

結晶性アルミナ超薄膜の作製[†]

吉武道子・ThiThi LAY・Weijie SONG

Vitaliy MOROZ・Yaroslava LYKHACH

物質・材料研究機構 ☎ 〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

(2004 年 1 月 19 日受付 ; 2004 年 5 月 6 日掲載決定)

Growth of Well-ordered Ultra-thin Al₂O₃ Films

Michiko YOSHITAKE, ThiThi LAY, Weijie SONG, Vitaliy MOROZ and Yaroslava LYKHACH

Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science
3-13, Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

(Received January 19, 2004 ; Accepted May 6, 2004)

An Al-containing ordered alloy, NiAl(110), was oxidized under various conditions of ultra high vacuum. The crystallinity and thickness of the formed alumina films were evaluated. The two-step growth process, where a specimen was oxidized at about 600 K being followed by annealing at ca. 1100 K, is well known. We examined the effect of oxygen pressure, substrate temperature and annealing conditions. A one-step process, where a specimen was oxidized at around annealing temperature so that oxidation and crystallization proceeded simultaneously, has been newly developed. The effects of oxygen pressure and substrate temperature in the one-step growth were clarified. It was revealed that a flat well-ordered alumina film thicker than 0.5 nm (known) could be grown by this new method.

1. は じ め に

アルミナは、化学的に安定で熱に強い、電氣的絶縁性・熱伝導率が高い、という材料として優れた性質を持っており、電気絶縁体として広く実用化されている。またその薄膜は、モデル触媒の担体や磁気トンネル接合のトンネル層などの研究で用いられている。いずれの場合も金属上に 0.5 ~ 1.5 nm 程度の非常に薄いアルミナ膜を成長させている。この程度の厚さでは膜厚や膜の結晶性が触媒や磁気接合に影響を与えると考えられる。また、この膜厚は電子がトンネル現象を起こす厚さであり、金属上にこのような非常に薄い絶縁膜がある場合の界面におけるポテンシャル障壁がどのようなになっているかは、電子授受が関係するさまざまな応用にとって重要であると考えられる。

そこで、結晶構造がはっきりしていて均一な、膜厚が 0.5 ~ 1.5 nm 程度の極薄アルミナ膜の作製とその評価を試みている。均一な結晶性アルミナ超薄膜が作製できる系として NiAl(110) 面は有名で、超高真空中 300 程

度で酸化してできたアモルファスアルミナ膜を 800 ~ 900 でアニールすると厚さ 0.5 nm の結晶性アルミナ膜が成長することは良く知られている¹⁾。酸化とアニールの二段階を経て結晶性アルミナを成長させる方法では、0.5 nm より厚い膜は報告されていない。一方、我々はより厚い結晶性アルミナ膜の成長を目指して Cu-Al 合金系でも酸化条件の検討を行っており、狭い温度範囲の高温酸化で 3.5 nm の結晶性アルミナを成長させることに成功した²⁾。今回、酸化条件を検討することで、NiAl(110) 上に 0.5 nm より厚い結晶性アルミナを成長させることを試みた。

2. 実 験 方 法

原子比で 1 : 1 の NiAl(110) 単結晶(110)の研磨済み試料を購入して実験に使用した。試料を LEED/AES 装置または X 線光電子分析装置に導入し、超高真空中でアルゴンイオンスパッタリングとアニーリングにより表面を清浄化した。装置の到達真空度は 7×10^{-8} Pa 程度である。NiAl(110)は熱平衡状態で Ni と Al が表面に 1 : 1 で存在することが知られている³⁾が、アルゴンイオンスパッタリングにより Al が選択的にスパッタされるので、表面の Al 濃度が化学量論比になるまで十分にアニ

[†] 第 23 回表面科学講演大会 (2003 年 11 月 26 日 ~ 11 月 28 日) にて発表

E-mail: yoshitake.michiko@nims.go.jp

ールした。典型的なアニール条件は、1200 K、2 時間である。アニール中の真空度は 2×10^{-7} Pa 程度である。

試料温度と酸素導入条件を様々に変えて NiAl の酸化およびアニリングを行い、それぞれの処理による表面組成と表面構造の変化を LEED/AES または XPS により観察した。LEED 観察の一次電子線は 63 V、AES 観察には 3.5 kV、RHEED には 20 kV を使用した。XPS 用の励起光源としては $MgK\alpha$ を用い、テイクオフ角 60 度で測定した。また、温度はパイロメーターを用いて測定した。

既知の方法で NiAl(110) 上に厚さ 0.5 nm のアルミナ膜を成長させたときの LEED パターンを Fig. 1 に示す。まず、NiAl は CsCl 型結晶構造を持つ体心立方格子であり(110)面は Ni と Al の長方形が入れ子に並んでおり、Fig. 1 (a) に示すようなパターンを示す。この表面を 550 ~ 600 K で酸化すると (b) のようにアモルファスの酸化物が生成する。これを超高真空中 1100 K 程度でアニールすると (c) のような結晶のパターンになる。(d) に示したのは (c) のパターンを模式的に表したものである。

3. 実験結果および考察

3.1 二段階成長

既知の方法を基準にアルミナ成長条件を変化させ、結晶性アルミナ膜成長のメカニズムを検討した。変化させた条件は、1 酸素分圧、2 酸素導入時の基板温度、3 アニリング温度および時間、である。

まず、酸素分圧を 5×10^{-7} Torr, 1×10^{-7} Torr, 5×10^{-8} Torr と変化させて基板温度 570 K で酸素を 1200 L 導入し、1070 K でアニールした。酸素導入後の LEED パターンはいずれもアモルファスのもので、AES スペクトルにおける酸素ピーク強度はいずれの場合もほぼ同じであった。アニール後の LEED パターンを示したのが Fig. 2 で、一番低い酸素分圧で酸化した場合にもっともアルミナからの回折スポットが強くなっている。いずれの場合も 1200 L の酸素を導入しているので、酸素導入に要した時間は酸素分圧が低いほど長く、Fig. 2 の上から 2400 s, 4800 s, 24000 s となっている。

次に述べるように、酸素分圧 5×10^{-7} Torr でも基板温

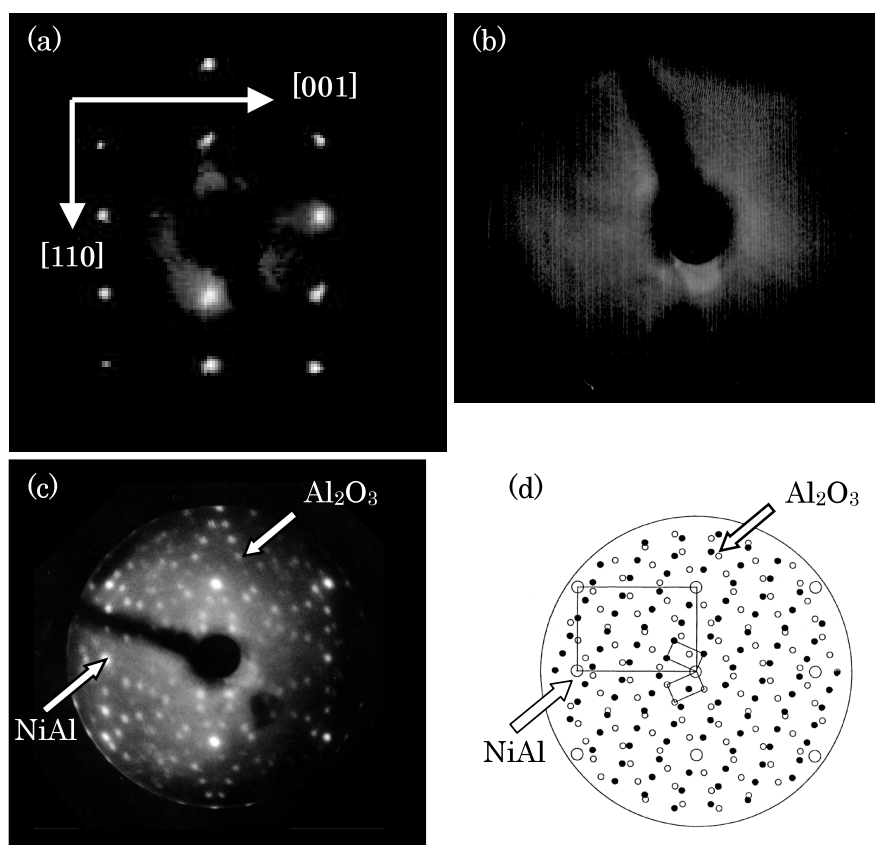


Fig. 1. LEED patterns of NiAl(110) with 63 eV primary electron. (a) clean; (b) 1200 L O₂ at 570 K; (c) after annealing of (b) at 1070 K, where 1200 L O₂ was introduced under 1×10^{-7} Torr; (d) model of the LEED pattern showing the two domains of the oxide reciprocal lattice (open and closed small circles) and NiAl (110) (large circles).

度が 620 ~ 670 K であれば結晶性の良い膜が成長する。したがって、570 K における酸素分圧による違いは、酸素分圧そのものよりも、温度と時間の両方に関係した現象によってもたらされていると考えられる。酸化は O と Al が反応することによって進行するが、0.5 nm のア

ルミナ分の Al 原子が供給されなければ化学量論的アルミナが生成しない。Al は NiAl から供給されるので、Al 原子の供給速度を、NiAl 中の Al の拡散をもとに考察した。まず、50 atAl % NiAl 中の Ni の拡散係数は $4.461 \times 10^{-4} \exp(-307 \text{ kJ/mol/RT})$ と表される⁴⁾。Al の NiAl 中の拡散係数はこれと同程度と推定されている^{5, 6)}。また、この拡散の活性化エネルギーは Ni リッチ (55 ~ 58 at %) 側では 30 % まで低下することが知られている。酸素導入により Al が反応して消費され、AlO_x 層の直下では Ni リッチになる。Ni リッチな NiAl 中では Al の拡散の活性化エネルギーは低く、Al が拡散しやすい。Al が拡散しやすくなることを考慮すると、570 K における加熱時間 2400 s では Al の供給が不十分で酸素リッチなアルミナになり結晶性が劣るが、24000 s では必要量の Al が供給されて結晶性の良いアルミナが生成すると推定される。

