

同時発表：

筑波研究学園都市記者会（資料配布）

文部科学記者会（資料配布）

科学記者会（資料配布）



世界最高性能の原子層誘電体 ～ペロブスカイトの原子層制御で高誘電率化を実現～

配布日時：平成29年8月3日14時
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) の長田 実 MANA 主任研究者、佐々木高義 拠点長らの研究グループは、高誘電体（高い誘電率を有する物質）として知られる層状ペロブスカイト構造を持つナノシートを作製し、原子レベルの層構造の制御により高誘電率化を実現し、膜厚 10nm 以下のナノスケール領域で世界最高性能（誘電率：470）を有する誘電体膜¹⁾の開発に成功しました。
2. グラフェンをはじめとする原子層物質、2次元物質²⁾は、薄く強靱で、かつ高い電気伝導性などすぐれた性質を持つため、世界中で盛んに研究されています。2次元物質の電子デバイスへの応用が検討されている中で、グラフェンにはない新機能の開拓を目指そうとする研究、いわゆる「ポストグラフェン材料」への関心が急速に高まっています。特に、電荷を蓄え、かつ絶縁性を有する誘電体は、コンデンサ、メモリ、トランジスタなどの電子デバイスに欠かせない材料です。しかし、これまで開発された2次元物質の多くは電気伝導性材料であるため、2次元物質においても高い誘電率を有し、特性を自在に制御できる材料の開発が待ち望まれていました。
3. 本研究グループは、酸化物ナノシート³⁾をベースとした誘電体材料の開発を進めており、今回、高誘電体として知られる層状ペロブスカイト構造を持つ一連の物質群の中から世界最高の誘電率を持つ誘電体ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) の開発に成功しました。この誘電体は、原子レベルで構造を制御することで、誘電率をコントロールすることが可能というユニークな特徴を持っています。実際、 m を変化させ、単位ユニットに相当する金属酸素八面体（厚み：0.4nm）を1個増やすことで、八面体3個の3層型誘電体（誘電率：210）から誘電率が約80ずつ増加し、八面体数が6個の6層型誘電体では、膜厚 10nm 以下のナノスケール領域で安定な誘電特性、絶縁性を示し、世界最高の誘電率470と高い電気容量 ($203 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) を実現しました。以上の特性を利用すれば、従来の高誘電体と比較し、1/100の小型化と1000倍以上の大容量化を同時に実現する高性能のコンデンサ素子の開発が期待できます。
4. 今回の成果は、高誘電体材料の開発に向けて新たな設計指針を与えると同時に、ナノシートが持つ大容量特性、高い絶縁性という特徴を利用した大容量コンデンサなどへの応用展開が期待されます。本研究成果は、米国化学会学術誌「Journal of the American Chemical Society」の2017年7月27日付オンライン版に掲載されました。

研究の背景

近年、グラフェンをはじめとする原子層物質、2次元物質が盛んに研究されており、優れた伝導性などを利用した電子デバイス応用が検討されています。こうした流れの中で、グラフェンにはない新機能の開拓を目指そうとする研究、いわゆる「ポストグラフェン材料」への関心が急速に高まっています。様々な機能の中でも、電荷を蓄える性質や直流電圧に対して電気を通さない性質（絶縁性）を有する誘電体は重要なターゲットであり、コンデンサ、メモリ、トランジスタなどの電子デバイスに欠かせない材料です。特に、2次元物質はコンデンサ応用に最適であり、ナノスケールの薄さでも機能する誘電体を利用して素子を作製すれば、従来のトップダウン技術では到達困難な薄膜化と高容量化が可能となります。しかし、グラフェン、遷移金属カルコゲナイトなど、これまで開発された2次元物質の多くは電気伝導性材料が中心であり、高誘電特性を有する2次元物質の研究開発は遅れているというのが現状でした。特に、コンデンサなどの応用には、膜厚10nm以下のナノスケール領域で誘電率500の材料がターゲットになってきており、2次元物質においても高い誘電率を有し、特性を自在に制御できる材料の開発が待ち望まれていました。

研究内容と成果

本研究グループは、酸化物ナノシートをベースとした誘電体材料の開発を進めており、今回、高誘電体として知られる層状ペロブスカイト構造を持つ一連の物質群の中から、 $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$ に注目しました(図1)。チタン酸バリウム(BaTiO_3)⁴⁾などのペロブスカイト構造誘電体では、その高誘電機能の発現に基本ユニットである金属酸素八面体(TiO_6)が重要な役割を担っていますが、 $\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$ は高誘電体のキーユニットである金属酸素八面体(NbO_6)を3個から6個分単体として取り出したものであり、「究極の薄さを持つ誘電体」とも呼べるものです。また、この層状ペロブスカイトはホモロガス系⁵⁾と呼ばれ、 m を変化させ、化学組成を変化させることにより、 NbO_6 八面体1個(厚み:0.4nm)ずつの原子レベルでの層構造の精密制御が可能であるというユニークな特徴を持っています(図2)。こうした原子層レベルの構造制御は、従来大型の真空成膜装置を使った分子線ビームエピタキシー(MBE)が主流でしたが、今回はナノシート技術の利用により実現したものであり、原子層物質、2次元物質においては初の原子層制御の例です。

研究グループは、層状構造ペロブスカイト酸化物を準備し、その化学処理により、ペロブスカイトナノシート($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$)を合成しました。ナノシートは水に分散したコロイド溶液として得られるため、環境にやさしい水溶液プロセスを用いたナノの積木細工でナノシートを1層ずつ精密に積み重ね、原子レベルで化学組成と構造を精密に制御した単層膜、多層膜を作製しました(図3)。

作製した単層膜、多層膜に対して特性評価を行ったところ、この誘電体では、 NbO_6 八面体1個ずつの原子レベルでの構造制御と自在な特性制御が可能であることを確認しました。 NbO_6 八面体3個の3層型誘電体($\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$; $m=3$)の誘電率210を基準にして、 NbO_6 八面体1個増やすごとに、誘電率が約80ずつ増加します(図4)。そして、 NbO_6 八面体6個の6層型誘電体($\text{Ca}_2\text{Na}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}$; $m=6$)では、膜厚10nm以下のナノスケール領域で安定な誘電特性、絶縁性を示し、誘電率470を実現しました。図5は、今回開発したペロブスカイトナノシート($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$)と従来のペロブスカイト構造誘電体における極薄膜領域での誘電特性を比較したものです。従来のペロブスカイト構造誘電体では、膜厚50nm以

下まで薄膜化すると誘電率が劇的に低下するサイズ効果があり、これが電子素子応用の大きなネックとなっていました。それに対し、今回開発したペロブスカイトナノシートは、膜厚5 - 20nmの超薄膜領域で安定した誘電率(210-470)を有し、既存のペロブスカイト構造誘電体の最高値200を大きく上回る誘電率を示します。特に、6層型誘電体($\text{Ca}_2\text{Na}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}$; $m=6$)で実現した誘電率470は、膜厚10nm以下のナノスケール領域ではあらゆる誘電体の中で最高であり、現在のターゲットである誘電率500の材料への重要な設計指針を与えるものです。また、この6層型誘電体は、高誘電特性に加え、優れた周波数特性、温度安定性、耐電圧特性($\sim 3.5 \text{ MV/cm}$)、高容量特性($203 \mu\text{F/cm}^2$)、良好な絶縁特性(リーク電流特性 10^{-7} A/cm^2 以下)など、応用上重要な特性も併せ持っていることを確認しています。以上の特性を利用すれば、従来の高誘電体と比較し、1/100の小型化と1000倍以上の大容量化を同時に実現する高性能のコンデンサ素子の開発が期待できます。

今後の展開

今回の成果は、高誘電体材料の開発に向けて新たな設計指針を与えると同時に、ナノシートが持つ高容量特性、高い絶縁性という特徴を利用した高容量コンデンサなどへの応用展開が期待されます。

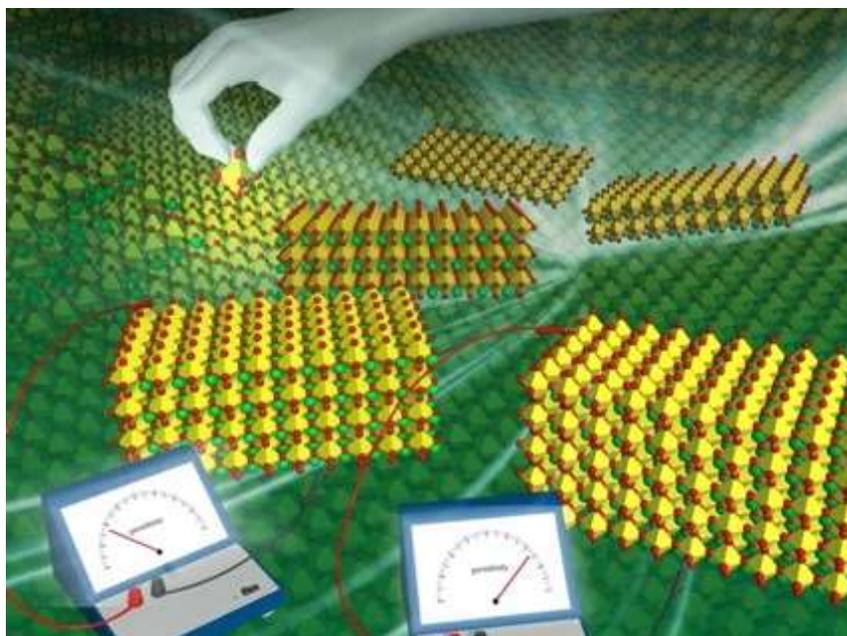


図1. ナノシートにおける特性制御技術のイメージ図。

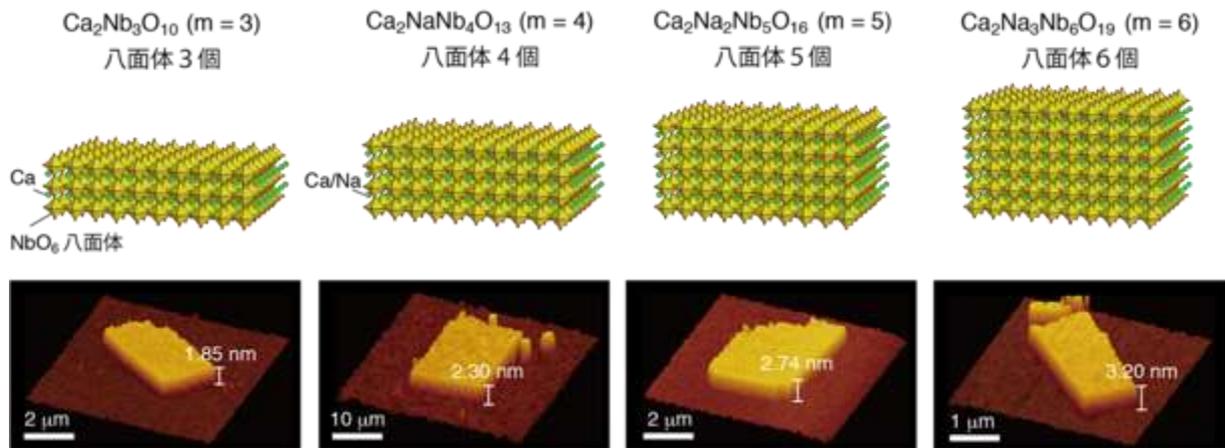


図2. 今回開発した誘電体ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$)
 (上) 構造模式図、(下) 原子間力顕微鏡で観察した単体の形状像。
 m を変化させることにより、 NbO_6 八面体1個 (厚み: 0.4nm) ずつの原子レベルでの層構造の制御が可能。

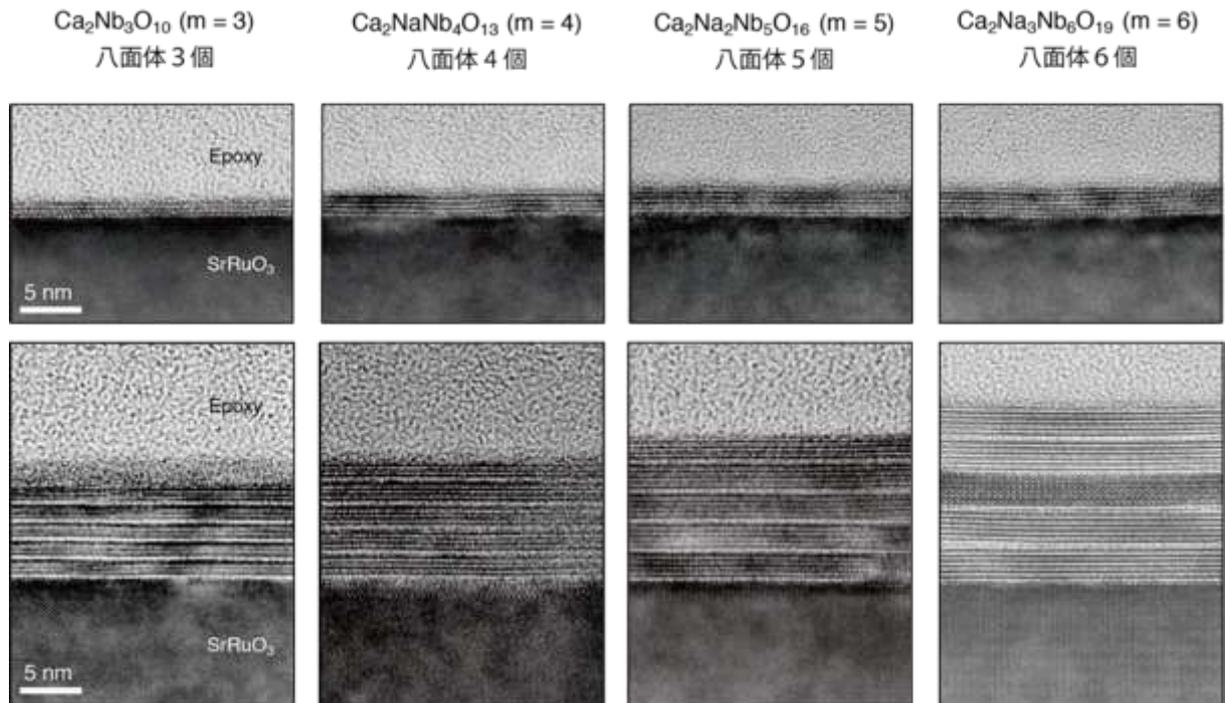


図3. 原子平滑基板 (SrRuO_3) 上に作製した誘電体ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) の単層膜 (上)、5回積層膜 (下) の断面透過型電子顕微鏡像. この誘電体ナノシートでは、 m を変化および積層回数を変えることにより、原子レベルで化学組成と構造を精密に制御した単層膜、多層膜の作製が可能となる。

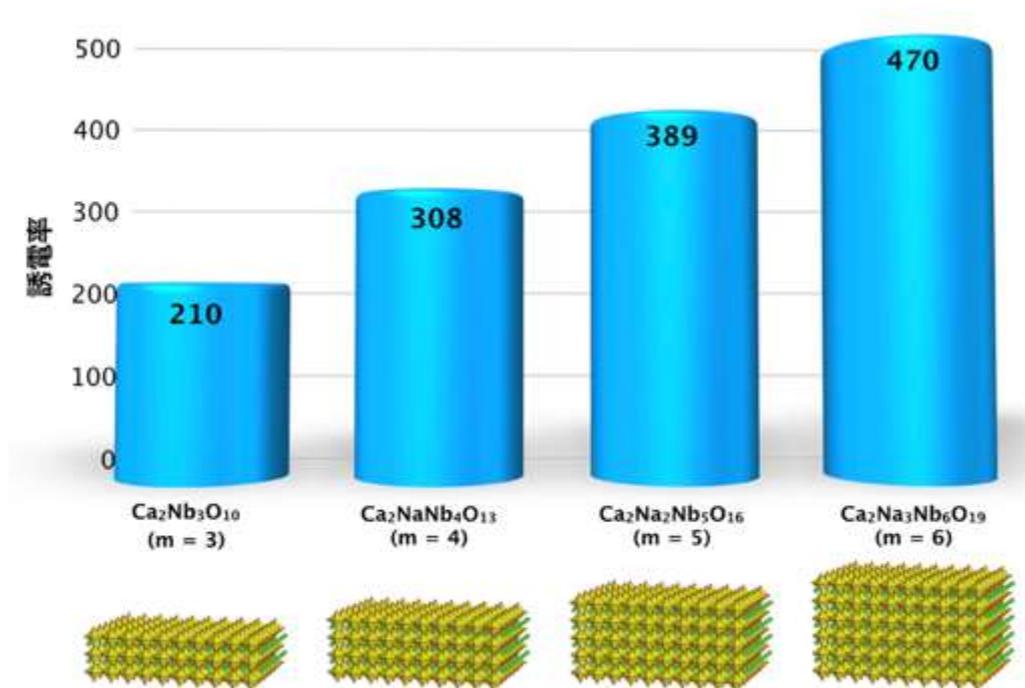


図4. 今回開発した誘電体ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) における m (NbO_6 八面体層数) 変化による誘電率の影響

