

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630121

研究課題名(和文) 極薄シリコン層上への低欠陥ゲルマニウムのエピタキシャル成長

研究課題名(英文) Epitaxial growth of Ge with low defect density on ultrathin Si layers

研究代表者

石川 靖彦 (Ishikawa, Yasuhiko)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60303541

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：SOI (Si-on-Insulator) ウエハ上へ低転位のGe層をエピタキシャル成長することを目指し、上部Si層を極薄化およびパターン化したSOIウエハ上へGe成長を行った。上部Si層への転位導入を期待していたが、転位が発生する前に形状変形・SiGe混晶化によるひずみ緩和が起こり、Ge/Siの層状態を維持できずに凹凸が発生した。層構造を維持し、かつGeを低転位化するには、成長温度の低下などを検討する必要がある。

研究成果の概要(英文)：In order to realize epitaxial growth of Ge with a low defect density on SOI (Si-on-Insulator) wafers, Ge epitaxial growth was performed on SOI wafers having ultrathin and patterned top Si layers. A lattice relaxation took place, accompanying a surface roughening and a SiGe alloying, prior to the generation of dislocations in ultrathin Si patterns. Further investigations such as the growth at a reduced temperature are necessary to maintain the layered structures and realize Ge layers with a low dislocation density.

研究分野：半導体工学

キーワード：エピタキシャル 結晶成長 電子・電気材料 格子欠陥 半導体物性

1. 研究開始当初の背景

GeはSiと同様なIV族半導体である。高速のGeトランジスタや光通信波長域で動作するGe光デバイスをSiチップ上へモノリシック集積する研究が国内外で活発である。Si上へのGeのエピタキシャル成長は、特にGe光デバイスの集積に有効である。しかし、SiとGeは格子不整合が4%と大きく、Ge層中に高密度の貫通転位 ($> 10^9 \text{ cm}^{-2}$) が発生する (図1(a))。転位はキャリアの発生・再結合中心となり、デバイス動作の妨げとなる。現状は成長後の高温 (800–900°C) 熱処理により低転位化 (図1(b): $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$) している。研究代表者らは、図1(b)のような低転位Ge層を用い、Si上近赤外Ge受光器をいち早く実現 (Appl. Phys. Lett. 82, 2044, 2003) するとともに、SOI (Si-on-insulator) ウエハを用いて、Si光導波路等と一体化した光電子集積チップを実現 (Opt. Express 18, 8413, 2010) している。

しかし、低転位化のための高温熱処理は、Ge形成をSi-LSIプロセス初期に導入する必要を生じさせ、従来のSiプロセスの工程を大幅に変更せざるを得ない。高温熱処理なしの低転位化 (さらには無転位化) が望まれる。

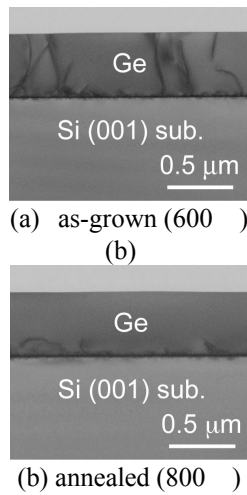


図1 Si上Ge層の断面TEM像。

2. 研究の目的

SOIウエハ上へ高品質なGe薄膜を形成することは、Ge光デバイスをSiチップへ集積する上で重要である。SOIウエハ上へ低転位 (理想的には無転位) のGe層 (数100nm–1μm程度) をエピタキシャル成長することが最終目標である。特に、成長後の高温熱処理なしで低転位化することが重要である。研究期間内には、新しいアプローチとして、図2(a)のように、上部Si層を極薄化 (数nm–10nm程度) およびパターン化 (最小横幅3μm) したSOIウエハ上へGe成長を行った。極薄化・

パターン化により上部Si層は機械的強度が低下し、Ge成長層の格子緩和時にSOIウエハの上部Si層が塑性変形し、Si層側へ転位が導入される可能性がある (図2(b))。Ge中での転位発生が抑制されることによって、Ge層の高品質化が期待できる。

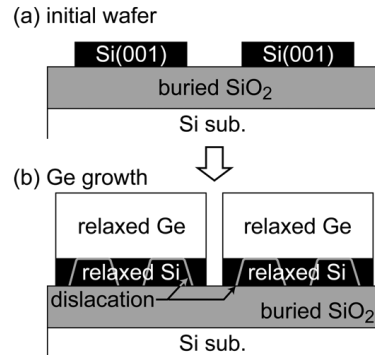


図2 極薄化・薄層化した上部Si層上へのGe成長の模式図。

3. 研究の方法

図3に模式的に示したように、実験手順は、

- (a) 上部Si層の薄層化: 図3(a)
- (b) フォトリソグラフィーによる上部Si層のパターン化: 図3(b)
- (c) 選択Ge成長: 図3(c)および3(d)

である。以下に詳細を説明する。

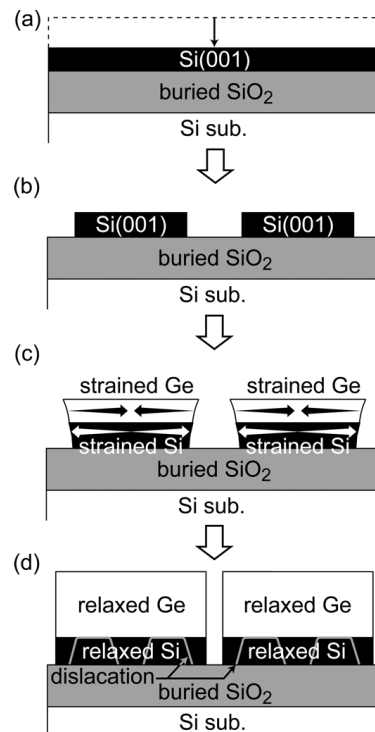


図3 実験手順の模式図。

(a) 上部 Si 層の薄層化：図 3(a)

初期 SOI ウエハとして、上部 Si(001)層が 95 nm、埋め込み SiO₂層が 400 nm のウエハを用いた。プロセスの都合上、ウエハは 6 インチから 2 インチにサイズダウンした。上部 Si 層を熱酸化し、成長した SiO₂層を HF 溶液で除去する犠牲酸化プロセスにより、上部 Si 層を均一に薄層化した。上部 Si 層の厚さは約 11 nm とした。

(b) フォトリソグラフィーによる上部 Si 層のパターン化：図 3(b)

現有のフォトリソグラフィーにより、極薄化した上部 Si 層をパターン化した。形状は <110>方向に辺が平行な正方形あるいは細線とし、一辺の長さを 3 μm から 100 μm の範囲で変化させた。上部 Si 層のエッチングには、TMAH 溶液によるウエットエッチングを用いた。約 5 nm の厚さの熱酸化 SiO₂、あるいは約 1 nm の厚さの硫酸・過酸化水素混合液処理による化学 SiO₂をマスクとして上部 Si 層を選択的にエッチングした。側壁に(111)ファセット面をもつような上部 Si 層のパターンが形成される。

(c) 選択 Ge 成長：図 3(c)および 3(d)

Ge の膜厚が臨界膜厚（数 nm）以下では、Ge は Si に擬似格子整合し成長する。Ge の格子定数は Si より 4%大きいため、Ge は圧縮応力を受ける。一方、SOI ウエハの上部 Si 層は引っ張り応力を受ける。上部 Si 層をパターン化していない場合、Si 層は下側の SiO₂層と Si 基板に強く束縛されているためほとんど格子変形せず、Ge の格子のみが圧縮した状態に弾性変形する。これに対し、上部 Si 層を極薄化・パターン化すると、Si 層でも格子が変形する可能性がある。Si 層は引っ張られた状態に変形し、Ge の圧縮変形の量は減少することになる。Ge 成長層の格子緩和時に SOI ウエハの上部 Si 層が塑性変形すれば、Ge 層中への転位導入を抑制することが可能となる。

極薄化・パターン化した上部 Si 層上への Ge 選択エピタキシャル成長は以下のように行った。現有の超高真空化学気相堆積（UHV-CVD）装置を用いた。ソースガスには Ar 希釈 GeH₄を使用した。まず、上部 Si 層上の自然酸化膜を希釈 HF 溶液で除去し、CVD チャンバーへ導入した。次に、超高真空中で 750 あるいは 600 でウエハを加熱し、表面の清浄化を行った後、温度を 370 まで低下し、50 nm 程度の Ge 緩衝層を成長した。引き続き、成長温度を 600 へ上昇し、Ge の膜厚が 500 nm になるように成長を行った。通常の Si ウエハや SOI ウエハ（上部 Si 層が 200 nm 程度）では平坦な Ge が得られる条件である。なお、CVD 法では、SiO₂上へは Ge

は全く堆積されず、Si 表面が露出している領域のみに選択的に Ge 成長が起こる。

4. 研究成果

(a) 上部 Si 層の薄層化 および (b) フォトリソグラフィーによる上部 Si 層のパターン化

まず、成長用基板となる SOI ウエハの上部 Si 層の薄層化を行った。6 インチ SOI ウエハ（上部 Si 層 95 nm、埋め込み SiO₂層 400 nm）を 2 インチにサイズダウンし、その後に熱酸化を行った。180 nm の酸化膜を形成する条件で熱酸化を行った。エリプソメトリにより評価した結果、ほぼ想定値に等しい 183 nm の厚さの SiO₂が形成された。上部 Si 層の厚さは、約 11 nm であった。

次に現有のフォトリソグラフィーにより、極薄化した上部 Si 層をパターン化した。約 5 nm の厚さの熱酸化 SiO₂（上部 Si 層の厚さは約 8 nm となっている）あるいは約 1 nm の厚さの硫酸・過酸化水素混合液処理による化学 SiO₂（上部 Si 層の厚さは約 10 nm となっている）をマスクとして、上部 Si 層を選択的にエッチングした。エッチング後の典型的な光学顕微鏡（ノマルスキー）像を図 4 に示す。紫色の部分が上部 Si 層が残っている領域、緑色の部分が SiO₂層が露出した領域である。予定していたとおり、最大 100 μm 角から 3 μm 程度の大きさの Si パターンが形成できていることがわかる。なお、Si パターン内で観測された色むらは、上部 Si 層の極僅かな膜厚揺らぎ（1 nm 程度）を反映したものである。

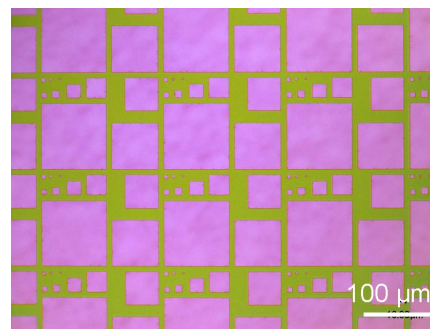


図 4 上部 Si 層を薄層化・パターン化した SOI ウエハの典型的な光学顕微鏡像。

(c) 選択 Ge 成長

まず、上部 Si 層を薄層化（約 8 nm）・パターン化した SOI ウエハ上へ Ge 選択成長を実施した。成長前の超高真空中での加熱は 750 で行い、引き続き二段階成長（370/600□）で 500 nm の Ge 成長を試みた。成長後の典型的な光学顕微鏡像を図 5 に示す。通常の Si ウエハや SOI ウエハでは平坦な Ge が得られる条件であったが、Si パターン上で表面粗れが発生していることがわかる。

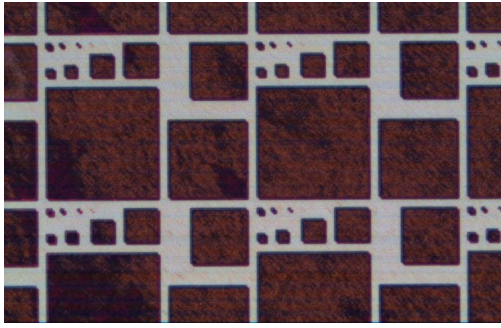
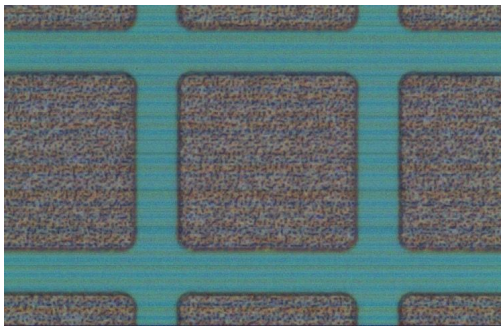
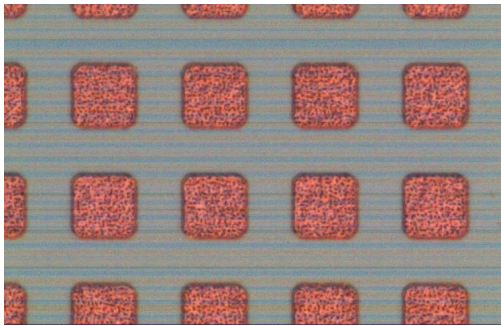


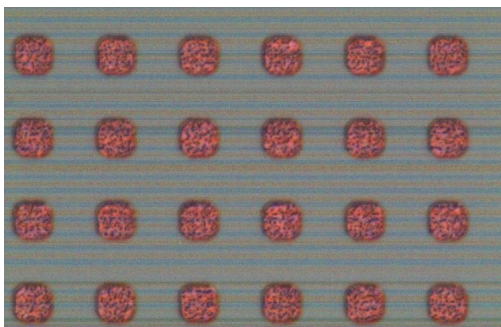
図 5 Ge 成長後の典型的な光学顕微鏡像(上部 Si 層：約 8 nm、成長前熱処理 750)。



(a) 上部 Si 層：30 $\mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$



(b) 上部 Si 層：10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$



(c) 上部 Si 層：5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

図 6 Ge 成長後の典型的な光学顕微鏡像(上部 Si 層：約 10 nm、成長前熱処理 600)。

成長前の 750 の加熱中に約 8 nm の上部 Si 層が層状態を維持できずに熱凝集した可能性がある。そこで、成長前の加熱を 600 に低減した場合、さらに上部 Si 層の膜厚を約 10 nm に増加した場合など、条件の変更を行

った。図 6 は、上部 Si 層の膜厚が約 10 nm、成長前加熱 600 の場合の Ge 成長後の光学顕微鏡観察結果である。なお、Ge 成長前に Si 層がアイランド化した可能性は排除できる条件である。Si パターンのサイズを変化させた場合の結果を示しているが、いずれの場合も表面粗れが発生していることがわかる。パターンサイズに関係なく、粒状の構造が観察されており、アイランド化していることがわかる。

図 7 は Ge 成長後のラマン散乱スペクトル測定の結果である。上側の 3 つが上部 Si 層を薄層化・パターン化した SOI ウエハを用いた場合であり、参照試料としてバルク Si ウエハおよびバルク Ge ウエハのラマン散乱スペクトル測定の結果(下側 2 つ)も示した。上部 Si 層を薄層化・パターン化した SOI ウエハでは、SiGe 混晶が形成されていることがわかる。約 400 cm^{-1} に Si-Ge 振動モードに起因するピークが明瞭に見られることから明らかである。300 cm^{-1} および 520 cm^{-1} の Ge-Ge 振動モードおよび Si-Si 振動モードのピークが低波数側にシフトしていることも SiGe 混晶が形成されていることと対応する。SiGe 混晶の形成は Ge と Si が相互拡散していることを意味する。すなわち、アイランド形成が Ge 成長中に発生したことを意味している。

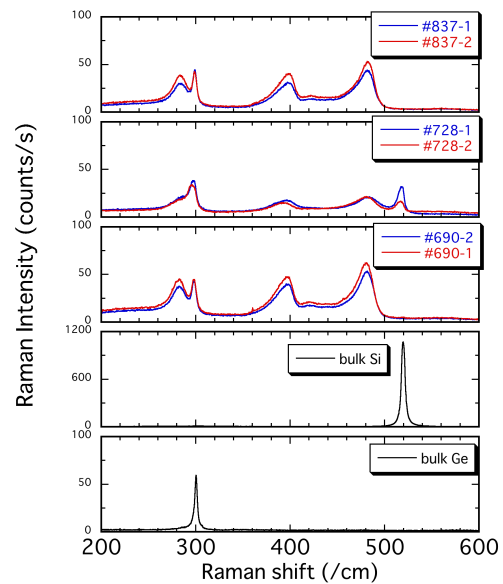


図 7 Ge 成長後(上側 3 つ)および Si ウエハ・Ge ウエハ(下側 2 つ)のラマン散乱スペクトル。

上部 Si 層への転位導入を期待していたが、転位が発生する前に、形状変形・SiGe 混晶化によりひずみ緩和が起こり、Ge/Si の層状態を維持できずに凹凸が発生したと解釈できる。形状変形は上部 Si 層の機械的強度を低下させた効果と言えるものの、期待していたよ

うな効果、すなわち、層状態を維持し、かつ Ge を低転位化するためには、成長温度の一層の低下などを検討する必要があると考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

石川靖彦、Si 上への Ge のエピタキシャル成長：Si フォトニクスへの展開、真空ジャーナル、査読なし、Vol. 152、2015、pp. 73 - 77

〔学会発表〕(計 3 件)

Yasuhiko Ishikawa, Ge-based Photonic Devices on Si, Progress in Electromagnetics Research Symposium 2016 (PIERS 2016), 3_FocusSession.SC3: Nanophotonics and Integration Part 1, 2 & 3, Shanghai, August 8 - 11, 2016. [発表決定]

永友翔、川俣勇太、石川靖彦：「レーザーアニールを用いた Si 上 Ge pin フォトダイオードの高性能化」、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、平成 26 年 9 月 18 日 .

Sho Nagatomo and Yasuhiko Ishikawa: “High-field properties of Ge pin photodiodes on Si (Si 上 Ge フォトダイオードを用いた高電界下 Ge の電気特性評価)”, 32nd Electronic Materials Symposium (EMS32: 第 32 回電子材料シンポジウム), Moriyama, Shiga, July 10, 2013.

〔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 <http://www.emat.t.u-tokyo.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石川靖彦 (ISHIKAWA, Yasuhiko)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：60303541

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし