

戦略的創造研究推進事業
発展研究（SORST）

研究終了報告書

研究課題

「超ヘテロ・ナノ結晶による
光-電子新機能デバイスの創製」

研究期間：平成16年12月 1日～
平成19年 3月31日

渡辺 正裕
(東京工業大学、助教授)

1. 研究課題名

"超ヘテロ・ナノ結晶による光・電子新機能デバイスの創製"

2. 研究実施の概要

本研究は、平成16年12月1日から、平成19年3月31日までの期間、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（発展継続、以下”発展継続研究”と記載）として実施された。本発展継続研究は、平成13年12月1日から、平成16年11月30日までの期間実施された、戦略的創造研究推進事業（さきがけ、以下”さきがけ研究”と記載）により得られた成果を格段に発展させる目的で実施されたものである。本節では、発展継続研究の基本構想から実施・研究成果にいたるまでの研究全体の概要を述べる。具体的な詳細は後の節に譲る。

絶縁体、半導体および金属をも包含する異種材料同士をナノメートル層厚でエピタキシャル積層した人工ヘテロ構造(≡超ヘテロ・ナノ結晶)は、その接合界面における際立って大きな物性の相違により、ナノメートル領域における超高速かつ非線形な共鳴トンネル輸送現象や、サブバンド間遷移光吸収・増幅などの光・電子相互作用を量子閉じ込め等により人工的に制御するための基本構造として有望である。本研究では、この超ヘテロ構造を実現するための材料構成として、シリコン基板上にエピタキシャル成長可能なフッ化物系絶縁物、半導体シリコン、およびシリサド系金属を採用し、さらに、結晶成長領域を数十ナノメートルのオーダーに微細化することにより、結晶欠陥密度を極限的に低減する微小領域エピタキシー法をあらたに提案し、その有効性を実証しつつ、シリコンベース量子効果デバイスの原理実証と、応用可能性の探索を目的とした。

さきがけ研究で新たに提案した結晶成長法である微小領域エピタキシー法を用いることにより、フッ化物-シリコン系量子ヘテロ構造の高品質結晶成長に成功し、多重障壁共鳴トンネルダイオードなどの素子特性の構造制御を複数の材料構成で実証する成果をさきがけ研究終了の段階で得ていた。しかし、この結晶成長法の有効性は、シリコン基板の面方位が(111)面方位上でしか実証されていなかった。さきがけ研究の最終局面において、集積回路技術への融合を目指した応用上きわめて重要な、シリコン(100)面方位上へのフッ化物ヘテロ量子構造のエピタキシャル成長と、その電気特性の制御にはじめて成功したが、共鳴トンネルダイオード構造の電流電圧特性にあらわれる微分負性抵抗特性は、シリコン(111)基板上において得られている特性に比べ、ピーク対バレー電流比の点で著しく劣るものであった。これはシリコン(100)面上で得られた結晶が、まだ結晶欠陥を多く含み、リーク電流が大きいことが原因と考えられた。そこで、発展継続研究では、シリコン(100)基板上への高品質ヘテロ結晶の形成法の研究に取り組んだ。基本的な考え方は、微小領域結晶成長法において用いるのと同様の手法を用いて、微小領域中でのアニール処理を行うことで、固層成長により結晶品質の向上を狙うものである。シリコン(100)平面基板上にフッ化物をエピタキシャル成長やポストアニール処理を行った場合、格子の不整合によるひずみや、表面エネルギーの差異等の要因により、フッ化物の凝集が誘発され、島状ないし網状のモフォロジーを有する膜が得られ、均一な薄膜形成は一般に困難とされてきた。しかし、結晶成長やアニール温度と、得られた島状結晶のサイズの関係を注意深く観察すると、ある限られたサイズ(おおよそ100nmφ以下)であれば、凝集や2次元島成長は起こらず、表面が原子レベルで平坦な均一膜成長が実現することが示唆された。そこで、微細加工技術を用いて結晶成長領域を100nmφ以下に限定した上でフッ化物結晶成長を100℃以下の比較的低温で行い、その後、500℃程度のアニール処理を行うことにより、それまで問題となっていたリーク電流が劇的に低減し、シリコン(111)基板上で得られているものと遜色の無い特性を得ることに成功した。これは、シリコン集積回路と融合可能な量子構造の実現に、大きく前進

する成果である。また、その特性において、共鳴トンネル現象と電荷トラップの複合現象によるものと思われるメモリ効果を発見し、その応用可能性について示唆を与えた。

一方、フッ化物系量子井戸中の光・電子相互作用の発現と制御に関する研究は、さきがけ研究の期間内にはほとんど準備のみで終わったため、発展継続研究において重点的に推進された。まずはシリコン基板上に形成したフッ化物系量子井戸構造に、電流注入を行い、自然放出光を観測することにより、フッ化物量子井戸構造中のサブバンド間光相互作用に関する情報を実験的に得ることを目標とした。そのため、シリコン基板を原子レベル平坦化するプロセス技術を適用し、さらに、電流注入発光を観測するための素子構造の形成プロセスを確立した。この構造は、将来的に目標とするレーザ構造に容易に発展させることができるよう設計されたものである。また、本研究で取り扱う材料では、ターゲットとする光波長として、近赤外から長波帯を広く狙うことが可能な特徴を有するため、まずは第1段階として、波長 $1\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ の範囲の光学測定装置を構築し、測定を行った。その結果、本材料系では初めて、波長 $2.5\sim 4\ \mu\text{m}$ の電流注入発光を観測することに成功し、その一部のデータは、素子を室温において駆動したものも含まれている。注入電流依存性や偏波特性などから、得られた発光は、量子井戸中のサブバンド間遷移発光であると考えられた。この成果により、フッ化物系量子井戸構造中の光・電子相互作用が、科学上、および工学上の研究対象としてはじめて日の目を見たものといえる。

3. 研究構想

絶縁体、半導体および金属をも包含する異種材料同士をナノメートル層厚でエピタキシャル積層した人工ヘテロ構造(≡超ヘテロナノ結晶)は、その接合界面における際立って大きな物性の相違により、ナノメートル領域における超高速かつ非線形な共鳴トンネル輸送現象や、サブバンド間遷移光吸収・増幅などの光-電子相互作用を量子閉じ込め等により人工的に制御するための基本構造として有望である。これまでに申請者は、シリコン-フッ化物系材料を用いて、この材料系のエピタキシャルヘテロ接合結晶成長を飛躍的に高品質化するローカルエピタキシー法を考案し、平成13年よりJST-PRESTOにてその実験的検証を行ってきた。その結果、フッ化物系超ヘテロ構造ではじめて、量子井戸構造中のサブバンドを人工的に制御することに成功し、また、共鳴トンネル特性の顕著な均一化や再現性の向上を達成した。これらの成果を基に本研究では、超ヘテロ構造に特有の物性を設計・制御し、次世代のエレクトロニクス技術に適用可能とするために必要不可欠な原子レベルの制御性を有する高水準の結晶格子構築技術をさらに精密化し、その技術開発及び学術体系化を推進するとともに、超ヘテロナノ構造を用いた共鳴トンネル素子の集積メモリ素子への応用や、光と電子の相互作用に基づく光増幅・発振/受光デバイスへの応用に関する研究を行うものとする。

4. 研究実施内容

(1)実施の内容

本研究の実施内容は、結晶の形成手法に関しては使用する材料や、完全結晶成長を実現するための基本的な手法は共通であるものの、その手法により作製した量子井戸構造の物性を、電子的に評価し、集積回路技術への応用を志向する側面と、光・電子相互作用に注目し、光学物性とその応用を志向した部分の2つに分けることができる。そこで次節では、それぞれについて研究成果の詳細を述べる。

ナノ領域成長を用いた Si(100)基板上 CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオード

1. 背景

半導体デバイスの研究は微細化による高速度化と高集積化を主眼において行われてきた。しかし、現在作製される素子ではプロセスおよび動作原理の双方の面において微細化の限界が近付きつつある。今後、さらなる集積回路の高速化、高集積化および多機能化を目指すためには、既存のデバイスの限界を打破する新たな原理を持つデバイスが必要となると考えられる。その一つとして電子の波動性に主眼を置いた量子効果デバイスは今後の展開を期待されている。1970年 Esaki-Tsu によって提案された人口超格子は急峻な界面を持った異種材料の積層構造を用いた量子効果デバイスであり、共鳴トンネルダイオード(RTD)等がIII-V族化合物半導体を中心に盛んに研究されており、論理動作などの報告がなされている。本研究においてはこの超ヘテロデバイスを現在の半導体テクノロジーの中心であり今後も最も重要な位置を占めると考えられる Si-LSI へとモノリシック集積することを目的としている。また半導体ヘテロ接合の限界を超えた性能を引き出せる可能性をもつ絶縁体/半導体量子ヘテロ接合をもちいることでより顕著な量子効果を利用することができると考えている。

2. 弗化物系材料

本研究で用いる材料である CaF₂ および CdF₂ のバンドプロファイルを図.1 に材料定数を Table.1 に示す。CaF₂ および CdF₂ は Si のダイヤモンド構造と類似した立方晶構造である蛍石構造を持ち、その格子定数差が室温において CaF₂:+0.6%、CdF₂:-0.8% と小さいために Si 基板上へのエピタキシャル成長が可能である[1,2]。また、禁制帯幅がそれぞれ約 12eV、8eV と大きいこと高い絶縁耐圧を期待できる。さらに、そのヘテロ接合界面における伝導帯バンド不連続(ΔE_c)は Si/CaF₂ 界面において 2.3eV、CdF₂/CaF₂ 界面において 2.9eV[3,4] と非常に大きいことから室温においても強い電子閉じ込めによる顕著な量子効果の発現が望める。以上の点から Si 基板上量子ヘテロ材料として弗化物系材料は非常に有望である。

Table.1 Material constants of Si, CaF₂ and CdF₂

	Si	CaF ₂	CdF ₂
Crystal Structure	Diamond	Fluorite	Fluorite
Lattice Constant [Å]	5.431	5.463	5.388
Mismatch with Si@RT	-	+0.6%	-0.8%
Dielectric Constant	11.8	6.76	8.83

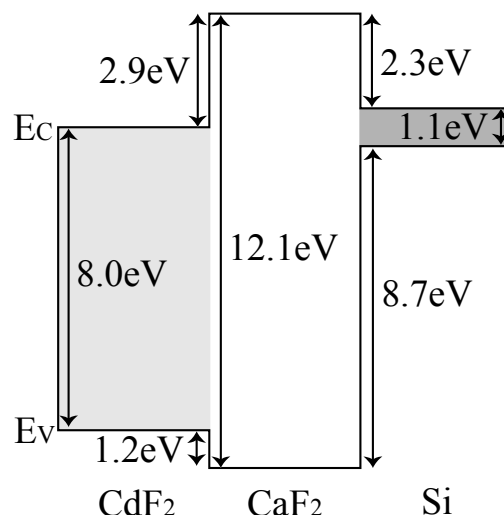


Fig.1 Band profile of CdF₂, CaF₂ and Si

基板は低効率 4mΩ·cm に As がドーピングされた n 型シリコン(100)基板を用いた。その off 角は 0.1° となっておりこれにはテラス幅を大きく取ることでステップ上欠陥の密度を減少させる目的がある。

3. Si(100)基板上 DBRTD

従来 Si(100)基板上への CaF₂ 成長は表面エネルギーの面方位による違いからファセット構造を持った三次元構造が支配的となり、超薄膜構造の形成は困難なため弗化物材料を用いた RTD の作製は Si(111)基板上での報告が主であった[5]。しかし現在の Si-LSI は MOS トランジスタの性能に優れた Si(100)基板上で作製されている。よってトランジスタとの集積化において不可欠な Si(100)への弗化物系 RTD 構造の形成を目指して実験を行い、

一層目 CaF_2 を 120°C 以下で成長を行うことで三次元成長を抑制し平坦な薄膜結晶構造を得ることができることを明らかとした。基板は SPM 洗浄後に超高真空チャンバ内に搬入され、酸化膜除去後に CaF_2 および CdF_2 ヘテロ構造を分子線エピタキシー(MBE)法により結晶成長を行っている。その断面 TEM 像を以下 Fig.2 に示す。 CdF_2 層の成長温度は $100\sim 200^\circ\text{C}$ 、最上層 CaF_2 層は 100°C 前後での成長を行っている。

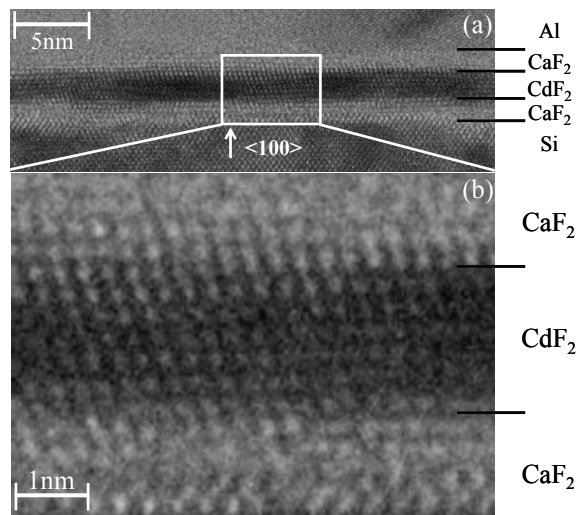


Fig.2 Cross sectional TEM image of DBRTD structure

急峻な界面を持った二重障壁共鳴トンネルダイオード(DBRTD)構造が形成されており、その膜厚構造も設計とよく一致しているということが明らかとなった。また結晶格子像が観測されていることから、低温での堆積においても単結晶成長が達成されていることを示唆していると考えている。

以上の結晶成長条件を用いて作製した DBRTD 構造の代表的な電流電圧特性を以下 Fig.3 に示す [6]。室温において明瞭な微分負性抵抗(NDR)特性を観測し、ピーク電流密度は $100\text{A}/\text{cm}^2$ であった。しかし、そのピークバレイ電流比(PVCR)は約 10 程度であり、これは一般的な RTD デバイスとの比較においては優れているものの Si(111)基板上での実験結果および 2.3eV 以上という大きな障壁高さから予測される理論計算結果と比較して小さな値となっている。この原因はバレイ電流が予測される値よりも非常に大きいことにあるが、デバイス応用を考えた場合、低消費電力化や負性コンダクタンスの増加を実現するためにはこれを減少させ PVCR を向上させることが必要である。

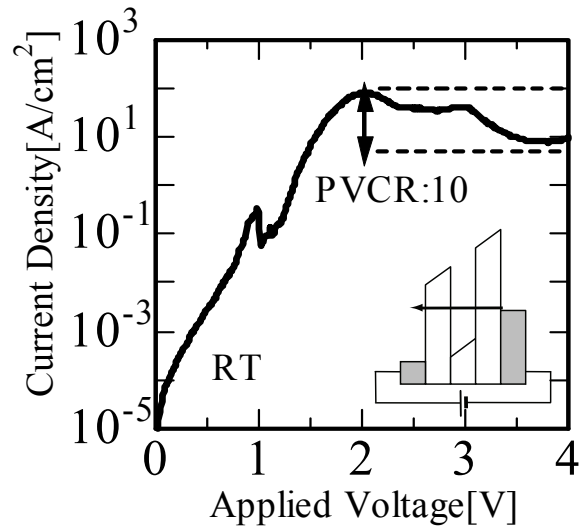


Fig.3 I-V Characteristics of DBRTD on Si(100)

4. ナノ領域アニール成長法 [7]

PVCR が十分に取れない原因としては、バレイ電流が大きいことが第一に挙げられる。これはピンホールや結晶欠陥におけるリーク電流が RTD の特性と重なっていることに起因する。よって結晶性を改善させることでその低減を目指した。そのための手法として一層目結晶成長後の超高真空中アニールと成長領域を 100nm 以下に制限する手法を組み合わせたナノ領域アニール成長法を提案した。Fig.4 に結晶成長に用いた基板の模式図および AFM 像を示す。アニールによるピンホールの発生をあらかじめ成長領域を被覆面積以下とすることにより抑制することを目指している。

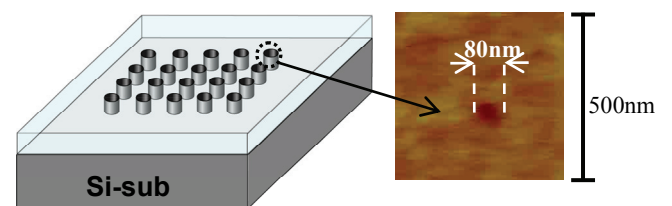


Fig.4 Schematic structure and fabricated growth area of nanoarea local growth substrate

結晶成長条件は Fig.5 に示すように酸化膜除去を Si アシストにより 750°C で行った後、一層目 CaF_2 を 120°C で 3ML(0.8nm)堆積、その後、二層目の井戸層 CdF_2 6ML(1.6nm) および最上層 CaF_2 5ML(1.4nm) を 80°C で堆積し、最後に真空蒸着により $100\mu\text{m}$ の Au/Al 電極を作製する。以上より電極下に約 4 万個の微小孔 RTD が並列に接続された構造を作製し電流電圧測定を行った。その電流電圧特性を Fig.6 に示す。

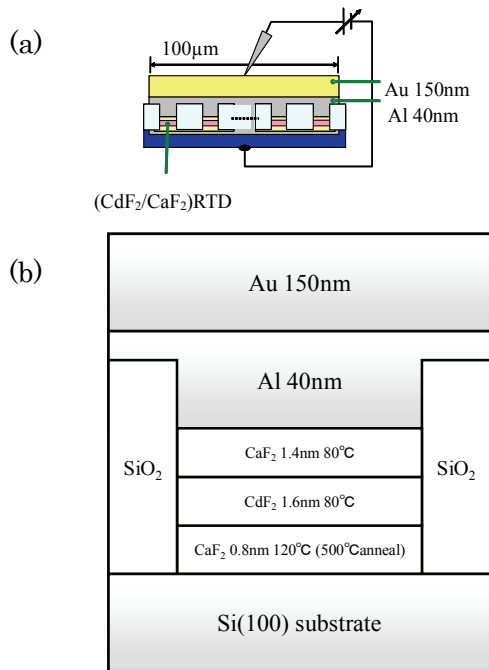


Fig.5 (a) Schematic device structure for I-V measurement (b) Crystal growth condition of DBRTD

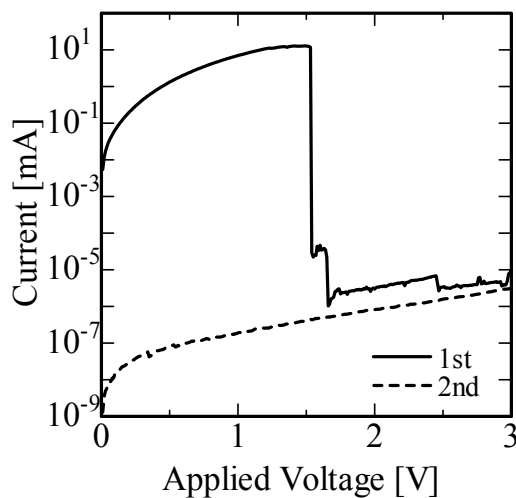


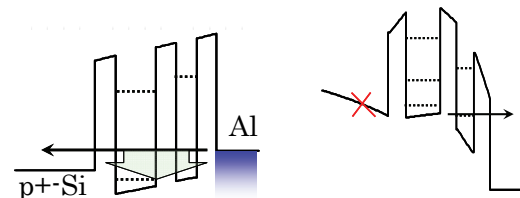
Fig.6 I-V characteristics of nanoarea local growth RTD

室温において 10^6 という大きな PVCR を持った微分負性抵抗特性が観測された [7]。これは Esaki-Tsu の式を用いた理論計算結果や Si(111) 基板上での RTD 特性と比較して同等の大きな値となっている。この結果は特にバレイ電流が 10^{-2}A/cm^2 と $1/1000$ 程度に低減された影響が大きく、ナノ領域成長法とアニールの併用により結晶性と被覆率を両立させた高品質な薄膜結晶を得ることができたことを表していると考えられる。しかし問題点として多くの素子において複数回測定を繰り返すことによりピーク電流が減少し、最終的に微分負性抵抗特性が得られなくなってしまうという傾向が観測された。この原因としては現在

のところ井戸内に電荷がトラップされることによるポテンシャルの上昇が有力であると考えられている。

5. 井戸内電荷蓄積効果[8]

蓄積電荷によるピーク電流の減少を解消するための構造として p 型基板上への三重障壁 RTD 構造の形成による蓄積電荷放出構造の作製を行った。まず、その基本原理を以下の Fig.7 に示す。まず電極側から電子を注入する場合二つの井戸構造の量子準位が一致する電圧において、共鳴トンネル電流が流れる。この時井戸内部に電荷が蓄積すると考えられる。そこで、逆方向に電圧を印加した場合、p+-Si キャリアとしての電子が極少数しか存在しないため、電流の注入を抑制しつつ、蓄積した電荷を電極側へと放出することが可能となる。この動作を用いることにより、正負のバイアスを用いることで蓄積した電荷を制御する。



(a) Electron charging (b) Discharge

Fig.7 Conduction band profile of TBRTD structure grown on p+-Si substrate

ナノ領域アニール成長の条件を用いて実際に作製した素子の電流電圧特性を Fig.8 に示す。

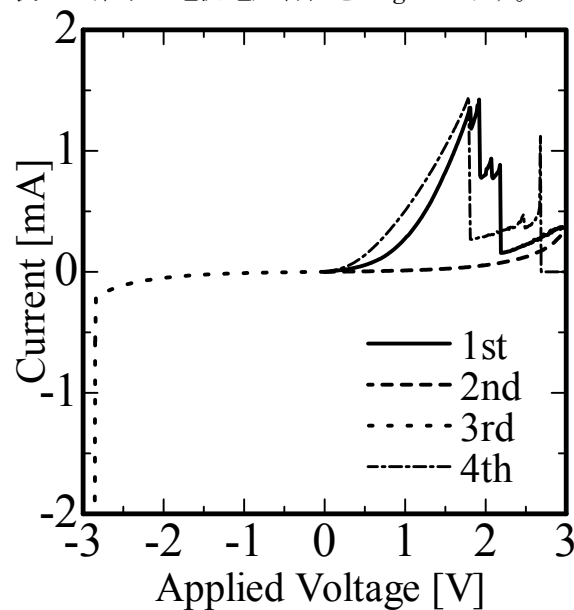


Fig.8 I-V characteristics of TBRTD on Si(100) substrate

初回測定時 2V 付近で微分負性抵抗特性が観測

されるが、二度目の測定においてはピークは観測されない。そこで逆方向に対して 3V 程度の電圧を印加すると、正方向での微分負性抵抗特性が再び観測された。これにより、蓄積電荷を電圧の操作により制御可能であることが明らかとなり、今後、本構造を用いて浮遊ゲート構造等へのデバイス応用を行うことを目指す。また、本研究を進める中で、電荷蓄積の起こらない構造の示唆を実験的に得ているので、その実現に向けた設計指針の確立を目指す。

6. まとめ

Si(100)基板上へ厚さ 15nm の熱酸化膜をマスクとした微小成長領域を用いることで Si(100)RTD の一層目 CaF_2 にアニールを導入し、室温においてこれまでの特性を大きく上回る 10^6 という大きな PVCR を得ることに成功した。また、その際に観測された電流量の減衰に対して、p 型基板上三重障壁構造を用いた電荷放出構造を導入し、電流電圧特性において逆方向バイアスによる微分負性抵抗特性の再現を観測した。今後、この構造を用いて蓄積電荷を利用した浮遊ゲート構造をはじめとしたモノリシック集積回路などへの応用を目指す。

文 献

- [1] N. S. Sokolov, N. N. Faleev, S. V. Gatev, N. L. Yakovlv, A. Izumi and K. Tsutsui, "Characterization of molecular beam epitaxy grown CdF_2 layers by x-ray diffraction and $\text{CdF}_2\text{:Sm}$ photoluminescence," J. Vsc.Sci. Technol. A, vol.13, pp.2703-2708, 1995
- [2] A. Izumi, K. Tsutsui, N. S. Sokolov, N. N. Faleev, S. V. Gastev, S. V. Novikov and N. L. Yakovlev, "High-quality CdF_2 layer growth on $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$," J. Cryst. Growth, vol.150, pp.1115-1118, 1995
- [3] A. Izumi, Y. Hirai, N. S. Sokolov and K. Tsutsui, "Study of band offsets in $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ hetero-structures using x-ray photoelectron spectroscopy," Appl. Phys. Lett. Vol.67, pp.2792-2794, 1995
- [4] R. T. Poole, D. R. Williams, J. D. Riley, J. G. Jenkin, J. Liesegang and R. C. G. Leckey, "ELECTRONEG-ATIVITY AS A UNIFYING CONCEPT IN THE DETERMINATION OF FERMI ENERGIES AND PHOTOELECTRIC THRESHOLDS," Chem. Phys. Lett., vol.36, pp.401-403, 1975
- [5] M. Watanabe, T. Funayama, T. Teraji and N. Sakamaki, " $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ Double-Barrier Resonant Tunneling Diode with High Room-Temperature Peak-to-Valley Ratio," Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, pp.L716-719, 2000
- [6] T. Kanazawa, R. Fujii, T. Wada, Y. Suzuki, M. Watanabe and M. Asada, "Room temperature negative differential resistance of $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ double-barrier resonant tunneling diode structures grown on Si(100) substrates," Appl. Phys. Lett. Vol.90, 092101, 2007
- [7] T. Kanazawa, A. Morosawa, M. Watanabe, M. Asada, "High Peak-to-Valley Current Ratio of $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ Resonant Tunneling Diode grown on Si(100) substrates by Nanoarea Local Epitaxy," SSDM2005, pp.162-163, 2005
- [8] T. Kanazawa, R. Fujii, T. Wada, Y. Suzuki, M. Watanabe and M. Asada, "Control of NDR characteristics of $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ RTDs using Nano-area local growth on Si(100) substrates," MNC2006, 27-B-11, 2006

CdF₂/CaF₂ヘテロ量子井戸構造からの 近赤外($\lambda=2.5\sim 4\mu\text{m}$)EL 発光

本発展継続研究において、CdF₂/CaF₂量子ヘテロ構造からの近赤外～中赤外波長帯発光測定の実験を本格的に行い、今回はじめて、近赤外～中赤外領域にピークを有する発光スペクトルの取得に成功したので報告する。

素子構造

Figure 1(A) に、本研究で作成したEL素子の構造を示す。A CdF₂/CaF₂ 活性層は、シリコン基板に形成されたトレンチ構造の底面に結晶成長され、その上に金属電極が形成されている。伝導帯のバンドプロファイルと、量子井戸サブバンド内の電子の確率密度関数($\psi^*\psi$)をFig.1(B) に示す。電子の注入および引き抜きに必要なバイアス印加を仮定している。活性層は、CdF₂/CaF₂ 2重量子井戸構造であり、層厚シーケンスは、左側のインジェクション層からnm単位で、0.93 / 2.48 / 0.62 / 1.55 / 0.93 のように設計されている。太字はCdF₂ 量子井戸層の層厚を示す。サブバンド間遷移による波長2.2 μm における放射が2.48-nm-厚のCdF₂ 量子井戸中で起こるような設計とした。

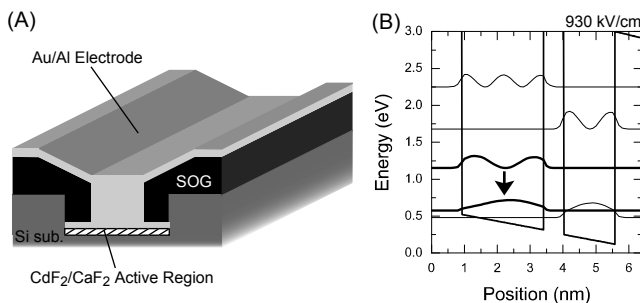


Fig.1 Structure of CdF₂/CaF₂ EL device

作製プロセス

CdF₂/CaF₂ EL 素子の作製プロセスの概略をFig. 2 に示す。本研究は、原子レベル平坦な表面を得るため、n-type Si(111) ミスカット0.1°±0.1° 基板を用いている。そのシリコン基板に、まず、幅30 μm 、深さ1.2 μm のトレンチをリソグラフィとRIEドライエッチングにより形成する。その後、1100 °C 30分の水素ガス中アニールを行って、原子レベル平坦面をトレンチ底部に形成する[7]。その後、保護膜を形成し、結晶成長装置に搬入し、CdF₂/CaF₂活性層を結晶成長する。結晶成長後、フォトリソグラフィとドライエッチング、蒸着によりAu/Al電極を活性層の上に

形成した。最後に、試料基板を厚さ100 μm 以下に機械研磨した後、へき開により長さ1 mm程度に素子分離した。

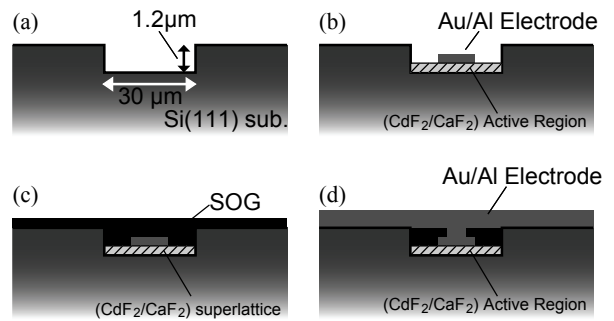


Fig.2 Fabrication process of CdF₂/CaF₂ EL device

EL 測定

EL 測定には、フーリエ変換赤外分光装置 (FTIR) を用いた。受光部には、77 K冷却 InSb デテクターを用い、ステップスキャンならびにロックイン測定が可能な装置構成である。パルス周波数とデューティ比は1 kHz, 50%とした。Fig. 3に室温にて測定したEL スペクトルを示す。注入電流を140mA, 400mA, 700mAと増加させていくと、それにつれて波長2.5 μm 付近にピークを有する明確な発光が得られた。

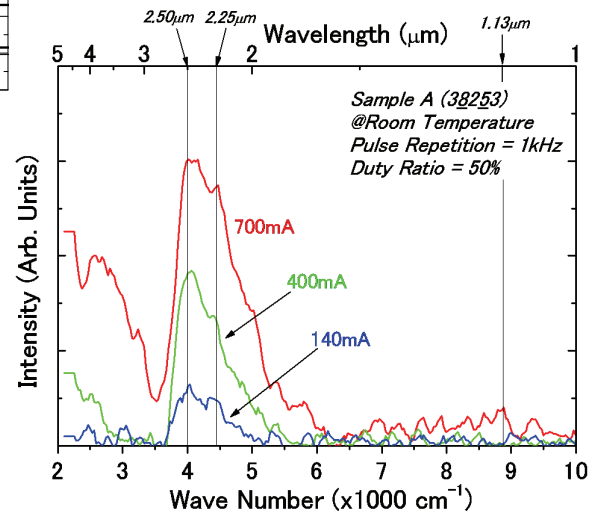


Fig.3 Room temperature EL spectra.

これまでは測定装置の制約により、明確なスペクトルピークが観測されていなかったが、今回得られた成果によりはじめて、 $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ 量子井戸構造からの近赤外～中赤外波長領域におけるEL発光が実証されたといえる。発光スペクトルの半値全幅(FWHM)は100 meV であり、これはサブバンド間遷移のLOフォノン散乱時間から見積もられる値30 meV よりも広がっている。今後、発光スペクトルの温度依存性や量子井戸構造依存性を系統的に調査することにより、物理の詳細が明らかになっていくものと期待される。

結論

パターンニングしたシリコン基板に形成した $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ 2重量子井戸構造を作製し、その試料からの室温EL発光の観測に成功した。スペクトルのピーク波長は約2.5 μm であり、FWHMは 100 meVであった。

REFERENCES

- [1] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum Cascade Laser," *Science*, vol. 264, pp. 553-556, 1994.
- [2] A. Izumi, Y. Hirai, K. Tsutsui, and N. S. Sokolov, "Study of Band Offsets in $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Heterostructures using X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 2792-2794, 1995.
- [3] M. Watanabe, W. Saitoh, A. Aoki, and J. Nishiyama, "Epitaxial Growth of Nanometer-Thick $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ Heterostructures using Partially Ionized Beam Epitaxy," *Solid State Electron.*, vol. 42, pp. 1627-1630, 1998.
- [4] M. Watanabe, Y. Aoki, W. Saito, and M. Tsuganezawa, "Negative Differential Resistance of $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ Triple-Barrier Resonant-Tunneling Diode on $\text{Si}(111)$ grown by Partially Ionized Beam Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. L116-L118, 1999.
- [5] M. Watanabe, T. Funayama, T. Teraji, and N. Sakamaki, " $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ Double-Barrier Resonant Tunneling Diode with High Room-Temperature Peak-to-Valley Ratio," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. L716-L719, 2000.
- [6] K. Jinen, T. Kikuchi, M. Watanabe, and M. Asada, "Room-Temperature Electroluminescence from Single-Period ($\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$) Inter-Subband Quantum Cascade Structure on Si substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 3656-3658, 2006.
- [7] K. Jinen, K. Uchida, S. Kodaira, M. Watanabe, and M. Asada, "Improvement of Electroluminescence from $\text{CdF}_2/\text{CaF}_2$ Intersubband Transition Light-Emitting Structure by Trench Patterning and Hydrogen Annealing of Si substrate," *IEICE Electron. Express*, vol. 3, pp. 493-498, 2006.

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

発展継続研究により得られた成果は主に次の2点である。

これまでシリコン(111)基板上でしか高品質なフッ化物量子構造が得られていなかったが、これを(100)基板上でも得られる見込みを得たこと。これにより、シリコン集積回路との融合可能性が格段に現実近づいたといえる。

フッ化物ヘテロ構造からのサブバンド間遷移発光を研究可能な技術水準に到達したことにより、シリコンプラットフォーム上の光・電子融合アプリケーションの広大な可能性が開かれたといえる。また、物性的な観点からは、これまであまり調べられたことの無い、イオン結晶をベースとする量子ヘテロ構造の学術的特徴や工学的応用分野の研究の端緒となると考えられる。

5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

現在、シリコン基板上に形成可能な微分負性抵抗素子用の材料としては、Si/SiGeヘテロ構造による共鳴トンネルダイオードが品質を上げてきており、ピーク対バレー電流比PVCRが 10^4 という報告があるが、本研究で用いている異種材料の組み合わせを用いたヘテロ構造で得られているPVCRは $10^5\sim 10^6$ であり、高PVCRを要求されるアプリケーションには十分優位性があるものといえる。

微分負性抵抗素子のSi/SiGe以外の材料候補としては、シリコンpn接合をベースとするバンド間トンネル素子いわゆる江崎ダイオードタイプがあるが、最近目立った進展が報告されていない。また、新材料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ がシリコンと格子整合の可能性のあることから $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /シリコンヘテロ構造の作製技術が研究されており、共鳴トンネルダイオードへの適用も検討されている。現在のフェーズは結晶構造評価の段階であり、基礎物性としての有効質量やバンド不連続量も不明なため、現時点では本研究との競合技術になるかどうか不明であるが、シリコン基板上にエピタキシャルで成長できる数少ない異種材料ヘテロ構造材料の候補であり、今後の進展には注目している。

シリコン基板上のヘテロ構造によるサブバンド間遷移レーザーは、Si/SiGeヘテロ構造を用いたものが提案されているが、EL発光特性の研究段階にとどまっている。一方、本発展継続研究の成果により、フッ化物系ヘテロ構造が、EL発光できる段階に到達した。今後、格段に広い波長領域を狙える特長を生かして、光素子応用への可能性について研究を展開していく。

6. 研究実施体制

研究代表者 渡辺正裕 東京工業大学 大学院総合理工学研究科

発展継続研究に参加した大学院生(所属は全員渡辺研究室)氏名	修士・博士	研究項目	参加時期
自念 圭輔	修士・博士課程	CdF ₂ /CaF ₂ サブバンド間遷移レーザーの基礎研究	平成14年4月～平成19年3月

金澤 徹	修士・博士課程	シリコン(100)基板上 CdF ₂ /CaF ₂ ヘテロ構造の結晶成長と共鳴トンネルデバイスへの応用	平成 13 年 4 月～ 平成 19 年 3 月
佐野 洋	卒研究生	電流注入発光素子の作製と測定	平成 18 年 4 月～ 平成 19 年 3 月
内田 薫	修士課程	導波路構造の作製	平成 17 年 4 月～ 平成 19 年 3 月
小平 新志	修士課程	トレンチ構造によるシリコン表面の原子レベル制御と CdF ₂ /CaF ₂ 結晶成長	平成 17 年 4 月～ 平成 19 年 3 月
藤井 亮	修士課程	シリコン(100)基板上 CdF ₂ /CaF ₂ ヘテロ構造の結晶成長	平成 17 年 4 月～ 平成 19 年 3 月
菊池 毅	修士課程	導波路構造の理論計算法の確立	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
諸澤 篤史	修士課程	ナノ領域アニール法の開発	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
村田 博	修士課程	サブバンド間吸収特性の解析	平成 15 年 4 月～ 平成 17 年 3 月

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2005年8月	光通信研究会	箱根	200	研究発表・討論会
2006年8月	光通信研究会	越後湯沢	200	研究発表・討論会

8. 発展研究による主な研究成果

(1) 論文発表 (英文論文 4 件 邦文論文 0 件)

1. K. Jinen, T. Kikuchi, M. Watanabe and M. Asada, "Room-Temperature Electroluminescence from a Single-Period (CdF₂/CaF₂) Inter-subband Quantum Cascade Structure on Si Substrate", Jpn. J. Appl. Phys., vol. **45**, no.4B, pp. 3656-3658, 2006.
2. K. Jinen, K. Uchida, S. Kodaira, M. Watanabe, and M. Asada, "Improvement of electroluminescence from CdF₂/CaF₂ intersubband transition light-emitting structure by trench patterning and hydrogen annealing of Si substrate", IEICE Electron. Express, vol. **3**, no. 23, pp. 493-498, 2006
3. T. Kanazawa, R. Fujii, T. Wada, Y. Suzuki, M. Watanabe, and M. Asada, "Room temperature negative differential resistance of CdF₂/CaF₂ double-barrier resonant tunneling diode structures grown on Si(100) substrates", Appl. Phys. Lett., vol. 90, pp. 092101-1-092101-3, 2007.
4. T. Kanazawa, A. Morosawa, R. Fujii, T. Wada, Y. Suzuki, M. Watanabe, and M. Asada, "Suppression of Leakage Current of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Structures Grown on Si(100) Substrates by Nanoarea Local Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys, in press.

(2) 口頭発表

① 学会

国内 9 件, 海外 4 件

② その他

国内 2 件, 海外 0 件

(3) 特許出願 (本研究に係わり、JST から出願したものとで研究機関から出願したもの)

出願元	国内 (件数)	海外 (件数)
JST	0	0
研究機関	0	0
計	0	0

(4) その他特記事項

特になし

9. 結び

研究成果の概要で具体的に記述したように、さきがけ研究を格段に発展させるための研究として2年半行った本発展継続研究では、さきがけ研究で得られた研究成果を基礎として用いることにより、デバイス応用の可能性を格段に広げるためのポイントを2点ほど選定し、結果としてマイルストーン的な成果を達成したものとする。本研究で提案している特長的な微小領域結晶成長技法に関しては、透過電子顕微鏡による断面格子像の試料作成が成功しなかったため、格子の接合構造に関する直接的な評価ができていないが、今後かならずや電顕レベルの評価手法を確立するとともに、ナノ領域エピタキシャル成長法の理論的な枠組みを与えて、学術・工学上の基礎固めを行うことを目標としたい。新材料の結晶成長法とデバイス応用可能性に関する探索的研究という性格上、応用面に関する具体的な数値目標は掲げにくいですが、電子的にも光学的にも非常に特徴的な新規な現象が発見されてきているので、それらの現象の学問的な基礎付けを行いつつ、今後ナノサイズ領域にいやおう無く突入していくエレクトロニクス界にインパクトのあるデバイス・デモンストレーションを狙って研究を進めていきたい。

最後に、さきがけ研究、ならびにそれに続く発展継続研究は、研究費のみならず、研究者間のつながりの上でもまたとないチャンスを得て、きわめて有意義な経験をさせていただいたと感謝しております。また、研究総括をはじめ領域アドバイザーの先生方との議論や技術参事からのご意見は、個々の事象に対するコメントの域を超えて、個人の意識の中で時間をかけて蒸留・純化され、今後とも研究を進めていく上での太い柱として精神的な支えとなると確信しております。貴重な経験をさせていただきまことにありがとうございました。このようなシステムを継続的にご提供いただけるよう関係各位にはご配慮のほどお願い申し上げます。