

## 論文内容の要旨

論文題目 酸化物の原子層レベル制御と界面電気特性に関する研究  
氏名 清水 貴 思

半導体デバイスの微細化に伴い  $\text{SiO}_2$  よりも大きな誘電率を有し、なおかつ  $\text{SiO}_2$  と同等以上のデバイス性能を示す高誘電率ゲート絶縁膜材料の開発が不可欠になっている。遷移金属酸化物もその有力な候補の一つとなっているが、 $\text{Si}$  等の半導体に比べて、その原子層レベルでの表面・界面制御技術の開発は遅れている。本研究では、接合デバイスの作製に不可欠な多元系遷移金属酸化物の表面・界面制御技術の基礎研究として、分子線エピタキシー法による酸化物超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) のエピタキシャル成長様式の観察とその制御、及び高誘電率酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  を用いて作製した誘電体ショットキーダイオードの特性制御とその電子構造の解明を目的に研究を行った。

本研究では独自に開発した MBE 装置を用いる。MBE 装置には、冷凍機を用いることによって制御性と安全性に優れた高純度オゾン供給装置が装着されている。高純度オゾンの高い酸化力によって、酸化物超伝導体の MBE 成長と酸化物半導体単結晶の真空槽内での in-situ 表面処理が実現される。

酸化物超伝導体 YBCO の理想的な 2 次元成長を実現するためにフラックス法で YBCO バルク単結晶を作製し、その表面に高純度オゾンによる表面処理を施すことによって、ホモエピタキシャル成長を実現する。これまで  $\text{SrTiO}_3$  基板や  $\text{MgO}$  基板などを用いたヘテロエピタキシャル成長が研究されてきたが、ヘテロエピタキシャル成長では格子不整合性に起因した格子歪の影響が避けられず、スパイラル成長を示す表面形態が報告されていた。成長炉に温度勾配をつけることによってフラックスが降温時に成長表面から自動的に取り除かれ、ほぼセルフスタンディン

グの状態 YBCO 単結晶が得られる。その表面において原子層レベルで平坦なテラスと  $1\mu\text{m}$  間隔で整然と並ぶ直線性の優れた高さ 1 分子層のステップを初めて観測した。As-grown 単結晶表面の RHEED 像はわずかに回折像が認められる程度であるが、高純度オゾンを用いた表面清浄化を行うと、明瞭なストリーク像を得る事ができる。このようにオゾン表面処理を施すことによって、バルク YBCO 単結晶の清浄表面をホモエピタキシャル成長用基板として用いる事に初めて成功した。オゾン表面処理は YBCO 単結晶の研磨表面にも有効であり、残留フラックスのない原子層レベルの平坦表面を機械化学研磨で作製する事ができる。

図 1 のように、これまでの報告中で最も振幅強度の減衰が小さく長時間振動が持続する、明瞭な RHEED 振動現象がホモエピタキシャル成長で初めて観測された。成長後の表面モフォロジーを AFM で観測すると、図 2 の様に成長前に観測されていた  $1\mu\text{m}$  間隔で整然と並ぶ 1 分子層のステップとテラス構造に対応した表面モフォロジーが観測された。これは巨大なユニットセルを持つ多元系酸化物 YBCO において、理想的な 2 次元核成長、すなわち Frank-van der Merwe 成長が実現した事を、MBE 成長時の RHEED 振動と成長後の表面モフォロジー観察の双方で実証した初めての結果である。一方  $\text{SrTiO}_3$  基板や  $\text{MgO}$  基板上へのヘテロエピタキシャル成長を行うと、それぞれ Stranski-Krastanov 成長と Volmer-Weber 成長を示唆する RHEED 強度変化が観測される。

薄膜成長による更なる構造制御の可能性を追及するため、YBCO 薄膜を  $\text{MgO}$  基板上に原子層に対応した供給量で逐次に堆積してエピタキシャル成長する。構成元素を同時に供給する条件では  $\text{MgO}$  基板上で RHEED 振動現象を観測することはないが、逐次供給条件では明瞭な RHEED 振動が観測される。概ね 1 分子層の成長を周期とする大きな振動の他に、各原子層の堆積時にも特徴的な RHEED 強度の変化が観測される。また成長中の RHEED 像にも、明らかに共蒸着条件とは異なる 2 次元成長の実現を示

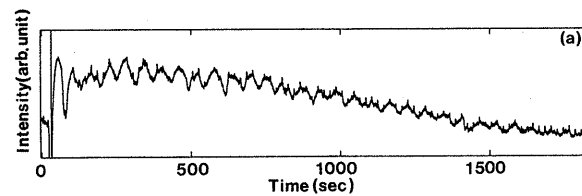


図 1 YBCO のホモエピタキシャル成長中に観測された RHEED 振動

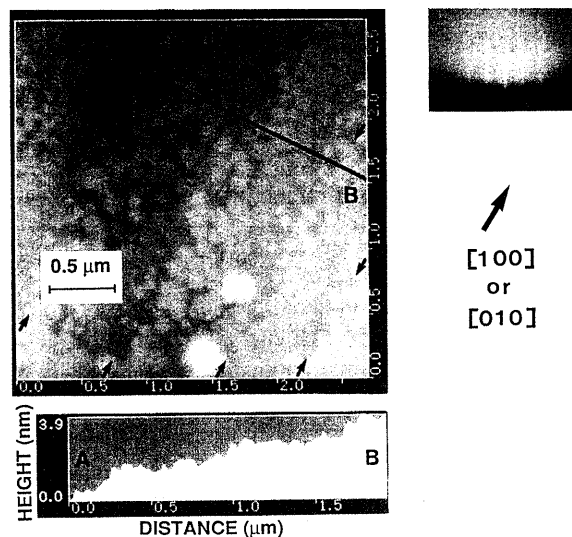


図 2 35 nm ホモエピタキシャル成長した後の YBCO 薄膜表面の RHEED 像, AFM 像と A-B 間における断面図。図中の矢印は, ステップに対応した構造を示している。

す結果が得られる。格子不整合性に対する許容度が增大すること、分子層以下の成長単位で構造制御が実現できる可能性があることの2つが逐次供給法における重要な結果である。

次にオゾン表面処理を酸化物単結晶に適用して、原子層レベルで構造制御された酸化物接合デバイスを作製し、酸化物デバイスの接合特性制御とその理想的界面の電子構造について研究した。

まず酸素中で高温アニール処理を行い Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> (001) 単結晶表面を原子層レベルで平坦化した。その表面上に ex-situ でショットキー電極を堆積すると、これまでの報告通り大きな逆方向リーク電流が流れる整流特性が観測される (図 3(b) 参照)。それに対して平坦化処理後に超高真空チャンバー内でオゾン表面処理を施して清浄表面を実現し、更に in-situ で電極を堆積したショットキー界面を形成すると、逆方向電流が劇的に低減される。逆方向電流は測定限界以下にまで低減され、また順方向特性も飛躍的に向上し、その結果これまでで最も理想に近い酸化物半導体のショットキー接合を実現する事ができる (図 3(a) 参照)。そのとき整流比は 9 桁以上であり世界最高の整流比が実現される。またこの方法を TiO<sub>2</sub> に適用してショットキー接合を作製しても同様の結果が得られ、9 桁以上の整流比が得られる。すなわち開発した原子層レベルで平坦化した表面をオゾンで表面処理した後、in-situ で界面を形成するという酸化物界面形成法が理想に近い酸化物接合デバイスを作製する一般的な方法である事がわかる。

理想的な Au/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 界面が実現した結果、通常の半導体では観測されない、SrTiO<sub>3</sub> ショットキー接合に固有の電気特性が次々に明らかになった。まず、SrTiO<sub>3</sub> の誘電率が温度依存性を持つ事を反映して、系統的な静電容量の温度依存性が観測された。また SrTiO<sub>3</sub> の誘電率に電解依存性が存在することを反映して、C<sup>2</sup>-V 特性に明瞭な非線形性が観測された。90K~270K の全ての温度領域で 9 桁以上の整流比を示す系統的な電流-電圧特性が得られ、熱電子放出理論による解析の結果、ショットキー障壁高さに温度依存性が存在するという特異な現象が明らかとなった。この現象は光電流特性の温度依存性においても観測され、トンネル電流や障壁高さの不均一性では説明できない現象であることが判明する。そこで理想的な金属/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 界面において、界面の誘電率が本質的にバルクとは異なるとするモデルを提案した。シミュレーションによる解析を行った結果、図 4 のように I-V 特性と C-V 特性が定量性良く再現でき、

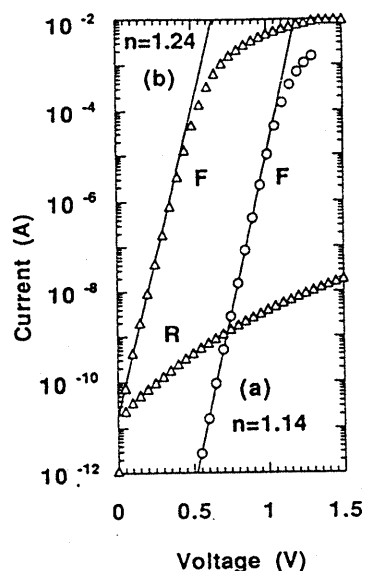


図 3 Au/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>(001) ショットキー接合の電流-電圧特性。(a) オゾン表面処理有り、(b) オゾン表面処理無し。F は順方向特性、R は逆方向特性。測定温度は室温。オゾン表面処理を施した接合の逆方向電流は測定限界以下である。

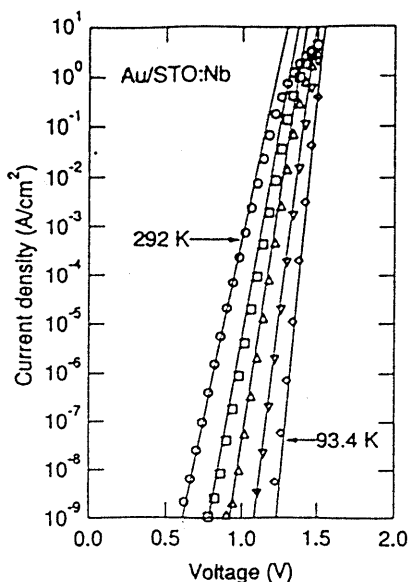


図 4(a) Au/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> ショットキー接合の電流-電圧特性の温度依存性。実線はシミュレーションによる計算値。

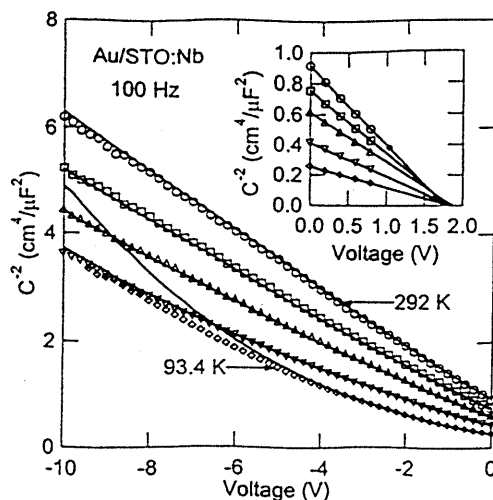


図 4(b) Au/Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> ショットキー接合の C<sup>2</sup>-V 特性の温度依存性。実線はシミュレーションによる計算値。

提案したモデルが妥当であることが明らかとなった。

以上、本研究によってオゾンを用いた表面清浄化技術が、酸化物表面・界面の電子状態制御に極めて有効である事が明らかとなった。表面清浄化を行うことによって、半導体における MBE 技術を酸化物薄膜に適用する事が可能となり、半導体と同様、原子層レベルの極めて精緻な構造制御が実現できる可能性が示された。また本研究によって初めて、超高真空装置内で酸化物の表面清浄化を行い in-situ で界面を形成する酸化物界面形成技術が開発され、酸化物半導体でも理想に近いショットキー接合が実現できることが示された。これは酸化物においても半導体と同様の極限的新規プロセス技術を開発することで、極めて制御性の優れた接合デバイスを実現しうることを実証した、画期的な成果である。今後機能性酸化物を用いた接合デバイスを作製するにあたり、オゾンなどの活性酸素を用いた表面処理の重要性がますます大きくなると考えられる。