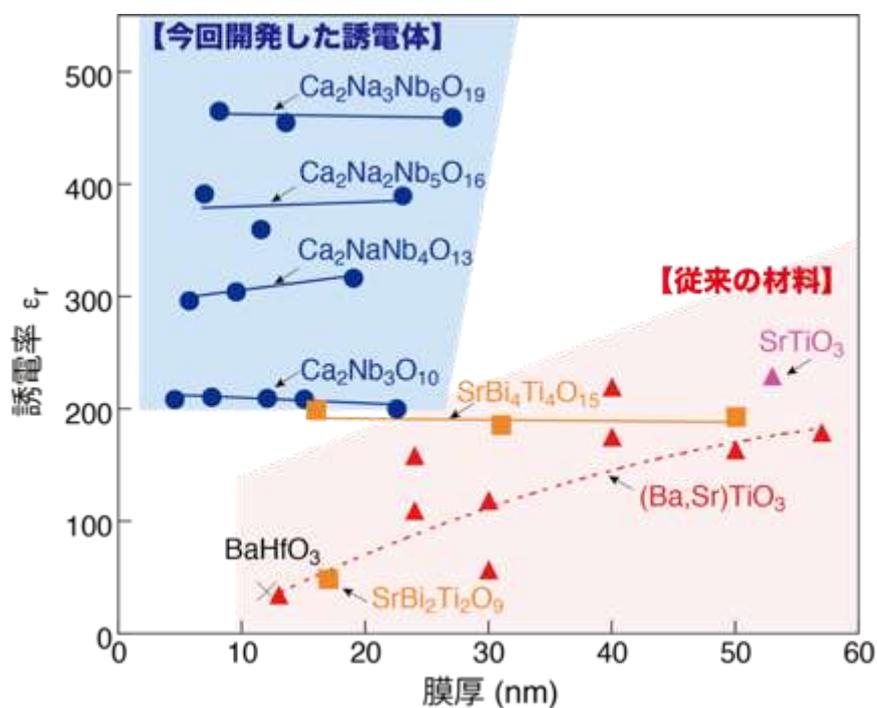


図5. 今回開発した誘電体ナノシート ($\text{Ca}_2\text{Na}_{m-3}\text{Nb}_m\text{O}_{3m+1}$; $m=3-6$) と従来のペロブスカイト構造誘電体における超薄膜領域での誘電率の比較。

掲載論文

題目：Atomic Layer Engineering of High-*k* Ferroelectricity in 2D Perovskites

著者：Bao-Wen Li, Minoru Osada*, Yoon-Hyun Kim, Yasuo Ebina, Kosho Akatsuka,
Takayoshi Sasaki

雑誌：Journal of the American Chemical Society

掲載日時：2017年7月27日（米国現地時間）オンライン版掲載

用語解説

1) 誘電体：

広いバンドギャップを有し、電圧をかけると、その電圧に応じて電荷を蓄える性質や、直流電圧に対しては電気を通さない性質（絶縁性）を持つ材料。誘電体はコンデンサ、メモリの他、電子機器の絶縁材料、半導体素子のゲート絶縁膜などにも利用されている。

2) 原子層物質、2次元物質：

原子1層、数層からなる物質系。代表する物質としては、グラフェン、六方晶系BN、遷移金属カルコゲナイト（MoS₂, WS₂など）、酸化物ナノシート、水酸化物ナノシートなどがある。

3) 酸化物ナノシート

層状酸化物をソフト化学的な処理により結晶構造の基本最小単位である層1枚にまで剥離することにより得られる、本研究グループ・オリジナルのナノ物質。

4) チタン酸バリウム (BaTiO₃)：

化学式 BaTiO₃ で表されるペロブスカイト構造を持つ誘電体。極めて高い誘電率を持つことから積層セラミックスコンデンサなどの誘電体として広く利用されている。

5) ホモロガス系：

層状ペロブスカイトなどで良く見られる物質で、キョユニットである金属酸素八面体の層数が異なるのみで、他は同一の構造を有する物質系列。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 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

MANA 主任研究者

機能性ナノシートグループ グループリーダー

長田 実 (おさだ みのる)

E-mail: osada.minoru@nims.go.jp

TEL: 029-860-4352 (直通)

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp