

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2884357号

(45)発行日 平成11年(1999) 4月19日

(24)登録日 平成11年(1999) 2月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 51/00

H 0 1 L 29/28

H 0 1 B 5/00

H 0 1 B 5/00

A

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平1-299563

(22)出願日 平成1年(1989)11月20日

(65)公開番号 特開平3-160759

(43)公開日 平成3年(1991)7月10日

審査請求日 平成7年(1995)1月19日

特許権者において、権利譲渡または実施許諾の用意がある。

(73)特許権者 999999999

日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番地18号

(72)発明者 日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番地18号

審査官 恩田 春香

(54)【発明の名称】 誘電体ヘテロ超低抵抗膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】有極性と無極性の誘電体膜を重ねたヘテロ膜を金属膜で挟んだ構造で、ヘテロ膜の界面にポテンシャル井戸が発生し、この井戸に電子ガスが充満することにより二次元導電面を形成し、室温以上で膜面方向に金属以下の抵抗率を持つ超低抵抗膜。

【請求項2】前記のヘテロ膜は少なくともその一方の有極性の誘電体膜がラングミュア・プロジェクト膜であることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の超低抵抗膜。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は有極性と無極性の誘電体膜とくにラングミュア・プロジェクト(LB)膜のZ形膜或いはA形膜(有極性膜)とY形膜(無極性膜)とを重ねて作製したLBヘテ

ロ膜を金属膜で挟み、膜面方向の抵抗が金属より極めて低くなる様な超低抵抗膜に関する。

従来の技術

一般に誘電体は絶縁体でもある。本発明の様に誘電体が室温あるいはそれ以上の温度において金属より遥かに低い超低抵抗値を示す材料は今まで皆無である。しかし本発明で作製された様に有極性と無極性のヘテロ膜によって電子ガスの充満する数十の厚さのポテンシャル井戸の面が出来れば、十分に二次元低抵抗面の発生することが考えられる。

発明が解決しようとする問題点

電子ガスの充満したポテンシャル井戸による数十の厚さの二次元導電面を構築することと、これを誘電体膜で挟む構造を作製することが必要である。この様な構造は[誘電体/金属の超薄膜/誘電体]の形と同様で、金

属面内で超伝導の発生することも期待されて来た。

問題点を解決するための手段

有極性の膜として利用出来るものにZ形又はA形のLB膜がある。これは電圧を印加しなくても強誘電体の飽和分極程の大きな分極を持っている。又広い面積にわたって均一なポテンシャル井戸を形成させるために、膜を累積する面を平滑にすることが必要であり、これにはシリコン・ウエーハの酸化膜(SiO₂膜)面が使用出来る。

(実施例)

次に本発明の誘電体ヘテロ超低抵抗膜の実施例について図面を参照して説明する。

実施例1

この実施例においては第1図、第2図に示す様に、先ず表面に酸化シリコン(SiO₂)の絶縁膜(2)(厚さ:5000程度)を持つシリコン・ウエーハ(1)の上にアルミニウムの薄い蒸着膜(3)を形成する。該蒸着膜(3)は厚さ数百nmであり幅は10mmであって、その膜上30mm離れた両端から測った抵抗はほぼ600Ωである。次いで該蒸着膜(3)の上にLB法によって4~6単分子層アラキンのLB膜(4-a)とやはり同数の単分子層よりなる2-ペンタデシル-7,7,8,8-テトラシロキノジメタン(C₁₅・TCNQ)のLB膜(4-b)を重ねてLBヘテロ膜(4)を被着させる。更に該LBヘテロ膜(4)の上に金蒸着薄膜(5)を被着させることによって該LBヘテロ膜(4)の垂直方向に対して[Al/LBヘテロ膜/Au]の構造を有する本発明の誘電体ヘテロ超低抵抗膜が形成される。そして最後に測定端子として9個の金の電極(6)が該金蒸着薄膜(5)の上に蒸着される。ここでアラキンのLB膜はY形で殆ど分極の無い無極性の膜で、C₁₅・TCNQのLB膜はZ形で大きい分極を持つ有極性の膜である。

第3図はアルミニウムの蒸着膜(3)及び金の蒸着膜(5)を含むLBヘテロ膜(4-a、4-b)の膜に垂直な断面のポテンシャル図(横方向は膜の断面、縦方向はポテンシャル)を示す。簡単化のために無極性誘電体と考えられるアラキンのLB膜(4-a)と有極性誘電体とされるC₁₅・TCNQのLB膜(4-b)の誘電率と厚さを同じとしてこれらをdとし、両LB膜の面とアルミニウム及び金との間の障壁の高さを同じくとした。両金属蒸着膜が図のように同電位になるとき、有極性膜に生じている分極電荷±P[C/cm²]によってLB膜中には電界E[V/cm]が発生し、LB膜には分極が生じる。無極性LB膜(4-a)に発生した分極電荷を±q[C/cm²]とし有極性LB膜(4-b)にも分極電荷が生じるのでこれを±p[C/cm²]とする。また同時に両LB膜に接する両金属蒸着膜の内表面にも電荷±Q[C/cm²]が誘起される(電荷の中性から両金属蒸着膜に誘起される電荷は等量で異符号である)。このように発生した電界Eによって両LB膜の界面のポテンシャルが低下してポテンシャル井戸が生じる。第3図はこのように簡単化して描かれ

たものである。以下にポテンシャル井戸の深さHをもとめてみる。

電磁気学によると、電界Eは電荷P、Q、pと誘電率εによって次のように表される(p≪Pなるためにpを省略する)。

$$-E = \{(-Q + q) / \epsilon\} = \{(-P + Q) / \epsilon\}$$

$$(-Q + q) = (-P + Q) \quad (1)$$

よって

$$2Q = P + q \quad (2)$$

一方電磁気学の基本定理から、分極電荷qと電界Eとの間には次の関係がある。

$$q = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E \quad (3)$$

ただし、 ϵ_0 、 ϵ_r は真空誘電率、LB膜の比誘電率である。(1)、(3)式より

$$\{q / \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\} = -\{(-Q + q) / \epsilon_0 \epsilon_r\}$$

$$q = \{(\epsilon_r - 1) / (2\epsilon_r + 1)\}Q \quad (4)$$

(2)、(4)式より

$$Q = \{3(\epsilon_r + 1) / (2\epsilon_r + 1)\}P \quad (5)$$

(4)、(5)式より

$$q = \{3(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 1) / (2\epsilon_r + 1)^2\}P \quad (6)$$

従って井戸の深さHは{(E) × (d)}であり、

(1)、(5)、(6)式より

$$H = (E) \times (d) = d(1 / \epsilon_0 \epsilon_r) [\{3(\epsilon_r + 1) / (2\epsilon_r + 1)\}P - \{3(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 1) / (2\epsilon_r + 1)^2\}P] \quad (7)$$

実施例1では、C₁₅・TCNQのLB膜の単分子層の厚さは約25nmであり、このLB膜は四層程度累積されている。従ってd = 100nmとする。両LB膜とも比誘電率は $\epsilon_r = 3.0$ 程度である。またC₁₅・TCNQの分子は長さが単分子層の厚さ25nmで、断面積はほぼ40nm²であって分子の体積は100nm³となる。また我々の研究によれば、この分子の双極子モーメントは約13デバイであった。これらのデータを用いて分極Pを計算すると

$$P = \text{単位体積中の双極子モーメントの総和}$$

$$= 43.3 \times 10^{-7} [C/cm^2] \quad (8)$$

上に得られたPの値と ϵ_r の数値を(7)式に入れて井戸の深さHを計算する下式のような値が得られる。

$$H = 20 [V] \quad (9)$$

第3図に示した障壁の高さは種々の誘電体と金属に対して1V程度であるので、井戸の深さは両側の金属のフェルミ準位より十分に低くなり、両側の金属より自由電子が井戸に流れ込んで、井戸は導電性になると考えられる。

種々の分子の双極子モーメントの大きさが報告されているが、大体1~10デバイである。我々の研究結果の13デバイは少し大きいと思われるが、もっとモーメントが小さくても十分に二次元の導電性のポテンシャル井戸は形成されると考えられる。

第4図は四端子法による抵抗測定回路である。本発明の誘電体ヘテロ超低抵抗膜の上に蒸着された9個の金電極の中の最外側の一对の電極(6-1、6-9)から電源(8)によって電流を流し入れさせ、他の一对の電極(6-a、6-b)の間の電圧降下(v)を電圧計(10)で測って、該電極(6-a、6-b)の間の誘電体ヘテロ超低抵抗膜の抵抗を求める。この時、該電圧計(10)は十分に内部抵抗が高いものであり、該電極(6-a、6-b)の間の該電圧降下(v)を正しく測定している。電流計(9)は最外側の該電極(6-1、6-9)間を流れる電流Iを測定する。酸化シリコン(SiO₂)の絶縁膜(2)は厚さが5000Åもあって極めて良好な絶縁性を持っているので、該電極(6-1、6-9)の間を流れる該電流Iは非常に薄いアルミニウム蒸着膜(3)、LBヘテロ膜(4)、金蒸着膜(5)等を通り、該電極(6-a、6-b)間の凡そ3.3mmの上記の薄い膜の抵抗Rは

$$R = v/I \quad (10)$$

で求められる。

第5図はアラキシン酸LB膜とC₁₅-TCNQ LB膜がそれぞれ5単分子層からなっているLBヘテロ膜を用いた本誘電体ヘテロ超低抵抗膜の試料(Si-5L)について測定した9個の電極の間の電圧降下を示している。電流Iを変えて、I=1.1A(5L-1)、I=0.55A(5L-2)、I=0.16A(5L-3)の電流を流した時の特性を示してある。図より判る様に電極(6-2)~(6-8)の間では電圧降下が小さく、電極間によっても多少その値は異なるけれども、隣接電極間では電圧降下を(1)式によって抵抗に換算すると大体10⁻²~10⁻³Ωである。電極間(6-1)と(6-2)および(6-8)と(6-9)の間では電圧降下が大きく、これは電極とLB膜との接触抵抗などに依ると考えられる。

第6図は、第1、2図に示す試料からLBヘテロ膜だけを取り除いた試料(Si-0L)についての電圧降下を示したものである。電流をIとして、I=0.026A(0L-1)、I=0.013A(0L-2)及びI=0.0026A(0L-3)の3通りの電流を流した場合に発生する電圧降下は、電極(6-7)から測定してほぼ電極(6-7)からの距離に比例している。そして両外側の電極(6-1)と(6-7)の間の抵抗は約28Ωであり、隣接電極間では4.4Ωとなる。この抵抗値は電極直下のAl/Auの蒸着膜の値にほぼ等しい。

第7図は第4図と第5図の結果から得られた隣接電極端子間の抵抗をLBヘテロ膜の無いSi-0Lとこれを含むSi-3L、Si-4L、Si-5Lとで比較したものである。わずか189Ω(Si-3L)、252Ω(Si-4L)、315Ω(Si-5L)の厚さのLB膜がAlとAuの蒸着膜の間に介在するだけで抵抗は10⁻³倍も小さくなっている。このことは電流が極めて薄いLB膜の面内を通っていることを示している。

LBヘテロ膜の厚さが判っているので、これと電極の幅

及び電極間隔からLBヘテロ膜の抵抗率が求められる。この値をLB膜に流れる電流に対してプロットしたものが第7図である。それぞれ10⁻⁸~10⁻⁹Ωcmの値が得られたが、図示する様な金属の10⁻⁵Ωcm程度の値(M)に対して10⁻³~10⁻⁴倍も小さい。

以上示した実験から、本発明のLB膜による誘電体ヘテロ膜は金属よりもはるかに低い抵抗値を持つ膜であることが判明した。

実施例2

本発明のLB膜による誘電体ヘテロ超低抵抗膜は室温から80℃程度まで抵抗率が殆ど変化しない。第9図はSi-4Lの試料についての例を示す。温度はシリコン基板に熱電対の温接点を接触させて測ったものである。抵抗率は約8.6×10⁻⁸Ωcm(4L-1)である。この温度の上昇は印加電圧を大きくしていく途上で試料からの発熱に依るものであって、各温度における電流(4L-2)も示してある。この実験から電流が基板のシリコン・ウエーハの中を流れていないことが明確に判る。それはシリコンの抵抗率は温度と共に急速に減少するから、もし電流がシリコン・ウエーハ中を通過していれば、抵抗率は図示する様に一定ではなく、温度と共に低下する筈だからである。

実施例3

本発明のLBヘテロ超低抵抗膜には第9図に見られる様に1A程度の電流が流れていて、これは電流密度になおすと40W/cm²にもなる。そしてこの時、第9図に示される様に温度が80℃にも上昇する。しかし、本LBヘテロ膜は損傷されなかった。また印加電圧を更に増して電流を増加させようとしてもスイッチング現象を起こし電流が急に減少してしまい、それ以上は増大しなかった。

第10図はスイッチング現象を示す一例で、印加電圧(V)に対する電流(I)(5L-8)と隣接電極端子(6-8)と(6-9)の間の電圧降下(5L-9)とを示す。この図に見られる様に、電流は1.3Aで急に3×10⁻⁴Aに減少し、同時に電圧降下は15.5Vに上昇している。この電圧降下はこの時点で試料に印加されている電源の電圧にほぼ等しい。印加電圧を下げていくと、再び電流が急増し(印加電圧2V点)、元の状態に戻る。同時に抵抗も減少して元に戻る。つまり印加電圧の増減に対して、電流は0-a-b-c-d-a-0、電圧降下は0-e-f-b-g-h-a-e-0の様な道筋をたどる。この様なスイッチング現象は何回繰り返しても発生した。又Si-4Lの試料にも同様な現象が観測された。

本発明のLB膜を用いた誘電体ヘテロ超低抵抗膜の今後の応用は種々考えられるが、最後に本発明のヘテロ膜の特性を第11図の表1にまとめた。これらの特性はすべて常温又はそれ以上の温度において得られた値である。

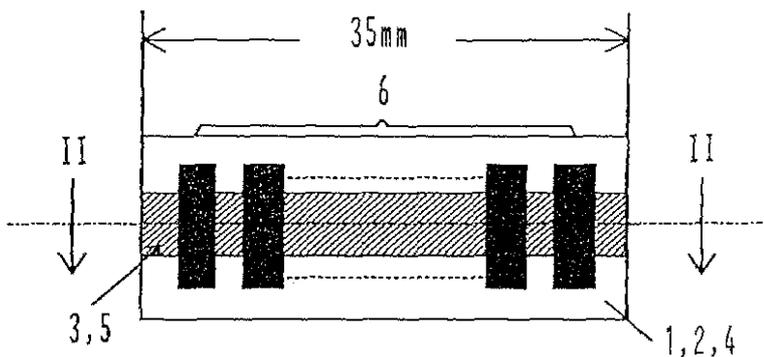
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の誘電体ヘテロ超低抵抗膜の実施例の概略図、第2図は第1図のII-II線による断面図、第3図

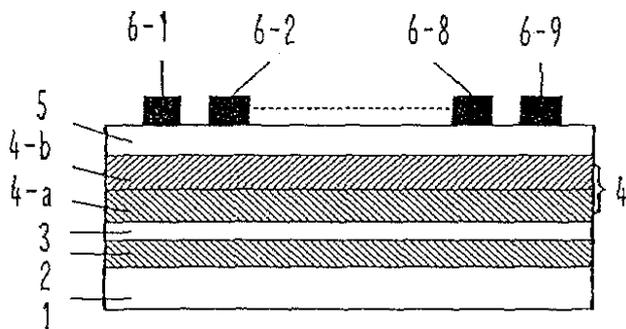
は実施例のヘテロ膜内に発生するポテンシャル井戸の図、第4図は第1図に示した本発明の超低抵抗膜の抵抗測定の概略図、第5図は本発明の超低抵抗膜について電圧降下特性を示す図、第6図は本発明の超低抵抗膜の無い試料の電圧降下特性を示す図、第7図は本発明の超低

抵抗膜の抵抗特性を示す図、第8図は本発明の超低抵抗膜の抵抗率を金属の抵抗率と比較した図、第9図は本発明の超低抵抗膜の温度特性を示す図、第10図は本発明の超低抵抗膜のスイッチング特性を示す図、第11図は本発明の超低抵抗膜の特性を示した表である。

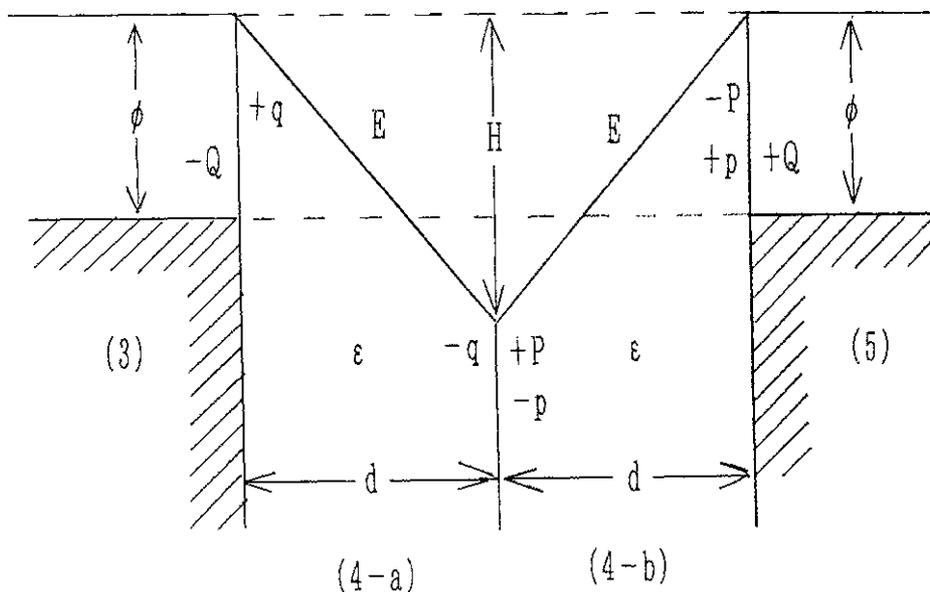
【第1図】



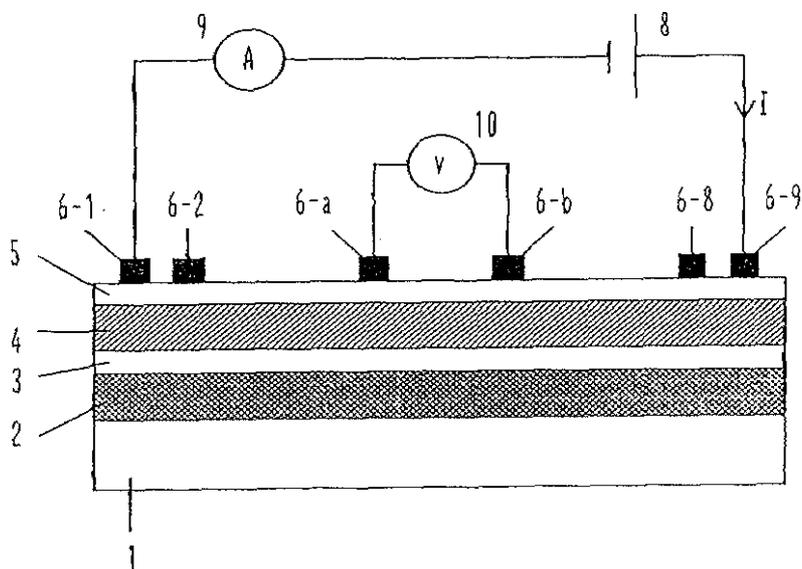
【第2図】



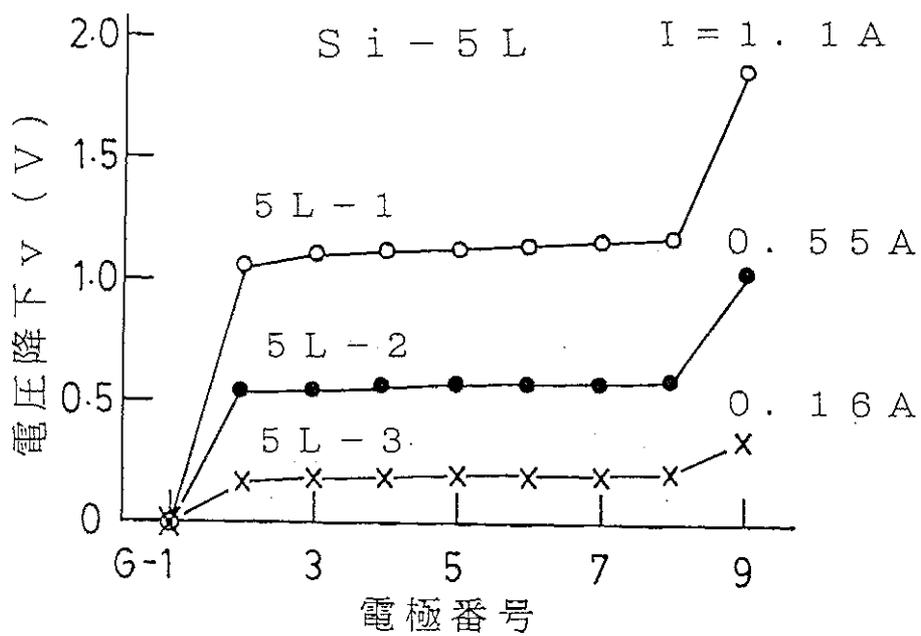
【第3図】



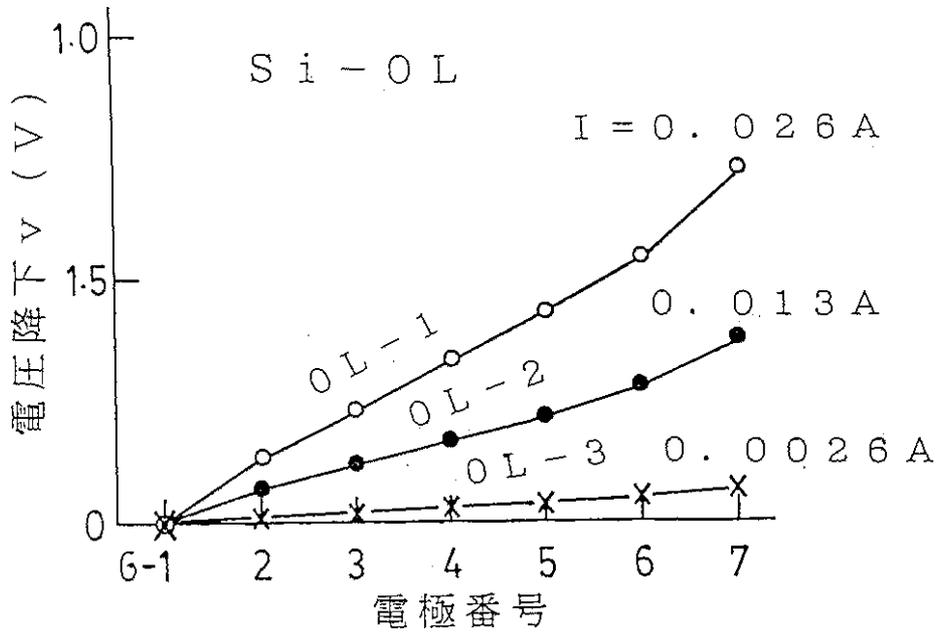
【第4図】



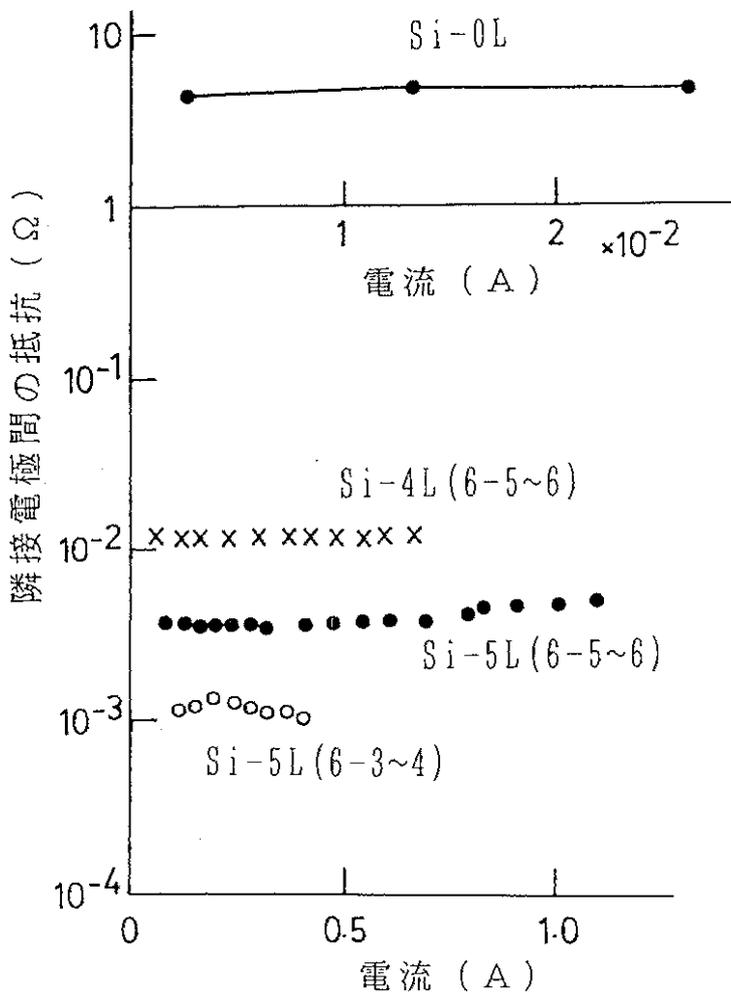
【第5図】



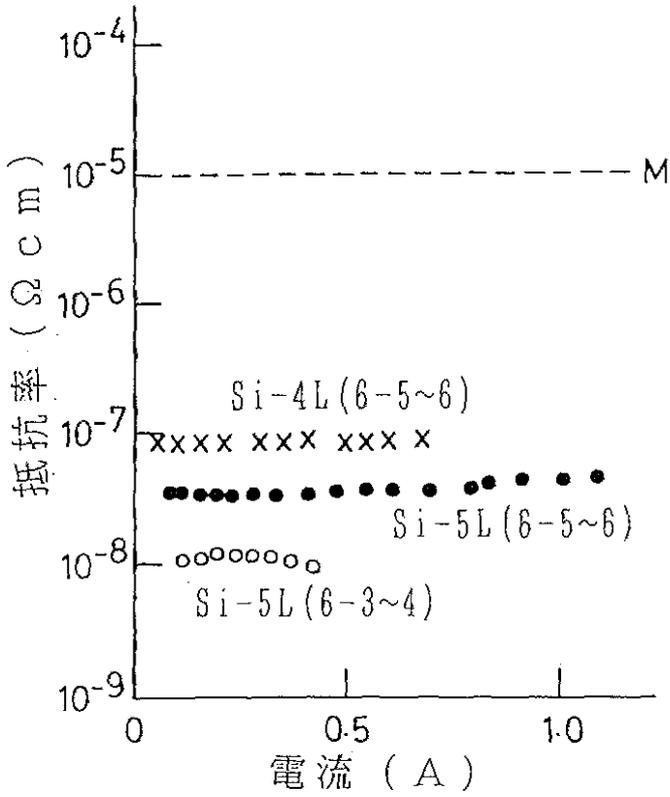
【第6図】



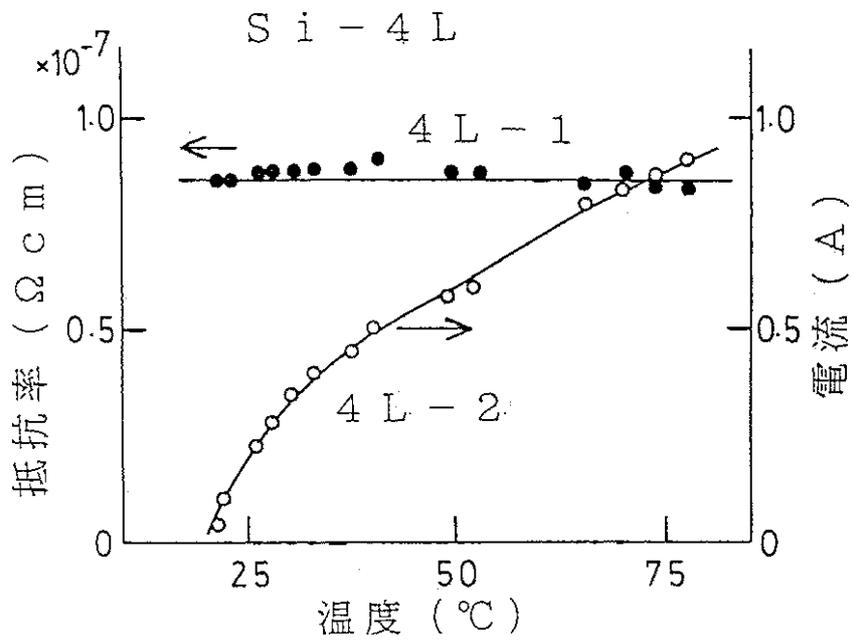
【第7図】



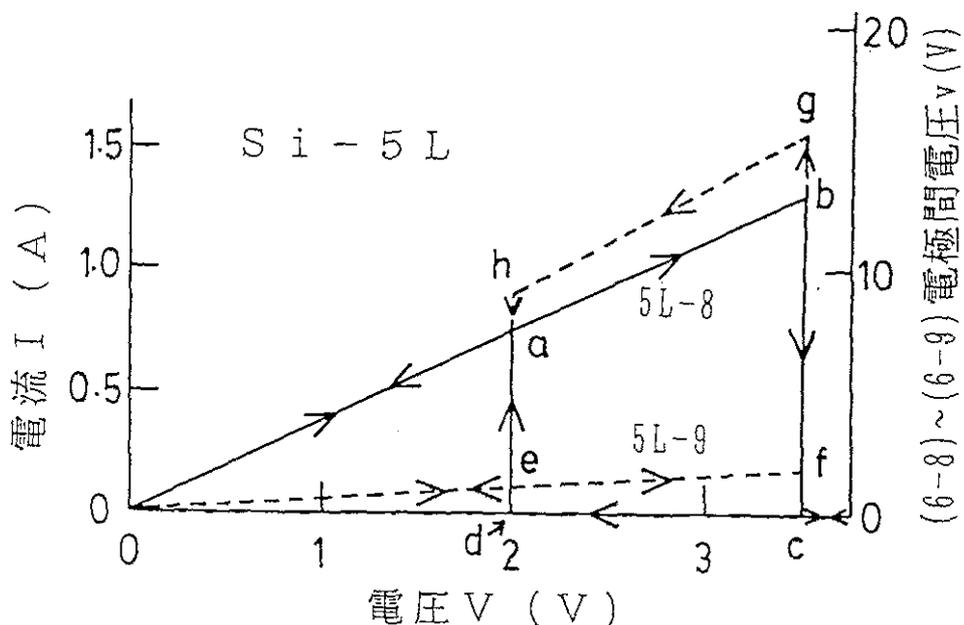
【第8図】



【第9図】



【第10図】



【第11図】

試料	Si-3L	Si-4L	Si-5L
LBヘテロ膜の厚さ (Å)	189	252	315
LBヘテロ膜の面内方向抵抗 (Ω) 電極幅10mm 電極間隔3.3mm	0.024	0.012 0.0004	0.0037 0.001
LBヘテロ膜の抵抗率 (Ω cm)	1.5×10^{-7}	8.5×10^{-8} 3.4×10^{-9}	3.9×10^{-8} 1.0×10^{-8}
スイッチング電流 (A)		0.91	1.3
最大電流密度 (A/cm ²)	2.4×10^4	3.6×10^5	4.1×10^5