

「酸化物中の水素とその役割」

世話人:平松 秀典(東工大), 島 久(産総研), 菅 大介(京大), 組頭 広志(東北大), 秋永 広幸(産総研), 松野 丈夫(阪大), 中川原 修(村田製作所), 上野 和紀(東大), 田中 秀和(阪大)

近年、「水素」は、最も軽い元素がゆえに、超高真空技術の進歩がめざましい現代にあっても、決して取り除ききれない不純物であることから、半導体や誘電体の機能、とくにデバイスの動作信頼性などに深刻な影響を及ぼすことが明らかになり、注目を浴びている。不純物水素の影響を調べるためにはその濃度をまずは限界まで低減する必要があり、すでに SIMS の検出限界である $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ を下回る試料も様々な分野におけるデバイスのキーとなる活性層で実現されているものの、基礎物性・デバイス特性との関係を明らかにするためには、超高感度な検出方法・定量方法の開発も緊急課題として挙げられる。さらに、水素は、そういった微量不純物ではなく、酸素を基軸とする多くの機能性物質中の主成分としても存在し、プロトンやヒドリドのように異なる化学状態として新しい物性発現の主役を演じ、新物性・新機能デバイス創製への期待が大いに高まっている。このような現状を踏まえ、この最新トピックスに関する本シンポジウムを開催し、関係参加者同士の理解を深めると共に、情報共有と議論の場を提供することを目的とした。

関連分野において最先端のご研究を推進されているできるだけ多くの著名な先生方からのご講演を分野横断的に賜るため、通常の応用物理学会のシンポジウムは5件程度の招待講演と数件の一般講演を組み合わせた半日での開催がほとんどであるが、本シンポジウムは、10件の招待講演と1件の一般講演で構成し、朝から丸一日の終日開催とした。

以下にその10件の招待講演の簡単な概要を記載する。

NIMS・大橋直樹先生からは、「酸化物中の水素の電荷補償への寄与とその安定性」という題目で、酸化物の中でも、研究者の注目度が非常に高く、かつ組成が単純で良質な結晶が得られやすいことからモデルケースになるため、ZnO 中の欠陥・不純物と不純物水素との相互作用にフォーカスした最先端の研究紹介をいただいた。

東工大・神谷利夫先生からは、「アモルファス酸化物半導体中の水素：薄膜成長とデバイス特性への影響」という題目で、既にフラットパネルディスプレイなどに薄膜トランジスタとして実装されている IGZO 中に内包される不純物水素の濃度とそれらが与える薄膜トランジスタへの影響を全般的に紹介いただいた。

東芝メモリ・三谷祐一郎先生からは、「Si デバイスにおける絶縁膜信頼性と水素」という題目で、実用上最も重要と言っても過言ではない Si/SiO₂ ゲート界面および酸化膜中における不純物水素が与える影響についてご紹介いただいた。むしろ、プロセスによっては水素を積極的に利用しているということも、水素は、Si 半導体デバイスですら、「どんどん減らせばいいだけのもの」ではなくて、「適量無ければいけないもの」という印象を受けた。

東京理科大・木下健太郎先生からは、「水素イオン移動型抵抗変化メモリ」という題目で、酸化物ベースの ReRAM を作製する際に、従来型の酸素欠損移動型だけではなく、水素イオン移動型を適用することによってより高速書き換えが可能になることから、銅酸化物高温超伝導体 Bi2212 に意図的に水素と酸素に由来する欠陥を導入することで、2種類の拡散種が共存した ReRAM が実現可能と紹介された。

東北大・折茂慎一先生からは、「錯体水素化物のリチウム超イオン伝導性とエネルギーデバイス応用」

という題目で、ご自身が推進されている「水素ジェノミクス」という水素に特化したコンセプトに関する全体レビューと、水素を意図的に設計することで、新たな超高速 Li イオン伝導体を見いだした等の最新の研究成果をご紹介いただいた。

東大・福谷克之先生からは、「チタン系酸化物表面における水素の定量と電子状態評価」という題目で、水素センサーや光触媒機能で注目されている STO と、二種類の構造が知られている TiO₂ (アナターゼ・ルチル) に、水素暴露と水素イオン照射という異なる二種類の処理を施した場合に観察される違いを、光電子分光と核反応 (NRA) といった手法を駆使して、水素吸着とその電子状態の関係に関する解析結果を紹介いただいた。

神戸大・北村雅季先生からは、「酸化物半導体ガスセンサの研究開発の現状: 高感度水素検出に向けて」という題目で、まず様々な酸化物をベースとした水素ガスセンサの現状を幅広くレビューしていただいたあと、トランジスタ構造を使ったアモルファス酸化物半導体 IGZO や SnO₂ のガスセンサのデバイス特性の現状をご紹介いただいた。

東工大・飯村壮史先生からは、「LaH_{3-2x}O_x における中温域高速ヒドライドイオン伝導」という題目で、まず、鉄系超伝導体の高圧合成法による高濃度水素ドーピングのご自身の経験をレビューくださり、その後、その高圧合成法を駆使して実現した、約 300°C の中温域でイオンを高速に動かす固体電解質の欠如 (Norby gap と呼ばれる) という重要な課題を解決できる新ヒドライド伝導体の発見と、その高伝導度の議論について紹介いただいた。

分子研・小林玄器先生からは、「H⁻ 導電性酸水素化物のアニオン配列制御とイオン導電特性」という題目で、層状ペロブスカイト型酸化物への様々な水素添加によって実現してきた、ヒドライド伝導性酸水素化物のご紹介と、ヒドライド伝導性とアニオン配列との関係を、合成条件、温度を基軸として議論いただいた。

京大・陰山洋先生からは、「ヒドライドの特性を活かした組成、構造、機能制御」という題目で、様々な化学状態 (H⁰, H⁺, H⁻) をとることによって、その大きさと機能が大幅に変わる水素に着目したこれまでの新酸水素化物の発見例として、BaTi(O,H)₃ や LnHO (Ln = Sm–Er) などを例に幅広くご紹介いただき、とくに固体化学的な観点から、ヒドライドの特徴や求められる機能性と局所構造との関係などを議論いただいた。

一般講演は、東工大・平松秀典先生から「超水素高感度昇温熱脱離分析装置の開発」という題目で、昇温熱脱離分析装置 (TDS) の開発コンセプトとその性能実証に関する発表があった。SIMS の検出限界である $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ を上回る、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ の測定限界が紹介された。

半導体や半導体デバイス中の微量不純物水素 ($10^{17} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$) や、水素の高感度・高精度検出、そして水素をヒドライド (H⁻) などの主成分として $10^{22} \sim 10^{23}/\text{cm}^3$ の量を含む化合物の諸特性に至るまで、様々な最新の水素関連トピックスをご紹介いただいた。活発な議論を通して、聴講者に対して、分野全体を鳥瞰する絶好の機会と有益な議論の場を提供できたのではないかと感じている。聴講者数については、午前中は 150 から多いときで 200 名以上にも及び、開始直後から会場内だけでなく廊下にも立ち見が出るほど (会場はイスの増設が不可能なほどともと机が密に配置されていたことから、急遽、部屋の窓のブラインドを開ける対応程度しかできなかった) 盛況であったことも、この「水素」がいま最新の「超ホットトピックス」であることを裏付けている。休憩後の午後は、立ち見はまばらだったものの会場は常に満席状態のまま閉会した。世話人一同の反省点としては、もっと広い会場での開催を事前に検討すべきだったことであり、廊下から窓越しにしか講演を聴講できなかった方々にはこの場を借りて深くお詫び申し上げます。

最後に、本シンポジウムでご講演をいただいた先生方、活発な議論をしてくださった聴講者のみなさま、多大なご支援をいただいた応用物理学会事務局の方々みなさまに深く感謝いたします。