

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04478

研究課題名(和文)p型Geのピエゾ抵抗効果

研究課題名(英文)Piezoresistance Effects of p-type Ge

研究代表者

松田 和典(MATSUDA, Kazunori)

大阪大学・大学院工学研究科・招へい教授

研究者番号：10192337

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：変形ポテンシャル理論によるとp型の半導体はどの方向でもピエゾ抵抗係数が正であるが、従来報告されているp型Geの<100>方向だけがピエゾ抵抗係数が負となっており、長年の未解決の問題である。本研究ではp型Geのピエゾ抵抗係数を詳しく調べた。その結果、この異常なピエゾ抵抗係数には、これまで知られていなかった要因が関係しているとの仮説を立てた。このことを明らかにするために、ノンドープGeに水素アニール処理を行い、ピエゾ抵抗係数が負から正へとドラスティックに変化することを見出した。この結果を最近の空孔に関する第一原理計算と比較し、空孔の荷電状態や欠陥準位が温度とともに変わる現象であることを示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近、Geが次世代のトランジスタ材料として注目され始めてきている。GeはSiに比べてキャリアの移動度が3～4倍も大きく、このGeの特性を利用した次世代のトランジスタの研究がすすんでいる。このような研究背景のなか、本研究は今までに正確に知られていなかったp型Geのピエゾ抵抗効果を実験的に調べ、特定の結晶方向において異常な値を示すピエゾ抵抗係数を明らかにし、欠陥準位が影響していることを示唆したオリジナル研究である。本研究によって、次世代のトランジスタ材料として研究されているGeの歪効果が明確になり、高性能トランジスタやセンサーなどへの応用範囲も広がるため、社会に与えるインパクトは大きい。

研究成果の概要(英文)：Based on the state-of-art-model for piezoresistance (PR) coefficients of Si, we have found that the published PR coefficients of Ge are quite different. The deformation potential theory predicts that sign of the PR coefficients for p-type semiconductors are positive in any crystallographic directions. However, negative sign of the published PR coefficients for p-Ge in [100] direction is a long-standing puzzle. We have investigated the relevant PR coefficient of p-Ge. By considering this results quantitatively, we make a hypothesis that another factor hitherto unknown plays role in the abnormal PR effect of Ge. To make the factor more clear, we investigate the effects of hydrogen radicals treatment on PR coefficient of Ge. The results suggest that the PR coefficients of Ge are seriously affected by vacancy related levels around midgap, which behave as donors or acceptors and are passivated by the hydrogen radicals. We discuss our current status of the abnormal PR coefficients of Ge.

研究分野：半導体工学

キーワード：ゲルマニウム ピエゾ抵抗効果 結晶歪 温度依存性 結晶欠陥 欠陥準位 荷電状態 水素アニール

1. 研究開始当初の背景

半導体の歪に因る電気伝導の変化，所謂ピエゾ抵抗効果が大きいことは 1954 年にベル研究所の C.S.Smith が発見し，この時代に歪サイクロトロン共鳴実験(J.C.Hensel, 1963)やバンド間電子移動理論(C.Herring, 1956)を使った歪の研究が盛んに行われた。近年ではこの効果を利用して歪センサーや歪 Si トランジスタなどの開発や製品化がすすんでいる。

Ge は融点が低く技術の開発と実験の材料としては Si よりはるかに扱いやすかったため，1940 年から 1955 年ごろまで半導体の主な研究と開発に使われていたが，その後は Si の優位性が明確になり，Ge は使われなくなった。現代になっても Ge のピエゾ抵抗係数は 60 年ほど前に調べられた Smith の実験値の他には存在しない。

他方，Si ではピエゾ抵抗効果の研究がすすみ，バンド構造の歪による変化から理論的に解明できている。すなわち n 型 Si では 6 重に縮退している伝導バンド端が歪によって解けてバンド端間の電子の移動によって抵抗変化が起こり，p 型 Si では価電子バンドの等エネルギー面が変形するため複雑であるが，基本的には 2 重に縮退している重いホールと軽いホールのバンドが解けることにより，重いホールの密度が増えることによって抵抗が増加するというメカニズムで説明できる。

最近，GeがSiに比べてキャリアの移動度が 3 ~ 4 倍も大きいといった特徴を利用して，歪 SiMOS トランジスタより 2 倍以上の性能をもつ GeMOS トランジスタが報告された。トランジスタロードマップでも Ge が次世代の有力な材料として挙げられ，研究が活発化している。

申請者は Ge の歪効果が次世代のトランジスタの性能や信頼性の向上のために必要であると考え，これまで構築してきた Si のピエゾ抵抗の理論モデルを Ge に適用したところ，Smith による p 型 Ge のピエゾ抵抗係数 (表 1 に波下線で示す π_{11} , π_{12} 係数) の実験値が大きさばかりか符号さえ違っている (IOP Conf. Series: J. of Phys. 2016)。ここで，Si, Ge などの立方晶系のピエゾ抵抗係数は 3 つの独立なテンソル係数 (π_{11} , π_{12} , π_{44}) で表せ， π_{11} と π_{12} はそれぞれ $\langle 100 \rangle$ 応力に対する縦方向 (応力 電流) の係数 (π_{11}) と横方向 (応力 電流) の係数 (π_{12}) を示す。

表 1 Ge のピエゾ抵抗係数

	p 型 Ge				n 型 Ge			
	π_{11}	π_{12}	π_{44}	[110]	π_{11}	π_{12}	π_{44}	[110]
実験値*	<u>- 10.6</u>	<u>5.5</u>		46.5	- 5.2	- 5.5		- 75
理論値	50	- 25	72	49	0	0	- 163	- 83

* は多くの専門書や文献に出ている従来の実験値を示す。

2. 研究の目的

本研究では p 型 Ge に 1 軸性応力を負荷してピエゾ抵抗係数を実験的に明らかにし p 型 Ge の $\langle 100 \rangle$ 方向のみが負であるとされている未解決の問題を，Si で成功している理論モデルを適用することにより解明する。

p 型 Si のピエゾ抵抗の理論モデルを Ge に適用した結果は，これまで多くの専門書や文献に出ている p 型 Ge のピエゾ抵抗係数が符号さえ一致していない。また，p 型半導体のピエゾ抵抗係数はすべての結晶方向で符号が正になっているにもかかわらず，p 型 Ge の $\langle 100 \rangle$ 方向のみが負であると報告されている。

これほどの大きな違いは理論モデルのせいではなく，従来の実験値に大きな誤差を含まれているか測定に問題があった可能性が高いと考えられる。すなわち，従来 p 型 Ge のピエゾ抵抗係数 π_{11} の実験値が示すことは，1 軸性応力に対して重いホールバンドが軽いホールバンドより低いエネルギー側に分離するというこれまでの理論による考え方と逆になっている。しかし，同じ立方晶系の半導体でバンド分離の方向が逆になっていることは理論上考えられない。

バンド分離の方向 (すなわち，これはピエゾ抵抗係数の符号に対応する) は変形ポテンシャルの符号によって決まるので，変形ポテンシャルの値に問題がある可能性もある。しかし，専門書や文献で歪サイクロトロンの実験や理論計算値を詳細に調べた結果，報告されている Ge の変形ポテンシャルの値は，多少ばらつきがあるものの Si の変形ポテンシャルと少なくとも符号が違っていることはなく，似た値である。本研究の前に，この p 型 Ge のピエゾ抵抗係数の問題について論文や国際学会で発表し (K.Matsuda 2017)，関連研究者とも議論した結果，この問題は未解決であることを確認している。

3. 研究の方法

本研究では 4 点曲げ法により試料の結晶方位 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ に 1 軸性応力を歪 $\pm 500 \mu$ まで加えて抵抗変化率を調べるによりピエゾ抵抗係数を求めた。試料は CZ (チョクラルスキー) 法で作製した市販の Ge を使用した。4 点曲げ装置に試料を取り付けるために，チップ状 (8x16mm) にダイシングし，長手方向が $\langle 100 \rangle$ 方向または $\langle 110 \rangle$ 方向となるように試験片 (2.5 x 10 x 0.05cm)

の中央に接着した．チップ試料には電極を AI で蒸着，シンター処理し，オーミックコンタクトを確認したうえで，4 端子法測定の配線を試料電極にワイヤーボンディングした．

1 軸性応力の負荷は図 1 に示す自作の 4 点曲げ装置で行った．この装置は上下の支柱で試験片を挟み込み可動部の支柱により押し上げ(または押し下げ)て試験片を曲げることによって 1 軸性応力を負荷できる．また，内側支柱と外側支柱を入れ替えることにより所定の圧縮または引張応力を負荷できる．試験片の裏側には市販の歪センサーを接着して曲げによる歪の量をその場計測している．現有の 4 点曲げ装置でも測定可能であるが，さらに測定精度を向上させるために改良を行った．

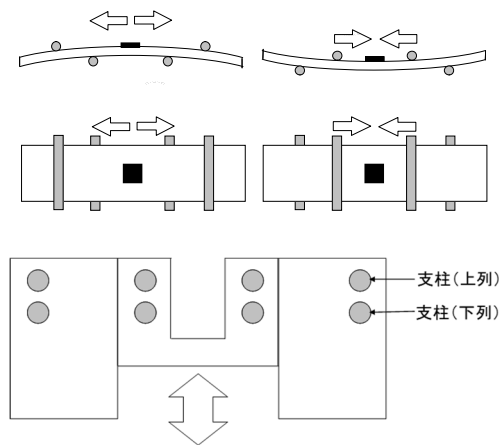


図 1 4 点曲げ装置

<100>方向の試料では縦方向(応力 電流)の係数(π_{11})と横方向(応力 電流)の係数(π_{12})が求められる．残りのピエゾ抵抗係数(π_{44})を求めるために<110>応力に対する縦方向と横方向のピエゾ抵抗係数を測定する．それぞれの係数は以下のように表せ，2 つの係数の差をとって π_{44} を求められる．

$$\begin{aligned} \text{縦方向の係数: } \pi_{110} &= (\pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{44})/2, \\ \text{横方向の係数: } \pi_{110} &= (\pi_{11} + \pi_{12} - \pi_{44})/2. \end{aligned}$$

ピエゾ抵抗係数の温度依存性は Si の結果から予想できる．このことを p 型 Ge で検証するために，温度を変えてピエゾ抵抗係数を測定した．このため，現有の環境試験装置と 4 点曲げ装置を組み合わせる温度コントロールができるように計測システムの改良を図った．

本研究の実験により得られた 3 つの独立なピエゾ抵抗テンソル係数 (π_{11} , π_{12} , π_{44}) を理論モデルによる計算と比較する．これまでの p 型 Si の研究から予測されることは，p 型 Ge のピエゾ抵抗係数 π_{11} は正符号で，どのような結晶方向であっても縦方向ピエゾ抵抗係数は正符号になるはずである．

4. 研究成果

(1) 計測システムの改良

計測システムを図 2 に示す．4 点曲げ装置の可動部はステッピングモータで上下駆動し，PC により制御できるように改良した．また，外部からの電気的ノイズ，温度，光等の影響を排除するために，4 点曲げ装置を環境試験装置に入れている．

センサインターフェース，ソースメータ，マルチメータの制御と計測データの取り込みはバス(GPIB, USB)によって PC から行える．

まずはよく分かっている Si を用いて，この装置の測定精度を検証した．図 3 のようにステッピングモータと抵抗の変化は正確に連動し，定常時の抵抗変動が少なく抑えられていることが分かる．このため，抵抗変化率の測定精度は 0.1% 程度まで向上した．ピエゾ抵抗の値は文献値と比較して同程度の値が得られた．

ところが，Ge を用いた場合には想定外の抵抗変動が発生した．そこで環境試験機内の静電気除去，チップ試料の電気シールド，マルチメータの電圧と電流のバランス調整によって抵抗変動を抑えたが，原因は不明のままであり，Ge の性質に由来するものと考えられる．Ge の歪に依る抵抗変化の一例を図 4 に示す．

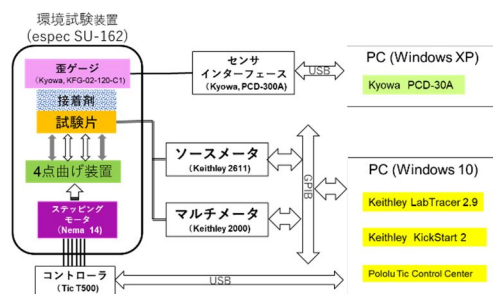


図 2 改良計測システムの構成

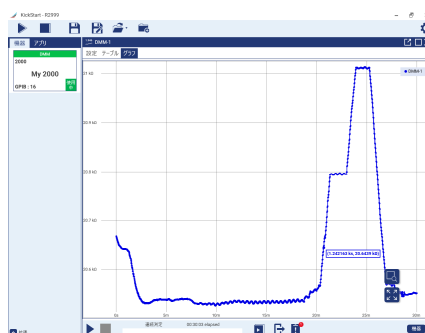


図 3 Si の歪に依る抵抗変化

(2) p-Ge のピエゾ抵抗係数

Ge の劈開方向は Si と同じく<110>でダイシングが容易であるため，最初に<110>方向の測定を行った．その結果，ピエゾ抵抗係数はほぼ文献値と同じ正の値であることを確認した．また，温度依存性は Si と同じく $1/T$ で変化した．<100>方向の測定では，ピエゾ抵抗係数は小さいながらも負の異常な値を示し，文献値(C.S.Smith 1954, F.J.Morin 1957)と同じであった．F.J.Morin によると Ge の作製法によってばらつきがあって測定困難と報告されていることや関係者からの情報により，別の製造会社の Ge 試料を試したが結果は変らなかった．

以上の実験結果から、古くに報告された piezoresistive 異常な係数は実験誤差の範囲でも正しいと判断した。しかし、理論モデル (K. Suzuki 1984, K. Matsuda 2019) による計算では大きな正の値であり (表 1), 原理的な変更をしなければ負の係数を説明することは不可能である。そのため、当初の研究計画では新しい知見が得られない可能性が濃厚になった。従来水素アニール処理は Si 界面のダングリングボンドの不活性化のために行われてきた。鳥海等による Ge を用いた MOS トランジスタの最近の結果では、水素アニールにより電子移動度がドラスチックに変わることが示されており、酸素不純物との関係が議論されている。そこで、これ以降の実験計画を変更し、Ge に水素アニール処理を行って piezoresistive 抵抗を調べることにした。

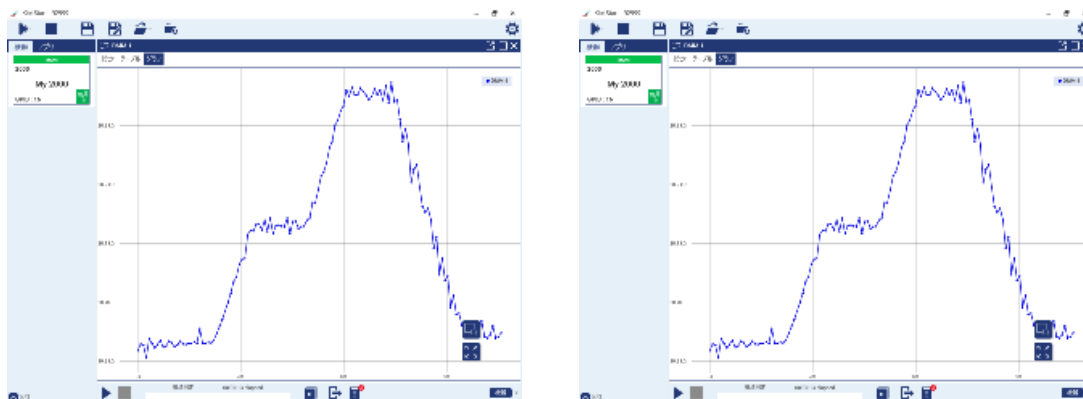


図 4 Ge の歪に依る抵抗変化 (左: 引張, 右: 圧縮)

(3) ノンドープ Ge の piezoresistive 抵抗と水素アニール効果

Si の piezoresistive 抵抗係数は不純物濃度が小さいほど大きくなり、 $1/T$ の温度依存性があることが知られている。そこで、ノンドープ Ge について室温で piezoresistive 抵抗を測定してみたところ、係数の符号は負であり n 型の特性を示した。ホール効果測定でも n 型を確認した。図 5 に示すように低温 -30 では係数が正に反転し、零度あたりを境にして低温側では piezoresistive 抵抗係数の符号が正の値に反転することが見出された。理論的には p 型 Ge はすべての結晶方向に対してゲージ因子は正となることから、この結果は、多数キャリアが温度の低下とともに、電子からホールへと変わったことを示している。

また図 5 に示すノンドープ Ge の抵抗の温度依存性 ($30 \sim -60$) では、零度付近で抵抗が最大になり、高温側では急速に低温側では緩やかに減少する。低温側のプロファイルは温度低下によるフォノン散乱の減少、高温側のプロファイルは励起に起因する電子の増加に依るのであると考えられる。

この結果と鳥海等の最近の研究を合わせて鑑みて、Ge の piezoresistive 抵抗には欠陥の影響が関わっている可能性がある。ノンドープ Ge に対して現有の装置を使って水素ラジカルによるアニールを試みた。この水素ラジカルによるアニールは金属触媒を使い水素を活性化させて行うため反応性がよく、低圧で行えるため安全であり、従来はアモルファスシリコンのダングリングボンドを不活性化するために使用されてきた手法である。

その結果、水素アニール処理後のノンドープ Ge はゲージ因子がどの温度でも負から正へとドラスチックに変化した。ホール効果測定でも室温の多数キャリアがホールであることを確認でき、キャリア数は水素アニール前とほぼ同じであった。また、水素アニール後の抵抗の温度プロファイルでは p 型のものと同じ飽和温度領域が見られた。

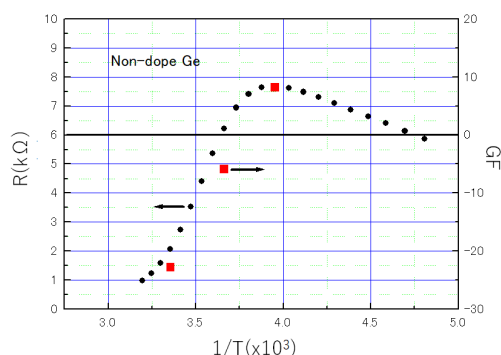


図 5 ノンドープ Ge の piezoresistive 抵抗係数 (GF: ゲージ因子) と抵抗の温度依存性

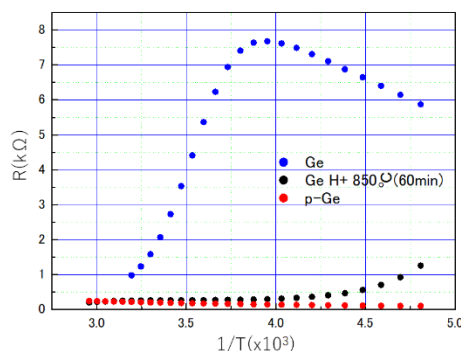


図 6 水素アニール前後のノンドープ Ge の抵抗の温度依存性

これらの実験結果は、最近の J.R.Weber (2017)等による Ge の空孔の形成エネルギーに関する第一原理計算で、空孔の荷電状態や欠陥準位が少しのフェルミ準位の移動だけで変わる現象と考えられる。すなわち、今回見出されたノンドープ Ge の抵抗における温度プロフィールは、フェルミ準位がギャップの中央付近にあることや、Ge が Si に比べて空孔が出来やすいことおよび欠陥準位がフェルミ準位の移動(つまり温度変化)で変わる現象により説明できる。この別の根拠は、水素アニール前後で電子からホールに多数キャリアが変わったにもかかわらず、キャリアの数がほぼ同じ、つまり空孔の数になっていることである。このことから水素アニールにより空孔の荷電状態が変化したことが分かる。

以上の結果は、ピエゾ抵抗効果が空孔等の欠陥により大きく影響を受けることを示唆している。p型 Ge の<110>方向の異常なピエゾ抵抗係数についても、このような欠陥準位の振る舞いが要因である可能性が考えられるが、詳細は不明であり、今後の解明が期待される。

<引用文献>

1. K.Matsuda, S.Nagaoka, and Y.Kanda, IOP Conf. Ser.: J. Phys. **864**, 012045 (2017)
2. K.Matsuda, S.Nagaoka, and H.Kajiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 098002 (2019)
3. A.Toriumi and T. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 010101 (2018)
4. J.R.Weber, A.Janotti, and C.G.Van de Wall, Physical Review B **87**,035203 (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K.Matsuda, M.Yamamoto, M.Mikawa, S.Nagaoka,N.Mori, K.Tsutsui	4. 巻 16(4)
2. 論文標題 Effects of hydrogen radical treatment on piezoresistance coefficients of germanium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 1003-1006
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/acc8b4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazunori Matsuda	4. 巻 2020(2)
2. 論文標題 Innovating with transistor materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IMPACT	6. 最初と最後の頁 46-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kazunori Matsuda, Shiro Nagaoka and Hiroshi Kajiyama	4. 巻 58
2. 論文標題 Origin of the Piezoresistance Effects in p-Type Silicon at High Temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 98002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab3559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazunori Matsuda, Hiroki Uyama and Kazuo Tsutsui	4. 巻 126
2. 論文標題 Nonlinear Piezoresistance Coefficients of Semiconductors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 225701
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab3559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K. Matsuda, M.Yamamoto, M.Mikawa, S.Nagaoka, K.Tsutui
2. 発表標題 Effects of Hydrogen Radical Treatment on Piezoresistance Coefficients of Germanium
3. 学会等名 International Conference on the Physics of Semiconductors 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田, 筒井, 山本, 長岡, 梶山
2. 発表標題 p型Geの異常ピエゾ抵抗係数
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤村, 太田, 三好, 木村, 谷川, 梶山, 松田
2. 発表標題 CZ法で作製したGeピエゾ抵抗係数
3. 学会等名 2021年応用物理・物理学会中四国支部合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田和典, 生田壮馬, 宇山裕貴, 梶山博司
2. 発表標題 室温におけるp型Siピエゾ抵抗効果の2バンド分離モデル
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田和典, 生田壮馬, 中谷友哉, 長岡史郎, 筒井一生
2. 発表標題 Geのピエゾ抵抗効果 ()
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田和典, 中山憲一, 谷川浩司, 高倉健一郎
2. 発表標題 半導体界面における真性フェルミレベルの結晶歪効果
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長岡 史郎 (NAGAOKA Shiro) (30300635)	香川高等専門学校・電子システム工学科・教授 (56203)	
研究分担者	筒井 一生 (TSUTSUI Kazuo) (60188589)	東京工業大学・科学技術創成研究院・教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------