

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560027

研究課題名(和文) 酸化物エレクトロニクス材料-電極金属界面の界面終端制御とバンドオフセット

研究課題名(英文) Interface termination and band alignment at the interface between metal electrodes and oxides for electronic devices

研究代表者

吉武 道子 (YOSHITAKE MICHIKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・主席研究員

研究者番号：70343837

研究成果の概要(和文)：次世代のコンピュータに用いられる LSI 用の絶縁膜や、太陽電池に用いられる透明導電性膜など、酸化物エレクトロニクス材料 - 電極金属界面はデバイスの性能を決定付ける重要な要因である。これらの酸化物は酸素 O と構成金属元素 A から成っており、電極金属 B と界面で結合するに当たり、A-O-B と O-A-B の異なる結合が可能である。本研究では、界面たった一原子層の厚みで、どちらの結合ができるかによってデバイスの性能が決定的に違うことを明らかにし、様々な酸化物と金属について、界面にどちらの結合ができるかを予測する方法を見出した。

研究成果の概要(英文)：Interfaces between metal electrodes and oxides used for electronics applications such as insulating films for next-generation LSIs and transparent conducting oxide films for solar cells, are one of the crucial factors that determine the performance of devices. Such oxides are composed of oxygen O and metal element A. At the interface between oxide AO and metal B, two types of interface bonding, A-O-B and O-A-B are possible. In this study, it has been revealed that the electric property of a device is completely difference due to the difference in the type of interface bonding at one atomic layer thickness. Furthermore, a method to predict thermally stable interface bonding at different oxides and metals are proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：酸化物、極性面、界面終端、バンドオフセット、XPS、UPS

## 1. 研究開始当初の背景

最近、キャパシターのみでなく、トランジスターやメモリー材料としての酸化物エレクトロニクス材料が注目を浴びようになっている。シリコンデバイスでは二酸化シ

リコンの薄さが限界に達し、high-k と呼ばれる酸化物絶縁膜の研究が盛んに行われている。フラットパネルディスプレイや色素増感太陽電池などでは透明導電性膜が重要だが、現在使われている ITO は希少元素のインジウ

ムを使用しており、価格の高騰・資源の枯渇の問題から、代替透明導電性膜の研究も精力的に行われている。

このように従来の材料を置き換えようとしたときに、酸化物材料そのものの開発も重要であるが、良質な材料が見つかった後で意外に苦労するのが電極材料との電気的接触である。high-k 膜では、ゲート電極として従来のデバイス材料である高濃度ドープ多結晶シリコンが使用できず、ゲート金属材料の開発が大きな問題となっている。透明導電性膜では、ITO も含めて導電性酸化膜と配線材料である金属との間にオーミックコンタクト（ショットキーバリア高さがほとんどゼロ）を形成することが大きな課題となっている。

現状では、長年にわたって知見が蓄積されてきたシリコン-金属界面のショットキーバリア形成のアナロジーを用いて、金属の仕事関数を様々に変化させて酸化物-金属界面を形成し、その電気的特性を計測することが行われている。これらの実験結果は、シリコン-金属界面からのアナロジーが、新しい界面に必ずしも適用できないことを示しており、そのずれを議論して試行錯誤が続いている。

## 2. 研究の目的

申請者は、先に、アルミナ-金属界面において、膜作製プロセスを制御することによりエピタキシャルアルミナ膜とアモルファスアルミナ膜を作り分け、その違いが界面ポテンシャルに与える影響を明らかにしてきた。その過程で、界面一原子層の厚みにおける酸化膜と金属の間の結合状態が、電気的特性に決定的な影響を与えているとの考えるに至った。本研究では、熱力学的考察に基づき界面形成プロセスを制御することで、界面の一原子層（界面終端原子）の種類を自在に制御した系を実験的に作製し、そのショットキーバリア高さを測定して、界面終端原子の種類とショットキーバリア高さとを関連付け、ショットキーバリアの高い系やオーミックコンタクトの系を自在に設計する指針を得ることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 界面終端原子の制御のための界面形成プロセスの開発

界面反応の化学ポテンシャルから、界面の境界上の原子（界面終端原子）が金属原子になるプロセス、酸素原子になるプロセスを考察し、実験系を設計する。実際にそのようなプロセスにより界面を形成し、その界面が設計どおりになっているかどうかを計測して調べる。

具体的には、まず、アルミナ-銅界面において、Ab-initio 法による界面の熱力学的安

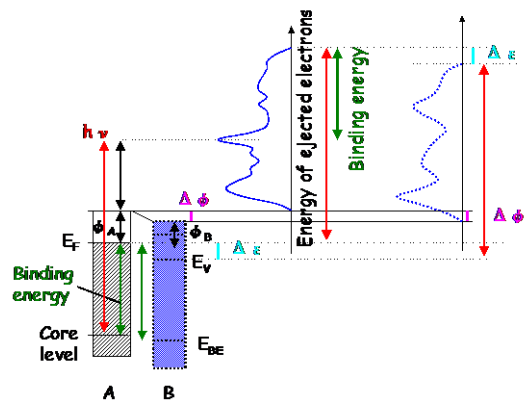
定性に関する理論計算に基づき、合金の選択酸化により金属-酸化膜界面を作製する方法と、酸化されにくい金属上に酸素原子を吸着させ、その上に酸化物構成金属を蒸着しては酸化するというプロセスを繰り返して金属-酸化膜界面を作製する方法とを用いて、界面終端を比較する。

### (2) 界面のショットキーバリア高さ、界面電荷層の電子分光的計測

(1)で形成した金属原子終端および酸素原子終端をもつそれぞれの試料のショットキーバリア高さや仕事関数変化を光電子分光法により計測する。

具体的には、酸化膜/金属試料の金属側をアース電位として、単色化された紫外光や X 線を試料に照射し、試料から放出される電子をエネルギー分光する（下図参照）。酸化膜

(B) および金属基板 (A) の構成成分の内殻光電子ピークのエネルギーとフェルミレベル近傍の光電子強度を測定する。酸化膜単体における内殻光電子ピークのエネルギー（文献値）と作製した試料のエネルギーとを比較すると、その差は両者のフェルミレベルのずれに相当する。



界面のショットキーバリア高さ、仕事関数の電子分光的計測の原理

## 4. 研究成果

### (1) アルミナ-ニッケル界面

ニッケルとアルミが 1:1 で含まれる体心立方格子構造を持つ NiAl の (110) 表面を、超高真空中で清浄化した後に、装置内に酸素を導入して酸化し、超高真空中でアニールすると非常に平坦なエピタキシャルアルミナ膜が成長することが知られている [1]。このようにして作製した試料の Al 2p XPS スペクトルを図 1 に示す。アルミナの Al(3+) によるピークと、基板の NiAl 由来の Al(0、ゼロ価)によるピーク（線幅が狭く、2p3/2 と 2p1/2 が分離して見えている）の他に、その間にシヨルダー状のピークが存在し、これが界面に

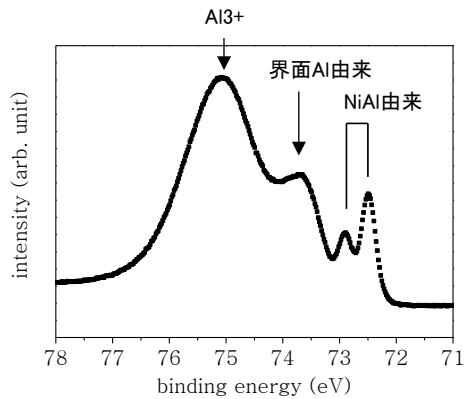


図1 アルミナ極薄膜/NiAl(110)のAl 2p スペクトル

あって、一方を酸素原子ともう一方をニッケル原子と結合を形成しているアルミ原子によるピークと同定されている。

第一原理計算によると、Alのアクティビティが高く(Ni中のAl含有量が多い)、酸素分圧が低い領域では、ニッケルとアルミナの界面はアルミ原子で終端され、Alのアクティビティが低く、酸素分圧が有る程度大きい(しかしニッケルが酸化されるほどではない)領域では、界面は酸素原子で終端されると予想されている[2]。そこで、酸素終端した界面を形成すべく、アルミナ成長条件を制御した。清浄化したNi(111)単結晶上に、クヌーセンセルからAl原子を供給するとともに酸素ガスも供給した。このとき、Ni単結晶の保持温度を変えることで、Ni(111)単結晶上へもエピタキシャルアルミナ膜を成長させることに世界で初めて成功した[3]。このときのAl 2p XPSスペクトルを図2に、先のNiAl(110)上のエピタキシャルアルミナ膜のものと同様に示す。Ni(111)上にアルミナ膜を成長させた試料では、Al 2pピークは一つの成分のみからなっていて、界面Al成分が無いことが分かる。これにより、Ni(111)上では、界面が酸素原子になっていることが分かる。この場合、一方がアルミ原子でもう一方がニッケル原子と結合を形成している酸素原子によるピークと、両方ともにアルミ原子と結合している酸素原子のピークの二つがあると考えられる。また、NiAl(110)上とNi(111)上とで、アルミナのAl(3+)によるAl 2pピークの位置を比べてみると約0.8eV異なっていることが分かる。

アルミナ膜成長後のフェルミ端近傍の光電子スペクトルから、第一原理計算によって予測されているように[4]、アルミ終端(NiAlが基板)では基板のフェルミレベルに対するアルミナの価電子帯の最もエネルギーの高い位置(バンドオフセット)が大きく、酸素終端(純Niが基板)ではバンドオフセットが小さくなることが明らかになった[5]。

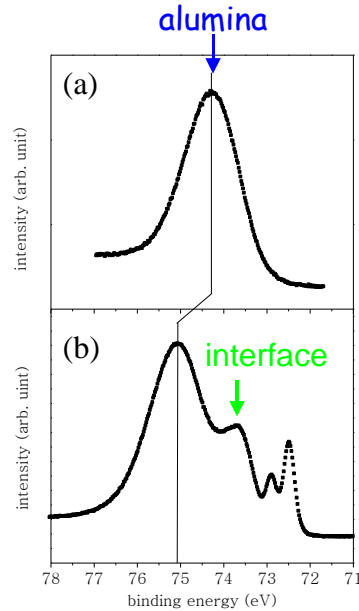


図2 a)アルミナ極薄膜/Ni(111)及び b)アルミナ極薄膜/NiAl(110)のAl 2p スペクトル

## 2) アルミナ-銅界面

アルミナ-ニッケル界面に類似しているが、金属への含有アルミ量がより少なく、成長するアルミナの結晶と同じ対象性を持った基板金属として、銅及びアルミを含む銅合金の(111)面単結晶を用いてアルミナ膜の成長を行い、界面を調べた。

我々は先に、Alを9at.%含むCu(111)単結晶表面を、超高真空中で清浄化後、表面を約900Kに保って酸素を導入して酸化すると非常に平坦なエピタキシャルアルミナ膜が成長することを発見した[6]。このようにして作製した試料のAl 2p XPSスペクトルには、NiAlの場合と同様にアルミナのAl(3+)によるピークと、基板のCu9at.%Al由来のAl(0、ゼロ価)によるピーク(線幅が狭く、2p<sub>3/2</sub>と2p<sub>1/2</sub>が分離して見えている)の他に、その間にショルダー状のピークが存在し、これが界面にあって、一方を酸素原子ともう一方を銅原子と結合を形成しているアルミ原子によるピークと同定されている[7]。

第一原理計算によると、Alのアクティビティが高く(Cu中のAl含有量が多い)、酸素分圧が低い領域では、銅とアルミナの界面はアルミ原子で終端され、Alのアクティビティが低く、酸素分圧が有る程度大きい(しかし銅が酸化されるほどではない)領域では、界面は酸素原子で終端される[2]。そこで、酸素終端した界面を形成すべく、清浄化したCu(111)単結晶上に、クヌーセンセルからAl原子を供給するとともに酸素ガスも供給した。このとき、Cu単結晶の保持温度を変えることで、Cu(111)単結晶上へもエピタキシャルアルミナ膜を成長させることに世界で初

めて成功した[8]。このときの Al 2pXPS スペクトルを図3に、先の Cu9at%Al(111)上のエピタキシャルアルミナ膜のものと並べて示す。Cu(111)上にアルミナ膜を成長させた試料では、Al 2p ピークは一つの成分のみからなっていて、界面 Al 成分が無いことが分かる。これにより、Cu(111)上では、界面が酸素原子になっていることが分かる。この場合、一方がアルミ原子でもう一方が銅原子と結合を形成している酸素原子によるピークと、両方ともにアルミ原子と結合している酸素原子のピークの二つがあると考えられる。Cu-9at%Al(111)上と Cu(111)上とで、アルミナの Al(3+)による Al 2p ピークの位置を比べてみると約 0.8eV 異なっていることが分かる。

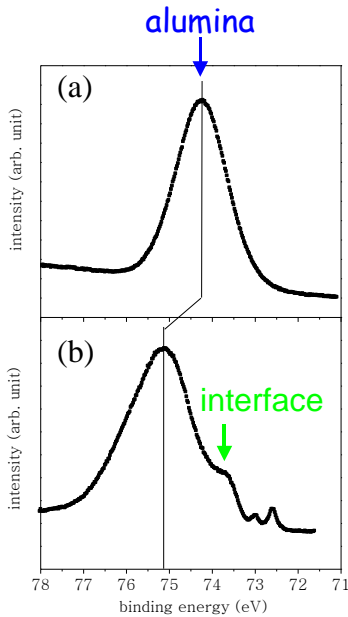


図3 a)アルミナ極薄膜/Cu(111)及び b)アルミナ極薄膜/Cu9Al(111)の Al 2p スペクトル

アルミナ膜成長後のフェルミ端近傍の光電子スペクトルを、アルミナ膜成長前の清浄金属表面のものと比べることで、基板のフェルミレベルに対するアルミナの価電子帯の最もエネルギーの高い位置（バンドオフセット）を知ることが出来る。その結果、第一原理計算によって予測されているように[9]、アルミ終端（Cu-9at% Alが基板）ではバンドオフセットが大きく、酸素終端（純 Cuが基板）ではバンドオフセットが小さくなることが明らかになった[10]。その模式図をアルミナ-ニッケル系と合わせて図4に示す。以上の実験結果、および界面熱力学の第一原理計算結果から、界面がアルミになるか酸素原子になるかは、アルミナ形成時の酸素分圧と、基板中のアルミ含有量によって熱力学的に完全に制御できることが示された。また、界面がアルミになるか酸素原子になるかによりバンドオフセット（pタイプ（正孔に対する）ショットキーバリア高さ）を制御できる

ことも示された。

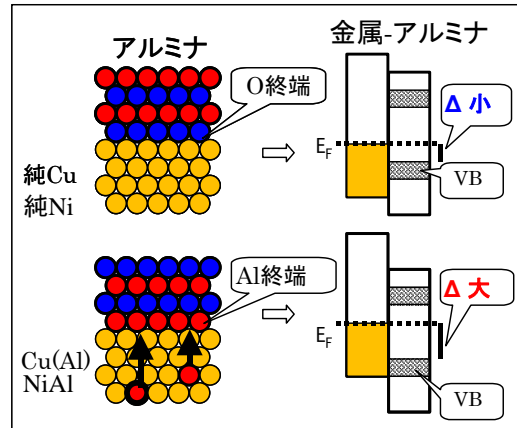


図4 アルミナ-Cu系及び Ni系の金属組成と界面終端、バンドアライメントの関係

### 3) 酸化亜鉛-プラチナ界面

先のアルミナと酸化亜鉛との大きな違いは、アルミナは非常に優れた絶縁膜であり、膜中に電荷のキャリアがほとんど存在せず、表面や界面においてバンドベンディング現象が見られないのに対し、酸化亜鉛は意図的にドーピングしなくても n型の半導体であり表面や界面でバンドベンディングが起こることである。

清浄 ZnO(0001)表面に、室温において Pt を約 0.022nm/min. の速度で蒸着し、仕事関数の変化、XPS スペクトルの変化、UPS スペクトルの変化を測定した。図5は Pt 膜蒸着の前後における Zn 2p スペクトルを示したものである。Pt 蒸着により、形状や線幅はほとんど変化しないまま結合エネルギーの値が 0.37eV 低エネルギー側にシフトした。形状や線幅に変化が無いので ZnO の化学状態には変化が無いと考えられ、Pt 蒸着により ZnO の表面付近のバンドが上向きに曲がったことを示している。清浄表面は 0.06eV 下向きに曲がっていたので、Pt 蒸着後には 0.31eV だけ上向きに曲がった状態になったことを示している。Pt 膜蒸着の前後における UPS スペク

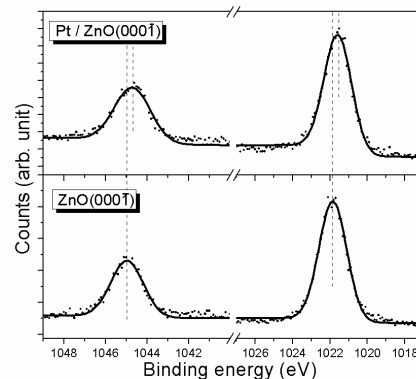


図5 Pt膜蒸着前後の ZnO からの Zn2p3/2 スペクトルの変化

トルから、蒸着した Pt 膜と ZnO とのバンドオフセットは 2.82eV であることが分かった。これは、ZnO へのホール注入のショットキーバリア高さに相当する。今回の測定結果、バンドギャップの文献値などから描かれるバンドアライメント図を図 6 に示した。(a)は、Pt と清浄な 0-ZnO(0001)表面がそれぞれ存在しているときのもの、(b)は、(a)から予想される理想ショットキー接合、(c)は測定から導き出された実際のショットキー接合、である。

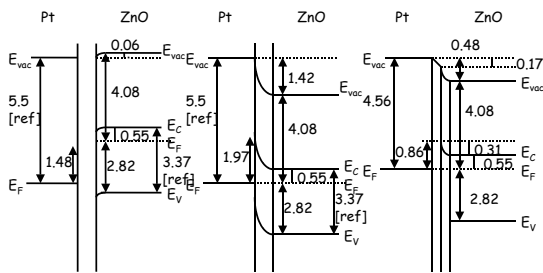


図 6 Pt 膜蒸着前後バンドアライメント図

亜鉛面の酸化亜鉛 Zn-ZnO(000-1)についても同様に、室温において Pt を蒸着し、仕事関数の変化、XPS スペクトルの変化、UPS スペクトルの変化を測定した。内殻レベルのシフトから、酸素面と同様に、Pt 蒸着により ZnO のバンドは上向きに曲がるのが判明した。しかし、バンド曲がり量は酸素面に比べ大きかった。一方、価電子帯オフセットの値は、酸素面よりもわずかに大きいものの、バンド曲がり量の違いと比べるとその差は小さく、界面末端の違いにより界面での電子状態が異なり、価電子帯の内殻レベルに対する位置が異なっていると考えられる。このため、酸素面と亜鉛面とでショットキーバリア高さは余り違いが無かった。これは、電気的に測定されている結果と定性的に一致している。

#### まとめ

アルミナーニッケル界面、アルミナー銅界面、酸化亜鉛-プラチナ界面について、酸素で末端された界面、アルミあるいは亜鉛(酸化物の構成金属元素)で末端された界面を作り分けて、それぞれについてショットキーバリア高さを光電子分光法を用いて測定した。その結果、いずれの場合も、酸素で末端された界面の方が、酸化物の構成金属元素(アルミまたは亜鉛)で末端された界面よりも p タイプ(正孔に対する)ショットキーバリア高さが低いことが判明した。これは、酸化物の価電子帯がほぼ酸素の軌道により形成されていることに由来すると考えられ、酸素面により末端された界面を形成することで、p タイプ(正孔に対する)ショットキーバリア高さを低くするという設計方法を確立するこ

とが出来た。

#### 文献

- 1) R.M. Jaeger, H. Kuhlentbech, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, Surf. Sci. 259 (1991) 235.
- 2) W. Zhang, J.R. Smith, A.G. Evans, Acta Materialia 50 (2002) 3803.
- 3) S. Nemsák, T. Skála, M. Yoshitake, N. Tsud, T. Kim, S. Yagyu, V. Matolín, Surf. Interface Anal., accepted.
- 4) S. Shi, S. Tanaka, M. Kohyama, Materials Trans., 47, (2006) 2696.
- 5) 吉武道子, S. Nemsak, T. Skála, N. Tsud, P. Hanys, V. Matolín, K. C. Prince, 2009 年秋季 第 70 回 応用物理学会 学術講演会, Sep. 11, 2009 富山.
- 6) M. Yoshitake, S. Bara, Y. Yamauchi and W. Song J. Vac. Sci. Technol., A21, (2003) 1290.
- 7) M. Yoshitake, W. Song, J. Libra, K. Mašek, F. Šutara, V. Matolín and K. C. Prince, J. Appl. Phys., 103, (2008) 033707.
- 8) S. Nemsák, T. Skála, M. Yoshitake, N. Tsud, T. Kim, S. Yagyu, V. Matolín, Surf. Sci., submitted.
- 9) R. Yang, S. Tanaka, M. Kohyama, Phil. Mag. Lett., 84 (2004) 425.
- 10) M. Yoshitake, Workshop for Specialists in Surface Science and Nanotechnology, (招待講演) Nov. 14, 2008, 台湾.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① The position of segregated Al atoms and the work function: experimental LEED (Low Energy Electron Diffraction) intensity analysis and first-principles calculation of the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  superlattice phase on the (111) surface of a Cu-9at.%Al alloy, M. Yoshitake, I. Karas, J. Houfek, M. Saminathapillai, W. Song and V. Matolín, J. Vac. Sci. Technol., A28, 152-158, 2010. 査読有
- ② The Interface structure and band alignment at alumina / Cu(Al) alloy interfaces - influence of the crystallinity of alumina films, Michiko Yoshitake, Weijie Song, Jiří Libra, Karel Mašek, František Šutara, Vladimír Matolín and Kevin C. Prince,

- Applied Surface Science, 256, 3051-3057 (2010). 査読有
- ③ Investigation of Cu-Al surface alloy formation on Cu substrate, Shrikrishna Dattatraya Sartale, Michiko Yoshitake, J. Vac. Sci. Technol. B 28, 353-358 (2010). 査読有
- ④ Growth of thin epitaxial alumina films onto Ni(111): an electron spectroscopy and diffraction study, Slavomír Nemsák, Tomáš Skála, Michiko Yoshitake, Natalia Tsud, Taeyoung Kim, Shinjiro Yagyu, Vladimír Matolín, Surf. Interface Anal. 2010, 42, 1589-1592. 査読有
- ⑤ XPS Study on Band Alignment at Pt-0-terminated ZnO(000\_1) Interface, Taeyoung KIM, Michiko Yoshitake, Shinjiro Yagyu, Slavomir Nemsak, Takahiro Nagata and Toyohiro Chikyow, Surf. Interface Anal., 2010, 42, 1528-1531. 査読有
- ⑥ A photoelectron spectroscopy study of ultra-thin epitaxial alumina layers grown on Cu(111) surface Slavomír Nemsák, Tomáš Skála, Michiko Yoshitake, Nataliya Tsud, Kevin C. Prince, Vladimír Matolín, Surf.Sci. 604, 2073-2077 (2010). 査読有
- ⑦ Modification of terminating species and band alignment at the interface between alumina films and metal single crystals, Michiko Yoshitake, Slavomír Nemsák, Tomáš Skála, Nataliya Tsud, Taeyoung Kim, Vladimír Matolín, Kevin C. Prince, Surf.Sci. 604, 2150-2156 (2010). 査読有
- ⑧ Work Function for Applications - How work function is determined, modified and applied for bandalignment -, Michiko Yoshitake and Shinjiro Yagyu, IEEJ Trans. EIS, 129, 1169-1175 (2009). 査読有
- ⑨ 吉武道子、「仕事関数の成り立ち、調整法とバンドアライメント」表面科学、29、64-69(2008)、査読有

[学会発表] (計12件)

- ①吉武道子、積層構造における金属元素の表面・界面偏析の予測、2011年春期 金属学会、2011.3.26、震災のため講演中止(予稿集)
- ②吉武道子、Petr Blumentrit、Teyong Kim、知京豊裕、Zn面と0面におけるZn0-Pt界面の結合、2011年春季 応用物理学会、2011.3.25、震災のため講演中止(予稿集)
- ③吉武道子、知京豊裕、酸化物-金属界面における界面結合の一般的予測、2011年春季

応用物理学会、2011.3.24、震災のため講演中止(予稿集)

- ④吉武道子、Slavomir Nemsak、柳生進二郎、知京豊裕、アルミナ-金属界面における界面結合の一般的予測、2011年春季 応用物理学会、2011.3.24、震災のため講演中止(予稿集)
- ⑤吉武道子、Nemsak Slavomir、柳生進二郎、知京豊裕、金属-アルミナ界面終端原子種制御の熱力学、第30回表面科学学術講演会、2010.11.5、大阪大学コンベンションセンター(大阪府)
- ⑥吉武道子、SlavomirNEMSAK、金属-アルミナ界面終端の熱力学的制御、2010年春季 第57回 応用物理学関係連合講演会、2010.3.18、東海大学(平塚市)
- ⑦吉武道子、SlavomirNEMSAK、柳生進二郎、知京豊裕、界面終端原子の種類とバンドオフセット、2010年春季 第57回 応用物理学関係連合講演会、2010.3.18、東海大学(平塚市)
- ⑧吉武道子、KIMTaeyoung、SlavomirNEMSAK、酸化物-金属界面終端の熱力学、第50回真空に関する連合講演会、2009.11.4、学習院大学(東京都)
- ⑨ 吉武道子、Slavomir NEMSAK、Thomas SKALA、Nataliya TSUD、Peter HANYS、Vladimir MATOLIN、Kevin PRINCE、金属-アルミナ界面のバンドオフセット：界面終端と結合強さの影響、第29回表面科学学術講演会、2009.10.28、東海大学(平塚市)
- ⑩吉武道子、Slavomir NEMSAK、Thomas SKALA、Nataliya TSUD、Peter HANYS、Vladimir MATOLIN、Kevin PRINCE、金属-アルミナ界面のバンドオフセットにおける界面終端と結合強さ、2009年秋季 第70回 応用物理学会学術講演会、2009.9.10、富山大学(富山市)
- ⑪吉武道子、Band alignment at alumina-Cu interfaces- influence of crystalinity of alumina -, VASSCAA-4、2008.10.28、国引きメッセ、Matsue
- ⑫吉武道子、金属-絶縁体界面の界面終端とバンドオフセット、応用物理学会2008年秋、2008.9.2 中部大学、春日井市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉武 道子 (YOSHITAKE MICHIKO)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・半導体材料センター・首席研究員  
 研究者番号：70343837

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし