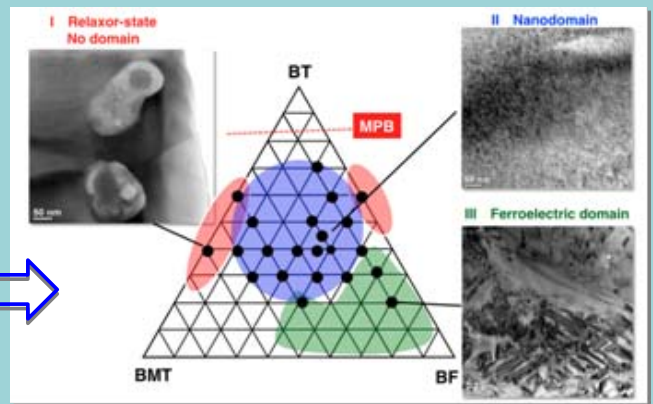
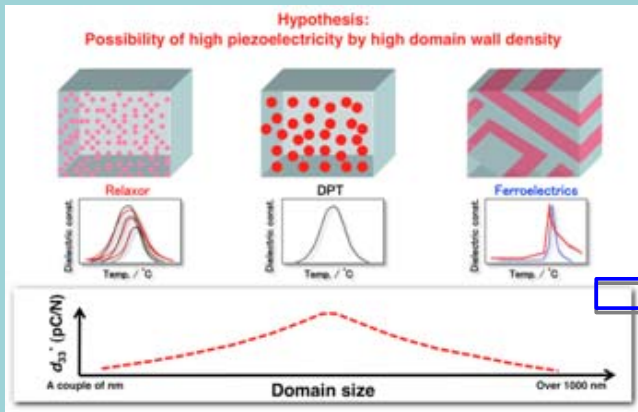
**BaTiO<sub>3</sub> – Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> – BiFeO<sub>3</sub> (BT-BMT-BF)**



原理説明

ナドメインエンジニアリング概念図

化学組成制御によるナドメイン構造の導入



ドメイン壁での巨大圧電特性を積極的に活用するため、ドメインサイズをナノオーダーとし、高密度に材料中に充填する技術開発が必要です。そこで、本プロジェクトでは化学組成を制御することでドメインをナノオーダーまで制御する「化学組成制御ドメインエンジニアリング」という新概念を提案しました。この概念では、分極が揃った領域は動的でドメイン構造を持たない緩和型(リラクサー)強誘電体と、強い長距離秩序を持つため安定なドメイン構造を持つ通常の強誘電体との組み合わせが重要で、それらの中間の長距離秩序を持つ強誘電体を開発することができれば、ナノオーダーのドメインサイズを持つ材料創成が期待でき、高い圧電特性を持つことが期待できます。この仮説に基づくドメインエンジニアリングを本プロジェクトで「ナドメインエンジニアリング」と命名し、この概念を立証するためリラクサーとしてBaTiO<sub>3</sub>-Bi(Mg<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>(BT-BMT)を、強誘電体としてBiFeO<sub>3</sub>(BF)を選択し研究を行った結果、ナドメイン構造の導入に成功し、かつT<sub>c</sub>が450°C、d<sub>33</sub>が低く見積もっても850pm/Vと圧電フロンティア特性を有する世界初のバリウム系巨大圧電材料を開発できました。

# アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発

## 実施者

(独)物質・材料研究機構、(株)日本GIT (チームリーダー:木戸義勇)

## 背景

電圧印加と電流通電によって生ずる大きな電気抵抗変化を利用した2端子のメモリReRAMは不揮発、高密度、高速性などの特性を持つ次世代のユニバーサルメモリとして期待され、様々な種類の材料を用いた試験的研究が行われてきたが、従来は様々な希少元素を使用する事が一般であった。また、ReRAMの動作原理に関し十分な解明が行われていなかったことが実用化を進める上で大きな問題であった

## 目的

資源として豊富なアルミニウムを利用してReRAMを作成する。そのためメモリとして最適な陽極酸化膜の作成技術を開発すると共に同物質における電圧誘起のスイッチング現象の動作原理を明らかにすることが本研究の目的である。

## 研究概要及び研究成果

### 研究概要

陽極酸化アルミニウム膜を用いてReRAMを作成する技術開発を行った。また、膜の動作位置の特定を行い動作原理を明らかにした。さらにドライプロセスで陽極酸化膜動作部を再現する事に成功した。

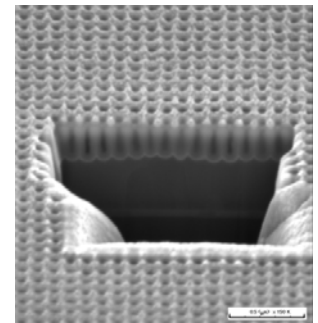


図1. 整列したナノホール。大きな穴は断面観測のためFIBで加工したもの。

### 研究成果: 1. アルミ陽極酸化膜作製技術開発と動作原理解明

#### ①電子線描画法を用いた高規則性陽極酸化膜形成法の開発

電子線描画法と陽極酸化法に組み合わせることによって、Si基板上にナノホールが100nmピッチで規則的にグリッド配列しているAlO<sub>x</sub>膜を製造する技術を開発した(図1)。

#### ②アルミ陽極酸化膜の構造解析

透過電子顕微鏡(TEM)-電子エネルギー損失分光(EELS)測定によりアルミ陽極酸化膜中の穴と穴の隔壁中に高濃度に酸素欠損が存在していることを確認した。

#### ③原子間力顕微鏡による動作経路観察

導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)によりアルミ陽極酸化膜中でメモリ作用の動作点を確定した。

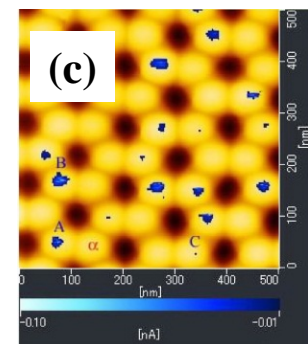
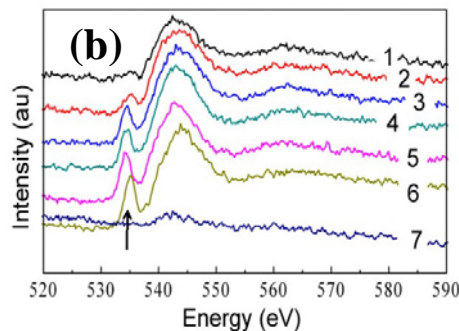
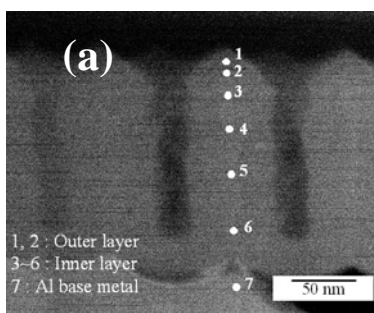


図2. 陽極酸化膜の(a)断面TEM像およびその各点における(b)EELSスペクトル。矢印のピーク位置が酸素空孔に対応する。(c)C-AFMによる動作経路観察結果。

# 研究成果

## ④第一原理計算による非晶質アルミナ膜の電子状態解析

酸素欠損への電子注入により、アルミ原子欠損周辺の格子緩和を起こし、バンドギャップ内に新しい電子状態を誘起することを見出した。構造解析の結果から、縦に並んだ酸素欠損がアルミ陽極酸化膜メモリ (APA-ReRAM) に特有の動作原理に関わっている事が明らかになった。

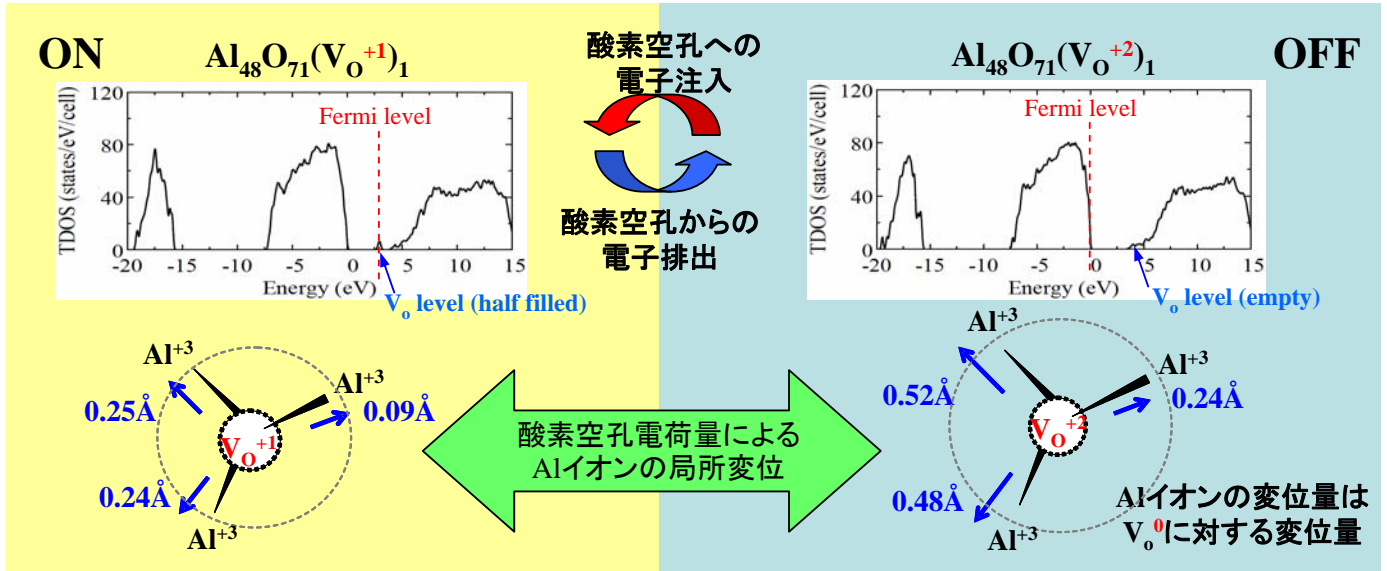


図3. 第一原理計算及び構造解析の結果から推測されるAPA-ReRAMのON/OFF時の電子状態

## 研究成果:2. 集積メモリ製造と評価技術開発

### ①陽極酸化膜メモリの集積化工程の開発

シリコンベースのドライプロセスにウェット工程の陽極酸化を取り入れて集積化プロセスを開発し、256ビット型のAPA-ReRAMテストサンプルの製作に成功した。なお、メモリの最小面積は100nm角である。

### ②ドライプロセスによるアルミナメモリ素子の製作

アルミニウムとアルミナを同時スパッタする事でアルミナ中に酸素欠損を高濃度で形成する事に成功した。その結果、APA-ReRAMと同様の低いフォーミング電圧による動作を確認した。特性解析の結果から、ON動作起源に膜中のアルミナノ粒子も関与している可能性をつきとめた。

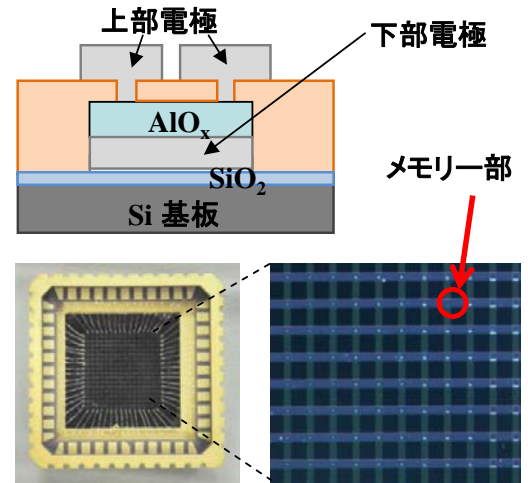


図4. クロスバー型AlO<sub>x</sub>-ReRAM

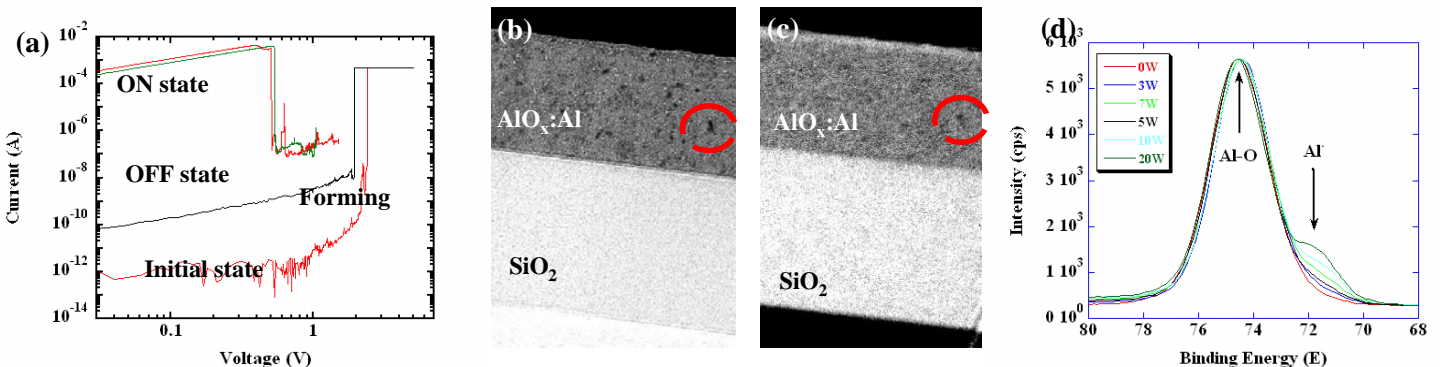


図5. 酸素欠損アルミナ膜の(a)I-V特性、(b)断面TEM像、(c)EELS-Oマッピングおよび(d)XPS-Al2pの測定結果。低フォーミング電圧での動作およびアルミ膜中に未酸化のアルミニウムの存在を示している。