次に、酸素導入時の基板温度を 570, 620, 670, 700, 720 K として、酸素分圧 5×10^{-7} Torr で酸素を 1200 L 導入し、1070 K でアニーリングした。そのときの LEED パターンを Fig. 3 に示す。基板温度が 620 ~ 670 K のときに結晶性の高いアルミナ膜が生成している。後で示すように、570 K から 770 K までは酸素導入時の酸素取り込み挙動はほとんど同じであり、アニーリング後の酸素強度も同じであることから、結晶性は異なるもののほぼ同じ膜厚のアルミナ膜が成長していると考えられる。後に述べる 970 K で酸素を導入した場合には、酸素導入時にかなり結晶化が起こっており、その後のアニーリングで結晶性の向上があまり見られなかった。この結果から推測すると、700 K, 720 K においても酸素導入時に少し結晶化が起こり、それがアニーリング時の結晶配列を阻害するために Fig. 3 において結晶性が余りよくなかった可能性がある。また、570 K において結晶性がよくないのは、上の酸素分圧依存性のところで述べたように、酸化時の Al の供給が十分でなく、化学量論的アルミナが生成しないためと考えられる。アニール温度は Al の拡散に十分な温度であるにもかかわらず、結晶性の良いアルミナ膜が生成しない理由は以下のように考えられる。いったん酸素リッチなアモルファスアルミナが生成すると、アルミナの結合を切らなければ Al をアルミナ中に供給することはできないが、アルミナの結合を切る活性化エネルギーは高い。ここでのアニール温度はアルミナの結合を切る温度に達していない。また、超高真空中でアルミナの結合を切る温度まで加熱すると、化学量論比に結合していない酸素は真空中に抜けていくことが、室温で酸化させて形成されたアモルファスアルミナは 1100 K 以上に加熱すると蒸発してなくなることから

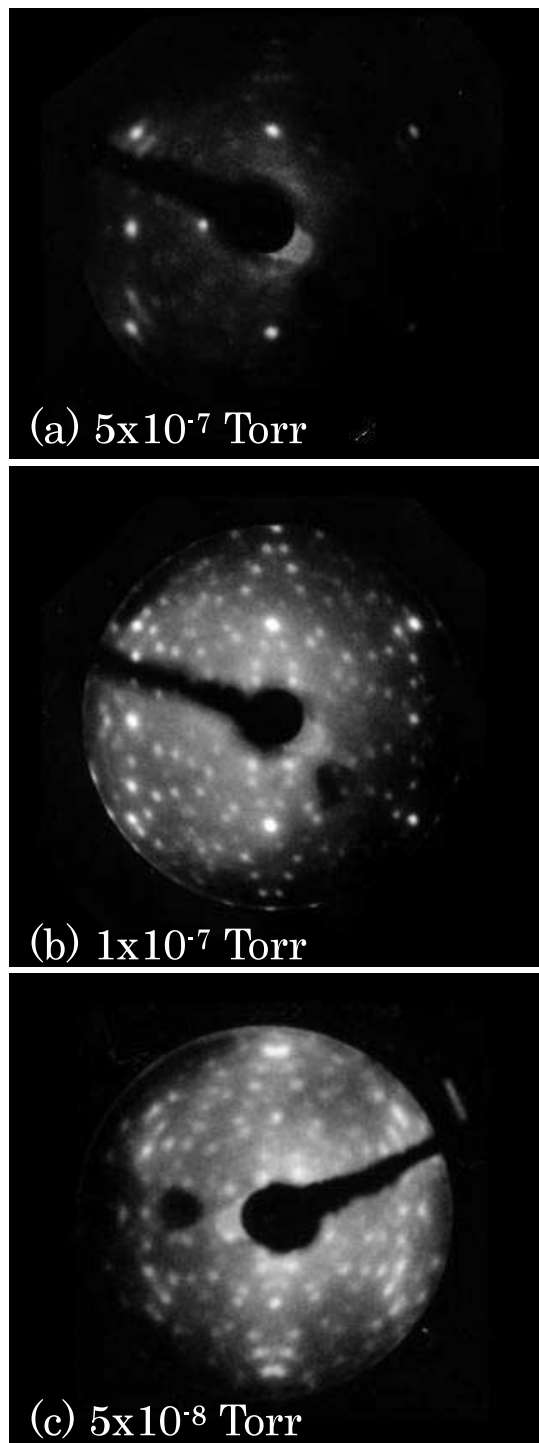


Fig. 2. LEED patterns of oxidized NiAl(110) under various oxygen partial pressure observed after annealing at 1070 K.

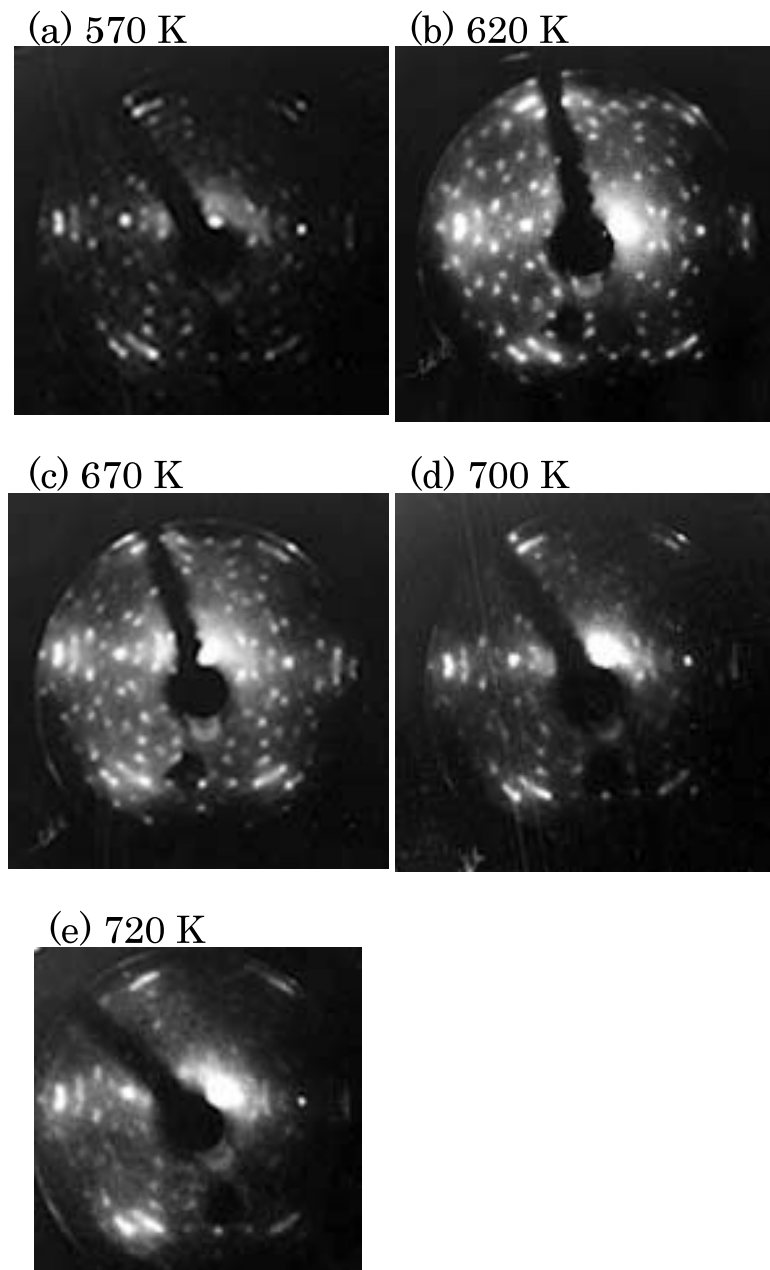


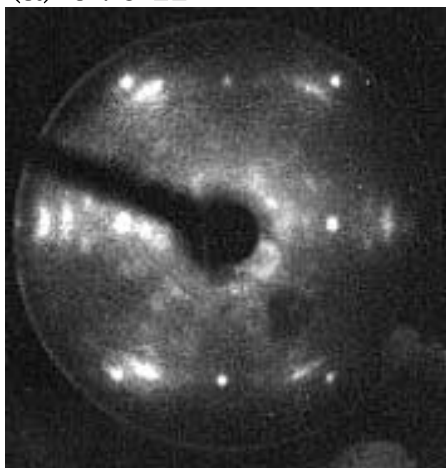
Fig. 3. LEED patterns of oxidized NiAl(110) at various substrate temperatures observed after annealing at 1070 K.

推測される。

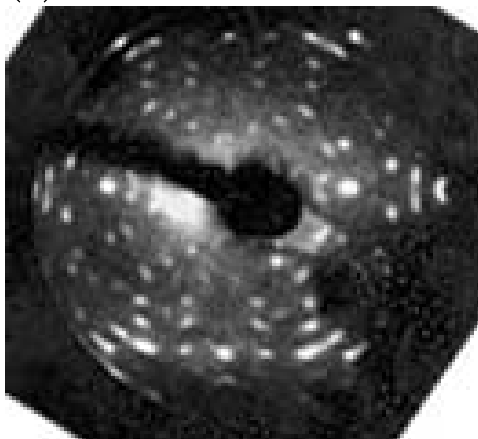
さらにアニーリング温度と時間の効果について検討した。Fig. 4 に示したのは、基板温度を 670 K とし酸素分圧 5×10^{-7} Torr で 1200 L の酸素を導入後、それぞれ 970 K, 1070 K, 1170 K で 4 時間アニールしたときの LEED パターンである。1170 K でアニールした場合がもっともアルミナによる回折スポットが強くなっている。次に、アルミナによる回折スポット強度のアニーリング時間依存性を調べた結果が Fig. 5 である。970 K, 1070 K のアニーリングではアニーリング 30 分, 1 時間では結晶化

は起こらず、2 時間目に急激に結晶性アルミナによる回折強度が強くなり、結晶化時間にオンセットとも呼べるような時間があることがわかった。1170 K ではこのオンセット時間は短く、アニーリング時間 1 時間ですでに結晶化が大きく進んだ。1170 K ではアニーリング時間 3 時間で結晶化は飽和に達したが、16 時間後にはアルミナ膜が消滅していた。1070 K アニーリングでは、16 時間という長時間アニーリングで 1170 K における飽和レベルの結晶化に到達した。970 K アニーリングでは、長時間アニールしても実質上飽和レベルには到達しないと

(a) 970 K



(b) 1070 K



(c) 1170 K

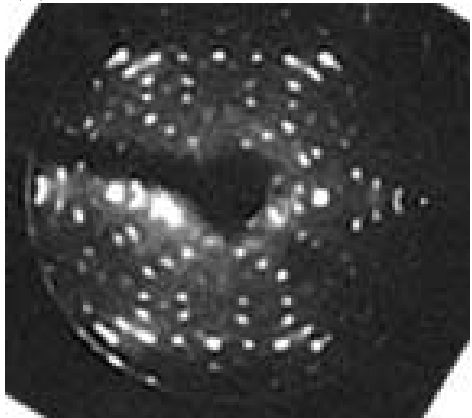


Fig. 4. LEED patterns of oxidized NiAl(110) at 670 K observed after annealing at various temperatures.

予測される。

アニーリング時の変化について、結晶化の前後で組成と O 1s スペクトルを比較することにより考察する。Al と O の強度比は結晶化前後でわずかに変化し、結晶化

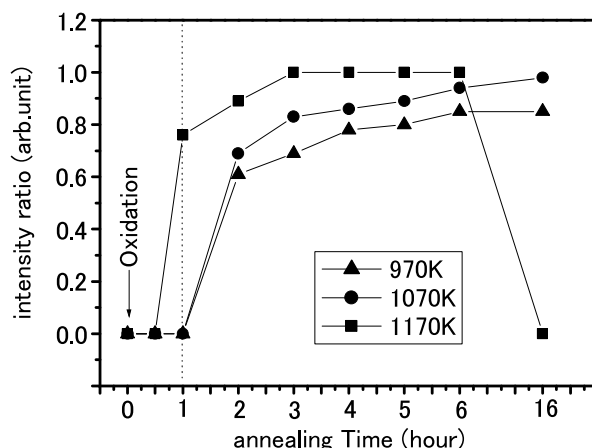


Fig. 5. Intensity ratio of LEED spots from the alumina to that from the substrate during annealing at different temperatures.

が始まると強度比はずっと一定に保たれた。また、O 1s 結合エネルギーはアニーリングしても結晶化が始まるまでは変化せず、結晶化が始まると 0.06 eV 高エネルギー側にシフトした。これらのことから、アニーリング開始後オンセット時間までは、Al と O の結合をきちんと形成するために費やされていると考えることができる。すなわち、酸素導入時には、Al-O-O-Al-O など Al と O がきちんと交互に結合していない構造も形成されていて、アニール初期にきちんと交互に結合された状態になり、それから結晶化が進むと考えられる。アニーリング温度による結晶化進行の違いは、粉体の焼結と非常に良く似ており、アモルファスと結晶粒との界面で結晶化が進行することを推測させる。

以上の結果から、二段階成長では、酸素導入時に化学量論比に近いアルミナが生成するよう Al 原子が供給されることと、酸素が脱離しない程度で高温でアニールすることが結晶性の良いアルミナ膜を得る条件であることがわかった。また、この方法では、条件を変えても厚さ 0.5 nm の膜しか生成しないことも判明した。

3.2 一段階成長

我々は Cu-Al(111) 合金表面上でも結晶性アルミナ超薄膜の作製を試みている²⁾が、この基板上では上のような二段階を踏む方法では結晶性のアルミナ膜が成長せず、酸化反応と結晶化が同時に起こる高温で酸素を導入することにより、結晶性アルミナ膜の成長に成功した。

NiAl(110) において高温酸化の研究結果は報告されていないが、Cu-Al 合金と同様に酸化反応と結晶化が同時進行する条件を見つけ出すことを今回初めて試みた。まず、さまざまな基板温度で酸化反応がどのように進行するかを調べるために、570, 670, 770, 820, 970 K において酸素を 100 L ずつ導入しながら、XPS により O 1s

強度の変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。570 ~ 770 K では酸化挙動はほとんど同じで、600 ~ 800 L の酸素導入で O 1s 強度は飽和した。820 K, 970 K では 1400 L の酸素導入でも O 1s 強度は飽和しなかった。また、O 1s の結合エネルギーは、770 K 以下と 820 K 以上とで異なっており、820 K 以上では低温とは異なる酸化が起こっていると推測される。Fig. 7 に示したのは、670 K, 820 K, 970 K において酸素を 1400 L 導入したときの Al 2p および Ni 3p 光電子スペクトルである。基板の NiAl に由来する Al^0 のピーク強度 $I_{\text{NiAl}}^{\text{Al2p}}$ とアルミナに由来する Al^{3+} のピーク強度 $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al2p}}$ を用いて次の式からアルミナ膜厚 d を計算した。

$$d = \lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al2p}} \times \sin \theta \times \ln \left(\frac{N_{\text{NiAl}}^{\text{Al}} \times \lambda_{\text{NiAl}}^{\text{Al2p}}}{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}} \times \lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al2p}}} \times \frac{I_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al2p}}}{I_{\text{NiAl}}^{\text{Al2p}}} \times 1 \right)$$

ここで、 $N_{\text{NiAl}}^{\text{Al}}$ は NiAl 中の Al の原子密度 (4.14×10^{22} 個/

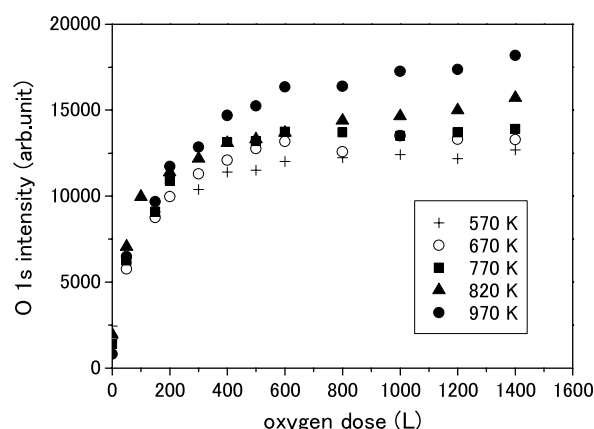


Fig. 6. The variation of the O 1s photoelectron peak intensity during oxygen exposure at different temperatures.

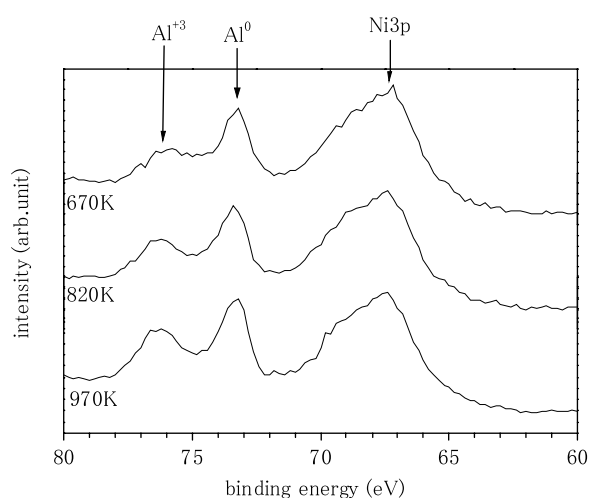


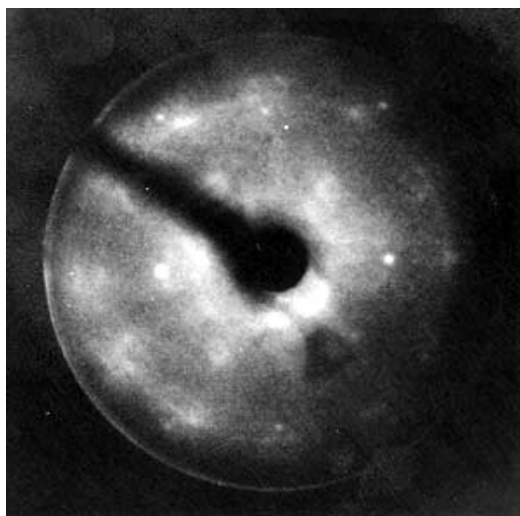
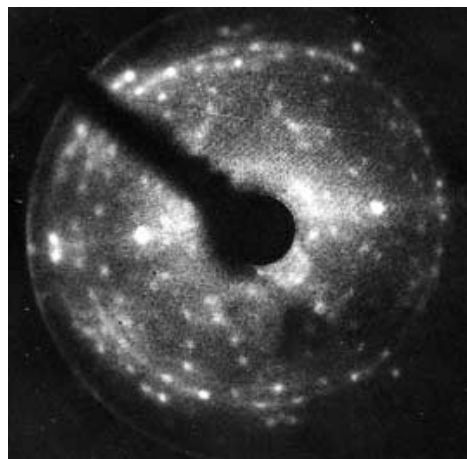
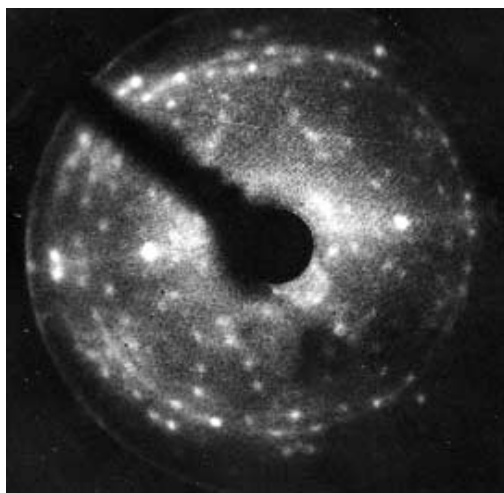
Fig. 7. XPS spectra of Al 2p and Ni 3p observed after 1200 L oxygen dosage at different temperatures.

$\text{cm}^3 \text{Y}$), $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}}$ はアルミナ中の Al の原子密度 (4.69×10^{22} 個/ $\text{cm}^3 \text{Y}$), $\lambda_{\text{NiAl}}^{\text{Al2p}}$ は NiAl 中の Al 2p 光電子の平均自由行程 (1.71 nm Y), $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al2p}}$ はアルミナ中の Al 2p 光電子の平均自由行程 (2.41 nm Y), θ はテイクオフ角 (60°) である。計算の結果、670 K における膜厚は約 0.5 nm, 820 K では 0.7 nm, 970 K では 0.8 nm となった。いずれの温度においても、超高真空中 1070 K 2 時間のアニーリングによって Al^0 と Al^{3+} のピーク強度比に変化はなかった。したがって、この実験において 670 K で酸素導入して 1070 K でアニールした膜の膜厚は約 0.5 nm ということになり、670 K で酸化してアニールしたアルミナの膜厚が 0.5 nm であるという文献の結果¹⁾とよく一致している。

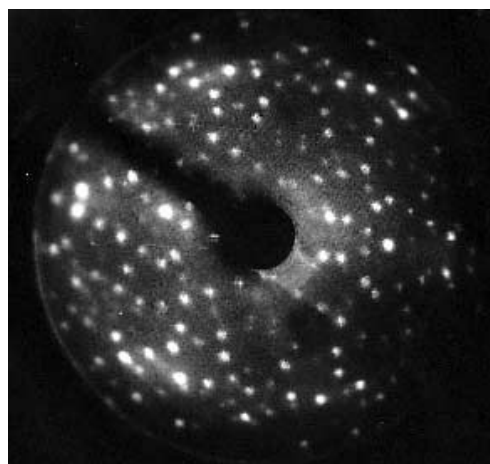
高温酸化における酸素分圧の影響を調べるため、970 K において異なる酸素分圧で 1200 L の酸素を導入した。その時の LEED パターンを Fig. 8 に示した。 5×10^{-7} Torr で酸素導入した場合においてもアルミナによる回折スポットは現れているが、バックグラウンドのハローも強く、結晶化が部分的にしか起こっていないことがわかる。図には示していないが、この状態から超高真空中 1070 K でアニーリングを行うと多少は結晶化が進行するものの、Fig. 1 (c) に示したような良い結晶性の膜は得られなかった。 5×10^{-8} Torr で酸化を行った場合はかなり結晶化した膜が得られた。しかし、Fig. 1 (c) と比べるとまだまだ結晶化が不完全で、この膜を超高真空中 1070 K でアニールしても結晶性はほとんど向上しなかった。これらの結果から、一段階酸化においては、酸素導入時に酸化反応と結晶化が同時に進行するように、酸素分圧を下げて酸化反応の速度を制御することが重要で、いったん部分的に結晶化した膜が生成すると、アニールを行っても完全に結晶化させることが困難であることが推測される。

結晶化速度を上げるためには酸素分圧を同じにして酸化温度を高くすることが考えられる。Fig. 9 に示したのは、酸化温度を変えて酸化したときの LEED パターンである。970 K に比べ、1070 K で酸化した場合は、Fig. 1 (c) と同程度の結晶性の良い膜が得られた。1100 K では基板の回折スポットが明瞭に見えており、アルミナによるスポットは観察されなかった。Fig. 9 における 3 つの膜のオージェスペクトルを示したのが Fig. 10 である。970 K, 1070 K に比べ、1100 K では明らかに酸素オージェ強度が低く、酸化反応が進行していないと考えられる。これは、温度が高すぎて酸素分子の吸着確率が低く、本実験の酸素分圧では酸化が十分に起こらなかったためと考えられる。

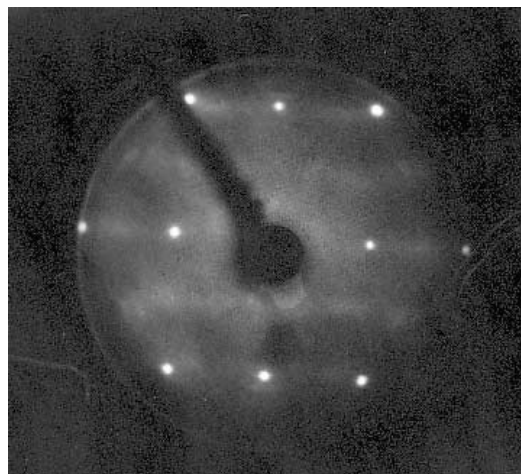
次に、1070 K における一段階成長を RHEED を用いて観察した結果が Fig. 11 である。四角く囲ったパター

a) 5×10^{-7} Torrb) 5×10^{-8} Torr

(a) 970 K



(b) 1070 K



(c) 1100 K

Fig. 8. LEED patterns of oxidized NiAl(110) at 970 K under different oxygen partial pressures without annealing.

ンは清浄 NiAl (110) からのもので、平坦な表面に特有なロッド状のパターンになっているほか菊池線も観察された。NiAl (110) の $[00i]$ および $[\bar{1}10]$ 方向のほかに、酸化後は Al_2O_3 $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ に相当する方向のパターンも示した。基板によるロッドのほかに新しいロッドパターンが観察され、これがアルミナ膜によるものである。このアルミナ膜によるロッドパターンは、二段階成長で得られた厚さ 0.5 nm からのパターンとほぼ同じであった。二段階成長膜は完全に二次元成長することで知られており、上の結果は、一段階高温酸化により成長させたより厚いアルミナ膜が、二段階成長膜と同程度に二次元成長していることを示している。このような方法で成長させた膜は、現在のところ厚さ 1.2 nm 程度まで得ることができた。

Fig. 9. LEED patterns of oxidized NiAl(110) at various temperatures without annealing.

4. ま と め

0.5 nm の結晶性アルミナ膜が成長することが知られ

ている NiAl(110) 上において、酸化およびアニール条件を変えてアルミナ膜成長を行った。従来から用いられている二段階成長法では、基板温度 620 ~ 670 K で低い酸素分圧でゆっくり酸化し、1170 K で 3 ~ 4 時間アニールすると最も結晶性の良いアルミナ膜が成長することがわかった。二段階成長法で作製したアルミナ膜は、結晶性の良し悪しにかかわらず約 0.5 nm の厚さであった。次に、新たに酸化反応と結晶化を同時に行う一段階成長法を試みた。その結果、基板温度 1070 K で低い酸素分圧下で酸化することで、アニールなしに結晶性の高いア

ルミナ膜が成長することがわかった。一段階酸化により生成したアルミナ膜は、二段階成長法で得られる膜と同じ結晶構造をもつが 0.5 nm より厚く、二次元的に成長している。酸素導入量により平均膜厚は制御できるので、この方法は、アルミナ膜の膜厚がその上に蒸着する触媒クラスターへ与える影響などを調べるのに役立つと期待される。

文 献

- 1) R.M. Jaeger, H. Kuhlentech, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy and H. Ibach: Surf. Sci. **259**, 235 (1991) など。H.-J. Freund のグループによって多くの結果が報告されている。
- 2) M. Yoshitake, S. Bera, Y. Yamauchi and W. Song: J. Vac. Sci. Technol. A **21**, 1290 (2003); 吉武道子, S. Bera, 山内康弘, W. Song: 表面科学 **24**, 438 (2003).
- 3) X. Torrelles, F. Wendler, O. Bikondoa, H. Isern, W. Moritz and G.R. Castro: Surf. Sci. **487**, 97 (2001).
- 4) F. Hancock and B.R. McDonnell: Phys. Stat. Sol. (a) **4**, 143 (1971).
- 5) H. Wever: Defect and Diffusion Forum **83**, 55 (1992).
- 6) Y. Mishin and D. Farkas: Defect and Diffusion Forum, **143-147**, 303 (1997).
- 7) “金属データブック” (日本金属学会編, 丸善, 1984) の密度データを用いて計算。
- 8) calculated by using NIST Standard Reference Database 82 (2001).

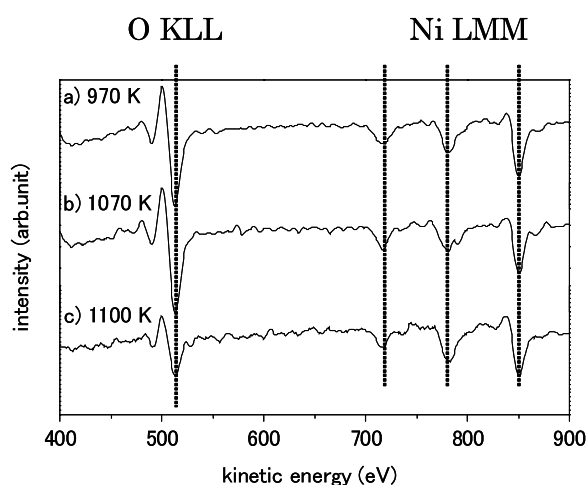


Fig. 10. The Auger spectra of oxidized NiAl(110) corresponding to Fig. 9.

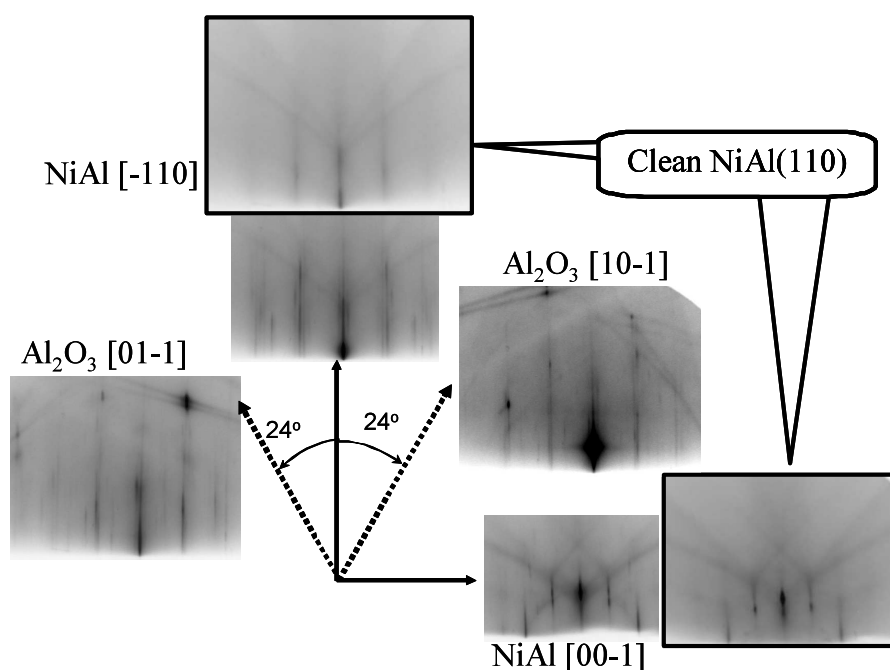


Fig. 11. The RHEED patterns of oxidized NiAl(110) at 1070 K without annealing.