科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 26 年 5月 26日現在

機関番号: 1 1 3 0 1
研究種目: 基盤研究(B)
研究期間: 2011 ~ 2013
課題番号: 2 3 3 6 0 0 0 3
研究課題名(和文) 族半導体高度歪量子ヘテロ共鳴トンネル素子の高性能化プロセス
研究課題名(英文)Process development for high-performance highly-strained quantum-heterostructure res onant-tunneling devices of group-IV semiconductors
研究代表者
櫻庭 政夫(Sakuraba, Masao)
東北大学・電気通信研究所・准教授
研究者番号:3 0 2 7 1 9 9 3
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 15,700,000 円 、(間接経費) 4,710,000 円

研究成果の概要(和文):基板非加熱での電子サイクロトロン共鳴プラズマ化学気相成長法により、Si(100)上に平坦 かつ高度歪が導入されたSiGe混晶及びGe薄膜のエピタキシャル成長が実現され、SiとGeのエピタキシャル成長における 高濃度Bドーピングも可能となった。高Ge比率SiGe系ナノスケール量子へテロ構造製作プロセスについても研究を進め 、Si障壁層中への高濃度N原子層ドーピングが可能となる条件を確認し、SiGe(C)系IV族半導体共鳴トンネルダイオード における共鳴トンネル特性への影響を調べた。

研究成果の概要(英文): By using elctron-cyclotron-resonance plasma chemical vapor deposition, epitaxial g rowth of highly-strained SiGe alloy and Ge films on Si(100) with smooth surface and heavy B doping into Si and Ge epitaxial films can be realized. Nitrogen atomic-layer doping process and its effects upon hole tu nneling characteristics of Si barriers in the strained SiGe/Si(100) hole resonant tunneling diode were als o investigated.

研究分野:工学

科研費の分科・細目:応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード: エピタキシャル成長 プラズマ 化学気相成長 IV族半導体 Si Ge SiGe混晶 ドーピング

1.研究開始当初の背景

共鳴トンネル素子は、従来主に III - V 族化 合物半導体を用いて研究されてきた。それに 対して、低コスト化の追求と長年のインフラ への投資の結果、高速大容量情報処理用の大 規模集積回路(LSI)は、主に Si 系材料で実現 されてきたことから、Si 基板に格子整合して エピタキシャル成長する歪 IV 族半導体によ る共鳴トンネル素子の実現は、LSI に新機能 を与えるものとして期待される。しかしなが ら、高品質ナノスケール量子へテロ構造形成 の基盤技術が十分に整っておらず、実用化に 不可欠な素子特性再現性の評価も十分にな されていない状況である。その中で本申請者 らは、Si(100)上にナノメートルオーダ厚さで エピタキシャル積層させた歪 SiGe 混晶 / Si ナノスケール量子へテロ構造による室温動 作ホール共鳴トンネル素子を実現してきた。 さらに、原子オーダで平坦な高度歪 Ge 及び Si ナノ薄膜のエピタキシャル成長を基板非 加熱プラズマ CVD プロセスの低エネルギー (低損傷)化により実現し、非平衡高度歪ナ ノ構造形成手法としての有効性を示してき た。本研究課題の推進によって IV 族系共鳴 トンネル素子高性能化への指針が示されれ ば、既存の IV 族半導体ナノエレクトロニク ス研究分野における国内外研究機関との研 究連携体制の積極的活用によって、世界のデ バイス技術研究者の英知を導入し、高集積化 共鳴トンネル素子の量産化への道も開拓で きると期待される。

2.研究の目的

量子効果素子の大規模集積化の実現に必 須な 族半導体室温共鳴トンネル素子の高 性能化のために、低温熱 CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相成長)や申請者 らが開発してきた低エネルギー(低損傷)基 板非加熱プラズマ CVD を駆使することによ り、SiGe(C)系 IV 族半導体のナノスケール量 子へテロ構造形成における高度歪導入や結 晶品質・界面平坦性の向上を高度化させて、 実効的障壁高さや電気的活性化の制御範囲 を拡大する。同時に、B, N, P などのドーピ ングを共鳴トンネル素子中のサブナノ領域 へ導入することによる効果も探索しながら、 素子の高性能化への指針を明らかにする。そ して、格子置換位置への不純物導入制御や高 品質成膜条件、歪緩和臨界膜厚などに関する 実用的データベース構築や、高度歪やヘテロ 界面での原子結合状態がナノスケール量子 ヘテロ構造中の量子力学的効果に与える影 響に関する新しい知見を得ることを目的と する。

3.研究の方法 以下の複数の研究テーマについて、順次、 あるいは、並列して研究を進める。特に、高 度歪ナノスケール量子ヘテロ構造という未 踏領域での成膜実験並びに評価分析が中心 となることから、実験データ信頼性の確保の ための再現実験と測定誤差の検証を繰り返 していく必要がある。

 高度歪 Ge 及び SiGe 混晶 / Si ナノスケ ール量子へテロ構造形成

500°C 以下の低温熱 CVD や Ar プラズマ照 射下での SiH₄や GeH₄の表面反応を用いた 基板非加熱プラズマ CVD により、Si(100)基 板上に高度歪 Ge 及び SiGe 混晶 / Si ナノス ケール量子へテロ構造形成を実現し、20~ 100%の広い Ge 比率範囲で原子オーダ平坦 性を有するエピタキシャル成長条件を探索 する。そして、プロセス低温化によって増大 が期待される歪緩和臨界膜厚を実験的に明 らかにする。特に、初期 Si 基板表面のプラズ マクリーニング (サブナノオーダ低損傷エッ チング制御)手法の確立や Ar ドーピングや プラズマ損傷の抑制によって結晶品質向上 を図り、フォトルミネッセンスや Hall 効果 測定などの電子物性評価を行う。特に、価電 子帯側については光電子分光スペクトルに より、伝導帯側については試作する各種ダイ オードの電気特性やフォトルミネセンスと の複合解析により、ナノスケール量子へテロ 構造中のヘテロ界面バンド不連続やキャリ ア輸送特性に関する知見を得る。

(2) SiGe 系ナノスケール量子ヘテロ構造へのBドーピング

Ar プラズマ照射下での SiH₄ と B₂H₆の交 互または同時供給による基板非加熱の低温 下での B 原子層ドープ Si エピタキシャル薄 膜形成を、高度歪ナノスケール量子ヘテロ構 造へのアクセプタイオン導入やp型低抵抗コ ンタクトの低温形成のための SiGe 系薄膜形 成にも適用し、SiH4, GeH4, B2H6の低温 CVD 表面反応による B ドーピングとその原 子層制御を行って、高濃度(10²¹ cm⁻³以上) 領域でも原子オーダ平坦性を有するエピタ キシャル成長条件を探索する。特に、 歪緩和 や結晶性劣化などの悪影響を極力排除する ための成膜条件を探索する中で、格子置換位 置の B 原子周辺の局所的格子歪発生の観点 から、バンド構造変調やキャリア輸送特性へ の影響についても明らかにしていくことを 目指す。

(3) SiGe 系ナノスケール量子へテロ構造を 適用した高性能共鳴トンネル素子製作プ ロセスの開発

 歪緩和や原子オーダでのヘテロ界面ミキ シング・ラフネス発生などの素子性能劣化要 因を排除した理想的なナノスケール量子へ テロ構造を形成することを念頭において、量 子井戸・障壁・スペーサ・不純物ドープコン タクトの各層構成や面内均一性や再現性を 向上させるためのプロセス条件を再検討し ていく。標準工程として確立させるとともに、 順次、上記の(1)や(2)の成果も取り込み、 500°C 以下の低温熱 CVD や基板非加熱プラ ズマ CVD における非平衡性を最大限に活用 して実現される高 Ge 比率・高 C 比率(高度 歪)化の素子高性能化への有効性の実証を目 指す。

4.研究成果

(1) 平成 23 年度は、2011 年 3 月 11 日の東日 本大地震による被災からの実験設備・装置の 復旧作業のため、研究開始が遅れたが、復旧 後は順調に実験を進めることができた。まず 第1に、基板非加熱プラズマ CVD(図1)に よるSi(100)上への高度歪Geエピタキシャル 薄膜形成について研究を進め、プラズマ低エ ネルギー化の推進によって Si や Ar の混入量 が 1%以下の高純度 Ge 薄膜形成を実現する とともに、ナノメートルオーダ厚さ領域での 歪 Ge エピタキシャル成長における歪緩和量 の抑制が可能となることを見いだした(図2)。 第2に、基板非加熱プラズマ CVD による Si エピタキシャル成長における B ドーピング について研究を進め、10²¹ cm-3 を超える高 B 濃度領域では Si 堆積速度が大きく促進され るとともに、プラズマの低エネルギー化によ る結晶性の劣化と電気的活性化率の低下が 顕著になる傾向があることを明らかにした。 第3に、高 Ge 比率 SiGe 系ナノスケール量 イステロ構造を適用した共鳴トンネル素子 製作プロセスについて研究を進め、ナノメー トルオーダ厚さの Si 障壁層中に 10¹⁴ cm⁻² 以 上の高濃度で N 原子層ドーピングしても、そ の上への原子オーダ平坦な高度歪 SiGe 量子 井戸構造のエピタキシャル成長が可能な条 件を確認した。そして、実験を進めるうちに、 プロセスシーケンスの複雑化や当初目標と していた B 濃度領域が高すぎる問題などが 明らかになってきたことに基づき、ナノスケ ール量子へテロ構造形成を高度化する上で 重要となるプロセスシーケンスの簡素化や 目標とする B 濃度領域の見直しを行うこと とした。具体的には、量子へテロ構造の Ge 比率や各層の膜厚構成を大幅に見直すとと もに、プラズマ CVD に用いる B2H6 ガスボン べの希釈率変更することとした。





(2) 平成 24 年度は、基板非加熱 ECR プラズ マ CVD 装置による Si や Ge のエピタキシャ ル成長における B ドーピングや SiGe 混晶の



図2 (a)種々のマイクロ波出力で堆積した Ge 薄膜からの Si 2p XPS スペクトルと Si(100)基板上にマイクロ波出力 200 W で Si 薄膜(厚さ 3.7 nm)を堆積した直後に、 100 W で堆積した Ge 薄膜(厚さ 3 nm) の(b)反射高速電子回折像と(c)AFM 像。



図3 (a) B₂H₆分圧及びマイクロ波パワー と堆積速度の関係。点線はアンドープ Si 薄膜の堆積速度。(b)堆積直後及び熱処理後 における B ドープ Si 薄膜の抵抗率と B 濃 度の関係。



図4 Si(100)上に形成した B ドープ Ge 薄膜の X 線光電子分光スペクトルと(b)反射高速電子回折像、表面ラフネス、比抵抗の B₂H₆分圧依存性。

エピタキシャル成長について研究を進めた 結果、以下の研究成果を得た。まず第1に 基板非加熱下でのSi(100)上へのSiGe 混晶薄 膜形成の CVD 反応において、SiH4 ガスと GeH4 ガスの混合比率と SiGe 混晶薄膜の Ge 比率がほぼ一致し、広い範囲で Ge 比率制御 できることを見いだした。第2に、SiH4ガス への B₂H₆ ガスの添加により、基板非加熱下 での高濃度 B ドープ Si エピタキシャル成長 を可能にすると同時に、B2H6ガスの添加によ り堆積速度が増加する現象を見いだした。ま た、200~300°C での低温熱処理により電気 的活性化が進行し、キャリア濃度 10¹⁸ cm⁻³ を超える低抵抗 B ドープ Si エピタキシャル 薄膜形成を可能とした(図3)。第3に、GeH4 ガスへの B₂H₆ ガスの添加により、Si(100)上 に B 濃度が 5%を超える高 B 濃度 B ドープ Ge 薄膜のエピタキシャル成長を可能にした (🛛 4).

(3) 平成 25 年度は、基板非加熱 ECR プラズ マ CVD 装置による Si(100)上への歪 SiGe 混 晶及び歪 Ge 薄膜のエピタシャル成長とその 格子歪の変化について実験研究を進めた結 果、以下の研究成果を得た。まず第1に、 Si(100)上への SiGe 混晶 (0<Ge 比率<1) 薄 膜形成における堆積する薄膜の Ge 比率は、 SiH4分圧とGeH4分圧の比率と良く一致する ことから、SiH₄と GeH₄の反応速度定数の比 率が Ge 比率によらずにほぼ同程度であるこ とが確認された。さらに、SiGe 混晶薄膜の Ge 比率の増加とともに, SiH4と GeH4の反 応速度定数が増加する傾向があることを見 いだした。第2に、反射高速電子回折による SiGe混晶及びGe薄膜の結晶性評価の結果か ら、薄膜がエピタキシャル成長する限界の膜 厚が存在し、それを超えて堆積する薄膜は非 晶質になることを見いだした。第3に、SiGe 混晶及び Ge 薄膜の X 線回折のピーク位置か ら薄膜の歪緩和量を評価した結果、Si(100) 上に堆積された Ge 比率 0.50 の SiGe 混晶薄 膜では、膜厚 11 nm までは Si(100)基板に格 子整合し、面内圧縮歪を維持してエピタキシ ャル成長していることがわかった(図5)。 Ge 比率 0.75 の SiGe 混晶及び Ge 薄膜にお



図 5 Si(100)上の SiGe 混晶薄膜 (Ge 比率 0.50)における X 線回折ロッキングカーブ の SiGe 厚さ依存性。

いても同様に、膜厚が数 nm までの領域では Si(100)基板に格子整合してエピタキシャル 成長するが、Ge 比率増加にともない、歪緩 和が生じる臨界膜厚が薄くなる傾向がある ことも確認した。

以上の結果は、SiGe(C)系 IV 族半導体のナ ノスケール量子ヘテロ構造形成における高 度歪導入や結晶品質・界面平坦性の向上を高 度化に向けた研究を進めるために重要な成 果である。

5.主な発表論文等

[雑誌論文](計9件) Y. Abe, M. Sakuraba and J. Murota, Epitaxial Growth of B-Doped Si on Si(100) by Electron-Cyclotron-**Resonance Ar Plasma Chemical Vapor** Deposition in a SiH₄-B₂H₆-H₂ Gas Mixture without Substrate, Thin Solid Films, 查読有, Vol.557, 2014, pp.10-13, DOI:10.1016/j.tsf.2013.08.118. N. Ueno, M. Sakuraba, S. Sato and J. Murota, Epitaxial Growth of Si_{1-x}Ge_x Alloys and Ge on Si(100) by Electron-Cyclotron-Resonance Ar Plasma Chemical Vapor Deposition without Substrate Heating, Thin Solid Films, 查読有, Vol.557, 2014, pp.31-35, DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.023. T. Kawashima, M. Sakuraba and J. Murota, Nitrogen Doping Effect upon Hole Tunneling Characteristics of Si Barriers in Si1-xGex/Si Resonant Tunneling Diode, Thin Solid Films, 查

読有, Vol.557, 2014, pp.302-306, DOI:10.1016/j.tsf.2013.08.124. M. Sakuraba and J. Murota, Group-IV Semiconductor Quantum Heterointegration by Low-Energy Plasma CVD Processing, ECS Trans., 查読有, Vol.58, No.9, 2013, pp.195-200, DOI:10.1149/05809.0195ecst. N. Ueno, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato. Formation and Characterization of Strained Si1-xGex Films Epitaxially Grown on Si(100) by Low-Energy ECR Ar plasma CVD without Substrate Heating, ECS Trans., 查読有, Vol.58, No.9, 2013, pp.207-211. DOI:10.1149/05809.0207ecst. Y. Abe, S. Kubota, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato, Epitaxial Growth of Heavily B-Doped Si and Ge Films on Si(100) by Low-Energy ECR Ar Plasma CVD without Substrate Heating, ECS Trans., 査読有, Vol.58, No.9, 2013, pp.223-228, DOI:10.1149/05809.0223ecst. T. Kawashima, M. Sakuraba, B. Tillack and J. Murota, Behavior of N Atoms after Thermal Nitridation of Si1-xGex Surface, Thin Solid Films, 查読有, Vol.520, 2012, pp.3392-3396, DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.108. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Formation of Strained Si1-xGex/Si Quantum Heterostructure for Room-**Temperature Resonant Tunneling** Diode, 查読有, ECS Trans., Vol.41, No.7, 2011, pp.337-343, DOI:10.1149/1.3633314. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Plasma Processing for Quantum Heterointegration of Group IV Semiconductors, 查読有, ECS Trans., Vol.41, No.7, 2011, pp.309-314, DOI:10.1149/1.3633311.

[学会発表](計17件)

N. Ueno, <u>M. Sakuraba, J. Murota</u> and S. Sato, Characterization of Strain in Si_{1-x}Ge_x Films Epitaxially Grown on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD without Substrate Heating, 7th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Jan. 27-28, 2014, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.P-21. M. Sakuraba and J. Murota, Group-IV Semiconductor Quantum Heterointegration by Low-Energy Plasma CVD Processing (Invited Paper), Symp. E12: ULSI Process Integration 8, Oct. 27-Nov. 1, 2013, San Francisco, USA, Abs. 224th Electrochem. Soc. Meeting, Abs.No.2226. N. Ueno, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato. Formation and Characterization of Strained Si1-xGex Films Epitaxially Grown on Si(100) by Low-Energy ECR Ar plasma CVD without Substrate Heating, Symp. E12: ULSI Process Integration 8, Oct. 27-Nov. 1, 2013, San Francisco, USA. Abs. 224th Electrochem. Soc. Meeting, Abs.No.2228. Y. Abe, S. Kubota, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato, Epitaxial Growth of Heavily B-Doped Si and Ge Films on Si(100) by Low-Energy ECR Ar Plasma CVD without Substrate Heating, Symp. E12: ULSI Process Integration 8, Oct. 27-Nov. 1, 2013, San Francisco, USA, Abs. 224th Electrochem. Soc. Meeting, Abs.No.2230. Y. Abe, M. Sakuraba and J. Murota, Epitaxial Growth of B-Doped Si on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD in a SiH₄-B₂H₆-H₂ Gas Mixture without Substrate Heating, 8th Int. Conf. on Si Epitaxy and Heterostructures, June 2-7, 2013, Fukuoka, Japan, Abs.No.P1-4. N. Ueno, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato, Epitaxial Growth of Si_{1-x}Ge_x Alloy on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD in a SiH₄-GeH₄ Gas Mixture without Substrate Heating, 8th Int. Conf. on Si Epitaxy and Heterostructures, June 2-7, 2013, Fukuoka, Japan, Abs.No.P1-8. T. Kawashima, M. Sakuraba and J. Murota, Nitrogen Doping Effect upon Hole Tunneling Characteristics of Si Barriers in Si1-xGex/Si Resonant Tunneling Diode, 8th Int. Conf. on Si Epitaxy and Heterostructures, June 2-7, 2013, Fukuoka, Japan, Abs.No.P1-27. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Plasma CVD Processing for Quantum Heterointegration of Group IV Semiconductors (Invited Paper), 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint

Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.D-3. T. Kawashima, M. Sakuraba and J. Murota, Tunneling Characteristics in Si_{1-x}Ge_x/Si Resonant Tunneling Diode, 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.P-15. Y. Abe, M. Sakuraba and J. Murota, Epitaxial Growth of B-Doped Si on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD from SiH₄-B₂H₆-H₂ Gas Mixture without Substrate Heating, 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.P-16. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Plasma CVD Processing for Quantum Heterointegration of Group IV Semiconductors (Invited Paper), 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.D-3. N. Ueno, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato, Epitaxial Growth of Si1-xGex on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD from SiH₄-GeH₄ Gas Mixture without Substrate Heating, 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.P-17. S. Kubota, M. Sakuraba, J. Murota and S. Sato, Epitaxial Growth of B-Doped Ge on Si(100) by ECR Ar Plasma CVD from GeH₄-B₂H₆-H₂ Gas Mixture without Substrate Heating, 6th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar "Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale

Integration", Feb. 22-23, 2013, Tohoku Univ., Sendai, Japan, Abs.No.P-18. M. Sakuraba and J. Murota, Fabrication of Room-Temperature Resonant Tunneling Diode with Atomically Controlled Strained Si1-xGex/Si Quantum Heterostructure (Invited Paper), 4th French Research **Organizations** - Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (Frontier 2011), Dec. 4-8, 2011, Sendai, Japan, p.35. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Formation of Strained Si1-xGex/Si Quantum Heterostructure for Room-**Temperature Resonant Tunneling** Diode, Symp. E9: ULSI Process Integration 7, Oct. 9-14, 2011, Boston, USA, Abs. 220th Electrochem. Soc. Meeting, Abs.No.2147. M. Sakuraba and J. Murota, Atomically Controlled Plasma Processing for Quantum Heterointegration of Group IV Semiconductors, Symp. E9: ULSI Process Integration 7, Oct. 9-14, 2011, Boston, USA, Abs. 220th Electrochem. Soc. Meeting, Abs.No.2152. T. Kawashima, M. Sakuraba, B. Tillack and J. Murota, Behavior of N Atoms after Thermal Nitridation of Si_{1-x}Ge_x Surface, 7th Int. Conf. on Si Epitaxy and Heterostructures (ICSI-7), Aug. 28-Sep. 1, 2011, Leuven, Belgium, Abs.No.1171.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕 出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等 特になし

6.研究組織
(1)研究代表者
櫻庭 政夫(SAKURABA, Masao)
東北大学・電気通信研究所・准教授
研究者番号: 30271993

(2)研究分担者
室田 淳一(MUROTA, Junichi)
東北大学・電気通信研究所・教授
研究者番号: 70182144