

氏名	筒井 一生
所属機関	東京工業大学 大学院総合理工学研究科 物理電子システム創造専攻 教授
研究題目	超低電圧動作トランジスタに向けたシリコン上の共鳴トンネル構造の研究

## 1. 研究の目的

将来のシリコン(Si)集積回路の低消費電力化は、携帯機器の高性能化からサーバー等の情報インフラの高機能・省エネ化まで非常に重要な課題である。しかし、従来の動作原理に基づくSiのトランジスタでは、低消費電力に必須である動作電源電圧の低減が約1V程度で物理的限界に来ている。この課題を克服できる新しい動作原理のトランジスタがいくつか提案されているが、本研究ではそのひとつである量子井戸の共鳴トンネル効果を用いて電子のエネルギー分散を抑制して常温でも微小な入力電圧で急峻なオン/オフ切り替えができる(図1:サブスレッショルド係数の低減)、0.3V程度以下の超低電圧でも動作可能なトランジスタに着目した。

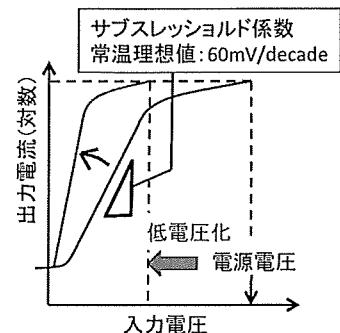


図1 トランジスタの入出力特性(低電圧化にはサブスレッショルド係数の限界打破が必要)

このようなトランジスタの実現には、Si上にエネルギー障壁の大きな超薄膜多層構造の量子井戸を高品質形成することが必須であるが、この要求を満たす材料技術が大きな課題である。本研究では、Si上の弗化物(CaF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub>)ヘテロ構造によってこの課題克服の可能性を示し、デバイス応用への展望を得ることを目的とした。

Si基板上の弗化物ヘテロ構造による共鳴トンネルダイオードは我々により既に原理実証されていた。しかし、この材料系にはSiとCdF<sub>2</sub>の強い化学反応性の問題があり、高品質のヘテロ構造成長が非常に困難であった。それに対し、GeやSiに格子整合するエピタキシャル金属シリサイド(CoSi<sub>2</sub>やNiSi<sub>2</sub>)を新たに導入して、化学反応を制御しながら高い成長温度を利用してデバイス応用に耐える安定かつ高品質な弗化物共鳴トンネル構造を実現することを目指した。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

### (1) はじめに

共鳴トンネル構造を用いた超低電圧動作トランジスタには、図2に示すように電子に対する多重量子井戸間の共鳴トンネルによって、入り口では熱エネルギーのボルツマン分布の広がりを持つ電子からエネルギー分散の少ない電子を選び出し、この電子でトランジスタ動作をさせる。Si基板の表面にこの多重量子井戸を形成する候補材料として、CaF<sub>2</sub>(トンネル障壁領域)とCdF<sub>2</sub>(井戸領域)のヘテロ構造がある。ここで各層は厚さ数nm程度の単結晶の超薄膜である。この構造は、分子線エピタキシー法で弗化物のヘテロ結晶成長として形成できる。共鳴トンネル構造の基本構造は、二重障壁構造で、この構造の両端に電極を付けたものが共鳴トンネルダイオード(resonant tunneling diode: RTD)である。

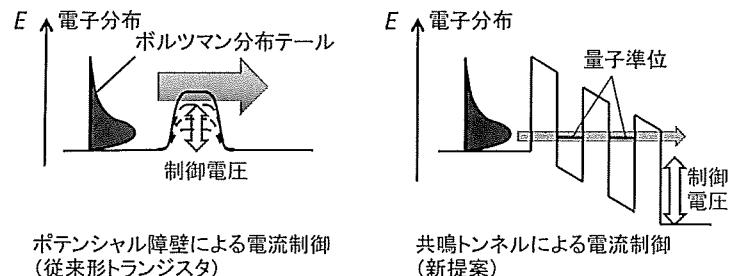


図2 トランジスタの電流制御原理: 従来形と新提案の比較

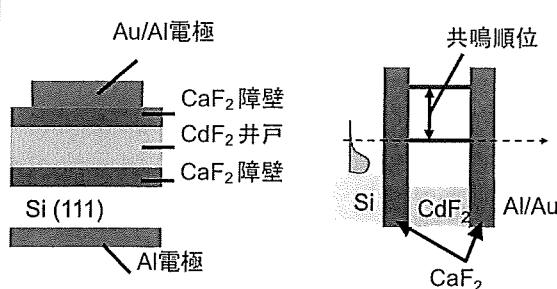


図3 Si基板上の弗化物RTD: 構造、エネルギーバンド図、電流電圧特性

あり、この電流電圧特性は図3のように山形の微分負性抵抗特性を示すのが特徴である。

しかし、Si基板上のCaF<sub>2</sub>/CdF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>のRTD構造は、高品質の結晶を得るために高温で成長すると、図4のようにSiとCdF<sub>2</sub>の強い化学反応性のため層状

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

そのため、従来は常温に近い低温の成長温度を使わざるを得なかった。しかし、その場合は、弗化物成長層内に高密度の欠陥が残留し、そのために電気的特性が極めて不安定であり、微分負性抵抗特性も通電により消失してしまうのが通常であった。

### (2) 高品質の弗化物 RTD 構造実現の方針

Si と弗化物 RTD の活性領域(デバイス動作に関わる二重ないし多重障壁構造部)の間にこの化学反応を遮断する結晶性のバッファ層を導入し、それによって弗化物 RTD 活性領域の成長温度を従来の常温近傍ではなく 400°C 程度の高温で正常に成長できる技術を開発する。高温成長によって成長層中の残留点欠陥の密度を低減することで安定な RTD を実現する。この結晶性バッファ層の材料として、予備検討の結果、Ge および金属シリサイドである  $\text{CoSi}_2$  および  $\text{NiSi}_2$  に絞り込んだ。

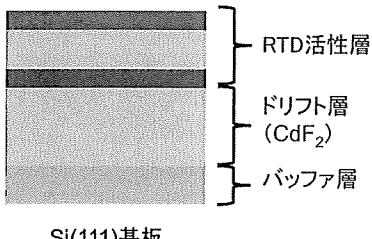


図5 バッファ層上にドリフト層を介して活性層を形成する構造

また、素子構造としては、これらのバッファ層の上に弗化物 RTD 活性層を直接成長するのではなく、図 5 に示すように 20nm 程度の厚さをもつ  $\text{CdF}_2$  ドリフト層を介して活性層を表面に成長する構造とした。活性層の下層にはバンドギヤップを有する材料が共鳴トンネル動作に必要であるが、シリサイドバッファは金属であるためこのような構造が必須である。また、ドリフト層は基板とのヘテロ界面と活性層を分離し、高品質結晶を実現する役割も期待できる。(成果論文 3))

### (3) Ge 基板上の弗化物バリア層の絶縁性制御

Si より格子定数の大きな Ge 基板上への弗化物ヘテロ構造の成長は、 $\text{CaF}_2$  の代わりに格子整合できる  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  の混晶を用いて、既に本研究開始時点でドリフト層を用いず、成長温度 300°C で RTD 動作の確認ができていた。しかし、Ge 上の  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  層では、電子に対する障壁層となるべきところ非常に大きなリーク電流が発生する問題点が明らかになっていた。この問題に対し、本研究では、 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  層中の  $\text{CaF}_2$  成分と Ge が直接接触する場合にリーク電流が大きくなる現象を発見し、Ge と  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  層の間に 0.7nm の極薄い  $\text{SrF}_2$  層を挿入した  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2/\text{SrF}_2/\text{Ge}$  構造を提案した(図 6)。この構造では、室温堆積後に 300°C で結晶化アニールする二段階成長法を用い、その後の 250°C のアニールを経た後も成長層の結晶性、平坦性、低リーク電流を全て満たす高品質の弗化物バリア層の成長を実現した。Ge 層上に弗化物 RTD 構造を高温成長する重要な成長技術を得た(成果論文 2), 5))。

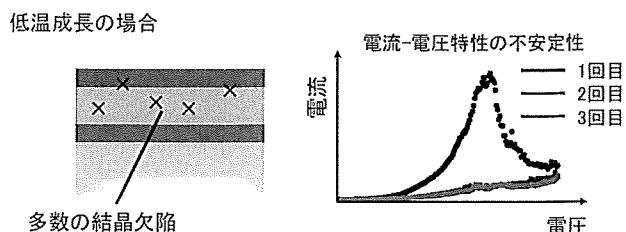
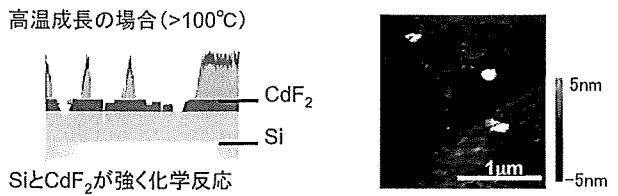


図4 Si上の弗化物ヘテロ成長:高温成長時の化学反応性と低温成長時の残留欠陥

実験としては、 $\text{CoSi}_2$  および  $\text{NiSi}_2$  の場合は、これらを Si(111)基板上に成長して弗化物ヘテロ構造との間のバッファ層とする形で行った。一方、Ge は、将来は同様の Ge ヘテロバッファ層を想定するが、初期段階としてバルクの Ge ウエハを基板とし、その上に弗化物ヘテロ構造を成長する方法とした。

また、素子構造としては、これらのバッファ層の上に弗化物 RTD 活性層を直接成長するのではなく、図 5 に示すように 20nm 程度の厚さをもつ  $\text{CdF}_2$  ドリフト層を介して活性層を表面に成長する構造とした。活性層の下層にはバンドギヤップを有する材料が共鳴トンネル動作に必要であるが、シリサイドバッファは金属であるためこのような構造が必須である。また、ドリフト層は基板とのヘテロ界面と活性層を分離し、高品質結晶を実現する役割も期待できる。(成果論文 3))

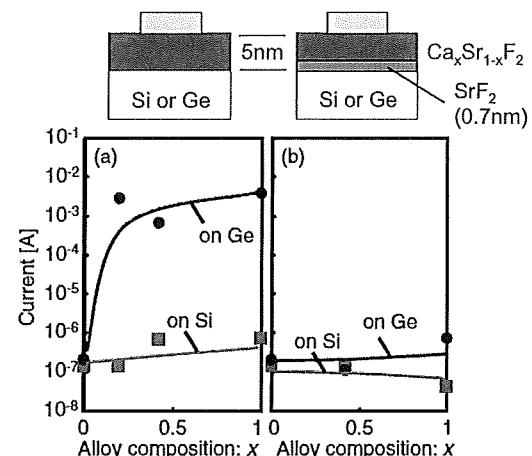


図6 SiあるいはGe基板上の $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ 混晶層のリーク電流の組成(x)依存性。  
(a)  $\text{SrF}_2$ 層なし。(b)  $\text{SrF}_2$ 層あり。

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

### (4) CoSi<sub>2</sub>バッファ層とNiSi<sub>2</sub>バッファ層の比較検討

これらのシリサイドは、Si基板への格子整合状態など非常に類似性が高い材料であるが、本研究の目的である化学反応を抑制するバリア層としての働きと高品質成長の両立の観点から比較検討した。まず、それぞれのシリサイドの結晶性と表面平坦性が両立する成長条件を最適化してから、CdF<sub>2</sub>とシリサイドの反応性を調べる目的で、シリサイド層上にCdF<sub>2</sub>を200°Cの比較的高温で直接成長したあとにそのCdF<sub>2</sub>層を剥離し、シリサイドとCdF<sub>2</sub>

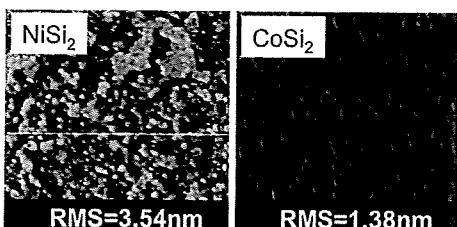


図7 NiSi<sub>2</sub>およびCoSi<sub>2</sub>バッファ層上にCdF<sub>2</sub>層を200°Cで成長後にCdF<sub>2</sub>層を剥離したときのシリサイド層表面モフォロジー。

層界面で起きた化学反応の痕跡をシリサイドの表面モフォロジーから推測した。その比較の一例を図7に示す。これより、両シリサイドとCdF<sub>2</sub>との反応性がある程度存在すること、しかし、CoSi<sub>2</sub>の方が反応が局所的で平坦面も多く残っていることから、目的とするバッファ層としてはCoSi<sub>2</sub>がより優れているという選択をした(成果論文6)。また、合わせて、シリサイドにある程度の化学反応性が残留していることから、デバイス化においては、シリサイド層とCdF<sub>2</sub>ドリフト層の間に薄いCaF<sub>2</sub>トンネル層を挿入する構造を検討することにした。

### (5) CoSi<sub>2</sub>バッファ層上への弗化物ヘテロ構造の高温成長

Si(111)基板上へのCoSi<sub>2</sub>層の成長条件の最適化を上記(4)で達成した後、CdF<sub>2</sub>ドリフト層成長において、同じく上記(4)で述べたCaF<sub>2</sub>トンネル層の必要性およびその成長条件を検討した。

まず、CaF<sub>2</sub>トンネル層の効果を図8に示す。CdF<sub>2</sub>直接成長ではCdF<sub>2</sub>ドリフト層の表面は島状成長で非常にラフになってしまうのに対し、CaF<sub>2</sub>トンネル層の導入により、300~450°Cの高温成長でも平坦な成長表面と良好な結晶性が得られた。(成果論文6, 7)

さらに、この高温成長CdF<sub>2</sub>ドリフト層上にRTD活性層の一部となるCaF<sub>2</sub>バリア層を成長し、縦方向の電流電圧特性を評価した(図9)。最上層のCaF<sub>2</sub>バリア層の品質が高ければ電流レベルは低くなる。まだ非常にばらつきの多い段階であるが、高温成長した試料の中には確実に低リード電流を示すものが確認され、今後均一性の制御を進められれば、高温成長による高品質のRTD活性層が実現できる可能性が示唆された。(成果論文8)

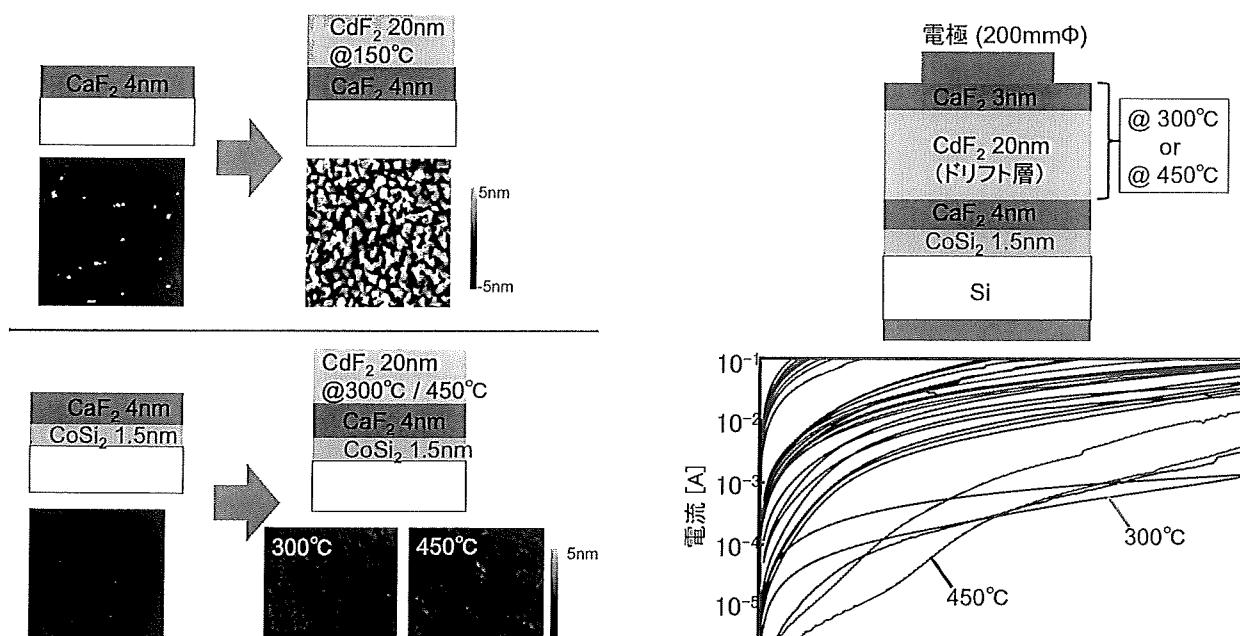


図8 CoSi<sub>2</sub>バッファ層導入によるCdF<sub>2</sub>ドリフト層の高品質な高温成長の実現。

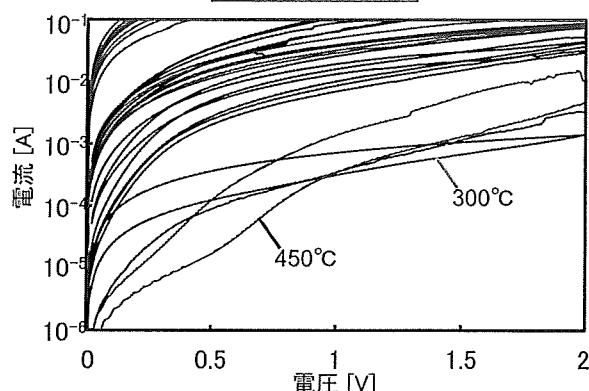


図9 CoSi<sub>2</sub>バッファ層を用いて高温成長したCdF<sub>2</sub>ドリフト層上のCaF<sub>2</sub>電子バリア層の試料構造とその電流-電圧特性。

### 3. 研究の結論、今後の課題

Si 集積回路の飛躍的な低消費電力化に必要となる超低電圧動作トランジスタへの応用を想定し、Si 基板上に共鳴トンネル構造(RTD 構造)を形成する高品質な弗化物超薄膜ヘテロ構造の成長方法を研究した。その成長技術としては、Si と CdF<sub>2</sub>との強い化学反応性を制御する Ge ないし金属シリサイド(CoSi<sub>2</sub>, NiSi<sub>2</sub>)のバッファ層を用い、従来は不可能であった弗化物層の高温成長を実現することでその高品質化をめざすこととした。

まず、Ge バッファ層の可能性については、初期段階としてバルクの Ge 基板での弗化物 RTD 構造の成長により検討した。Ge 基板上では、既に 300°C の成長温度で RTD 動作が確認できていたが、基板に格子整合をとるために Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 混晶を用いる成長方法では、大きなリーク電流が課題であった。この問題に対し、本研究では Ge と Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> 混晶層の間に SrF<sub>2</sub> の超薄膜エピ層を導入することでリーク電流を抑制する技術を開発した。これにより、Ge バッファ層上で高品質の弗化物 RTD 構造を高温成長で実現できる見通しを得た。

次に、金属シリサイドバッファ層に関しては、まず、候補材料として着目した CoSi<sub>2</sub> と NiSi<sub>2</sub>について、その化学反応抑制効果を実際の超薄膜成長において比較検討し、CoSi<sub>2</sub>の方がより効果的であることを明らかにした。CoSi<sub>2</sub> バッファ層上に CdF<sub>2</sub> のドリフト層を成長する際に、直接成長すると CdF<sub>2</sub> 層では島状成長による表面荒れが顕著になることが見出されたが、これに対して、CoSi<sub>2</sub> バッファ層上に CaF<sub>2</sub> のトンネル層を挿入する方法で克服できることを示した。そして、これらの技術を用いることで、Si 基板上の CdF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> ヘテロ構造を従来はほぼ常温付近の低温に限られていたところを 300°C から 450°C の高温で成長することに成功した。

以上より、Si 基板上への高品質な弗化物 RTD 構造を実現するために、Ge および CoSi<sub>2</sub> のバッファ層を用いた弗化物ヘテロ構造の高温成長技術を新たに開発し、デバイス応用への可能性を大きく進展させた。

今後の課題は、本技術を使った RTD の安定動作実証である。本研究の最終段階では、RTD 活性層の一部となる CaF<sub>2</sub> 電子障壁層の低リーク電流特性から高品質の障壁層が形成できるところまでは検証できたが、最終的な RTD 構造を形成したものではまだ良好な微分負性抵抗特性を得るに至っていない。この原因を明らかにし、その解決策を見出す必要がある。現時点での推測として、CaF<sub>2</sub>/CdF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> からなる RTD 活性層を 300°C 以上の高温で成長するため、従来は問題でなかった界面での相互拡散によるヘテロ構造の乱れが顕在化した可能性がある。これについては、Ge 基板での成長技術で見出した SrF<sub>2</sub> 層によるバリア効果を応用できるのではないかと考えている。高温成長という未踏領域に入った結果として新たな問題が見えてきたと捉えており、更なるチャレンジでデバイス応用により近づけることができると言えている。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

Si の集積回路が身の回りの家電製品、情報端末からインターネット社会のインフラを構築している通信網や巨大なデータセンターにいたるまで、あらゆるところで重要な役割を担っていることは言うまでもない。この集積回路が動作するときの消費電力を飛躍的に下げることができれば、携帯機器の小型軽量化やバッテリーレスといった利便性向上から、グローバルな問題である世界の電力需要の省エネへの顕著な貢献まで、その社会的効果は極めて大きい。また、いわゆるハイエンドの超高性能を追求する場でも低消費電力化が直接の課題であり、この壁を破れればこれまでにない大量のデータを瞬時に処理するシステムが実現でき、新しい情報化社会の出現にもつながる。しかしこのような変革には、従来技術では物理的限界が明確であり、新原理のトランジスタの研究開発が必須で、その萌芽的研究は内外で始まっている。本研究もそのひとつと位置付けられる。真の実用化にはまだ道は遠いが、将来に向けた技術の選択肢の提示として価値あるものと考える。

##### 4. 2. 学術的価値

デバイス技術の面からは、共鳴トンネル効果を電子のエネルギー・フィルターとして使う事でトランジスタの急峻なスイッチング特性を得ようという提案は特徴がある。目的と同じくする他の原理の提案や研究がある中で、今後の議論の展開が期待される。技術的には萌芽的位置付けであるが、現実の集積回路を意識して Si 基板上での実現を想定した研究はまだ殆ど報告がない状況であり、その意味で本研究はひとつの学術的フロンティアといえる。

一方、材料技術の面からは、より現実的な課題設定とその克服技術の研究として価値付けできる。異種材料どうしを組み合わせて新しい機能性を発現させるのは多くの付加価値を生み出すと共に常に困難性もある。本研究で扱った過剰な化学反応性の制御をしながら結晶成長を達成する様々な工夫や発見は、他の材料系や応用先でも考え方や方法論として一般化できる要素を持っている。異種材料ヘテロエピタキシーの分野で新たな知見を加える貢献になったと考えている。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- 1) "Electron tunneling in MIS capacitors with the MBE-grown fluoride layers on Si(111) and Ge(111): Role of transverse momentum conservation" , Y. Y. Illarionov, M. I. Vexler, S. M. Suturin, V. V. Fedorov, N. S. Sokolv, K. Tsutsui, K. Takahashi, Microelectronic Engineering, vol.88, no.7, pp. 1291-1294 July (2011).
- 2) "Leakage Current Control of Fluoride Ultra-thin Films Grown on Ge Substrates" , K. Takahashi, Y. Hayashi, R. Kayanuma and K. Tsutsui, Ext. Abs. of 2011 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), 28-30 Sept., 2011, Aichi, Japan.
- 3) 「Si 基板上での弗化物 RTD の高温成長の検討」、難波, 高橋, 林, 萱沼, 筒井、第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京、16p-GP6-2、2012 年 3 月。
- 4) 「共鳴トンネル素子の高安定化に向けた Si 上 CdF<sub>2</sub>層の高温成長」、高橋, 秋山, 難波, 林, 筒井、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、12p-PA1-14、2012 年 9 月。
- 5) "Growth of Thin Epitaxial Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub>/SrF<sub>2</sub> Layers with Low Leakage Current on Ge Substrates" , K. Takahashi and K. Tsutsui, Japanese J. Applied Physics, vol.52, 100203, (2013).
- 6) 「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」、萱沼, 林, 齊藤, 高橋, 筒井、第 58 回応用物理学関係連合講演会、26a-KV-4、2011 年 3 月。
- 7) 「CoSi<sub>2</sub>バッファ層を用いた Si 上弗化物共鳴トンネル構造の高温成長」、高橋, 田村, 高橋, 筒井、第 74 回応用物理学会秋期学術講演会、19p-P9-1、2013 年 9 月。
- 8) "Fabrication of fluoride heterostructures on Si: High temperature growth with CoSi<sub>2</sub> buffer layer controlling undesirable chemical reactions" , K. Takahashi, T. Takahashi, T. Tamura and K. Tsutsui, The Workshop on Future Trend of Nanoelectronics: WIMNACT 39, Feb., 2014, Yokohama, Japan.