

研究報告書

「水素終端IV族原子層を用いた室温動作新機能素子の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 安武 裕輔

1. 研究のねらい

現代の高度情報化社会は、洗練された微細加工技術による究極的なシリコン集積技術により支えられてきた。一方、原子レベルに及ぶ究極的な微細化の先にあるシリコン CMOS の限界を打破する試みとしてIV族半導体(シリコン・ゲルマニウム)の機能向上が要求されている。さらにシリコンフォトニクスに代表されるシリコン基板上光電子融合回路による低消費電力・超高スループット信号伝達を実現する上でも、間接遷移IV族半導体への光機能付与が期待されている。IV族元素である炭素単原子層から構成されるグラフェンによる究極的な低次元化によるバンド改変・機能発現は、他物質による原子層構造形成と新規物性探索の指針を与えた。一方シリコン・ゲルマニウム単原子層(シリセン・ゲルマネン)はスピン軌道相互作用による新規物性への期待がありながら、未結合手(ダングリングボンド)が活性であり大気安定性や成長基板の制限など課題がある。ダングリングボンドを化学修飾基による終端処理可能であればIV族原子層材料の大気安定性を確保するとともに、化学修飾基選択によるバンド構造制御が期待できる。またシリコン CMOS 技術との融合を指向する上でシリコン基板上での結晶成長技術の確立は重要である。本研究は、分子線エピタキシによるIV族半導体結晶成長とアルカリ土類金属の(デ)インターカレーション技術の融合によりシリコン基板上における化学修飾ゲルマニウム原子層(ゲルマナン)構造の作製方法の確立を行い、IV族半導体のバンド構造改変による直接遷移・高移動度化を目的とした材料開発と機能評価を行った。環境親和性の高いIV族半導体を用いた多彩なバンド構造の実現は CMOS 技術融和によるデバイス性能向上のみならず、製造・廃棄の生体・環境負荷を抑制し、脱レアアース・グリーンテクノロジーなど持続可能社会への貢献が期待できる。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、IV族半導体、特にゲルマニウムを基本材料として、化学修飾ゲルマニウム原子層を用いた新機能素子の創成を目的とする。化学修飾ゲルマニウム原子層は(1)ダングリングボンド被覆による大気安定性、(2)間接遷移から直接遷移型へのバンド構造変化による光機能発現と移動度向上が期待される(図 1)。一方結晶成長は粉末試料などと限定的であり、微細加工など他技術融合に向けてシリコン基板上での結晶成長技術の確立が必須である。そこで本研究では A.シリコン基板上への化学修飾ゲルマニウム結晶成長技術の確立、B.ゲルマ

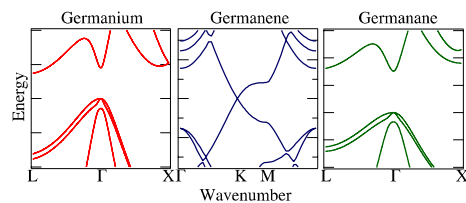


図 1 結晶構造によるバンド分散変化 (左)バルク Ge, (中央)Ge 単原子層, (右)化学修飾 Ge 原子層のバンド構造

ナン化学修飾基選択によるバンド端変調の実証、C.水素終端ゲルマナンの伝導特性評価の3つのテーマに関する研究をすすめた。

研究テーマ A として固体ソース分子線エピタキシ(MBE)によるシリコン基板上への化学修飾IV族半導体結晶成長手法の確立を行った。化学修飾IV族原子層構造を作製する上でIV族原子層間にアルカリ土類金属をインターカレートした Zintl 相(Ca(IV族元素)₂)構造の形成が重要である。これまで CaGe₂ 結晶成長は①CaとGeを真空封入した石英菅の加熱, ②Ge基板への反応性エピタキシなどが報告されていたが結晶サイズ、制御性ともに課題があった。そこでまず、固体ソース分子線エピタキシによるCaとGeの交互蒸着法を用いて2インチシリコン基板上へのCaGe₂結晶成長手法を開発した。またCa介在Geエピタキシ方法の開拓により(1)ゲルマニウムのStranski-Krastanovモードの回避, (2)CaGe触媒効果によるゲルマニウムワイヤ形成, (3)Caサーファクタント・インターカレント効果によるシリコン基板上CaGe₂結晶成長に成功した。

研究テーマ B として化学修飾ゲルマニウム原子層構造の作製と化学修飾基選択によるバンド構造変化の実証を行った。化学修飾ゲルマニウム原子層構造は結晶成長した。フォトルミネッセンスから化学修飾基に依存した発光ピークを観測し、化学修飾基選択によるバンド構造変調を実証した。

研究テーマ C として水素終端ゲルマニウム原子多層膜(ゲルマナン)の伝導特性評価を行った。これまでゲルマナン結晶は粉末試料がほとんどのため、電極形成の困難さから電気伝導に関する報告は限定的であり、温度依存性、磁場依存性、3端子構造によるゲート変調などは未踏であった。そこでイオン液体をゲート絶縁体に用いた電気二重層トランジスタ(EDLT)を作製し、電気伝導特性評価を行ったところ、明瞭なゲート変調を初めて観測し、磁気抵抗測定からバンド構造変調による高移動度化を示唆する結果を得た。

(2) 詳細

A) シリコン基板上への化学修飾IV族半導体結晶成長手法の確立

化学修飾IV族原子層構造はIV族原子層間にアルカリ土類金属(Ca)をインターカレートしたZintl相を形成後、溶液によるトポタクティック反応によりCaを除去し、IV族原子層構造を保持したままダングリングボンドを化学修飾することで作製する(図2)。

Zintl相(Ca(IV族元素)₂)結晶は、CaとGeを真空封入した石英菅の加熱・徐冷により作製されていたが、粉末形状、また結晶成長時間が1週間程度、トポタクティック反応に要する時間も1週間から10日、と長時間を必要とする。もしMBEを用いたシリコン基板上へのZintl相結晶成長が可能なら、(1)結晶サイズの大面積化・結晶性向上、(2)薄膜化による反応時間短縮、(3)電極形成などのプロセス簡便化が期待できる。これまで

CaGe₂結晶成長に関しては固相・反応性エピタキシ、Ca・Ge共蒸着などが報告されていたが、CaGe相混在や膜厚制御が困難といった問題があった。

そこで、固体ソース分子線エピタキシによるCaとGeの原子層交互蒸着法を用いて2インチシリコン基板上へのCaGe₂結晶成長手法を行った。Ge層数はRHEEDパ

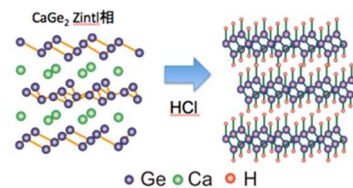


図2 化学修飾Ge原子層作製法

タンから、Caは基板温度をある程度高温に設定することでCa単層成長が可能である。まずCa

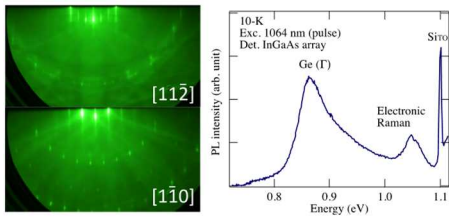


図3 Ca 介在 Ge エピタキシ
(左)Si/Ca/Ge の RHEED パタン. (右)Ge 薄膜 PL

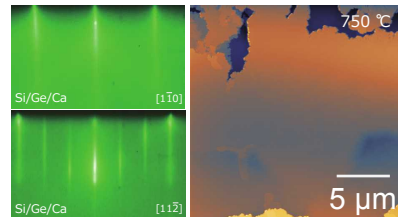


図4 Si 上 CaGe₂ 薄膜
CaGe₂ の(左)RHEED パタン (右)AFM 像

上の Ge 成長モード観測のため、Si/Ca(単層)/Ge(50nm)構造の Ca 介在 Ge エピタキシを試みた。通常 Si 上 Ge は格子不整合のため Stranski-Krastanov モード型成長となるが、Ca 介在効果により RHEED パタンは 2D 成長していることを発見した(図 3)。成長した Ge の発光観察から Ge 結晶の形成を確認した。また基板温度制御によりCaGe 触媒効果によるゲルマニウムワイヤ形成、そして、Ca サーファクタント・インターカレント効果によるシリコン基板上 CaGe₂ 結晶成長に成功した(図4)。AFM 像・光学顕微鏡から評価した CaGe₂ 結晶サイズとして 20~50um 四方程度が得られた。

B)化学修飾基選択によるゲルマナンバンド構造変調

化学修飾ゲルマニウム原子層構造は結晶成長した CaGe₂ 薄膜を塩酸(HCl)、ヨードメタン(CH₃I)、ヨードエタン(C₂H₅I)などに浸漬することで塩素やヨウ素により Ca をデインタカレートし、Ge 原子層表面を水素やメチル基、エチル基で終端することで作製できる(トポタクティック反応、図 2)。CaGe₂ 薄膜は酸化されやすいため低温、またはアルゴンガス雰囲気下で反応を行った。通常バルクゲルマニウムの発光は室温では間接遷移端由来蛍光が 0.66 eV、直接遷移端由来蛍光が 0.8 eV 付近に発光ピークが観測される。一方、化学修飾処理したゲルマニウム原子層膜では 1.5 eV から 1.9 eV に発光ピークが観測され、原子層構造形成と化学終端処理によるバルクからのバンド構造改変を実証した。また 500 ps 程度の発光寿命が観測され直接遷移化を示唆しているが、結晶欠陥の影響などを含め詳細な評価が必要である。

フッ素化処理によりインターカレートした Ca を CaF₂ へと変化させることが報告されている。本研究で構築した分子線エピタキシによる精密層数制御技術を用いることで絶縁層 CaF₂ 上への新規IV族原子層構造作製が可能となる。そこで Si 上 CaGe₂ 薄膜を BF₄⁻イオン含有液体中で加熱処理を行いカルシウムのフッ化処理を行ったところ Si 基板上で CaF₂ 絶縁層に挟まれた Ge 層構造構築に成

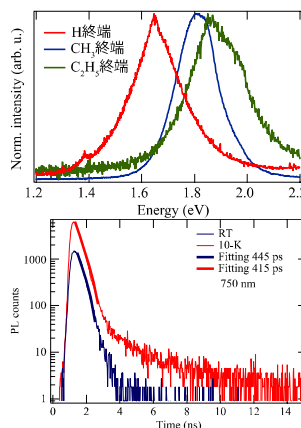


図5 化学修飾ゲルマナンの発光スペクトル(上図)と蛍光寿命(下図)

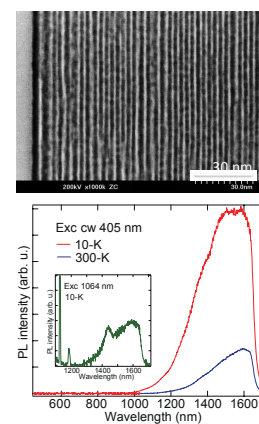


図6 フッ素処理 CaGe₂ の断面 TEM(上図)と発光スペクトル(下図)

功し、フォトルミネッセンスから Ge 量子構造由来の発光を観察した(図 6)。

C)イオン液体を用いたゲルマナン電気二重層トランジスタの作製

ゲルマナン構造により間接遷移型 Ge のバンド構造が「点にバンド端を有する直接遷移端への変換が期待され、それにとまなう移動度向上が予測される。そこでシリコン基板上にエピタキシャル成長した CaGe₂ 結晶に HCl 処理を施した後、金属電極(Au/Ti)パターンを形成後、イオン液体(DEME-TFSI)を用いた電気二重層トランジスタを作製した。室温においてアンバイポーラなトランジスタ特性を初めて観測した(非公開研究成果)。ホール測定から室温における電子移動度は 28 cm²/Vs 程度となり、予測より低い結果となったがこれは電極パターンが数百 μm と大きく、複数グレインをまたいだ測定となっているためである。一方磁気抵抗測定から 150K でゲート電圧印加状態において 4700cm²/Vs 程度のホール移動度が観測された。デバイス歩留まりからサンプル数が十分ではないが複数グレインをまたいでいるにもかかわらずこの値はゲルマナンを用いた高機能素子を志向する上で期待のもてる結果である。

3. 今後の展開

エレクトロニクスの中核材料であるIV族半導体の機能向上に対する要求は恒常的である。今後も本研究で開拓した技術を用いて化学修飾IV族原子層材料の電氣的・光学的特性の機能向上を追求する。とくにメチル終端系は溶液反応の歩留まりにまだ難があるが、大気安定性・発光強度などは優れており、伝導特性においても電場・磁場・歪印加環境下におけるトポロジカル物性の発現が期待されているものの未踏である。またバンド構造変調の直接的な証明も必須である。そのためトランジスタ・LED などデバイス作製と併せて、光電子分光・走査型トンネル顕微鏡などによる観察を通してIV族原子層材料の物性評価をすすめ、次世代エレクトロニクス基盤材料を目指して、研究を展開していきたい。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

化学修飾IV族原子材料の創成と機能発現として、結晶成長技術の確立から、LED・レーザーなどの発光素子、トランジスタ作製による高電子移動度の実証までを目的として、研究をすすめさせて頂いた。結晶成長装置が無い状態からの開始であったが、固体ソース分子線エピタキシャル装置導入から支援していただき、シリコン基板上への Ca と Ge に関する MBE を確立し、IV族結晶成長技術に関して新たな知見を得ることができ、いくつかの新規構造の作製手法をさきがけ研究で確立することができた。これらの手法は今後他の結晶成長、インターカレーション法として広がりをもつものである。一方、結晶成長へ固執するあまり、LED や FET 作製への展開が遅れたことは反省すべきである。また本研究は状況的に本研究者一人でほとんどすすめる事になってしまい、デバイスプロセスの試行回数や構造評価、外部発表が不十分な点があり、人員配置を含め反省すべき点である。新規材料開拓という点ではシリコン基板上でいくつかの新規化学修飾ゲルマナンの作製に初めて成功し発光観察を通じてバンド変調・直接遷移化を示唆する結果をえたことはIV族半導体材料への光機能付与という観点からインパクトは大きい。伝導特性においても水素終端ゲルマナンにおいて初めて両極性 FET 動作を実証し、高電子移動度材料が要求されている SiCMOS 分野への寄与が期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

原子層 2 次元系(グラフェンなど)の概念を半導体エレクトロニクスの中心材料であるシリコンに拡張して、新しい電子材料シリセン(シリコン原子層膜)を実現する試みが脚光を浴びているが、本研究はさらにその先を行くゲルマニウム原子層膜に取り組む挑戦的でユニークな「さきがけ」らしい研究である。

具体的には、ゲルマニウムのグラフェン様化合物であるゲルマナンを水素終端したゲルマナンを高品質に広い面積で作製し、エレクトロニクス応用への基礎を確立する研究を推進した。作製した膜では、さらなる検討が必要であるが、直接遷移の理論予測と矛盾しない室温発光が観測され、ゲルマナンを絶縁膜上に転写した試料などで電氣的測定も徐々に可能になりつつある。

Ca を用いたエピタキシャル成長には独自性も認められ、物性評価が可能なサイズ・形状のゲルマナン作製に成功し、新しい 2 次元物質としての可能性を開いたことは評価に値する。「さきがけ」スタート当初は試行錯誤が多かったが、MBE に Ca 用 K-cell を導入したことにより、研究進捗状況が好転した。ゲルマナン、ゲルマニウムなどの間接-直接遷移端のエネルギー差が小さい材料では、バレー内緩和・バレー間散乱が光学特性に及ぼす影響が大きいが、ゲルマニウムを用いて、半導体材料全般に適用可能なバレー緩和過程を含めた吸収、発光特性の理解を進めるなど、関連する成果もあげた。

ゲルマニウム単原子層がきちんとできていることが様々な物性測定から明らかになれば、科学的な基礎研究としてのインパクトは非常に高く、単層で室温発光していることが確認できれば発光素子、スピン量子デバイスへの展開の可能性も拓ける。得られた水素(あるいはメチル)終端ゲルマニウム単原子結晶の物性評価を継続して、高いレベルの公表論文にまとめることを期待したい。「さきがけ」で培った研究者ネットワークを利用してデバイス、回路、アーキテクチャの各レイヤーと連携する方向を考えると、よりインパクトのある原子層半導体の研究進展が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Sakamoto, S. Hayashi, Y. Yasutake, and S. Fukatsu: "An alternative route for efficient optical indirect-gap excitation in Ge", Appl. Phys. Lett. **105**, 042101[1-3] (2014).
2. F. Omura, Y. Yasutake, and S. Fukatsu; "Photoluminescence from a quantum well in a ghost cavity" Appl. Phys. Express **9**, 032402[1-3] (2016).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Y. Yasutake and S. Fukatsu “Valleytronic photonics in Ge-based structures”
EMN Meeting on Quantum Technology (Beijing, April 15) (2015). (Invited)
2. Y. Yasutake and S. Fukatsu, “Epitaxial growth of methyl-terminated germanene
multilayers on silicon”
PacifiChem2015, 1349 (Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA)