

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760224

研究課題名 (和文) 酸化亜鉛ショットキー接合の界面挙動と水素応答に関する研究

研究課題名 (英文) Interface structure and hydrogen detection
of Schottky contact to polar-ZnO single crystal

研究代表者

長田 貴弘 (NAGATA TAKAHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・研究員

研究者番号：10421439

研究成果の概要：

酸化亜鉛 (ZnO) などのワイドバンドギャップ半導体は、これまで光学応用が主であったが、近年、電子デバイス用の材料としても注目されており、電気特性制御、電極材料の最適化は重要な技術である。そこで ZnO のショットキーダイオードを作成し、金属/酸化物界面における界面構造の変化と電気特性への影響を明らかにし、紫外光応答と共に、水素への応答を確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料(半導体、誘電体、磁性体、超誘電体、有機物、絶縁体、超伝導体など)、ワイドバンドギャップ半導体

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO)、窒化ガリウム (GaN) に代表されるワイドバンドギャップ半導体は、これまで光学応用が主用途であったが近年、高周波素子の材料など電子デバイス用の材料としても注目されており電気特性制御、電極材料の最適化は重要な技術である。また ZnO は製造の容易さコスト面から GaN に代わる材料として注目されている。最近では、導電型の p 型制御、及び LED の実証がなされ、p 型用の電極材料においても需要が増大する。

石油系燃料に変わる水素をエネルギー媒体とする新たなクリーンエネルギーシステムの実用化に向けて様々な技術開発が進められて

おり、ワイドバンドギャップ半導体は、水素や炭化水素の燃焼制御や漏れ検出などにおいて高温動作可能なガスセンサーとしての応用においても強く期待されている。ZnO においてはその応用として水素への応答は未だ明らかではない。

2. 研究の目的

本研究はワイドバンドギャップ半導体のショットキーダイオードを作成し、ワイドバンドギャップ半導体/金属界面における安定性と、水素ガスへの応答性についてその界面の挙動を明らかにすることを目的とする。

近年、酸化物、窒化物材料が Si 半導体デバイスと混在するなど、応用の場を拓ける中でその性能の向上が必要とされている。この中で金属/酸化物界面の電気的制御は電子材料の基本となる事項である。今回利用する ZnO はワイドバンドギャップの酸化物半導体であり、バルクの良質な単結晶基板が得られることから、材料の持つ極性や構造の効果を検討するのに適した材料と考えた。

本研究は、酸化物ショットキーダイオードの紫外光応答、水素応答を測定し、その界面挙動を明らかにすることに取り組む。具体的には

- 1) 金属/ZnO 界面の電気特性制御
- 2) ショットキーダイオードの紫外光、水素応答の検討
- 3) 金属/ZnO 界面における構造変化と電気特性に及ぼす影響についての検討

を対象とした研究を行う。この過程で金属/酸化物界面における欠陥形成過程および酸化層形成過程と、それらが電気計測に及ぼす影響について理解、利用するための学理を解明する。

金薄膜は Pt-Ru 合金を用いた。Pt は熱安定性に優れ酸化物との界面に酸化物を形成し難く仕事関数が高い材料である。しかしながら酸化物界面に欠陥を生じることが報告されている。これに対して Ru は仕事関数が低い材料であり、その酸化物は電気伝導を示すことが知られている。また Pt-Ru 合金はバルクの状態図においては中間層が少ないことから、Pt-Ru 合金薄膜の金属/酸化物界面での挙動は酸素欠損、酸化層の効果を系統的に検討するのに適した材料である。

3. 研究の方法

金属/酸化物界面における研究において界面の影響を議論するためには、酸化物と金属の界面を同一条件で形成することが重要な要素となる。このための手法として研究代表者らは金属合金を原子レイヤー単位で成長制御し同一基板上に種々の組成の合金薄膜を形成する金属薄膜用コンビナトリア装置を開発した。これにより界面の効果を議論可能な同一条件下で系統だった試料の作製を実現することを可能とした。

(1) 金属/酸化物界面の電気特性制御とその構造評価

コンビナトリアル手法を用いて連続的に組成を変化させた合金の薄膜を ZnO 基板上に作成する。図 1 は本研究で用いるコンビナトリアル製膜装置の概略図とその方法を示す。ZnO 基板の電気的極性の異なる酸素面と亜鉛面の上に合金薄膜の製膜を行い電気的評価および構造評価を行い界面構造の検討を行う。

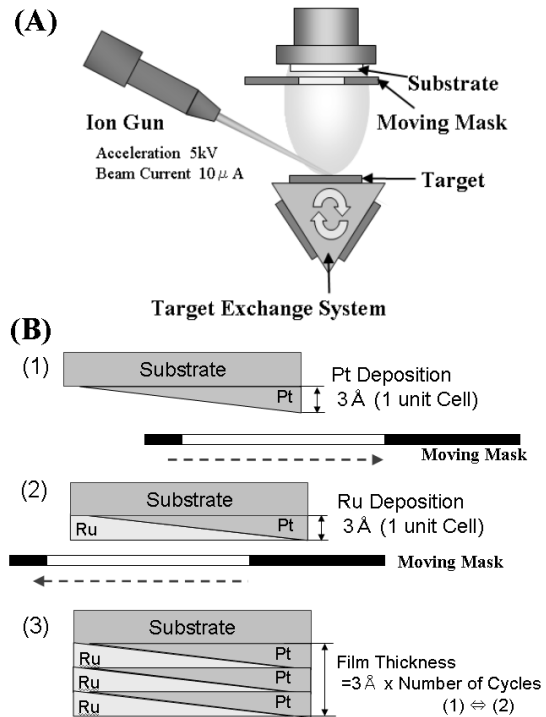


図 1. (A)イオンビームコンビナトリアル製膜装置概略図、(B)組成傾斜膜作成プロセス。1) マスクを利用して Pt で 3 Å を最大膜厚として傾斜を製膜する。2) 1) 同様に Ru の膜厚傾斜膜を製膜する。3) 1) と 2) を目標膜厚まで繰り返す。

(2) 電気的評価

電流-電圧 (I - V) 特性、電流-容量 (C - I) 測定などを用いて電気的測定を実施する。電気特性評価においては、紫外光応答、水素応答、熱安定性などの諸条件における極性面の依存性もあわせて評価を実施する。

(3) 硬 X 線分光法による界面状態の評価

物質・材料研究機構は国内最大規模の Spring-8 のビームラインなど放射光を利用した分析装置を有している。本研究においても通常では評価が困難な金属/酸化物界面の電子状態や欠陥構造を放射光を用いた硬 X 線分光法により解析した。

4. 研究成果

(1) 実効的ショットキー障壁の制御

ショットキー接合の電極材料として Pt-Ru 合金を用いた。基板として極性制御が可能な ZnO 基板の + 極性面と - 極性面を使用し、製膜は室温で実施した。X 線回折法による構造解析の結果 Pt-Ru 金属は ZnO 基板上に合金状態で成長し、その成長は ZnO 基板に対して成長方位の依存性を示すエピタキシャル成長していることが確認された。また、その結晶構造の Pt 濃度の依存性はバルクの Pt-Ru の二元状態図の

変化と同様の变化を示した。Pt濃度が40 at. %以上ではPt型の結晶構造であるCubic構造を有し、Ru組成が80 at. %以上ではRu型のHexagonal構造を有していた。原子間力顕微鏡による表面観察の結果と併せることによりRu濃度20 at. %前後のPt-Ru合金が結晶性と良好な表面状態を実現する組成であることがわかった。

これらの膜のショットキー障壁の高さ(Schottky Barrier Height: SBH)は、Pt組成の減少とともに連続的に減少することが確認された(図2)。この変化はPtとRuの仕事関数差(Pt:5.32~5.50 eV, Ru:4.60~4.70 eV)から予想される傾向と一致するものの仕事関数差から予想されるSBHの変化よりも小さい変化であった。この変化を考察するために結晶の光学的、電気的情報を分光エリプソメトリーにより解析した。この結果、結晶構造がその光学、電気特性に影響していることが確認され、Pt型の結晶構造を有するPt濃度が40 at. %以上の濃度ではPtの特性が支配的であり、そのSBHの変化も抑制されたと考えられる。これに対してRu濃度が80 at. %以上ではショットキー型ではなくオーミック型の電気特性を示した。これはRu側ではRuの結晶構造に支配されると考えられ、仕事関数が減少したと考えられる。さらに酸素面は亜鉛面よりも低いショットキー特性を示しており、界面の酸化が影響していると考えられた。この界面の差は熱安定性にも表れており、窒素雰囲気下、400 °Cでの熱処理を実施した際に酸素面で電気特性の劣化が顕著となった。

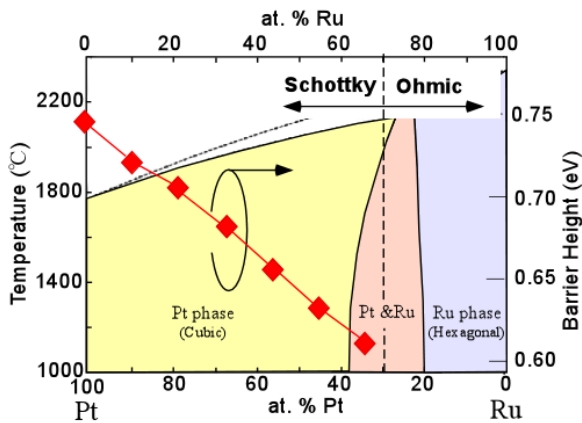


図2. SBHの金属組成依存性(亜鉛面の結果)とPt-Ruの二元状態図を重ねた図。黄色はPt型結晶構造(Cubic)の領域、水色はRu型の結晶構造(Hexagonal)の領域、中間(赤色)は両構造が混在する領域。それぞれの領域で合金膜がZnOにエピタキシャル成長することが確認された。

(2) 紫外光、水素応答

紫外光応答は白色のハロゲンランプを波長

フィルターにより単色化し、そのSBHの変化を測定した。バンドギャップよりも大きいエネルギーを有する340 nmの紫外光においてSBHの変化が確認された(図3)。バンドギャップよりも小さいエネルギーの波長の光では変化は確認されなかった。紫外光応答においても酸素面の特性が亜鉛面より劣り、総合的に亜鉛面が熱安定性と電気特性に優れていることが確認された。

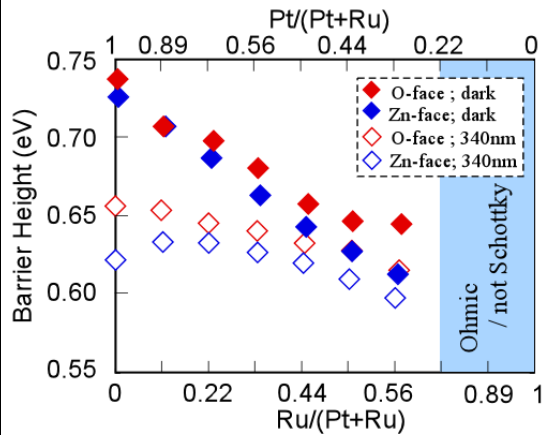


図3. 波長340 nmの光に対するSBHの変化のPt組成に対する依存性。Schottky特性の低い組成になるほど紫外線に対する変化の幅が減少することが確認される。

水素への応答は真空対応プローブ内で実施した。試料室に窒素ガスと水素ガスを流量制御して導入した。窒素ガス500 sccmに対して水素ガスを5 sccm, 10 sccm導入した際のI-V特性の変化の一例を図4に示す。水素ガスが界面で検出されることでそのSBHが減少することが確認される。またその同一電流値における電圧の変化は亜鉛面よりも酸素面の方が大きく、酸素面の方が界面に欠陥もしくは水素をトラップするのに適した準位が存在することが示唆された。

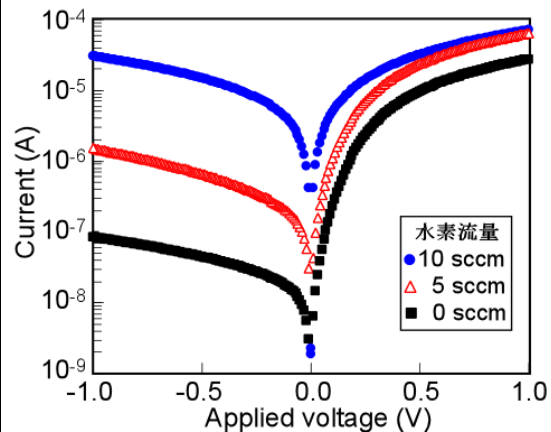


図4. Pt/酸素面ZnO界面におけるI-V特性の水素濃度依存性。水素濃度の増加とともにショットキー特性の劣化が確認される。

(3) 界面構造

亜鉛面と酸素面において、電気特性、熱安定性の差が確認された。これらの差は期待される極性の効果と亜鉛面の特性が優れる点は一致するものの、両極性面において仕事関数から期待されるSBHよりも実効的なSBHが小さい値を示した。また、X線回折法による解析から金属/ZnO界面における格子の歪み状態がZn面の方が歪み状態を維持していることが確認された。これら亜鉛面と酸素面の界面状態差を詳細に解析するため放射光を用いた硬X線分光法による界面の解析を実施した。この結果、極性の異なるZnO単結晶(酸素で終端されている酸素面と金属で終端されている亜鉛面)と金属の界面において、界面形成機構が異なることが確認された。

図5に表面及び界面に敏感な測定角度(20°)におけるZn $2p_{3/2}$ のXPSを示す。同一条件下で作製された膜構造においてZnのピーク強度と結合状態が異なることが確認される。

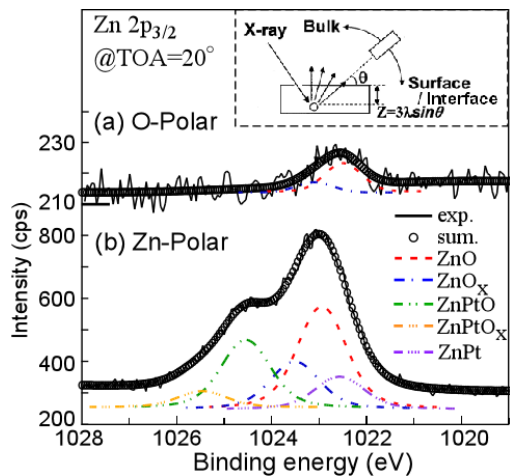


図5. 測定角度 20° における(a)酸素面と(b)亜鉛面のZn $2p_{3/2}$ のコアスペクトル。黒い実線は実験データ、波線は各結合状態のピークフィットの結果を示し、○はフィッティングデータの合計を示す。挿入図は測定の位置関係を示している($\theta = 20^\circ$)

これは亜鉛面においてZnがPt膜中拡散していることを示唆する結果であった。これに対して、酸素面ではPtが酸化していることが確認された。酸素面は金属電極側に酸化層が亜鉛面よりも厚く存在し界面に欠陥を多く有するのに対して、亜鉛面は金属電極側に亜鉛が拡散することで金属電極の酸化と界面欠陥の増加が抑制されると考えられる。酸化と仕事関数の低い金属の拡散は、ともにショットキー特性の劣化につながるが界面の酸素欠陥に大きな差を生じる。亜鉛面においては拡散したZnとPtが形成するZnPtとその酸化物はPtとZnOに対して格子整合性がPtOよりも優れてい

る。また、酸素をZnO側から取り込む量が酸素面よりも少ないため酸素面より酸素欠損が少なく安定な界面構造を有すると考えられる。

以上から、良好な界面を実現するには亜鉛面においては金属拡散、酸素面においては金属の拡散を抑制する必要がある。これに対する解決法の一つとして、酸化物表面の窒化による窒素終端処理を試みた。窒素終端には高密度低温度の窒素プラズマソースである誘電体バリア放電の高圧窒素プラズマを用い、XPSにより両極性面共に数原子層が窒化され窒素終端化されていることが確認された。この窒化層の導入により、両極性面共にショットキー特性の向上が確認され、界面の特性の改善が確認された。

(4) まとめ

本研究により以下の成果が得られた。

- ①酸化亜鉛(酸化物)上の合金電極において、合金の組成を制御することによる仕事関数(ショットキー障壁)の制御が可能であるがその特性は組成と結晶構造に影響されることが確認された。
- ②金属/酸化亜鉛のショットキーダイオードにおいて、紫外光応答、水素応答を確認した。その応答幅はショットキー特性に依存性を示し、その特性が界面の構造に影響されていることを確認した。
- ③酸素面と亜鉛面の界面構造の違いは金属の酸化と金属中への亜鉛の拡散が異なることが確認され、電気特性に影響していることが確認された。

得られた成果において①、③の成果は他の金属/酸化物界面においても適用出来る成果である。酸化物で金属電極を形成する際は、仕事関数のみを指標とするのではなく、金属の結晶構造、金属と接触する酸化物の終端面の制御がいかに重要であることを示唆する成果である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Nagata, J. Volk, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, R. Hayakawa, M. Yoshitake, and T. Chikyow, "Interface structure and the chemical states of Pt film on polar-ZnO single crystal" to be published in Applied Physics Letter, (2009), 査読有。
- ② T. Nagata, M. Haemori, and T. Chikyow, "Capability of focused Ar ion beam sputtering method for combinatorial synthesis of metal films", Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 27, pp. 492-495 (2009), 査読有。
- ③ T. Nagata, P. Ahmet, and T. Chikyow,

“Crystal Structures of Pt-Ru Alloys Schottky Contacts on ZnO by Combinatorial Ion Beam Deposition Method”, Japanese Journal of Applied Physics Vol.46, pp.2907-2909 (2007), 査読有.

[学会発表] (計5件)

- ① T. Nagata 他, “Interface structure and chemical states of metal contact on oxide materials”, The Fifth International Nanotechnology Conference on Communications and Cooperation, May 20th, 2009, Los Angels (UCLA), USA.
- ② T. Nagata 他, “Composition spread metal thin film fabrication by combinatorial sputtering technique”, 5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science, September 29th, 2008, Seon, Germany.
- ③ T. Nagata 他, “Schottky barrier height control of Pt-based Binary-alloy on ZnO by Combinatorial Method”, 50th Annual TMS Electronic Materials Conference, June 26th, 2008, Santa Barbara (UCSB), USA.
- ④ T. Nagata 他, “Pt-based Binary-alloy Schottky Metal Library Fabrication for ZnO by Combinatorial Method”, 2007 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, November 29th, 2007, Boston USA.
- ⑤ 長田貴弘 他, “コンビナトリアル手法による ZnO 上の Pt 系合金 Schottky 電極の作成”, 第68回秋季応用物理学会学術講演会, 2007年9月6日, 2007, 北海道工業大学, 札幌市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長田 貴弘 (NAGATA TAKAHIRO)
独立行政法人物質・材料研究機構
半導体材料センター・研究員
研究者番号: 10421439

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

研究協力者

- ① 知京 豊裕 (CHIKYOW TOYOHIRO)
独立行政法人物質・材料研究機構
半導体材料センター・センター長
研究者番号: 10354333

- ② 南風盛 将光 (HAEMORI MASAMITSU)
独立行政法人物質・材料研究機構
半導体材料センター・NIMS ポスドク研究員
研究者番号: 40450291