

機関番号：12608
 研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360004
 研究課題名 (和文) 基板表面不活性層を用いたシリコン基板上の高安定な弗化物
 共鳴トンネル素子の実現
 研究課題名 (英文) Fabrication of fluoride resonant tunneling devices on Si with
 stable electrical properties by using surface inactive layers
 研究代表者
 筒井 一生 (TSUTSUI KAZUO)
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
 研究者番号：60188589

研究成果の概要 (和文)：

シリコン (Si) 基板上に製作される弗化物超薄膜積層構造を用いた共鳴トンネル素子では、構成する弗化物である CdF_2 と基板の Si との強い化学反応性が問題であった。本研究では、弗化物層と Si 基板の界面に化学的に不活性なゲルマニウム (Ge) あるいは金属シリサイドの結晶層を新たに導入し、これまで不可能であった高い温度での高品質の弗化物超薄膜の成長に成功し、動作安定性の高い共鳴トンネルデバイス実現への技術を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

For the resonant tunneling devices composed of ultra-thin fluoride multi layers fabricated on Si substrate, the strong chemical reactivity between Si and CdF_2 has been a significant problem. In this work, the inactive crystalline layers of germanium (Ge) or metal silicides were introduced at the interface between the fluoride layer and Si. This technique allowed the fluoride layers to be grown at higher temperature, which is a promising improvement for achieving device operation with good stability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：弗化物、ヘテロエピタキシー、表面不活性、シリコン、ゲルマニウム、シリサイド、共鳴トンネル、超薄膜

1. 研究開始当初の背景

半導体のシリコン (Si) 結晶上に CaF_2 や CdF_2 等の弗化物の超薄膜積層構造 (ヘテロ構造) を結晶成長させた構造を用いて量子効果による微分負性抵抗特性 (NDR 特性) を発現させる弗化物共鳴トンネルダイオード (resonant tunneling diode: RTD) は、通常のトランジスタにはない強い NDR 特性を発

現する。これを集積回路中のトランジスタと集積形成できれば従来の集積回路の性能と機能を飛躍的に高めることが期待される。この材料系による共鳴トンネルダイオードは、既に室温動作で非常に大きなピーク電流/バレー電流比が実証されるなど、そのポテンシャルが示されている。しかし、この材料系には、弗化物積層構造の構成材料として必須で

ある CdF_2 と基板の Si との間に非常に強い化学反応性があり、良好な結晶成長を阻害するという大きな問題がある。化学反 SE 応による成長層の劣化を回避するため、従来は弗化物層をほぼ室温付近の非常に低温でしか成長できなかった。このため、成長した弗化物層はミクロな結晶欠陥が多く、そのため、RTD の電気的特性は通電により短時間に特性が大きく劣化するなどの問題があった。本研究では、この問題に対して、新たに弗化物と Si の界面に化学反応を抑制する結晶性の反応バリア層を挿入し、弗化物の高温成長を可能にするという方法を提案した (図 1)。このバリア層に要求される条件は、 CdF_2 との化学反応性が小さいこと、 Si 基板上に単結晶で結晶成長 (エピタキシャル成長) できること、さらにこのバリア層上に従来の弗化物ヘテロ構造が高品質にエピタキシャル成長できることである。

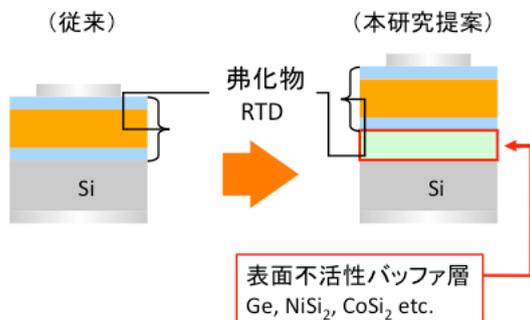


図1 Si基板表面上層の CdF_2 との化学反応性を抑制するバッファ層を導入。

この条件に合致する材料探索の結果、本研究では、 Si 基板の表面不活性化を図るバリア層として、半導体の Ge 、および Ni や Co の金属と Si の合金であるシリサイドを候補材料とした。これらの材料は、いずれも、 Si 基板上にエピタキシャル成長できることが知られていた材料である。また、 CdF_2 との反応性が Si より顕著に低いことも予備実験で明らかになっていた。

しかし、これらの材料によるバッファ層の上に超薄膜弗化物ヘテロ構造がどのように成長できるかは未知の部分が多かった。また、結晶の格子定数については、 Ni シリサイドおよび Co シリサイドの格子定数は Si のそれに非常に近いが、 Ge の格子定数は Si のそれより約 4% 大きい。特に Ge 層を導入する際には成長界面での格子不整の影響を制御することも課題として考えられた。

2. 研究の目的

Si 基板上に弗化物 RTD の課題である電気的特性の不安定性を、 Si 基板の表面に CdF_2 との化学反応を不活性にする Ge 層あるいは NiSi_2 ないし CoSi_2 の単結晶シリサイド層を導入する方法によって解決できることを実証する。従来、異種材料どうしのエピタキシャル成長

における物理的な諸問題が、主に上に成長する層の成長方法や成長条件の制御で解決を測る場合が多いのに対し、本研究の方法は、基板側の物理的性質を第三の材料の結晶層でその表面を覆うことによって制御しようという考え方である。

3. 研究の方法

本研究の目的達成には、以下のような明らかにすべき点と解決すべき課題が考えられた。

- (1) Si 基板表面に高品質の Ge バッファ層を成長する。
- (2) Ge 層上に RTD の構造要素となる $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ などの弗化物超薄膜ヘテロ構造を高品質に成長する。そのために、弗化物層の成長温度を従来の室温付近から顕著に高温化する。
- (3) Si 基板上に高品質の NiSi_2 あるいは CoSi_2 のバッファ層を成長する。
- (4) NiSi_2 層あるいは CoSi_2 層上に弗化物超薄膜ヘテロ構造を高品質に成長する。この場合も、弗化物層の成長温度を従来より高めることが必要である。

このうち、まず、(1)については、これまで比較的多くの研究が行われその知見が蓄積されているとともに、 Si と Ge には大きな格子不整合があるために技術的難易度は高い。一方、(2)は特に弗化物の膜厚が非常に薄い超薄膜領域ではこれまでほとんど研究報告が無かった。このような背景から、本研究では、あえて(1)をスキップし、(2)をバルクの Ge 基板を用いて検討することにした。比較的高品質の結晶面が得られるバルク基板を用いることで、 Ge 結晶表面での弗化物の成長特性を的確に把握し、本質的な成長制御の方法を明らかにできると考えた。

シリサイド層の導入については、 Si との格子整合が良好であること、また利用できるバルク基板が存在しないことから、本研究では実際にシリサイドバッファ層を形成する(3)からはじめ、その成果を基に(4)の検討を進めることとした。

実験は、これまで本研究者が開発してきた固体ソースによる弗化物材料の分子線エピタキシー (MBE) のシステムを用いた。実験に用いる基板は、(111)面方位の Si (111) および Ge (111) ウエハで、高濃度に N 形にドーブされたものを用いた。

この MBE 成長システムに、本研究では初年度にシリサイド成長のための Ni や Co などの金属分子線を発生させる 4 連の電子ビーム蒸発源を新たに装備した。これにより、同一真空中で弗化物と金属シリサイドの積層成長を可能にした。

成長したシリサイドおよび弗化物の層に対して、原子間力顕微鏡 (AFM) および走査電子顕微鏡 (SEM) により表面のモフォロジー

を観察評価し、反射電子線回折 (RHEED) により表面の結晶性を評価した。また、積層構造も含めて、成長後にアルミニウムと金の電極を表面に蒸着法で形成し、縦方向の電流-電圧特性を測定した。

4. 研究成果

(1) Ge 基板上への高品質弗化物超薄膜成長
 これまで、Si (111) 基板上に弗化物の第一層目を成長する場合は、 CaF_2 を 700°C 程度の基板温度で MBE 成長してきた。これは、この第一層から直接 RTD を形成する場合には第一層目は電子に対する障壁層になるので、エネルギー障壁の高い CaF_2 が適しており、 CaF_2 を良好な結晶性でエピタキシャル成長するにはこの成長方法と成長条件が適しているからである。そこで、Ge (111) 基板上に同じ CaF_2 を同じ方法 (成長温度は 500°C) で厚さ 1.5nm 相当で成長したところ、 CaF_2 は顕著な島状成長となり連続膜にはならないことがわかった (図 2(a))。このような現象の原因の一つ

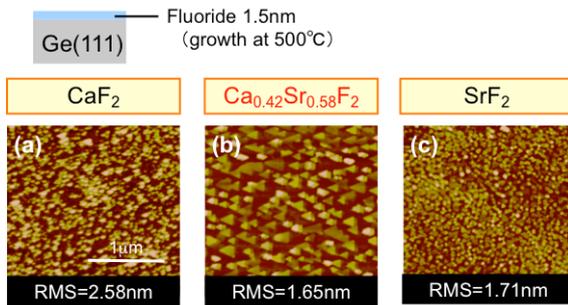


図2 Ge基板上への弗化物の単一温度成長。成長厚: 1.5nm 、成長温度: 500°C 。(a) CaF_2 、(b) $\text{Ca}_{0.42}\text{Sr}_{0.58}\text{F}_2$ 混晶、(c) SrF_2 。

に、 CaF_2 と Si の格子不整が考えられた。そこで、成長層を CaF_2 より大きな格子定数をもつ SrF_2 を混合した $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ 混晶系に変えて同条件の成長を試みた。その結果、図 2(b) および (c) に示すように、いずれも島状成長を完全には解消できなかったものの、Ge 基板と格子整合がとれる $\text{Ca}_{0.42}\text{Sr}_{0.58}\text{F}_2$ の混晶の場合に、

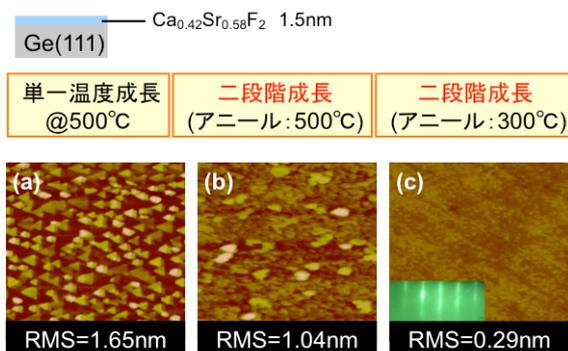


図3 Ge基板上への $\text{Ca}_{0.42}\text{Sr}_{0.58}\text{F}_2$ 成長。(a) 単一温度成長、(b) 二段階成長 (室温堆積+アニール@ 500°C)、(c) 二段階成長 (室温堆積+アニール@ 300°C)。

ここの島が平坦化することが見いだされた。

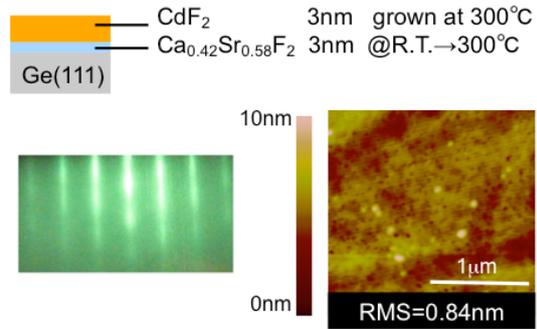


図4 二段階成長法で成長した $\text{Ca}_{0.42}\text{Sr}_{0.58}\text{F}_2$ 層上への 300°C での CdF_2 成長。(a) RHEEDパターン、(b) 表面モフォロジー。

この結果より、Ge 基板上の弗化物層の顕著な島状成長の原因の一つに格子不整があり、成長層の格子整合をとることが島状化抑制に効果があるとともに、格子整合だけでは島状成長を完全に抑制できないことも明らかになった。

そこで、混晶化による格子整合を用いながら、さらに島状成長を制御する方法として、まず室温付近の低温で弗化物の堆積をしたのちに同一真空中でアニールすることによって固相成長でエピタキシャル層を得る二段階成長法を検討した。その結果、図 3 に示すようにこの方法が成長層の平坦化に有効であり、アニール温度を 300°C に最適化することで、表面平坦性と結晶性 (同図中の RHEED 回折パターン参照) が両立した高品質の弗化物超薄膜が実現できた。

次に、得られた高品質弗化物混晶層の上に、RTD の井戸層となる CdF_2 を通常 (Si 基板上では 100°C 以下) より高い 300°C で成長した。その結果を図 4 に示す。結晶性と平坦性のいずれも非常に良好な CdF_2 成長層が得られた。従来、Si 基板上に CaF_2 層を挟んで CdF_2 を成長する際には CdF_2 の成長層を 100°C 以上で正常に成長することがほとんど不可能であつ

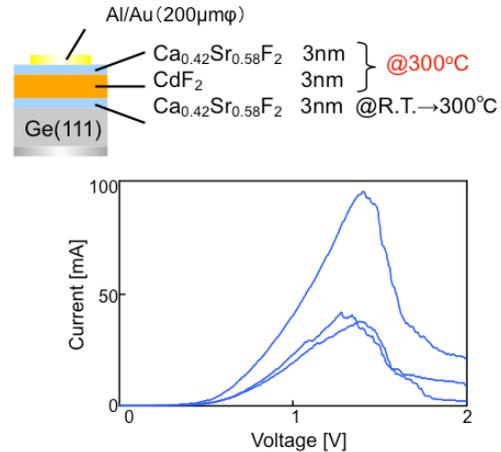


図5 Ge基板上に形成した弗化物RTDの構造、成長条件と室温における電流-電圧特性。

た。これに比べると、顕著に高い成長温度が有効に使えるようになったことを示しており、Ge 上の弗化物成長が非常に有効であることを明らかにした。

最後に、ここまでの成長技術を利用して、RTD を試作した。結果を図 5 に示す。井戸層以降の成長温度 300°C で製作した素子で明瞭な NDR 特性が安定に観測され、Ge 結晶面上で本研究で開発した成長方法を用いることの有効性を実証した。

(2) NiSi₂ バッファ層の成長

シリサイドバッファ層としては、主に NiSi₂ 層を中心に平坦性と結晶性を両立した高品質エピタキシャル層の成長を検討した。Si 上へのエピタキシャルシリサイドの成長については、R. T. Tung らによる研究が既にある (R. T. Tung, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) p. 429)、本研究ではその知見を基本的方法として利用した。成長方法とその条件を探索した結果、図 6 にまとめたように、まず最適な

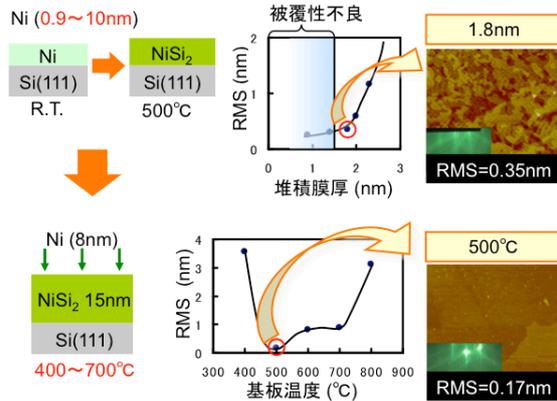


図6 Si(111)上へのNiSi₂成長。初期層の二段階成長(上段)とそれに続く追加成長(下段)。二段階成長における堆積膜厚、および追加成長における基板温度の最適化。

膜厚で Ni を室温堆積したあとにアニールする二段階成長を実施したあとに、その試料上に基板加熱した状態で Ni 分子線を再度照射し追加成長を所望の厚さまで行うという方法が最適とした。具体的には、1.8nm の Ni を堆積し 500°C のアニールでシリサイド化したシード層を作り、そのまま 500°C の基板温度で Ni を追加供給する条件を最適成長条件と決めた。図 8 の中に示すように、この条件で、平坦性と結晶性いずれも非常に優れた NiSi₂ 層が実現できた。

(3) NiSi₂ 層上への弗化物ヘテロ構造成長

(2) で得られた NiSi₂ バッファ層上に、化学反応抑制効果の検証と弗化物成長特性の把握のため、CdF₂ を温度を変えながら直接 MBE 成長した。その結果、図 7 に示すように、100~200°C の範囲では平坦な成長が困難であっ

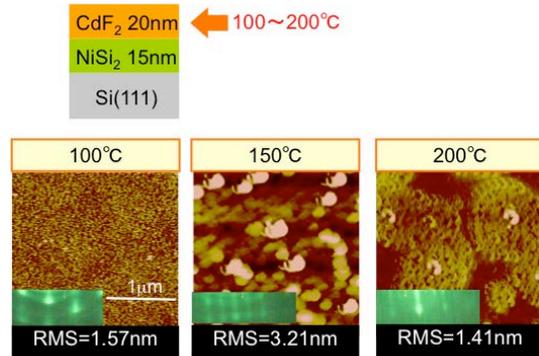


図7 NiSi₂層上へのCdF₂層の単一温度成長。成長温度: (a) 100°C、(b) 150°C、(c) 200°C。

た。Si 基板上に直接成長する場合には激しい反応によって Si 基板に大きな表面ラフネスを発生させる成長条件であるが、NiSi₂ 層上では供給された CdF₂ は堆積され深いエッチングは起こらなかったことから、効果的な化学反応抑制が認められた。成長の島状化ないし不均一性は、NiSi₂ 上への CdF₂ の成長特性が現れたものと考えられる。

そこで、成長界面の制御の目的で、NiSi₂ 層の上に薄い CaF₂ 層を挟んで CdF₂ 層を成長した。図 8 に示すように、この方法は条件を選べば非常に有効であった。キーとなった条件は、間に挟む CaF₂ 層の成長方法と条件である。すなわち、この CaF₂ 層も、高温の直接成長で

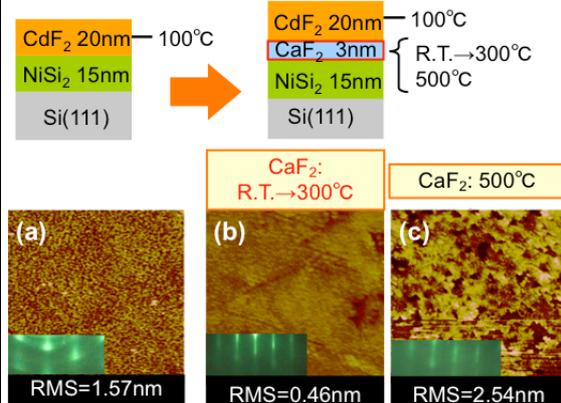


図8 NiSi₂層上へのCdF₂成長。(a) 直接成長、(b)(c) CaF₂ 界面層挿入。CaF₂層の成長:(b) 二段階成長、(c) 単一温度成長。

はなく、室温堆積とその後のアニールによる固相成長を組み合わせる二段階成長が有効であった。そして、この CaF₂ 層へのアニール温度が 300°C の条件で図 8 (b) に示すようなモフォロジーおよび結晶性の良好な CdF₂ 層が成長できた。

以上より、エピタキシャルシリサイドのバッファ層も化学反応抑制の効果に優れ、条件最適化によりこれまでより高い温度での成長で高品質 CdF₂ 層が得られることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- ① 筒井一生、「Si 基板上のフッ化物系共鳴トンネルダイオード」、応用物理、78 巻、第 5 号、pp. 432-436 (2009). 査読あり
- ② Takao Oshita, Keita Takahashi and Kazuo Tsutsui, “Growth of Ultra Thin Fluoride Heterostructures on Ge(111) for Quantum Devices”, Journal of Crystal Growth, vol. 311, pp. 2224-2226 (2009). 査読あり
- ③ Kazuo Tsutsui, Takao Oshita, So Watanabe and Motoki Maeda, “Growth of Fluoride Quantum Well Heterostructures for Resonant Tunneling Devices on Si Substrates”, ECS Transaction, Vol. 13, No. 2, pp. 253-262 (2008). 査読なし
- ④ 筒井一生、「弗化物共鳴トンネル素子とその CMOS 集積化への展望」、電子情報通信学会誌、vol. 91, No. 2, pp. 147-149 (2008). 査読あり

〔学会発表〕 (計 16 件)

- ① 萱沼良介, 林優士, 齊藤昇, 高橋慶太, 筒井一生、「シリサイドバッファ層を用いた Si 基板上弗化物ヘテロ構造の成長」、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 24-27 日、神奈川 (震災により講演会中止)。
- ② 高橋慶太, 林優士, 萱沼良介, 齊藤昇, 筒井一生、「Ge 基板上の弗化物絶縁膜への SrF₂ 層導入による電流リーク制御」、第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011 年 3 月 24-27 日、神奈川 (震災により講演会中止)。
- ③ Keita Takahashi, Yuki Yoshizumi, Yuji Fukuoka, Noboru Saito and Kazuo Tsutsui, “Epitaxial NiSi₂ Buffer Technique for Fluoride Resonant Tunneling Devices on Si”, 2010 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM2010), Sept. 22-24, 2010, Tokyo.
- ④ 高橋慶太, 林優士, 萱沼良介, 齊藤昇, 筒井一生、「Ge 基板上での高温成長による弗化物 RTD の欠陥制御」、第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010 年 9 月 14-17 日、長崎。
- ⑤ 齊藤昇, 吉住友樹, 福岡佑二, 萱沼良介, 林優士, 高橋慶太, 筒井一生、「NiSi₂ バッ

ファ層を用いた Si 基板上弗化物ヘテロ構造の成長」、第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010 年 9 月 14-17 日、長崎。

- ⑥ Keita Takahashi, Takao Oshita, Kazuo Tsutsui, “Molecular Beam Epitaxy of Very Thin Fluoride Films on Ge(111) and Its Application to Resonant Tunneling Diodes”, 52nd Electronic Materials Conference (EMC2010), June 23-25, 2010, Notre Dame, USA.
- ⑦ 高橋慶太, 齊藤昇, 大下隆生, 筒井一生、「Ge(111) 基板上への弗化物超薄膜の成長と共鳴トンネル素子への応用」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17-20 日、神奈川。
- ⑧ 齊藤昇, 吉住友樹, 福岡佑二, 高橋慶太, 筒井一生、「Si 基板上の弗化物共鳴トンネル素子のための NiSi₂ 二段階成長」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17-20 日、神奈川。
- ⑨ 吉住友樹, 齊藤昇, 大下隆生, 筒井一生、「NiSi₂ バッファ層を用いた Si 基板上の弗化物ヘテロ構造の成長」、第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8-11 日、富山。
- ⑩ 高橋慶太, 齊藤昇, 大下隆生, 筒井一生、「Ge(111) 基板上への弗化物超薄膜エピタキシャル成長と共鳴トンネルダイオード試作」、第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 8-11 日、富山。
- ⑪ 高橋慶太, 大下隆生, 筒井一生、「Ge(111) 基板上への弗化物超薄膜エピタキシャル成長」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、茨城。
- ⑫ 吉住友樹, 横手善智, 大下隆生, 筒井一生、「エピタキシャル NiSi₂ バッファ層を用いた Si 基板上への弗化物ヘテロ構造の成長」、第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、茨城。
- ⑬ 横手善智, 高橋慶太, 吉住友樹, 大下隆生, 筒井一生、「NiSi₂ バッファ層を用いた Si 基板上弗化物共鳴トンネルダイオードの検討」、第 69 回応用物理学学会学術講演会、2008 年 9 月 2-5 日、愛知。
- ⑭ 高橋慶太, 横手善智, 大下隆生, 筒井一生、「Ge(111) 基板上弗化物共鳴トンネルダイオードの製作」、第 69 回応用物理学学会学術講演会、3p-ZQ-14、2008 年 9 月 2-5 日、

愛知。

⑮ Takao Oshita, Keita Takahashi, and Kazuo Tsutsui, “Growth of ultra thin fluoride heterostructures on Ge (111) for quantum devices”, 15th Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy, 3-8, August, 2008, Vancouver, Canada.

⑯ Kazuo Tsutsui, Talao Oshita, So Watanabe and Motoki Maeda, “Growth of Fluoride Quantum Well Heterostructures for Resonant Tunneling Devices on Si Substrates” (Invited), 213th ECS Meeting, May 18-22, 2008, Phoenix, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 一生 (TSUTSUI KAZUO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：60188589