

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18206005
 研究課題名（和文） 非熱平衡原子固溶プロセスに基づく超高速伸張歪 Ge チャネルの創成
 研究課題名（英文） Creation of tensile-strained Ge high-mobility-channel by thermal nonequilibrium process
 研究代表者
 財満 鎮明 (ZAIMA SHIGEAKI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：70158947

研究成果の概要：LSI 用高移動度材料として期待される Ge および伸長歪 Ge チャネルの実現に向けて、Ge 表面処理技術、および高品質 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ バッファ層形成の基礎的指針となる、Ge 表面初期酸化過程、および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造を、主に走査トンネル顕微鏡を用いて観察評価した。酸素分圧に対する表面酸化とエッチングモードの競合、Ge 表面への Sn 導入による異方性再構成構造の形成を見出した。さらに、水素・重水素照射による Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造の制御を実証し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層成長技術の構築に貢献する知見を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	24,300,000	7,290,000	31,590,000
2007年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
総計	38,700,000	11,610,000	50,310,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：ゲルマニウム、錫、水素、表面・界面物理、走査トンネル顕微鏡、エピタキシャル成長、酸化現象、ひずみ

1. 研究開始当初の背景

次世代の Si 系超々大規模集積化回路の高性能化に向けて、歪 Si、Ge などの従来のバルク Si を超えるキャリア移動度を持つ新規材料の導入が活発に検討されている。本研究において、我々は伸長歪 Ge に注目した。1%程度の伸長歪を有する Ge は、電子、正孔双方でバルク Ge に比較してキャリア移動度が向上することが知られており、有望な高移動度チャネル材料候補である。我々は、伸張歪 Ge チャネル実現に向けた、歪印加層（ストレッサー）として、同じ IV 族系半導体である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層注目し、Si

ULSI に応用可能な、高品質・高 Sn 組成ヘテロエピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の開発を目指している。

本研究では、Ge の LSI 応用に向けて、主に表面科学的手法に則って、Ge 表面処理技術の開発、Ge 上の Sn 吸着構造の解明、および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 原子層成長技術の確立を目標に研究を推進した。特に、原子尺度での Ge の表面酸化過程について、酸化条件との関連性を詳細に観察評価した。走査トンネル顕微鏡 (STM) による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 表面の原子構造の詳細な評価を主軸に、高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層形成プロセスの提案、立証を行

った。

さらに、Ge における 1% の伸長歪の実現には、10% 程度の高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ バッファ層を作製する必要がある。特に、Sn は Ge 中への熱平衡固溶限が 1% 程度と低いため、その高組成化には大きな障壁が存在する。本研究では、原子層成長技術、非熱平衡のプロセス技術を併用することで、熱平衡状態のバルク Ge-Sn 系では実現困難な、高濃度の Sn が固溶した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の実現を目指した。具体的には $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層初期成長時における水素（重水素）原子の同時照射が、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 成長層の表面構造に与える影響を解明し、高品質 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層形成に向けた指針構築を図った。

2. 研究の目的

極微細 MOSFET の高移動度伸張歪 Ge チャネル実現に向けた歪印加層（ストレッチャー）や光電子デバイスに応用が期待される高品質・高 Sn 組成エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の実現に向けて、Ge 表面処理技術の開発、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 原子層成長技術の確立を目標に研究を推進した。具体的には、Ge 清浄表面への酸素曝露による影響の解明、Ge 基板上における Sn あるいは $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造の原子尺度での評価、さらに、水素、重水素などの異種元素導入による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造制御技術の検証を目的とした。

3. 研究の方法

Ge 基板表面の酸化過程および結晶成長過程を主に走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて原子尺度で観察、評価を行った。Ge(001)基板表面を化学的、熱的手法で清浄化後、反射高速電子線回折（RHEED）、オージェ電子分光（AES）法、STM を用いて、清浄表面が形成されていることを確認した。これを初期表面として、酸素曝露による酸化、分子（ML）層レベルの Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 成長に関する観察を行った。酸素はバリアブルリークバルブを通して供給し、また、Ge および Sn はクヌーセンセル（K-cell）によって蒸着した。酸化、エピタキシャル成長後の試料表面を STM、AES、RHEED を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) Ge(001)表面初期酸化および酸素エッチング過程の原子尺度観察

Ge(001)清浄表面に対して、基板温度 250°C 、酸素分圧 $8.0 \times 10^{-7} \text{Pa}$ で酸素曝露を行った場合、曝露量増加に伴い、Ge ダイマー欠損列の直線的成長、ステップの直線性の増大、および Ge 酸化物核の形成が観察された。これらは Ge 表面において選択的

