

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」
平成 19 年度採択研究代表者

秋永 広幸

(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門・研究グループ長

機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発

1. 研究実施の概要

半導体エレクトロニクスが持続的に発展していくためには、遷移金属酸化物など新材料の導入と、それらによって構成される界面を制御する技術の開発が必要不可欠となっている。本事業では、金属/絶縁性酸化膜の界面電子状態および強相関相転移の物性制御研究を通して、それらを利用した不揮発性スイッチングデバイス技術の開発を行う。より具体的には、下記の 2 課題を設定した。

1, 金属/遷移金属酸化物界面の電子状態制御

金属/絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解を徹底的に深め、その理解に基づいたデバイス機能実証として、電界あるいは電流にて制御することで不揮発に極性反転可能な 2 端子デバイスを開発する。

2, 界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発

ゲート長を超微細化しても動作する界面電子相をチャンネルにした 3 端子型界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術を開発し、そのデバイス動作を実証する。

平成 19 年度は、第一原理計算により、金属/酸化物および酸化物/酸化物界面の界面近傍での原子空孔形成・移動に関わるエネルギー計算に着手した。また、界面に特殊な電子状態を実現する手段として、ポテンシャル勾配を正確に取り扱うためのクーロン・カットオフと呼ばれる計算手法を導入し、実際の計算を行なった。さらに、電子状態計算用のプログラムとして活用予定である開発プログラム(OpenMX)が、軌道秩序が重要な系の電子状態をどの程度正しく記述できるかを検証するため、実際の酸化物において全エネルギーの計算を行った。その結果、殆どの場合に、OpenMX の結果が標準的な平面波基底の計算手法に基づくものとよく一致することが分かった。

一方、Pt / TiO_x の界面では、その界面の酸化状態によってショットキー整流特性が変わることと、電圧パルス印加によってその整流特性を制御できることを明らかにした。また、

本年度の目標として、Si 基板上強相関電子系遷移金属酸化物成膜プロセスの開発を行った。現在のところ、Si 基板上への強相関電子系 TiN をバッファ層として Si 上への強相関酸化物(La,Sr)MnO₃ (LSMO)のエピタキシャル成長を試みている。予備実験として行った MgO 上へ薄膜作製では、LSMO/TiN 積層膜がエピタキシャル成長し、TiN はバッファ層として有効であることが確認された。また、電界効果素子のチャネル材料の候補として、低濃度のキャリアドーピングにより相転移を示す強相関酸化物である電子ドープ型 Mn 系酸化物を、LaAlO₃単結晶基板上へ薄膜として作製することを試みた。その結果、コヒーレントエピタキシャル膜を作製できることがわかり、低温において相転移に伴う抵抗-温度特性の変化が観測された。

2. 研究実施内容

1. 金属／遷移金属酸化物界面の電子状態制御

【1-①、金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

本研究項目では、第一原理計算を駆使し、金属／絶縁性酸化膜における界面構造を求める。特に、この界面において永年の課題とされてきた酸素欠陥や金属欠損などの格子欠陥制御を目標にして、欠陥形成エネルギーと拡散の活性化エネルギーを求め、ショットキー障壁高さ及び誘電率分布との関係を明らかにする。

平成 19 年度は、まず、金属/酸化物および酸化物/酸化物界面の電子状態の詳細を明らかにすることに注力した。さらに、界面の電子状態を制御するための一方法として格子欠陥の導入が考えられるが、界面近傍での原子空孔形成・移動に関わるエネルギー計算に着手した。その成果の一部を図 1 に示す。また、界面に特殊な電子状態を実現する手段として、極性界面の形成が挙げられる。そこでのポテンシャル勾配を正確に取り扱うためのクーロン・カットオフと呼ばれる計算手法を導入し、実際の計算を行なった。

電子状態計算用のプログラムとしては、産総研の石橋が中心に開発をしてきた QMAS と、北陸先端大の尾崎が中心に開発してきた OpenMX を利用する予定である。QMAS は平面波基底を用いる精度の高い計算を可能とするが計算の負荷が大きい。OpenMX は通常のノルム保存の擬ポテンシャル法に基づき局在原子軌道を基底としており計算負荷が小さいが、精度は QMAS に比べるとやや低いと考えられる。デバイス応用を念頭においた大規模な系を扱うことになると、OpenMX を活用することになるので、この手法が LaVO₃ のような軌道秩序が重要な系の電子状態をどの程度正しく記述できるかを検証した（表 1）。

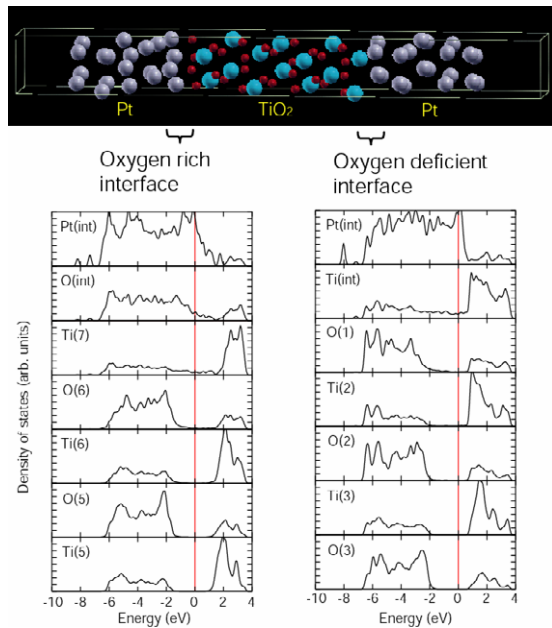


図 1. Pt/TiO₂ の構造モデルと各層での電子状態密度

n 型の界面での構造を理論的に決めるために、(SrTiO₃)₄/(LaVO₃)₂ の超格子によるバンド計算を行った．石橋らによる LaAlO₃/SrTiO₃ 系についての最近の計算から、超格子の両端においてポテンシャルが一致するという人為的な境界条件が課せられ、そのために孤立した薄膜の場合に対応していないことが指摘された．この欠点を克服する処方箋が与えられ[1]、石橋らはそれを SrTiO₃ 基板上に成長させる LaAlO₃ 膜に適用し、界面の金属化の問題が適切に扱えることを示した[2]．

[1] C.A. Rozzi et al., Phys. Rev. B 73, 205119 (2006).

[2] S. Ishibashi and K. Terakura, in preparation.

表 1. LaVO₃ における磁気秩序間の全エネルギーの差を異なる手法によって比較したもの．殆どの場合に OpenMX の結果は標準的な平面波基底の計算手法に基づくものとよく一致することが分かった．なお、OpenMX と他の方法では U の入れ方に違いがあるため、比較する際の U の値が異なっていることに注意する必要がある．

$\Delta E(\text{meV/f.u.})$		FM	A-AF	C-AF	G-AF
GGA	Ref. 1	35	44	0	52
	WIEN2k	38	22	0	82
	OpenMX	30	28	0	90
GGA+U (U=3.0eV)	Ref. 2	38.3	42.0	0	23.5
	WIEN2k	38.5	41.6	0	18.1
	OpenMX (U=1.5 eV)	33	39	0	30

Ref.1, H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada, Phys. Rev. B 53, 12742 (1996).

Ref.2, Z. Fang and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. 93, 176404 (2004).

【1ー②, 不揮発・極性反転可能な 2 端子デバイスの開発】

本研究項目では、電流誘起の金属／酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするとともに、上記の計算結果と実験結果を精査する過程で、その界面準位を積極的に活用するための技術を開発する．より具体的には、電界あるいは電流誘起により 2 元系酸化物半導体界面に形成される欠陥を利用して、不揮発に極性が反転するダイオード素子を開発し、その動作を実証する．また、

酸化物では不純物や欠陥の導入によってその誘電率が大きく変化することを利用して、不揮発に誘電率を変えることができるダイオード素子を開発し、その動作を実証することを目指している。

平成19年度はその年次目標を達成し、Pt / TiO₂ / Pt ダブルショットキー界面構造にて、それぞれの界面における整流特性を、オーミック接触とショットキー接触との間で不揮発に変化させられることを実証した。

2, 界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発

【2-①, 界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

本研究項目では、(1)遷移金属酸化物／シリコン界面の安定化、(2) 電極金属と金属相酸化物界面の接触抵抗低減、(3) シリコンテクノロジーとの整合性が高く、かつ高集積化可能なプロセス開発を実施する。より具体的な対象材料の選択として、「1-②」に対応する2元系遷移金属酸化物、及び「2-②」に対応する強相関電子系酸化物に的を絞る。

平成19年度は、TiNをバッファ層としてSi上への強相関酸化物(La,Sr)MnO₃ (LSMO)のエピタキシャル成長を試みた。予備実験として行った MgO 上へ薄膜作製では、LSMO/TiN 積層膜がエピタキシャル成長し、TiN はバッファ層として有効であることが確認された。Si 上への薄膜作製では、TiN バッファ層がエピタキシャル成長することが確認されたが、バッファ層上の LSMO 膜は結晶性が低く、薄膜作製条件の最適化により結晶性を向上させる必要がある。

【2-②, 3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

電子・スピン・軌道秩序が競合した強相関電子系酸化物の界面では、電荷移動により劇的な電子・磁気相変化が発現する。本研究項目では、このような強相関界面の相転移を外場により誘起し、スイッチ機能を制御することを目指す。

平成19年度は、電界効果素子のチャネル材料の候補として、低濃度のキャリアドーピングにより相転移を示す強相関酸化物である電子ドーパ型 Mn 系酸化物の LaAlO₃ (100), (110)単結晶基板上への薄膜作製を試み、面内の格子定数が基板と揃ったコヒーレントエピタキシャル膜を作製した。LaAlO₃ (110)基板上に作製した薄膜の方が(100)基板上の薄膜よりも抵抗率は低く、低温において相転移に伴う抵抗-温度特性の変化が観測された。今後は、バルク単結晶に近い伝導特性を有する薄膜の作製を目指して、薄膜作製条件のさらなる最適化を進めるとともに、低濃度キャリアドーピングによる相転移を検証する実験に着手する。

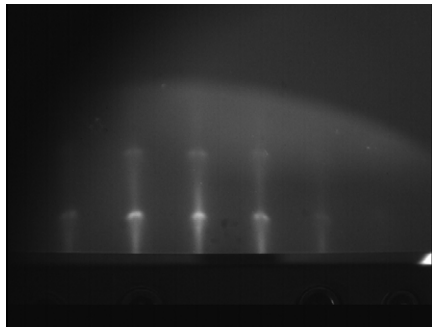


図 2. (100)MgO 基板上に作製した LSMO 薄膜/Ti バッファ層の RHEED パターン.

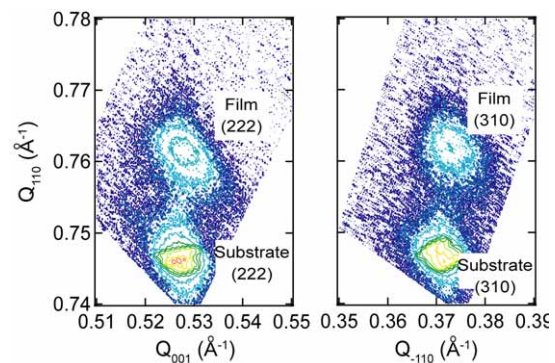


図 3. LaAlO_3 (110)基板上に作製した電子ドープ型 Mn 系酸化物薄膜の(222), (310) 逆格子マッピング.

3. 研究実施体制

(1)「秋永」グループ

①研究分担グループ長:秋永 広幸(独立行政法人産業技術総合研究所、研究グループ長)

②研究項目

【不揮発・極性反転可能な2端子デバイスの開発】

金属電極／遷移金属酸化物接合からなるダイオード素子において、所望の整流性を示す接合を形成するための酸化物成膜技術を開発し、不揮発・電流誘起極性反転を実証する。また、第一原理計算で設計した機能性酸化物を絶縁層に用いたMOS構造にて、外場による誘電率制御を実証する。

【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

界面を制御したSi基板上強相関電子系遷移金属酸化物薄膜に対し、微細化デバイス作製プロセス、より具体的には遷移金属酸化物のエッチング技術を開発する。

これらの研究を遂行する過程で、素子作製と機能実証のみならず、開発された素子及びその機能が、少なくともi線ステッパレベルで到達可能な集積化が可能なことも示す。

(2)「赤穂」グループ

①研究分担グループ長:赤穂 博司(独立行政法人産業技術総合研究所、副研究センター長)

②研究項目

【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

集積化可能な界面相転移スイッチデバイスの実現に向けて、界面を制御したSi基板上に高品位ゲート絶縁層と強相関酸化物電極が形成できる、強相関電子系遷移金属酸化物成膜

プロセス技術を開発する。

【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

デバイスプロセス技術を駆使して、強相関電子系酸化物を用いた3端子型界面相転移デバイスを試作し、電荷注入による電子相転移制御の検証を行い、デバイス動作の実証を目指す。

(3)「寺倉」グループ

①研究分担グループ長:寺倉 清之(北陸先端科学技術大学院大学、特別招聘教授)

②研究項目

【金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

産総研の石橋グループと密接な協力関係を保ちながら、必要な道具立てを整備しつつ、金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態を求める過程で電子相関の効果を取り入れるための計算手法の指針を決定することが第一の目標となる。また、強相関電子系酸化物およびその界面における電子相転移に関する学術的理解を進める。

(4)「石橋」グループ

①研究分担グループ長:石橋 章司(独立行政法人産業技術総合研究所、研究グループ長)

②研究項目

【金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

経験的パラメータに拠らない第一原理計算手法を用いて、

- ・遷移金属酸化物における点欠陥形成エネルギーを求め、主要な欠陥種とその生成しやすさを明らかにする。
- ・点欠陥拡散の活性化エネルギーを求め、移動が容易な欠陥種を明らかにする。
- ・界面の構造およびショットキー障壁高さなどの電子物性パラメータを求める。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・界面を含む系で誘電率の微視的プロファイルを明らかにする。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・以上の特性について、有限電場を印加した場合の影響・変化を明らかにする。
- ・以上の特性について、電子相関を考慮した場合の影響・変化を明らかにする。

4. 研究成果の発表等

(1) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:1 件(CREST 研究期間累積件数:1 件)