

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/111306

発行日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(43) 国際公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 45/00 (2006.01)	HO 1 L 45/00 Z	5 F 1 1 O
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B	
HO 1 L 49/00 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 7 T	
	HO 1 L 29/78 6 2 2	
	HO 1 L 49/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

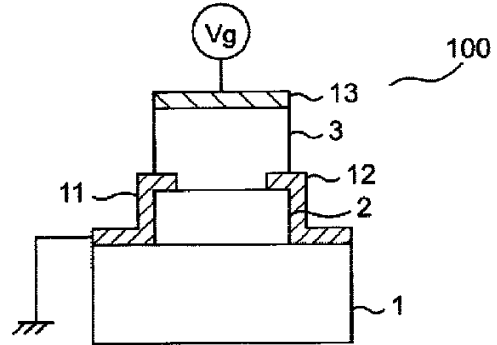
出願番号 特願2016-568732 (P2016-568732)	(71) 出願人 504173471 国立大学法人北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/050206	
(22) 国際出願日 平成28年1月6日(2016.1.6)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-2769 (P2015-2769)	(74) 代理人 100101454 弁理士 山田 卓二
(32) 優先日 平成27年1月9日(2015.1.9)	(74) 代理人 100081422 弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100112911 弁理士 中野 晴夫
	(72) 発明者 太田 裕道 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
	(72) 発明者 片瀬 貴義 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置

(57) 【要約】

半導体装置は、酸化物の磁性材料からなる活性層と、活性層の上に設けられた、水を含有する多孔質誘電体とを含み、水の電気分解で形成された水素および酸素を用いて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の結晶構造を変化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化物の磁性材料からなる活性層と、
 該活性層の上に設けられた、水を含む多孔質誘電体と、を含み、
 該水の電気分解で形成された水素および酸素を用いて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で該活性層の結晶構造を変化させることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】

基板と、
 該基板の上に設けられた、酸化物の磁性材料からなる活性層と、
 該基板の上に、該活性層を挟んで配置されたソース電極およびドレイン電極と、
 該活性層の上に設けられた、水を含む多孔質誘電体と、
 該多孔質誘電体の上に設けられたゲート電極と、を含み、
 該ゲート電極に電圧を印加して該水を電気分解し、形成された水素および酸素を用いて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で該活性層の結晶構造を変化させることを特徴とする半導体装置。

10

【請求項 3】

上記活性層は、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で、酸素含有率が変化することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項 4】

上記強磁性金属は、ペロブスカイト型構造の $SrCoO_3$ からなり、上記反強磁性絶縁体は、ブラウンミライト型構造の $SrCoO_{2.5}$ からなることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の半導体装置。

20

【請求項 5】

上記活性層は、 ABO_x ($A:Ca, Sr, Ba, B:Co, Mn, Cr, Fe, Ni, 2.0 < x < 3.5$) で表される酸化物からなることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項 6】

上記多孔質誘電体は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 、 CaO 、 Al_2O_3 、 $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 SiO_2 、 MgO 、 $NaTaO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 ZrO_2 、 $MgAl_2O_4$ 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Si_3N_4 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $SrZrO_3$ 、 $CaZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 、およびゼオライトからなるグループから選択される少なくとも 1 つの材料を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の半導体装置。

30

【請求項 7】

上記多孔質誘電体は、空孔率が 5 ~ 70 体積 % で、水分含有率が 23 ~ 100 体積 % の多孔質誘電体からなることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物の磁性体を活性層に用いた半導体装置に関し、特に、活性層の結晶構造を変化させて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の特性を切り替える半導体装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、磁性材料中の微小な磁石である電子スピンを、磁界に代えて電界で制御する次世代スピントロニクスが大きな注目を集めており、その一例が磁性材料を活性層に用いてゲート電圧で活性層の磁気を制御する強磁性薄膜トランジスタである。ここで、磁性材料の多くは金属並みの高い電子（またはホール）キャリア濃度（ 10^{22} cm^{-3} 程度）を有するため、半導体エレクトロニクスで用いられる誘電体をゲート絶縁膜に用いた場合、キ

50

キャリア濃度を十分に変調することができない。このため、イオン液体を用いて強磁性体のキャリア濃度を変調する電気二重層トランジスタが提案されている（例えば、非特許文献1、2参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】D. Chiba et al., Nature Materials 10, 853 (2011)

【非特許文献2】T. Fukumura et al., Science 332, 1065 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

しかしながら、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタでは、室温で磁性体のスピン状態を電界変調できるが、イオン液体は室温で液体であり、素子全体を封止するなどの漏液対策が必要となり、素子構造が複雑になるという問題があった。また、一般にイオン液体として用いられる有機イオン液体は室温以上の温度に加熱された場合、発火する危険性があり、安全性の面でも問題があった。

【0005】

そこで、本発明は、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタに代えて、多孔質の絶縁体中に保持された水の電気分解を用いて活性層の結晶構造を変化させ、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の特性を切り替える半導体装置の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、

酸化物の磁性材料からなる活性層と、

活性層の上に設けられた、水を含有する多孔質誘電体と、を含み、

水の電気分解で形成された水素および酸素を用いて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の結晶構造を変化させることを特徴とする半導体装置である。

【0007】

また、本発明は、

基板と、

基板の上に設けられた、酸化物の磁性材料からなる活性層と、

基板の上に、活性層を挟んで配置されたソース電極およびドレイン電極と、

活性層の上に設けられた、水を含有する多孔質誘電体と、

多孔質誘電体の上に設けられたゲート電極と、を含み、

ゲート電極に電圧を印加して水を電気分解し、形成された水素および酸素を用いて、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の結晶構造を変化させることを特徴とする半導体装置でもある。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明では、水の電気分解で生成する水素ガスおよび酸素ガスを利用して、活性層の結晶構造（酸素含有率）を変化させ、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で活性層の特性を切り替えることにより、室温動作が可能な半導体装置を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタの断面の概略図である。

【図2】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタの動作を示す概略図である。

【図3】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタの製造工程の断面図である。

【図4】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタのX線回折図形である。

【図5】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタの磁気特性の温度依存性である。

【図6】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタのゲート電流とシート抵抗におけ

50

る、正ゲート電圧印加時間に対する変化を示すグラフである。

【図7】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタのゲート電流とシート抵抗における、負ゲート電圧印加時間に対する変化を示すグラフである。

【図8】本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタの活性層の電子密度とシート抵抗との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図1は、全体が100で表される、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタ（「磁性薄膜トランジスタ」とよぶ場合もある）の断面の概略図である。磁性トランジスタ100は、基板1を含む。基板1には、例えば(001) SrTiO₃の単結晶基板が用いられるが、他のABO₃（A：Ca、Sr、Ba、B：Co、Mn、Cr、Fe、Ni）で表される酸化物、LSAT（La_{0.3}Sr_{0.7}Al_{0.65}Ta_{0.35}O₃）、更にはシリコンやガラスを用いても構わない。また、基板1の面方位も(001)には限定されない。

10

【0011】

基板1の上には、活性層2が設けられる。活性層2には、例えば、ブラウンミラライト型構造の反強磁性絶縁体であるSrCoO_{2.5}が用いられる。活性層2の膜厚は、例えば30nmである。

【0012】

活性層2の材料としては、結晶構造が変化することにより、強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で特性が変わる材料であれば他のABO_x（A：Ca、Sr、Ba、B：Co、Mn、Cr、Fe、Ni、2.0 < x < 3.5）で表される酸化物を用いても構わない。

20

【0013】

活性層2の上には、多孔質絶縁体のゲート絶縁膜3が設けられる。ゲート絶縁膜3には、例えば12CaO・7Al₂O₃（C12A7）が用いられるが、更に、CaO、Al₂O₃、12SrO・7Al₂O₃、Y₂O₃、HfO₂、SiO₂、MgO、NaTaO₃、KTaO₃、LaAlO₃、ZrO₂、MgAl₂O₄、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Si₃N₄、SrTiO₃、BaTiO₃、CaTiO₃、SrZrO₃、CaZrO₃、BaZrO₃やゼオライト、または、これらの2種以上を含む材料を用いても良い。これらの材料は、アモルファス状態でも結晶でも構わない。また、多孔質の絶縁材料であれば、プラスチック等の樹脂材料を用いても構わない。

30

【0014】

多孔質絶縁体のゲート絶縁膜3は、表面および内部に複数の空孔が形成され、いわゆるナノポアまたはメソポアと呼ばれる微細構造を有する。空孔の直径は0.3~100nm、好ましくは5~20nmである。また、空孔率、即ち、空孔の体積の、ゲート絶縁膜3の体積に占める割合は5~70体積%であり、好適には20~50体積%である。空孔は、例えば球状であるが、これに限定されるものではない。

【0015】

ゲート絶縁膜3の空孔中には水が含まれる。水分含有率、即ち空孔中に含まれる水の体積の、空孔の体積に対する割合は、23~100体積%、好適には50~100体積%、更に好適には80~100体積%である。なお、水分含有率は、ゲート絶縁膜3全体における平均値であり、全ての空孔が上述の水分占有率を満たす必要はない。

40

【0016】

ゲート絶縁膜3の膜厚は、例えば200nmである。

【0017】

基板1の上には、活性層2の両側に、活性層2を挟んで対向するようにソース電極11とドレイン電極12が設けられる。ソース電極11とドレイン電極12の一部は、活性層2とゲート絶縁膜3との間に挟まれても良い。また、ゲート絶縁膜3の上には、ゲート電極13が設けられる。ソース電極11、ドレイン電極12およびゲート電極13は、例えばチタン、金、ニッケル、アルミニウム、モリブデンからなる。

50

【0018】

図1に示すように、例えば磁性トランジスタ100のソース電極11は接地(GND)され、ゲート電極13にゲート電圧 V_g が印加される。

【0019】

次に、図1、2を参照しながら、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタ100の動作について説明する。図2中、図1と同一符合は、同一または相当箇所を示す。また、動作は室温で行うことが可能である。

【0020】

図1は磁性トランジスタ100のゲート電極13に電圧を印加しない状態であり、活性層2はブラウンミラライト型構造の反強磁性絶縁体である $SrCoO_{2.5}$ から形成されている。このため活性層2は絶縁性であり、ソース電極11とドレイン電極12の間には電流が流れず、磁性トランジスタ100はオフ状態である。

10

【0021】

次に、図2(a)に示すように、ゲート電極13に例えば-50Vの負の電圧を印加すると、多孔質絶縁体からなるゲート絶縁膜3の厚さ方向に電界が発生する。これによりゲート絶縁膜3の空孔に含まれる水分が、正電荷を有するプロトン(H^+)と、負電荷を有する水酸化物イオン(OH^-)に電気分解し、プロトンは負に帯電したゲート電極13側に、水酸化物イオンは逆に活性層2側に移動する(矢印20)。

【0022】

活性層2側に移動した水酸化物イオンは、反応して水と酸素になり、図2(a)に矢印20で示すように酸素は活性層2中に移動する。ブラウンミラライト型構造の $SrCoO_{2.5}$ からなる活性層2に酸素が注入されると、酸化反応が起きて、ブラウンミラライト型構造の $SrCoO_{2.5}$ は、酸化されて酸素含有率(酸素不定比性)が変わりペロブスカイト型構造の $SrCoO_3$ に結晶構造が変化する。この結果、活性層2は強磁性金属となって導電性となり、磁性トランジスタ100はオン状態となる。

20

【0023】

オン状態となった磁性トランジスタ100では、ゲート電極13に印加する電圧を0Vにしても、活性層2は強磁性金属である $SrCoO_3$ のままであり、オン状態が維持される。

【0024】

次に、図2(b)に示すように、ゲート電極13に例えば+80Vの正の電圧を印加すると、電界の方向が逆転し、水の電気分解で生じた水酸化物イオンは正に帯電したゲート電極13側に、プロトンは活性層2側にそれぞれ移動する。

30

【0025】

活性層2側に移動したプロトン(矢印21)は、ペロブスカイト型構造の $SrCoO_3$ を還元し(酸素を引き抜き)、ペロブスカイト型構造の $SrCoO_3$ の酸素含有率(酸素不定比性)が減少し、ブラウンミラライト型構造の $SrCoO_{2.5}$ に結晶構造が変化する。この結果、活性層2は反強磁性絶縁体となって絶縁性となり、磁性トランジスタ100はオフ状態となる。

【0026】

このように、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタ100では、多孔性材料からなるゲート絶縁膜3に含まれる水分を電気分解して、得られた水素および酸素を用いて活性層2を形成する磁性体酸化物の酸素不定比数を変え、強磁性金属と反強磁性絶縁体の間で結晶構造を変化させることで、活性層2を絶縁性と導電性の間で切り換え、室温において磁性トランジスタ100をオン/オフさせることができる。

40

【0027】

なお、磁性トランジスタ100を作製する場合に、活性層2として、ブラウンミラライト型構造の反強磁性絶縁体の代わりに、ペロブスカイト型構造の強磁性金属である $SrCoO_3$ を用いても良い。この場合、ゲート電極13に正の電圧を印加することにより、 $SrCoO_3$ が還元されて $SrCoO_{2.5}$ となり、活性層2は、ペロブスカイト型構造か

50

らブラウンミラライト型構造に変化する。この結果、活性層 2 は、導電性の強磁性金属から絶縁性の反強磁性絶縁体に切り替わる。逆に、ゲート電極 1 3 に負の電圧を印加することにより、活性層 2 は、絶縁性の反強磁性絶縁体から導電性の強磁性金属に切り替わる。

【0028】

次に、図 3 を用いて、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタ 1 0 0 の製造方法について説明する。図 3 中、図 1、2 と同一符号は、同一または相当箇所を示す。製造方法は、以下の工程 1 ~ 5 を含む。

【0029】

工程 1 : 図 3 (a) に示すように、例えば (0 0 1) $SrTiO_3$ からなる単結晶基板を準備する。基板は、他の ABO_3 (A : Ca、Sr、Ba、B : Co、Mn、Cr、Fe、Ni) で表される酸化物や L S A T、シリコンやガラスでも構わない。

10

【0030】

工程 2 : 図 3 (b) に示すように、金属マスクを用いて、基板 1 の上の所定の位置に $SrCoO_{2.5}$ からなる活性層 2 を形成する。活性層 2 の形成は、例えばパルスレーザー堆積法や電子ビーム蒸着法を用いて行われる。この時の基板温度は、例えば 7 0 0 ~ 8 0 0 であり、チャンバ内の酸素圧力は、例えば 1 0 Pa である。活性層 2 の膜厚は、例えば 3 0 nm である。

【0031】

工程 3 : 図 3 (c) に示すように、金属マスクを用いて、基板 1 の上の所定の位置にソース電極 1 1 とドレイン電極 1 2 を形成する。ソース電極 1 1、ドレイン電極 1 2 は、例えばチタンや金のような一般的な電極材料からなり、例えば電子ビーム蒸着法を用いて形成される。ソース電極 1 1、ドレイン電極 1 2 の膜厚は、例えば 2 0 nm である。

20

【0032】

工程 4 : 図 3 (d) に示すように、金属マスクを用いて、活性層 2 の上にゲート絶縁膜 3 を形成する。ゲート絶縁膜 3 は、例えば $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ からなる。ゲート絶縁膜 3 の形成は、例えば、減圧したチャンバ内で、パルスレーザー堆積法を用いて行う。パルスレーザー堆積法では、チャンバ内の圧力を $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Pa に減圧した後、チャンバ内に酸素を導入して酸素圧力を 1 ~ 1 0 Pa に維持する。続いて KrF エキシマレーザー等を材料のターゲットに照射して、活性層 2 の上の所定の位置にゲート絶縁膜 3 を堆積させる。KrF エキシマレーザーの照射条件は、例えば波長 2 4 8 nm、パルス幅 2 0 ns、繰り返し周波数 1 0 Hz とする。このように、チャンバ内の酸素圧力を制御することにより、空孔率が 2 0 体積 % 以上の多孔質絶縁体からなるゲート絶縁膜 3 を得ることができる。

30

【0033】

多孔質絶縁体からなるゲート絶縁膜 3 を形成した後、チャンバに空気を導入して常圧にすることにより、空気中に含まれる水分が空孔内に取り込まれる。空孔の水分含有率は、例えば 2 3 ~ 1 0 0 体積 % となる。

【0034】

工程 5 : 図 3 (e) に示すように、ゲート絶縁膜 3 の上にゲート電極 1 3 を形成する。ゲート電極 1 3 は、例えばチタンや金のような一般的な電極材料からなり、例えば電子ビーム蒸着法を用いて形成される。

40

【0035】

以上の工程により、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタ 1 0 0 が完成する。

【0036】

次に、以下の実施例に示す磁性トランジスタ 1 0 0 の特性を、多孔質材料からなるゲート絶縁膜を有さない比較例の特性と比較した。

【0037】

(実施例)

磁性トランジスタ 1 0 0 の作製は、最初に (0 0 1) $SrTiO_3$ 単結晶基板 (信光社製、サイズ 1 0 × 1 0 × 0 . 5 mm) を準備し、その上に、パルスレーザー堆積法により

50

、膜厚 30 nm の $\text{SrCoO}_{2.5}$ からなる活性層 2 を、金属マスク（ピーワン製）を介して堆積した。基板温度は 720 、酸素圧力は 10 Pa とした。

【0038】

次に、電子ビーム蒸着法により、ソース電極 11、ドレイン電極 12 を形成した。ソース電極 11、ドレイン電極 12 はチタンからなり、膜厚は 20 nm とした。

【0039】

次に、パルスレーザー堆積法により、膜厚 200 nm の多孔質 $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜からなるゲート絶縁体 3 を活性層 2 の上に形成した。基板加熱は行わず、チャンバ内の酸素圧力は 5 Pa とした。作製したトランジスタのチャンネル長（ソース電極 11 とドレイン電極 12 の間隔） L とチャンネル幅（ソース電極 11、ドレイン電極 12 の幅） W はともに 4.0 mm である。

10

【0040】

最後に、ゲート絶縁体 3 の上に、チタンからなるゲート電極 13 を形成した。このようにして本実施例にかかる磁性トランジスタ 100 を作製した。

【0041】

シート抵抗

磁性トランジスタ 100 について、図 1、図 2 (a) および (b) に示す状態において、活性層 2 のシート抵抗を室温で測定した。シート抵抗の計測には、ソース電極 11 およびドレイン電極 12 を用いた。計測の結果、シート抵抗は、ゲート電極 13 に電圧を印加しない状態（図 1）で $340 \text{ k} / \square$ 、電圧が -50 V の状態（図 2 (a)）で $1 \text{ k} / \square$ 、電圧が $+80 \text{ V}$ の状態（図 2 (b)）で $100 \text{ k} / \square$ となり、ゲート電圧を変えることによりシート抵抗を変化させ、磁性トランジスタ 100 をオン/オフできることがわかった。ここではゲート電極 13 に印加する電圧を -50 V と $+80 \text{ V}$ としたが、後述のように、 -3 V と $+3 \text{ V}$ とした場合も、シート抵抗を変化させて、磁性トランジスタ 100 をオン/オフできることが確認されている。

20

【0042】

X線回折

図 4 は、磁性トランジスタ 100 の活性層 2 の X 線回折図形であり、(a) はゲート電圧印加前および正のゲート電圧 ($+80 \text{ V}$) 印加後（図 1 および図 2 (b) の状態）における X 線回折図形、(b) は負のゲート電圧 (-50 V) 印加後（図 2 (a) の状態）における X 線回折図形である。横軸は散乱ベクトル、縦軸は強度（任意スケール）を表す。また、「BM」はブラウンミラライト型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 、「P」はペロブスカイト型 SrCoO_3 、数字は回折指数を表す。

30

【0043】

図 4 に示すように、(a) ゲート電圧印加前および正のゲート電圧 ($+80 \text{ V}$) 印加後においては、「BM」で表示したブラウンミラライト型構造に起因するピークが見られ、活性層 2 がブラウンミラライト型構造の $\text{SrCoO}_{2.5}$ からなることがわかる。また、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜は強く c 軸に配向したエピタキシャル薄膜であり、ゲート絶縁体 3 を構成する $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜はアモルファスであることがわかる。

40

【0044】

一方、(b) 負のゲート電圧 (-50 V) 印加後においては、「BM」で表示されるピークに代わり「P」で表示したペロブスカイト型構造に起因するピークが見られ、活性層 2 がペロブスカイト型構造の SrCoO_3 に変わっていることがわかる。

【0045】

このように、ゲート電圧を変えることにより、ブラウンミラライト型 $\text{SrCoO}_{2.5}$ と、ペロブスカイト型 SrCoO_3 との間で、活性層 2 の構造が変化していることがわかる。

【0046】

磁化特性

図 5 は、磁性トランジスタ 100 の磁化特性の温度依存性を示す。図 5 において、横軸

50

は温度、縦軸な $C o$ 1 原子当たりの磁化を示す。図 5 中、(a) はゲート電圧印加前 (図 1 の状態)、(b) は $- 50 V$ のゲート電圧印加後 (図 2 (a) の状態) を示す。磁気特性の測定は、磁気特性測定装置 M P M S (カンタム・デザイン社製) を用いて、 $200 e$ の磁場を印可して、 $10 \sim 350 K$ の温度範囲で行った。

【 0047 】

図 5 から分かるように、(a) ゲート電圧印加前は、磁化のシグナルは見られないのに対し、(b) $- 50 V$ のゲート電圧印加後は、大きな磁化を有し、強磁性体になっていることがわかる。この結果から、負のゲート電圧印加により、活性層 2 が、反強磁性絶縁体の $S r C o O_{2.5}$ から強磁性金属の $S r C o O_3$ に変化していることがわかる。

【 0048 】

熱電能

ゲート電極 13 に $- 50 V$ のゲート電圧を印加した場合 (図 2 (a) の場合)、活性層 2 が金属になっているかどうかを調べるために、室温における熱電能を計測した。熱電能の計測は、ソース電極 11 とドレイン電極 12 の間に $5 \sim 10 K$ の温度差を付与し、この状態で電極間に発生する熱起電力を計測して行った。そして付与した温度差と発生した熱起電力の関係から熱電能を算出した。

【 0049 】

この結果、ゲート電圧印加前 (図 1 の場合) の熱電能が $+ 300 \mu V / K$ であったのに対し、 $- 50 V$ のゲート電圧を印加した場合 (図 2 (a) の場合) の熱電能は $+ 10 \mu V / K$ となった。これらの熱電能の値は、例えば文献 (H. Jeen et al., Nature Materials 12, 1057 (2013)) に記載された $S r C o O_{2.5}$ および $S r C o O_3$ の熱電能の値と同程度である。このことから、負のゲート電圧の印加により、絶縁体である $S r C o O_{2.5}$ が金属である $S r C o O_3$ に変化していることがわかる。

【 0050 】

このように、実施例の磁性トランジスタ 100 では、ゲート電圧を制御することにより、活性層の結晶構造をブラウンミラライト型 $S r C o O_{2.5}$ 構造と、ペロプスカイト構造との間で変化させ、活性層を強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で切り替えることができ、室温でトランジスタ動作が可能となる。

【 0051 】

ゲート電圧印加時間に対するゲート電流とシート抵抗の変化

図 6、7 は、磁性トランジスタ 100 のゲート電流とシート抵抗の、ゲート電圧印加時間に対する変化を示すグラフであり、図 6 は、活性層 2 の酸化時 ($S r C o O_{2.5} \rightarrow S r C o O_3$)、図 7 は、活性層 2 の還元時 ($S r C o O_3 \rightarrow S r C o O_{2.5}$) を表す。

【 0052 】

図 6 では、オフ状態の磁性トランジスタ 100 のゲート電極に、4 種類のゲート電圧 V_g ($- 3 V$ 、 $- 2.5 V$ 、 $- 2 V$ 、 $- 1.5 V$) を印加した状態で保持してゲート電流 I_g を測定し、その後、ゲート電圧をオフして活性層 2 のシート抵抗を測定することで、ゲート電圧印加時間に対する変化を調べた。ゲート電流の計測には、ゲート電極 13 およびソース電極 11 を用いた。例えばゲート電圧 V_g が $- 3 V$ の場合、約 $2 \sim 3$ 秒の保持時間でシート抵抗は、 $S r C o O_{2.5}$ に起因する $2 \times 10^6 \Omega / \square$ から $4 \times 10^2 \Omega / \square$ まで変化し、磁性トランジスタ 100 がオフ状態からオン状態に切り替わる。即ち、活性層 2 の $S r C o O_{2.5}$ が酸化されて $S r C o O_3$ に変化する。オフ状態からオン状態への切り換え時間は、ゲート電圧 V_g が $- 2.5 V$ の場合は 15 秒、 $- 2.0 V$ の場合は 30 秒と、印加電圧が小さくなるほど長くなる。また、活性層 2 のシート抵抗の減少に伴いゲート電流 I_g も増加する。

【 0053 】

一方、図 7 では、オン状態の磁性トランジスタ 100 のゲート電極に、4 種類のゲート電圧 V_g ($+ 3 V$ 、 $+ 2.5 V$ 、 $+ 2 V$ 、 $+ 1.5 V$) を印加した状態で保持してゲート電流 I_g を測定し、その後、ゲート電圧をオフして活性層 2 のシート抵抗を測定することで、ゲート電圧印加時間に対する変化を調べた。例えばゲート電圧 V_g が $+ 3 V$ の場合、

10

20

30

40

50

約 2 ~ 3 秒の保持時間でシート抵抗は $4 \times 10^2 \text{ } /$ から $2 \times 10^6 \text{ } /$ まで変化し、磁性トランジスタ 100 がオン状態からオフ状態に切り替わる。即ち、活性層 2 の SrCoO_3 が還元されて $\text{SrCoO}_{2.5}$ になる。オン状態からオフ状態への切り換え時間は、ゲート電圧 V_g が小さくなるほど長くなる。また、活性層 2 のシート抵抗の増加に伴いゲート電流 I_g も減少する。

【0054】

このように、本発明の実施の形態にかかる磁性トランジスタでは、ゲート電圧 V_g を、比較的到低電圧である -3 V と $+3 \text{ V}$ とすることによっても、約 2 ~ 3 秒の保持時間で磁性トランジスタ 100 を可逆的にオン/オフできることがわかる。

【0055】

電子密度とシート抵抗

図 8 は、磁性トランジスタ 100 に様々なゲート電圧 V_g を印加した場合の、活性層 2 の電子密度とシート抵抗との関係を示す。図 8 の左図は、オフ状態の磁性トランジスタ 100 のゲート電極に、4 種類のゲート電圧 V_g (-3 V 、 -2.5 V 、 -2 V 、 -1.5 V) を印加し、活性層 2 の $\text{SrCoO}_{2.5}$ を酸化して SrCoO_3 にした場合のグラフであり、図 8 の右図は、オン状態の磁性トランジスタ 100 のゲート電極に、4 種類のゲート電圧 V_g ($+3 \text{ V}$ 、 $+2.5 \text{ V}$ 、 $+2 \text{ V}$ 、 $+1.5 \text{ V}$) を印加し、活性層 2 の SrCoO_3 を還元して $\text{SrCoO}_{2.5}$ にした場合のグラフである。

【0056】

例えば、図 8 の左図の場合、ゲート電圧 V_g を印加すると、ゲート絶縁膜 3 中の空孔に含まれる水が、プロトン (H^+) と水酸化物イオン (OH^-) に電気分解する。この水酸化物イオンにより活性層 2 の $\text{SrCoO}_{2.5}$ が酸化されて SrCoO_3 になり、活性層 2 のシート抵抗が低くなる。図 8 の左図に示すように、様々なゲート電圧 V_g を印加した場合の電子密度とシート抵抗の関係は、ほぼ同一直線状に変化しており、金属化に要する電子密度は $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。 $\text{SrCoO}_{2.5}$ から SrCoO_3 への酸化反応に要する理想的な電子密度は $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ であり、電気分解で発生した電気量 (活性層に移動した水酸化物イオンの量) と一致することから、本磁性トランジスタ 100 の酸化反応において、ファラデーの電気分解の法則が成り立つことがわかる。

【0057】

図 8 の右図の場合も同様に、様々なゲート電圧 V_g を印加した場合の電子密度とシート抵抗はほぼ同一直線状に変化しており、絶縁体化に要する電子密度は $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。 SrCoO_3 から $\text{SrCoO}_{2.5}$ への還元反応に要する理想的な電子密度は $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ であり、電気分解で発生した電気量 (活性層に移動したプロトンの量) と一致することから、ここでもファラデーの電気分解の法則が成り立つことがわかる。

【0058】

このように、磁性トランジスタ 100 では、活性層 2 で起きる酸化還元反応が、ファラデーの電気分解の法則に従うことが確認された。

【0059】

(比較例)

比較例に用いたサンプルでは、実施例と同様に、(100) SrTiO_3 単結晶基板 (信光社製、サイズ $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$) を準備し、その上に、パルスレーザー堆積法により $\text{SrCoO}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜 (膜厚 40 nm) を作製した。次に、酸素ガスを流した状態で加熱した。

【0060】

かかるサンプルについて、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜の X 線回折測定と磁気特性測定を行った。X 線回折測定と磁気特性測定の方法は、実施例と同様とした。

【0061】

測定の結果、酸素ガスを流した状態での加熱温度が 300 以上の場合は、エピタキシャル薄膜の $\text{SrCoO}_{2.5}$ が SrCoO_3 になり、雰囲気酸素圧力による SrCoO_x

10

20

30

40

50

の酸素不定比性 x の制御が可能であることがわかった。一方で、 300 より低い加熱温度、特に室温近傍の温度では、エピタキシャル薄膜の $SrCoO_{2.5}$ は $SrCoO_3$ にならず、酸素不定比性が制御できなかった。

【0062】

即ち、 $SrCoO_x$ の酸素不定比性の制御は 300 以上の高温でしかできず、室温近傍では雰囲気酸素圧力の制御だけでは、エピタキシャル薄膜の結晶構造の変化を起こさせることができないことがわかった。つまり、比較例のサンプルでは、室温近傍では活性層を強磁性金属と反強磁性絶縁体との間で切り替えることができず、室温でのトランジスタ動作は不可能である。

【符号の説明】

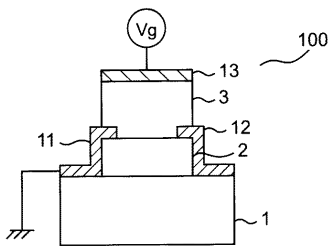
【0063】

- 1 基板
- 2 活性層
- 3 ゲート絶縁膜
- 11 ソース電極
- 12 ドレイン電極
- 13 ゲート電極
- 20 水酸化物イオン (OH^-)
- 21 プロトン (H^+)
- 100 磁性トランジスタ

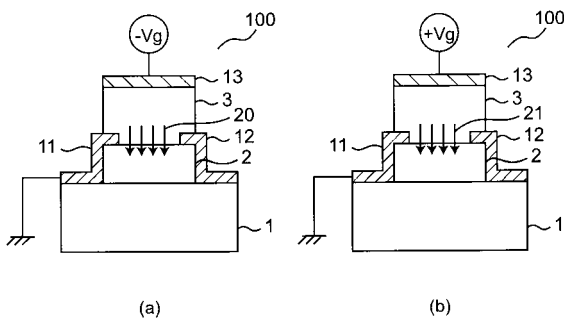
10

20

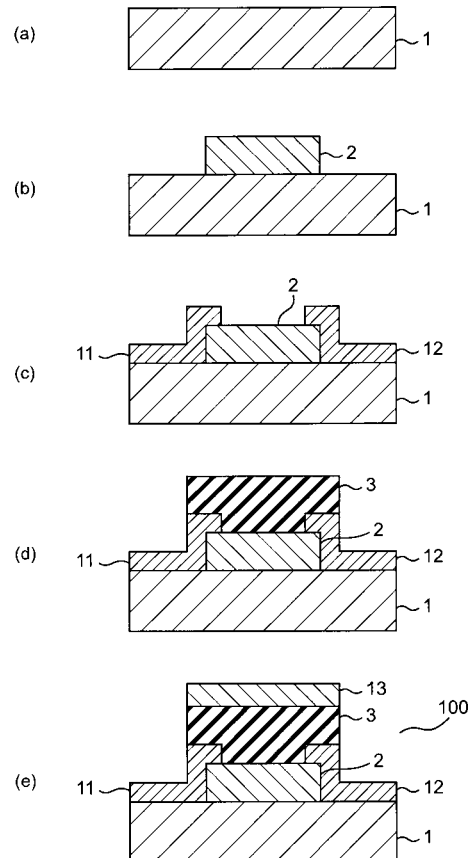
【図1】



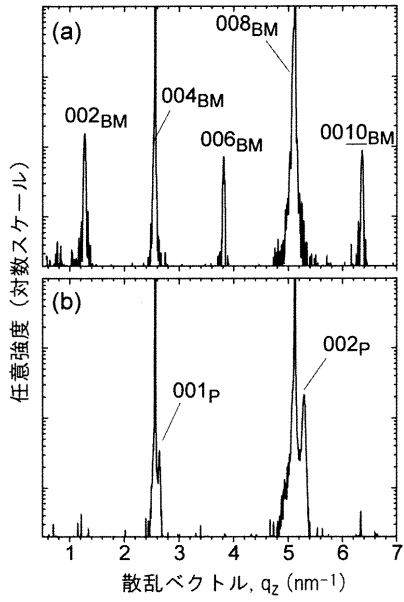
【図2】



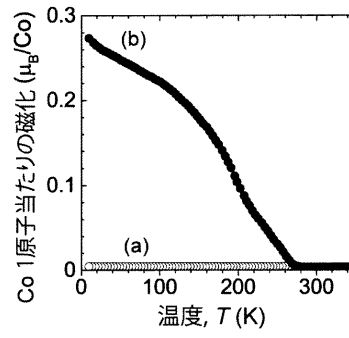
【図3】



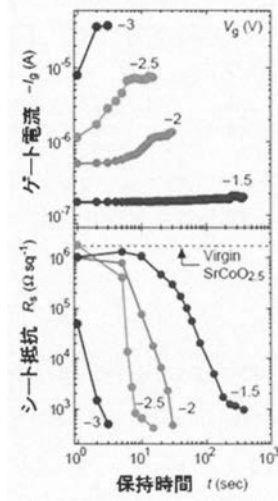
【 図 4 】



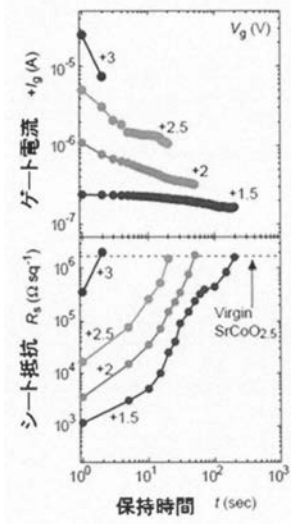
【 図 5 】



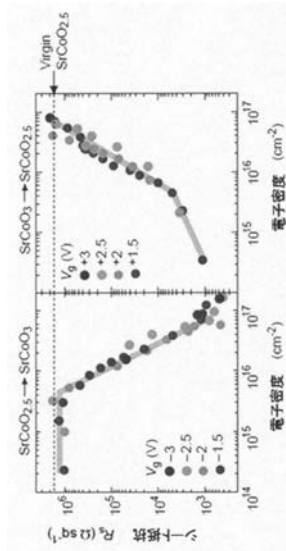
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/050206
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L45/00(2006.01)i, H01F1/40(2006.01)i, H01F10/193(2006.01)i, H01L29/66(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L45/00, H01F1/40, H01F10/193, H01L29/66 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-114231 A (Fujitsu Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0020] to [0043]; fig. 1 to 11 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-260167 A (Fujitsu Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0026] to [0042]; fig. 1 to 7 (Family: none)	1-7
A	JP 2013-183040 A (Tottori University), 12 September 2013 (12.09.2013), paragraphs [0022] to [0049]; fig. 1 to 14 (Family: none)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 March 2016 (02.03.16)		Date of mailing of the international search report 15 March 2016 (15.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 0 2 0 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L45/00(2006,01)i, H01F1/40(2006,01)i, H01F10/193(2006,01)i, H01L29/66(2006,01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L45/00, H01F1/40, H01F10/193, H01L29/66											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2010-114231 A (富士通株式会社) 2010.05.20, 段落 0020-0043, 図 1-11 (ファミリーなし)	1-7									
A	JP 2009-260167 A (富士通株式会社) 2009.11.05, 段落 0026-0042, 図 1-7 (ファミリーなし)	1-7									
A	JP 2013-183040 A (国立大学法人鳥取大学) 2013.09.12, 段落 0022-0049, 図 1-14 (ファミリーなし)	1-7									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 02.03.2016		国際調査報告の発送日 15.03.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小山 満	5 F 9458								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3516								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 鈴木 雄喜

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

Fターム(参考) 5F110 BB13 CC01 DD01 EE02 EE03 EE04 EE43 FF01 FF02 FF03
FF27 GG01 GG06 GG13 GG25 GG28 GG29 GG42 HK02 HK03
HK04 HK32

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。