エッチング現象と酸化現象が同時に進行したためと考えられる。さらに、上記と同圧で基板温度 350°C の高温条件下では、酸化物核の数密度が低下し、酸素曝露量を増加しても Ge 酸化物の核成長は観測されなかった。また、ステップ揺らぎの増大したことから、高温・低圧条件下では等方的なエッチング現象が起こっていると考えられる。

一方、低温・高圧条件の場合、多数の酸化物核が形成されて成長し、ステップ構造は変化しなかったことから、主に酸化過程が優先的に進行することがわかった。酸素曝露によって酸化物核を形成した試料を、超高真空中、 500°C で熱処理すると、Ge 表面から酸化物が除去できることを確認できた。

以上の結果より、図 1 に示すように、Ge 表面におけるエッチング現象から酸化現象への遷移は、Si の場合よりも低温・高圧で生じることがわかった。また、その遷移境界は GeO の平衡蒸気圧に依存することが明らかになった。

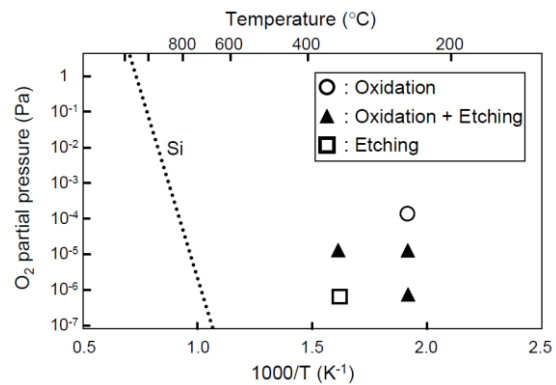


図 1. Ge(001)表面への酸素曝露におけるエッチングおよび酸化モードの基板温度および酸素分圧依存性。Si における酸化・エッチングモード境界を併せて示す (J.J. Lander and J. Morrison, J. Appl. Phys. **33**, 2089 (1962).)。

(2) Ge(001)基板上における $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造

超高真空中で Ge 清浄表面上に基板温度 250°C で 0.035ML の Sn を蒸着したところ、図 2 に示すような Ge ダイマー列に垂直な方向に伸びる櫛歯上の表面構造が形成された。また、基板温度 250°C で 0.018~0.035ML の Sn を蒸着した場合も、同様の構造が観察された。Sn の添加によって、Ge ダイマー列方向の圧縮歪が強められた結果、異方向的なステップ構造が形成されるものと推測される。

さらに、Ge 清浄表面上に基板温度 250°C において、 $\text{Ge}_{0.994}\text{Sn}_{0.006}$ 層を 3ML 成長した

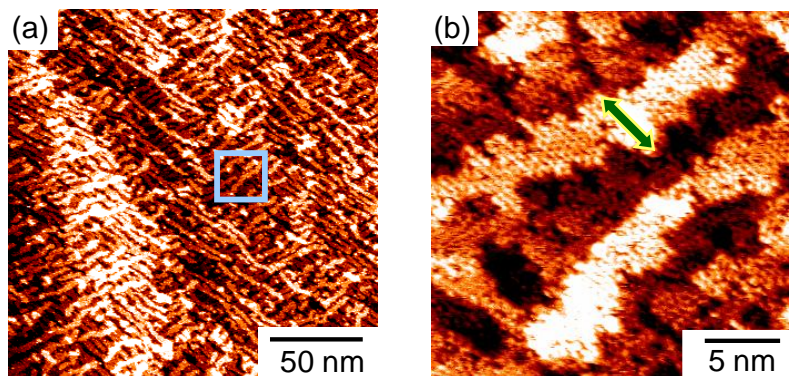


図 2. Ge(001)表面上に基板温度 250°C、膜厚 0.035ML の Sn を蒸着した後の表面の STM 像。(a)広域像、(b)拡大像。(a)に記した四角は(b)の観察領域サイズに相当。(b)中の矢印は Ge 表面ダイマー列の並ぶ方向。

場合、Ge のホモエピタキシャル成長と比較して、小さなドメインサイズを持つ二次元島の多層多核成長が観察された。前述の結果同様、Sn 添加に起因した表面層内の歪の影響によるステップフロー成長の抑制が示唆された。

(3) 原子状水素および重水素照射が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造に与える効果

種々の水素分圧において、タングステンフィラメントによる水素（重水素）分子の解離を行い、Ge(001)表面を原子状水素（重水素）に曝露しながら、Sn あるいは $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の成長を行い、その初期成長表面構造の変化を STM 等で観察した。

①原子状水素照射の効果

水素分圧 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の雰囲気下において、クラッキングにより形成した原子状水素を曝露しながら、基板温度 250°C で膜厚 0.018 ~ 0.035ML の Sn を成長した場合、先述の櫛歯状の異方的な表面構造は形成されず、表面のステップ構造が維持され、表面平坦性に優れた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 表面を形成できること

が明らかになった。表面吸着水素によって、Ge の表面泳動が抑制される結果、櫛歯状構造の形成を阻止できると考えられる。一方、 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下の雰囲気下における状況では、表面平坦性の改善効果はみられず、水素照射量に依存した、水素による Ge 表面の被覆率が表面構造制御に重要であることが明らかになった。

また、Ge(001)表面に基板温度 250°C において、膜厚 3ML の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長させる場合も、原子状水素の照射は異方性表面構造成長の抑制、表面平坦性の改善に効果的であることを見出した。

②原子状重水素照射の効果

Ge(001)表面に対する原子状重水素の吸着量を RHEED パターンの変化により評価した。重水素は水素に比較して、脱離速度が 2.3 分の 1 程度、吸着速度が 3 倍程度である結果、同基板温度で比較した場合、重水素の方が、成長時における Ge 表面被覆率をより高く維持できることが明らかになった。

Ge(001)表面に膜厚 0.035ML の Sn を初期

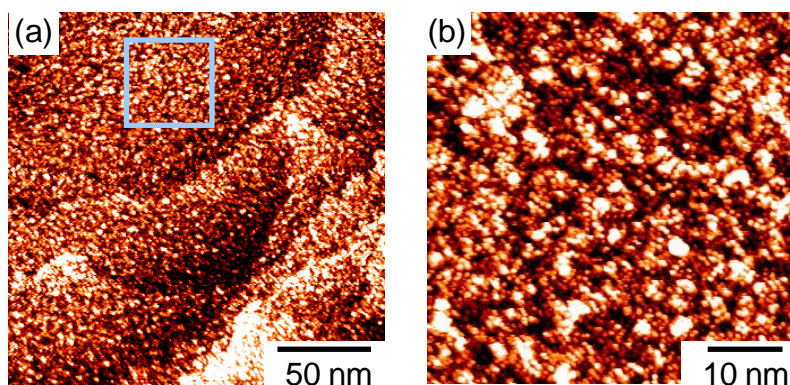


図 3. 水素分圧 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の雰囲気下において、原子状水素を曝露しながら、Ge(001)表面上に基板温度 250°C、膜厚 0.035ML の Sn を蒸着した後の表面の STM 像。(a)広域像、(b)拡大像。(a)に記した四角は(b)の観察領域サイズに相当。

成長させる際、重水素分圧 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ で重水素を照射した場合、異方的な表面再構成を抑制し、表面平坦性を維持できることが明らかになった。同じ分圧条件で水素を用いた場合、表面構造改善の効果は乏しく、より高い表面被覆率を実現できる原子状重水素照射が原子状水素照射に比較して優れていることを実証した。さらに、Ge(001)表面に膜厚 3ML の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長させる場合においても、異方性表面構造成長の抑制、表面平坦性の改善に対して、重水素は前記同様の優れた効果を見せることが明らかになった。

さらに、図 4 に Ge(001) 基板上への基板温度 250°C 、膜厚 0.035ML の Sn 成長後の表面 STM 像における Peak-to-valley 値の水素、重水素表面被覆率依存性を示す。図 4 に示されるように、Ge 基板上における Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層初期成長後の表面ラフネスは、水素、重水素の照射原子種に関わらず、その表面被覆率にのみ依存することが明らかになった。

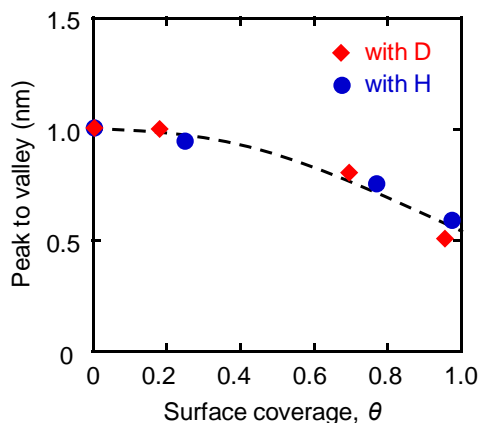


図 4. Ge(001) 上への基板温度 250°C 、膜厚 0.035ML の Sn 成長後の表面 STM 像における Peak-to-valley 値の水素 (H)、重水素 (D) の表面被覆率依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① M. Yamazaki, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, A. Sakai, M. Ogawa, and S. Zaima, “Scanning Tunneling Microscopy Observation of Initial Growth of Sn and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Layers on Ge(001) Substrates”, *Appl. Surf. Sci.* 254 (19), pp. 6048-60651 (2008) 査読有。

② 山崎理弘, 若園恭伸, 酒井朗, 中塚理, 竹内正太郎, 小川正毅, 財満鎮明, “Ge(001) 表面の酸素エッチングおよび初期酸化過程の

原子スケール評価”, 特別研究会研究報告 “ゲートスタック研究会 -材料・プロセス・評価の物理-” (第 12 回研究会), pp. 197-202 (2007) 査読有。

③ A. Sakai, Y. Wakazono, O. Nakatsuka, S. Zaima, and M. Ogawa, “Scanning Tunneling Microscopy Study on the Reaction of Oxygen with Clean Ge(001) Surfaces”, *ECS Trans.* 3 (7), pp. 1197-1203 (2007) 査読有。

[学会発表] (計 11 件)

① T. Shinoda, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Effect of Atomic Deuterium Irradiation on Initial Growth of Sn and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ on Ge(001) Substrates”, The 6th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, May 17–22, 2009, Los Angeles, USA.

② 篠田竜也, 中塚理, 財満鎮明, “Ge(001) 表面上の Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長に及ぼす原子状重水素照射の効果”, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 30p-E-17, 2009, 3 月 30 日 ~ 4 月 2 日, 筑波大学。

③ 篠田竜也, 山崎理弘, 中塚理, 財満鎮明, “原子状水素照射による Ge(001) 表面上 Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長構造の制御”, 第 8 回・日本表面科学会中部支部・学術講演会, 18, 2008, 12 月 13 日, 名古屋大学。

④ 篠田竜也, 山崎理弘, 中塚理, 財満鎮明, “Ge(001) 表面上の Sn および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長に及ぼす原子状水素照射の効果”, 第 69 回応用物理学学会学術講演会, 3p-CE-5, 2008, 9 月 2~5 日, 中部大学。

⑤ M. Yamazaki, O. Nakatsuka, T. Shinoda, A. Sakai, M. Ogawa, and S. Zaima, “Effect of Hydrogen on Initial Growth of Sn and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ on Ge(001) substrates”, The fourth International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM), May 11-14, 2008, HsinChu, Taiwan.

⑥ M. Yamazaki, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, A. Sakai, M. Ogawa, and S. Zaima, “Scanning Tunneling Microscopy Observation of Initial Growth of Sn and $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ Layers on Ge(001) Substrates”, Fifth International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, pp. 85-86, Nov. 12-14, 2007, Tokyo, Japan.

⑦ 山崎理弘, 竹内正太郎, 中塚理, 酒井朗, 小川正毅, 財満鎮明, “Ge(001) 基板上における $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 初期成長形態の走査トンネル顕微鏡評価”, 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 4p-E-11, 2007 年 9 月 4~8 日, 北海道工業大学。

⑧ 山崎理弘, 若園恭伸, 酒井朗, 中塚理, 小川正毅, 財満鎮明, “Ge(001) 表面の酸素エッチングおよび酸化過程の走査トンネル顕微鏡による観察評価”, 第 6 回・日本表面

科学会中部支部・学術講演会, 講演番号 12,
2007 年 4 月 14 日, 名古屋大学.

⑨山崎理弘, 若園恭伸, 酒井朗, 中塚理,
竹内正太郎, 小川正毅, 財満鎮明, “Ge(001)
表面の酸素エッチングおよび初期酸化過程
の原子スケール評価”, 応用物理学会 薄
膜・表面物理分科会・シリコンテクノロ
ジー分科会共催特別研究会「ゲートスタック
研究会 ―材料・プロセス・評価の物理―
(第 1 2 回研究会), 2007 年 2 月 2~3 日,
三島市.

⑩A. Sakai, Y. Wakazono, O. Nakatsuka, S.
Zaima, and M. Ogawa, “Scanning Tunneling
Microscopy Study on the Reaction of Oxygen
with Clean Ge(001) Surfaces”, 210th Meeting
of The Electrochemical Society, Oct. 29-Nov.
3, 2006, Cancun, Mexico.

⑪若園恭伸, 山崎理弘, 酒井朗, 中塚理,
竹内正太郎, 小川正毅, 財満鎮明, “Ge(001)
表面の初期酸化およびエッチング過程の走
査トンネル顕微鏡評価”, 第 67 回応用物理
学会学術講演会, 31p-ZG-7, 2006 年 8 月 29
日~9 月 1 日, 立命館大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

財満 鎮明 (ZAIMA SHIGEAKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70158947

(2)研究分担者

中塚 理 (NAKATSUKA OSAMU)
名古屋大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 20334998

近藤 博基 (KONDO HIROKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50345930

小川 正毅 (OGAWA MASAKI)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号: 10377773

酒井 朗 (SAKAI AKIRA)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20314031