

平成 29 年 8 月 22 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24360125

研究課題名(和文) 超薄膜GeおよびSiGeの極微小領域に導入された歪場のラマン分光法による多軸解析

研究課題名(英文) Multi-axial analysis of strain states introduced in nano area on Ge and SiGe super-thin films by Raman spectroscopy

研究代表者

小椋 厚志 (OGURA, ATSUSHI)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：00386418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：ラマン分光法による超薄膜GeおよびSiGeの多軸歪解析を行うためには、(001)後方散乱配置において通常励起される縦光学フォノンの他に、この配置では励起困難な横光学フォノンの取得が不可欠である。我々はこれに対し、高開口数の対物レンズを用いた液浸ラマン分光法を採用することでz偏光成分を効率的に励起し、複数のフォノンの励起に成功した。また、SiGeに関して、歪解析に必要なフォノン変形ポテンシャルを全Ge濃度にわたって初めて明らかにし、次世代チャネル材料候補であるSiGeの複雑な歪場測定を実現した。

研究成果の概要(英文)：Both the longitudinal optical (LO) and transverse optical (TO) phonons are indispensable for multiaxial strain analysis in ultra-thin Ge and SiGe films by Raman spectroscopy. The TO phonon, however, is hardly excited under (001) backscattering geometry due to the kimited z-polarized component. We achieved excitation of both LO and TO phonons by oil-immersion Raman spectroscopy, which can excite the z-polarized component effectively because of high numerical aperture lens. Then, the phonon deformation potentials (PDPs) of SiGe for the whole Ge concentration range were extracted for the first time. Thus, the derived PDPs of SiGe allows us to measure complex strain states in SiGe promised as next-generation channel material.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：SiGe 応力・歪 液浸ラマン分光法 フォノン変形ポテンシャル (PDPs) 有限要素法 (FEM) 第一原理計算 (ab initio)

1. 研究開始当初の背景

現代の情報化社会を根底から支えている大規模集積回路 (LSI) の性能向上は、これまで Si をプラットフォームとした MOS 型電界効果トランジスタ (MOSFET) の微細化により達成されてきた。しかしながら微細加工技術が極限まで改善され、近年ではすでに Si が材料としての限界を迎えつつある。そこで LSI 発展の新たな道として示されているのが、More Moore および More than Moore である。More Moore とは、微細化によるスケールリングを中心としたシリコンテクノロジーの追求を表すムーア (Moore) の法則に加えて、歪技術や新材料を導入する技術である。一方、More than Moore は、これまでの論理回路に、高周波 (RF) 通信技術や受光部品、センサーなどを組み合わせることで全く新しい機能素子を作り出す技術である。これら技術の両方にとって魅力的な新材料として注目されているのが Ge もしくは SiGe である。Ge/SiGe はもともと、ホールおよび電子移動度が Si にの 3~4 倍程度の物性値を持つこと、エネルギーギャップが 0.66 eV と小さいので低消費電力 (低電圧) 動作が期待できることなど、トランジスタ材料として極めて優れた特性を示す。また、Si と同様に歪技術が有効であり更なる高性能化が期待できる。

2. 研究の目的

歪技術では、歪導入によりバンド構造が変調されてキャリアの有効質量が低減され、高い駆動能力が得られる。ただし、チャンネルに相当する極めて浅く微小な領域に導入された歪の大きさとばらつきがデバイス特性に直結するため、その正確な測定と制御が不可欠である。本研究では、More Moore および More than

Moore の両技術のキーテクノロジーとして期待されている歪 Ge/SiGe に関して、導入歪を多軸解析する手法を確立し、次世代 LSI の基礎となる分野で貢献することを目的としている。

3. 研究の方法

歪 Ge および SiGe におけるラマンシフトと歪の関係を表す歪係数 (PDPs) について、 p および q は下記式により算出することが出来る。

$$\begin{bmatrix} \Delta\omega_{\text{TO}} \\ \Delta\omega_{\text{LO}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_{\parallel}}{2\omega_0} & \frac{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}{2\omega_0} \\ \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\omega_0} & \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\omega_0} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p \\ q \end{bmatrix} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\omega$ はラマン波数シフトであり、 ε は歪量である。X 線測定可能な比較的広い面積を持つ超薄膜を用いて、液浸ラマン分光法と放射光 X 線源を利用した X 線回折を比較して $\Delta\omega$ および ε を高い精度で決定した。結晶欠陥の影響を排除して評価を行うために、結晶欠陥発生時の臨界膜厚以下で製膜した超薄膜 SiGe を用いた。Ge 濃度を 15, 30, 76, 85, 92% と系統的に変化させた試料を準備することで、全 Ge 濃度にわたる SiGe の PDPs を決定し、多軸歪解析の手法を確立した。次に、z 偏光を利用した LO/TO 選択励起ラマン測定を用いて、SiGe の極微小領域に導入された複雑な歪場を評価した。Si または Ge 基板上的超薄膜 SiGe をメサ構造上に加工し、長手方向を 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 μm とし、短手方向を 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 μm とした。このメサパターンに導入されている異方性歪場に関して、面内二軸歪評価を行った。

4. 研究成果

(1)低 Ge 濃度および高 Ge 濃度 SiGe についてラマン測定を行ったところ、高 Ge 濃度 SiGe および Ge にのみ現れる特徴的なブロードニングを観測した(図1)。SiGe の1次ピークの低波数側に現れるブロードニングは、T0モードにおいてより顕著であり、我々はこのブロードニングの起源について検討した。

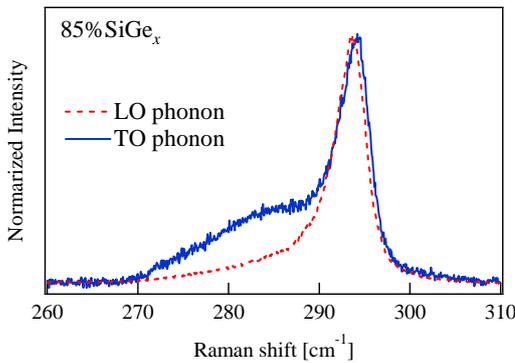


図1 SiGe_{0.852}のLO/T0ラマンスペクトル

ラマンスペクトルにおいて、低波数ブロードニングを引き起こす要因には、Fano効果やフォノン閉じ込め効果、欠陥、表面フォノンなどが考えられる。これらの要因について検討し、本試料のブロードピークに適さないものを1つずつ排除した。例えば、ラマンスペクトルにおいてFano効果は、不純物のドーピングによって発生し、Fano効果を示す関数によってフィッティング可能である。しかし、この関数では図1のスペクトルを再現できないため、ブロードピークの起源からFano効果を排除することが出来る。また、フォノン閉じ込め効果は数ナノメートルの薄膜によって発生するが、本研究で用いた試料は透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって十分に厚い膜厚であることを確認している。さらに膜中の欠陥はTEM観察により非常に少ないため、欠陥も起源から排除できる。したがって、1次ピークの低波数側に現れるブロードピークは、表面フォノンが起源である可能性が高いとの結論に至

った。

本研究により、SiGeの新たな知見を得た。また、PDPs導出に用いる高Ge濃度SiGeのラマンピーク位置については、解析に不要なブロードピークをT0スペクトルから除去した後に決定した。

(2)低Ge濃度および高Ge濃度のラマンスペクトルは、それぞれ強度の大きいSi-SiモードおよびGe-Geモードを主に利用した。無歪ラマンシフトからこれらのピーク位置の波数シフト量を(1)式に代入することでPDPsを得ることが出来る。低Ge濃度の無歪SiGeにおけるラマンシフト(Si-Siモード)は、J. C. Tsangらにより以下の式で報告されている。

$$\omega_0^{Si-Si} = 520.2 - 62x \quad (2)$$

一方で、高Ge濃度の無歪SiGeにおけるラマンシフト(Ge-Geモード)は、Cz法により成長させたバルクSiGeインゴットを用いて下記式のように導出した。Ge濃度が61, 70, 72%の3水準の試料を準備した。

$$\omega_0^{Ge-Ge} = 279.5 + 20.5x \quad (3)$$

本研究により、バルクSiGeを用いた無歪ラマンシフトの導出は初めて達成された。得られたラマン波数シフトおよびXRD測定により算出した歪量から、導出したSiGeのPDPsを図2にプロットした。比較のため、第一原理計算の結果も同様に示す。本実験により得られたPDPsの値は、第一原理計算の結果とよく一致していることが分かる。また、低Ge濃度SiGeのPDPsの絶対値は、Ge濃度の増加に伴って減少していることが確認できる。この振る舞いは、Ge濃度の増加に従って、歪に対するSi-Siモードのフォノンの応答が鈍くなっ

ていることを表している。一方で、高 Ge 濃度 SiGe においては、Ge 濃度による PDPs の変化は小さい。従って、Ge-Ge モードに関して、歪に対するフォノン変化率は Ge 濃度に因らないと考えられる。

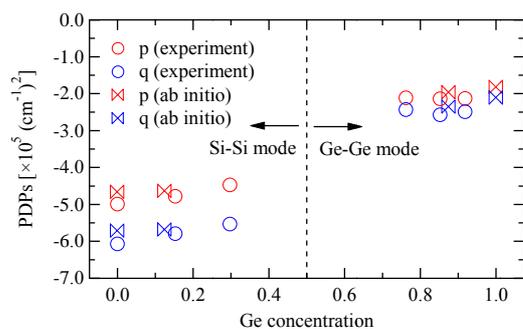


図2 SiGe の PDPs (p and q)

以上により、本研究によって全 Ge 濃度にあたる SiGe の PDPs は初めて導出され、ラマン分光法による歪 SiGe の多軸歪解析が可能となった。

(3)導出した PDPs を用いて、実際に歪 SiGe の極微小領域における多軸歪解析を行った。メサ構造に加工された SiGe には、縦横比によって異なる歪緩和率の違いから、面内の二軸方向において異方性歪が導入されていると考えられる。液浸ラマン分光法により LO/TO フォノンを選択的に励起させることにより、15%SiGe メサ/Si および 85%SiGe メサ/Ge の二軸応力は得られ、メサ幅の減少に伴う面内二軸応力は図3 (a)および(b)に示す結果となった。図において、 σ_{xx} はパターンの長手方向の応力成分であり、逆に σ_{yy} は短手方向の応力成分を表している。それぞれのメサ SiGe において、長手方向の応力成分はメサ幅の変化に因らず一定を保っており、一方で短手方向はメサ幅の減少に伴って応力緩和が確認された。

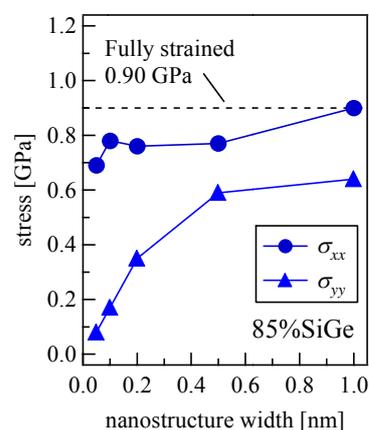
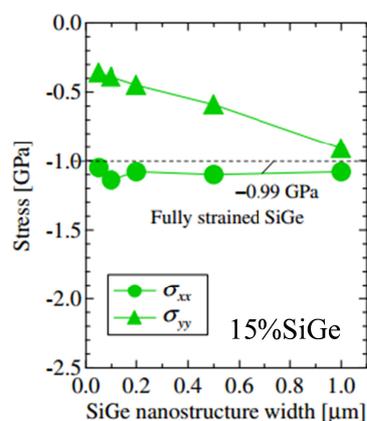


図3 (a)15%SiGe メサ/Si および、(b)85%SiGe メサ/Ge の面内二軸応力

このような応力緩和の振る舞いは、有限要素法 (FEM) の計算結果と相関が取れており、パターンのエッジ部分から 100 nm の領域で応力緩和が顕著になる。したがって、メサ幅が 200 nm を下回るとパターン全域が緩和領域となり、緩和率が大きくなる。本研究により、微小領域ける異方性二軸歪解析が初めて達成された。また、実デバイスのチャンネルを想定し、選択的イオン注入法によって作製された一軸歪 SiGe および Ge 試料に関して本手法を用いて評価した。イオン注入/未注入領域の大きさによる一軸歪の変化を観測し、デバイス作製に最適なイオン注入/未注入領域を提案した。

<引用文献>

J. C. Tsang, P. M. Mooney, F. Dacol, and J. O. Chu, J. Appl. Phys. 75, 8098 (1994).

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 5件)

D. Kosemura, S. Yamamoto, K. Takeuchi, K. Usuda, and A. Ogura, "Examination of phonon deformation potentials for accurate strain measurements in silicon-germanium alloys with the whole composition range by Raman spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 55, 026602-1-6 (2016). 査読あり
DOI: 10.7567/JJAP.55.026602

D. Kosemura, S. Norhidayah binti C. Yusoff and A. Ogura, "Electrical field analysis of metal-surface plasmon resonance using a biaxially strained Si substrate", J. Raman spectrosc. 45, 414-417 (2014). 査読あり
DOI: 10.1002/jrs.4478

D. Kosemura, M. Tomita, K. Usuda, T. Tezuka, and A. Ogura, "Measurement of Anisotropic Biaxial Stresses in Si_{1-x}Ge_x/Si Mesa Structures by Oil-Immersion Raman Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys. 52, 04CA05-1-5 (2013). 査読あり
DOI: 10.7567/JJAP.52.04CA05

小椋厚志、小瀬村大亮、高分解能ラマン

分光測定による最先端 LSI のひずみ評価、応用物理、82 巻、317-321、2013、査読あり

D. Kosemura, K. Usuda, and A. Ogura, "Investigation of Phonon Deformation Potentials in Si_{1-x}Ge_x by Oil-Immersion Raman Spectroscopy", Appl. Phys. Express 5, 111301-1-3 (2012). 査読あり
DOI: 10.1143/APEX.5.111301

[学会発表](計 7件)

山本章太郎、選択的イオン注入法で作製した一軸性歪 Ge の異方性応力評価、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016-03-20、東京工業大学(東京)

K. Takeuchi, "Biaxial Stress Evaluation in SiGe Epitaxially Grown on Ge Substrate by oil-immersion Raman Spectroscopy", 228th ECS Meeting, 2015-10-13, Phoenix (Arizona).

S. Yamamoto, "Evaluation of Anisotropic Biaxial Stress in Si_{1-x}Ge_x/Ge Mesa-Structure by Oil-immersion Raman Spectroscopy", 227th ECS Meeting, 2015-05-25, Chicago (Illinois).

A. Ogura, "Anisotropic Strain Evaluation in the Finite Si Area by Surface Plasmon Enhanced Raman Spectroscopy". 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014-10-06, Cancun (Mexico), invited.
山本章太郎、液浸ラマン分光法による選択的イオン注入により作製された一軸歪 SiGe/Si の異方性 2 軸応力評価、第 75 回

応用物理学会委秋季学術講演会、
2014-09-19、北海道大学（北海道）
D. Kosemura, “Anisotropic Biaxial
Stress Evaluation in SiGe/Si Mesa
Structures by Oil-Immersion Raman
Spectroscopy”, International
Symposium on Advanced Science and
Technology of Silicon Materials,
2012-11-22, Kona (Hawaii).
K. Usuda, “Evaluation of Strain
relaxation at mesa edge of strained
SiGe layer on Si by oil-immersion Raman
spectroscopy, NBD, and FEM
simulation”, International Symposium
on Advanced Science and Technology of
Silicon Materials, 2012-11-22, Kona
(Hawaii).

〔図書〕(計 1件)

D. Kosemura, M. Tomita, K. Usuda, and A.
Ogura, “Stress Measurements in Si and SiGe
by Liquid-Immersion Raman Spectroscopy”,
247-278, In Tech, Croatia.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~nanotech/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小椋 厚志 (OGURA, Atsushi)
明治大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00386418

(2) 研究分担者

廣沢 一郎 (HIROSAWA, Ichiro)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・
産業利用推進室・室長
研究者番号：00360834

小瀬村 大亮 (KOSEMURA, Daisuke)
明治大学・研究・知財戦略機構・研究推進
員(客員研究員)
研究者番号：00608284

(3) 連携研究者

沼澤 陽一郎 (NUMASAWA, Youichiro)
明治大学・研究・知財戦略機構・研究推進
員(客員研究員)
研究者番号：50569837

澤本 直美 (SAWAMOTO, Naomi)
明治大学・研究・知財戦略機構・研究推進
員(客員研究員)
研究者番号：20595087

(4) 研究協力者

臼田 宏治 (USUDA, Koji)
(株)東芝