

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26289090

研究課題名（和文）Ge-CMOSと混載可能な高性能Ge-光素子実現のための基盤技術開発

研究課題名（英文）Development of basic technology for Ge-CMOS integratable high-performance Ge optical devices

研究代表者

王 冬（Wang, Dong）

九州大学・総合理工学研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10419616

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,900,000円

研究成果の概要（和文）：非対称な横型の金属/Ge/金属素子を使って、直接遷移による発光スペクトルを明確に観測すると共に、効率的な少数キャリア注入を実証した。低正孔障壁のPtGe/Geコンタクトと高品質なSiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>二層保護膜を採用し、Ge光素子の性能は研究開始当初に比べて、発光効率の10倍向上、暗電流の1桁低減を実現し、研究目標値を達成した。受光素子のon/off比は約4桁、受光感度は0.7 A/Wで、研究目標値（0.4 A/W）を上回った。SbドーピングによってGe基板の電子密度を広い範囲で制御する技術確立し、これにより、Ge光素子の発光強度の3倍向上を達成した。

研究成果の概要（英文）：Direct-band-gap electroluminescence (EL) spectra was clearly observed by using asymmetric lateral metal/Ge/metal structure, which enables a highly-efficient injection of minority carriers. The main target of this research was obtained by employing a PtGe/Ge contact with extremely low barrier height for holes, and a SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> bilayer passivation. As the result, EL efficiency was enhanced by 10 times and the dark current density was decreased by 1 order. An on/off ratio of 10,000 and a responsivity of 0.7 A/W were also achieved, which is superior to the research target of 0.4 A/W. The electron density of Ge substrates was successfully controlled in a wide region by Sb doping. By using a highly-doped n-type Ge substrate, the EL efficiency was furtherly enhanced by 3 times.

研究分野：工学

キーワード：Ge光素子 金属/半導体コンタクト Siフォトリクス CMOS 電子・電気材料

### 1. 研究開始当初の背景

Si-ULSI は、Si 材料物性の制約から物理的限界を迎えている。このため、2011 年版国際半導体ロードマップ(ITRS)には、高移動度材料として n-MOS が InGaAs、p-MOS が Ge と明示されている。一方、InGaAs や Ge は光通信波長帯に対して優れた光学特性を持つことから、これらの材料を Si プラットフォーム上に集積した「Si フォトニクス」の研究も活性化している。しかし、n-および p-MOS が隣接した CMOS を Si プラットフォーム上に且つ異種材料で構成するには極めて複雑なプロセスが必要とされる。プロセス単純化には、「n-および p-MOS を 1 つの材料で構成することが望ましい」との見解は ITRS にも述べられている。Ge は正孔だけでなく電子の移動度も Si より大きいので、n-および p-MOS を Ge で構成すれば、上記の懸念を払拭できる。更に、Ge は Si と同じ IV 族半導体であり、Si との親和性は良い。従って、Ge の光機能追求は、Ge-CMOS と同様に重要課題と認識し、本研究を実施した。本研究では、Ge の光機能発現に不可欠な基盤技術の構築を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、電子・正孔に対して低障壁な金属/Ge コンタクト形成技術をベースとし、非対称な横型の金属/Ge/金属 (MGeM) 素子を作製した。より低障壁な金属/Ge コンタクトおよび Ge 表面の高品質な保護膜の形成条件を抽出し、両電極から電子・正孔注入の高効率化を目指した。これにより、Ge-受光・発光素子の高性能化を図り、Ge-CMOS と混載可能な Ge-光素子の実現に不可欠な基盤技術確立した。当初目標は、波長 1.55  $\mu\text{m}$  光に対する 1 V での受光感度: 0.4 A/W 以上、暗電流: 研究開始当初の 1 桁低減、発光素子の直接遷移発光効率: 研究開始当初の 10 倍とした。

### 3. 研究の方法

(1) 低障壁金属/Ge コンタクトの作製: 代表者の研究グループが保有する独自の手法とし、TiN のスパッタ堆積によって低い電子障壁の TiN/Ge コンタクトを形成した。低正孔障壁の金属/Ge コンタクトについては、Hf と Pt のスパッタ堆積によって HfGe/Ge と PtGe/Ge コンタクトをそれぞれ作製した。

(2) Ge 表面の高品質な保護膜の形成および評価: Ge 表面を大気暴露無しで SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> の Bi-Layer Passivation (BLP) 法で保護した。Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) 法による界面準位密度 ( $D_{it}$ ) を評価し、従来の Electron Cyclotron Resonance (ECR) プラズマ酸化で形成した GeO<sub>2</sub> の保護膜と比較した。

(3) Ge 基板電子密度のコントロール: p-Ge 基板に Sb を塗布して熱拡散を行った。熱拡散は In-diffusion を窒素雰囲気中で 600°C-10 分間行い、その後、基板表面に SiO<sub>2</sub> を成

膜して、700、800、850°C の Push-diffusion を窒素雰囲気中で行った。

(4) 非対称 MGeM 素子の作製: コンタクト金属 (Hf と Pt) の違いと保護膜 (ECR プラズマ酸化と BLP) の違いについて検討するため、n-Ge (100) 基板を使って 4 つのデバイスを試作した (PtGe-BLP、PtGe-ECR、HfGe-BLP、HfGe-ECR)。試作したサンプルの構造図を図 1 に示す。Ge 基板を化学洗浄後、スパッタ装置を用いて SiO<sub>2</sub> 膜を形成し、フィン領域開口のために SiO<sub>2</sub> をエッチング、post-deposition annealing (PDA) 処理を行った。次に、スパッタ装置で Ge に低正孔障壁となる金属 (金属 1: 50nm-Pt 膜, 20nm-Ti 膜 [Pt 保護用], 金属 2: 50nm-Hf 膜, 20nm-TiN 膜 [Hf 保護用]) を堆積し、lift-off プロセスにて片側のフィン電極を形成した。その後、post-metallization annealing (PMA) 処理を行った。次に、スパッタ装置で低電子障壁となる金属 (70 nm-TiN 膜) を堆積し、対フィン電極を形成した後、PMA 処理を行った。次に、BLP または ECR プラズマ酸化で界面層を形成し、SiO<sub>2</sub> 膜をスパッタ堆積し、PDA 処理を行った。最後にコンタクトホールを開け、Al を真空蒸着し、コンタクトアニールを行い、Al 電極を形成した。上記の 4 つの素子のほか、Sb 拡散によって作製した高電子濃度の Ge 基板を使って、PtGe-BLP タイプの素子も作製した。

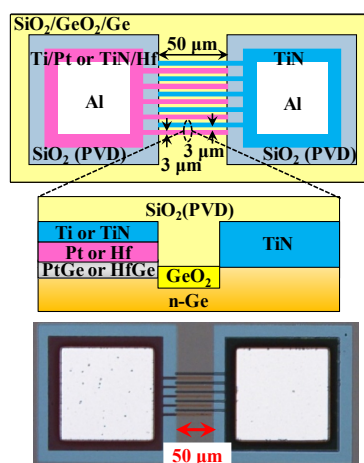


図 1 試作したサンプルの構造図。

(5) 直流受光特性評価システムの構築: MGeM 素子の直流受光特性を評価するため、近赤外線 (1.55  $\mu\text{m}$ ) の連続波レーザー、ミラー、光ファイバー、カメラおよびレンズ等の光学部品を H26 年度に本経費で購入し、受光特性評価システムを構築した。

(6) GOI 基板の試作: 原子層堆積によって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge 構造を形成し、熱酸化によって SiO<sub>2</sub>/Si 構造を形成し、互いを貼合せて Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 構造の GOI 基板を試作した。

### 4. 研究成果

(1) 非対称金属構造の優位性—効率的な少

数キャリア注入の実証：高効率発光のため、少数キャリアの注入は不可欠である。金属/半導体コンタクトを通して少数キャリアの注入は効率が低いとの常識があるが、Ge のバンドギャップが狭いので、低正孔障壁の金属/n-Ge コンタクトを使って効率的な正孔注入は可能と予測した。HfGe-ECR タイプの HfGe/n-Ge/TiN 素子を使って、直接遷移による発光スペクトルを明確に観測できた(図2)。これにより、効率的な正孔(n-Ge に対しては少数キャリアである)注入を実証した。注入効率の計算結果を図3の赤線で示した。

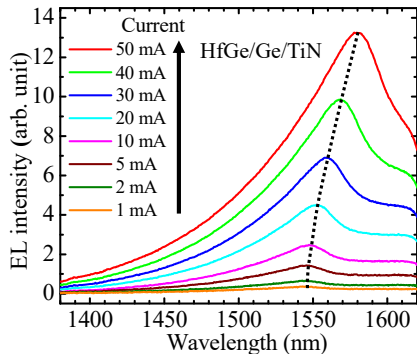


図2 HfGe/n-Ge/TiN 素子の発光スペクトル。

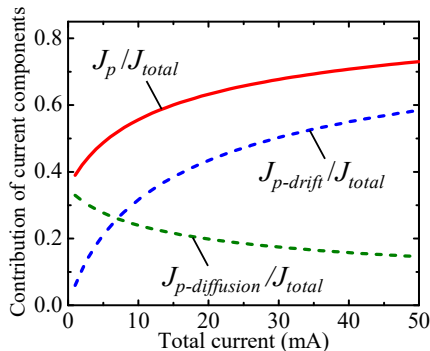


図3 HfGe/n-Ge コンタクトの正孔注入効率。

(2) 正孔障壁の低減：HfGe/Ge/TiN 構造を有する Ge ダイオードで発光・受光に成功したが、HfGe は酸化しやすく、低温 (<500°C) ではアモルファスであることから金属/Ge コンタクト間の寄生抵抗が高いとの課題がある。この問題を解決するため、代表者は Hf に代わる金属として、酸化し難く且つ低温で結晶化が可能な Pt を電極として採用した。図4に試作した Ge 光素子の電流強度-電圧 (I-V) 特性を示す。保護膜の形成方法に関わらず、HfGe よりも PtGe を使用したデバイスで逆方向電流(暗電流)がほぼ1桁低減し、本研究の目標値を達成している。これは、両者の電子に対する障壁高さが、HfGe では 0.57 eV であるのに対し、PtGe では 0.67 eV と高いことによる。

(3) Ge 表面の高品質な保護膜の形成：Ge 発光・受光素子の高性能化には、表面でのキャリア再結合を低減するため、高品質な保護膜が必要となる。この問題を解決するため、高品質な保護膜の形成方法として BLP 法を導入

した。保護膜について比較を行うと、ECR プラズマ酸化を用いたデバイスより BLP を用いたもので逆方向電流が低減している(図4)。これは、ECR よりも BLP で作製された素子の方が低い  $D_i$  を持ち(図5)、界面でのリーク電流が抑制されたことが要因であると考えられる。

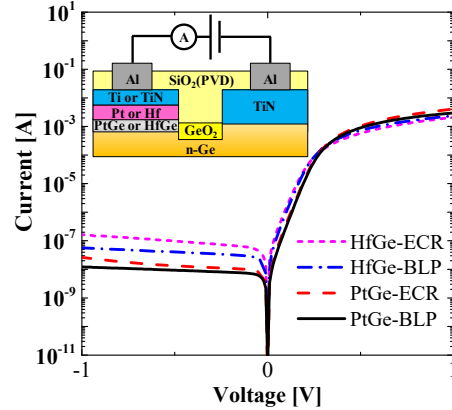


図4 4種類の Ge 光素子の I-V 特性。

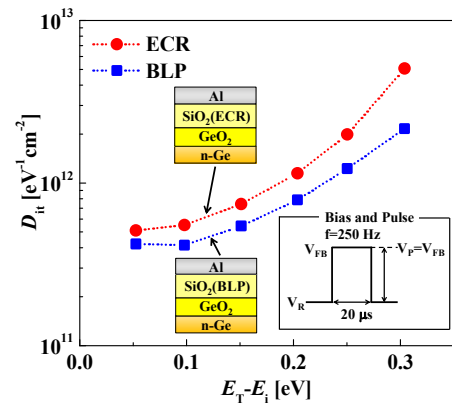


図5 BLP 法と ECR 法で作製した MOS キャパシタの界面準位密度。

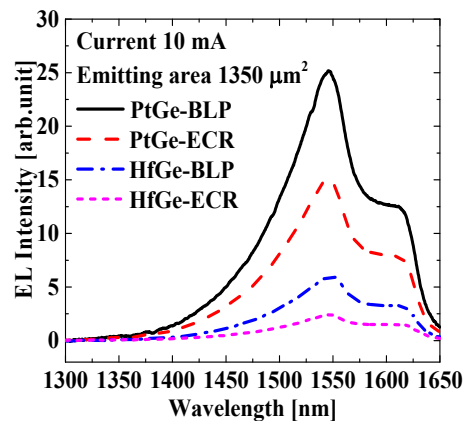


図6 4種類の Ge 光素子の発光スペクトル。

(4) Ge 光素子の発光効率の向上：図6に4種類の Ge 光素子の発光スペクトルを示す。すべてのサンプルで波長 1.55  $\mu\text{m}$  付近にピークが観測される。発光強度は PtGe-BLP デバイスが最も高い値を示す。これは、PtGe を使用した場合、正孔が Ge へ注入される際の障壁高さ (-0.01 eV) が低いため (HfGe/Ge は 0.06 eV)、キャリアの注入効率が増加し、再結合

率が向上したことに起因している。さらに、BLPによって $D_{it}$ が低減しているため、注入されたキャリアが界面で再結合する割合が減り、Ge内で再結合する割合が上昇したことも一因となっている。結果としては、PtGe-BLPデバイスの発光効率はHfGe-ECRデバイスの10倍となり、本研究の目標値が達成できた。

(5) 発光スペクトルの波長安定性の向上：Ge光素子の発光スペクトルのピーク位置は、発光領域の温度に依存する。PtGe/Geの寄生抵抗はHfGe/Geコンタクトの1/6である。図7に注入電流と発光スペクトルのピーク位置との関係を示す。基板加熱に伴うピーク位置シフトが寄生抵抗の低いPtGeを使用することによる低減していることが分かる。

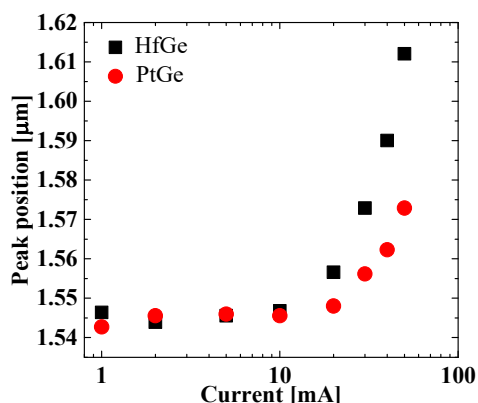


図7 注入電流強度増加に伴う発光スペクトルのピーク波長のシフト。

(6) PtGe-BLP素子の受光特性：図8にPtGe-BLPデバイスの受光特性を示す。レーザー照射なしでの暗電流値は $2.69 \times 10^{-8}$  A @ -1 Vで、レーザー照射時(0.54 mW)の明電流値は $1.24 \times 10^{-4}$  A @ -1 Vである。この時のon/off比は約4桁で、pn接合Geダイオードと同等な性能を示している。また、受光感度はPtGe-BLPデバイスで0.70 A/Wで、PtGe-ECRデバイスに比べ感度が向上している(図9)。これは、 $D_{it}$ が低減して表面でのキャリア再結合が低減したことに起因すると考えられる。この結果は、本研究の目標値を上回っている。

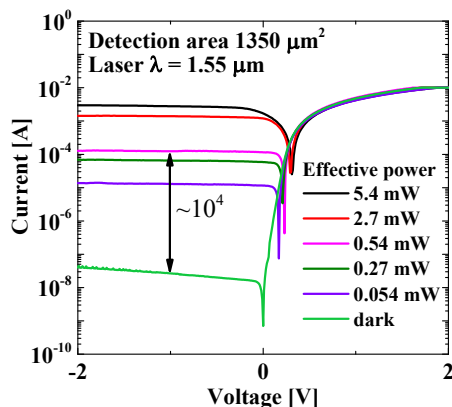


図8 PtGe-BLPデバイスの受光特性。

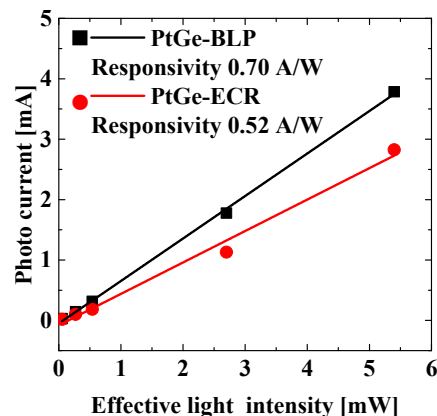


図9 Ge光素子の受光感度。

(7) Ge基板電子密度の増加による発光強度の向上：Sbドーピングによって形成したn-Ge層の電子密度は、熱処理条件によって、 $3.4 \times 10^{18}$ から $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に制御できた。図10に異なる電子密度を有する素子の室温発光スペクトルを示す。発光強度は、電子密度： $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のデバイスで一番高くなっており、従来使用していた基板(電子密度： $7.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )に比べ、3倍の発光強度が得られた。一方、電子密度： $3.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のデバイスでは、発光が観測されない。この結果は、基板の高濃度化により、空乏層幅が薄くなり、トンネル電流が発生したことに起因していると考えられる。

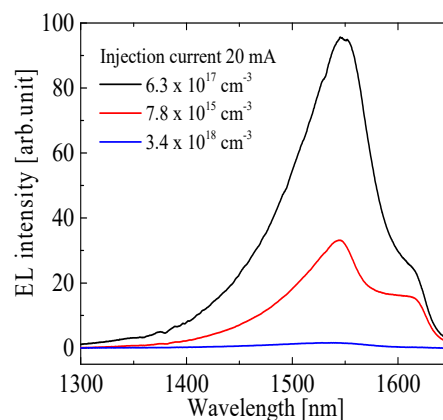


図10 発光強度の基板電子密度依存性。

(8) GOI基板の試作：本研究の研究開始当初、GOI基板上での局所歪み導入した受光・発光素子の試作も計画した。しかし、本研究の最終年度まで商用GOI基板は入手困難であった。そのため、代表者の研究グループはH28年度から中国・上海マイクロシステム研究所のZengfeng Di教授と連携し、GOI基板の作製に取り組んだ。試作したGOI基板は、Ge表面のラフネスおよびGe/絶縁膜の界面欠陥の課題があるため、その上に試作したGe光素子の性能は低いものであった。これにより、局所歪みの導入の研究は断念した。今後は、GOI基板の高品質化に注力すると共に、局所歪み導入の研究を実施する予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Y. Nagatomi, T. Tateyama, S. Tanaka, K. Yamamoto, D. Wang, H. Nakashima, Achievement of low parasitic resistance in Ge n-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor using embedded TiN-source/drain structure, *Semiconductor Science and Technology*, 査読有, Vol.32, 2017, 035001-1-8.  
DOI: 10.1088/1361-6641/32/3/035001
- ② Y. Nagatomi, T. Tateyama, S. Tanaka, W.-C. Wen, T. Sakaguchi, K. Yamamoto, L. Zhao, D. Wang, H. Nakashima, Mechanism of mobility enhancement in Ge p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor due to introduction of Al atoms into SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> gate stack, 査読有, Published Online, 2016.  
DOI: 10.1016/j.mssp.2016.11.014
- ③ K. Yamamoto, H. Okamoto, D. Wang, H. Nakashima, Fabrication of asymmetric Ge Schottky tunneling source n-channel field-effect transistor and its characterization of tunneling conduction, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 査読有, Published Online, 2016.  
DOI: 10.1016/j.mssp.2016.09.024
- ④ T. Maekura, K. Yamamoto, H. Nakashima, D. Wang, Effects of metal/Ge contact and surface passivation on direct band gap light emission and detection for asymmetric metal/Ge/metal diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.55, 2016, 04EH08-1-5.  
DOI: 10.7567/JJAP.55.04EH08
- ⑤ D. Wang, T. Maekura, K. Yamamoto, H. Nakashima, Direct band gap light emission and detection at room temperature in bulk germanium diodes with HfGe/Ge/TiN structure, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol.602, 2016, 43-47.  
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.09.074
- ⑥ K. Yamamoto, R. Noguchi, M. Mitsuhashi, M. Nishida, T. Hara, D. Wang, H. Nakashima, Electrical and structural properties of group-4 transition-metal nitride (TiN, ZrN, and HfN) contacts on Ge, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.118, 2015, 115701-1-12.  
DOI: 10.1063/1.4930573
- ⑦ H. Nakashima, K. Yamamoto, D. Wang, Electrical Properties of Group 4 Metal-Nitride/Ge Contacts and the Application to Ge Optoelectronic Devices, *ECS Transactions*, 査読有, Vol.69, 2015, 55-66.  
DOI: 10.1149/06910.0055ecst
- ⑧ Y. Nagatomi, S. Tanaka, Y. Nagaoka, K. Yamamoto, D. Wang, H. Nakashima, Fabrication of PtGe/Ge contacts with high on/off ratio and its application to metal source/drain Ge p-channel MOSFETs, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.54, 2015, 070306-1-4.  
DOI: 10.7567/JJAP.54.070306
- ⑨ D. Wang, T. Maekura, S. Kamezawa, K. Yamamoto, H. Nakashima, Direct band gap electroluminescence from bulk germanium at room temperature using an asymmetric fin type metal/germanium/metal structure, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol.106, 2015, 071102-1-4.  
DOI: 10.1063/1.4913261
- ⑩ K. Yamamoto, M. Mitsuhashi, K. Hiidome, R. Noguchi, M. Nishida, D. Wang, H. Nakashima, Role of an interlayer at a TiN/Ge contact to alleviate the intrinsic Fermi-level pinning position toward the conduction band edge, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol.104, 2014, 132109-1-5.  
DOI: 10.1063/1.4870510
- ⑪ Y. Nagatomi, Y. Nagaoka, K. Yamamoto, D. Wang, H. Nakashima, Investigation of Al-PMA Effect on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>x</sub>/Ge Gate Stack, *ECS Transactions*, 査読有, Vol.64, 2014, 261-266.  
DOI: 10.1149/06406.0261ecst
- ⑫ D. Wang, Y. Nagatomi, S. Kojima, K. Yamamoto, H. Nakashima, Low-temperature fabrication of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ge gate stacks with ultrathin GeO<sub>x</sub> interlayer and low interface states density characterized by a reliable deep-level transient spectroscopy method, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol.557, 2014, 288-291.  
DOI: 10.1016/j.tsf.2013.10.065

[学会発表] (計 14 件)

- ① 前蔵貴行、本山千里、田中健太郎、山本圭介、王冬、中島寛、Sb ドーピング基板を用いた非対称-金属/Ge/金属構造光素子の作製・特性評価、2017 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 16 日、パシフィコ横浜。
- ② K. Yamamoto, H. Okamoto, D. Wang, H. Nakashima, Achievement of Ultralow Contact Resistivity of Metal/Ge Contacts with Zr-N-Ge Amorphous Interlayer, 10th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar, 2017.2.13, Tohoku University, Japan. (招待講演)



- ③ T. Maekura, C. Motoyama, K. Tanaka, K. Yamamoto, H. Nakashima, D. Wang, Effect of n-type doping level on direct band gap light emission intensity for asymmetric metal/Ge/metal diodes, 10th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar, 2017. 2. 13, Tohoku University, Japan.
- ④ T. Maekura, C. Motoyama, K. Yamamoto, H. Nakashima, D. Wang, Influences of metal/Ge contact and surface passivation on direct band gap light emission and detection for asymmetric metal/Ge/metal diodes, 9th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar, 2016. 1. 12, Tohoku University, Japan.
- ⑤ H. Nakashima, K. Yamamoto, D. Wang, Electrical properties of metal-nitride/Ge contacts and the application to Ge optoelectronic devices, The 2nd International Conference & Exhibition for Nanopia, 2015. 11. 12, Changwon Exhibition Convention Center, Gyeongsangnam-do, Korea. (招待講演)
- ⑥ D. Wang, T. Maekura, K. Yamamoto, H. Nakashima, Direct band gap light emission and detection in lateral HfGe/Ge/TiN diodes, American Vacuum Society Shanghai Thin Film Conference, 2015. 10. 24, Fuxuan Hotel, Shanghai, China. (招待講演)
- ⑦ H. Nakashima, K. Yamamoto, D. Wang, Electrical Properties of Group 4 Metal-Nitride/Ge Contacts and the Application to Ge Optoelectronic Devices, 228th ECS Meeting, 2015. 10. 12, Phoenix, AZ, USA. (招待講演)
- ⑧ T. Maekura, D. Wang, K. Yamamoto, H. Nakashima, Influences of Metal/Ge Contact and Surface Passivation on Light Emission and Detection for Asymmetric Metal/Ge/Metal Diodes, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2015. 9. 29, Sapporo Convention Center, Japan.
- ⑨ D. Wang, T. Maekura, K. Yamamoto, H. Nakashima, Direct-bandgap light emission and detection at room temperature in bulk-Ge diodes with HfGe/Ge/TiN structure, 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, 2015. 5. 20, The University of Montreal, Quebec, Canada.
- ⑩ 前蔵貴行、山本圭介、王冬、中島寛、非対称-金属/Ge/金属構造を有する光素子の試作と特性評価、2015年第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月11日、東海大学。
- ⑪ K. Yamamoto, R. Noguchi, M. Mitsuhashi, M. Nishida, T. Hara, D. Wang, H. Nakashima, Electrical Properties of Metal/Ge Contacts with Nitrogen-Contained Amorphous Interlayers, 8th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar, 2015. 1. 29, Tohoku University, Japan. (招待講演)
- ⑫ 前蔵貴行、山本圭介、王冬、中島寛、バルク Ge 発光素子のデバイス構造による発光効率の変化、2014年応用物理学会九州支部学術講演会、2014年12月7日、大分大学。
- ⑬ K. Yamamoto, D. Wang, H. Nakashima, Fermi Level Pinning Alleviation at the TiN, ZrN, and HfN/Ge Interfaces, 7th International Silicon-Germanium Technology and Device Meeting, 2014. 6. 3, Singapore.
- ⑭ D. Wang, S. Kamezawa, K. Yamamoto, H. Nakashima, Direct band gap electroluminescence from bulk germanium at room temperature using an asymmetric metal/germanium/metal structure, 7th International Silicon-Germanium Technology and Device Meeting, 2014. 6. 3, Singapore.

[その他]

ホームページ等

<http://www.gic.kyushu-u.ac.jp/nakasima>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

王 冬 (WANG, Dong)

九州大学・総合理工学研究科 (研究院)・  
准教授

研究者番号 : 10419616

### (2) 研究分担者

中島 寛 (NAKASHIMA, Hiroshi)

九州大学・グローバルイノベーションセン  
ター・教授

研究者番号 : 70172301

### (3) 連携研究者

浜本 貴一 (HAMAMOTO, Kiichi)

九州大学・総合理工学研究科 (研究院)・  
教授

研究者番号 : 70404027

山本 圭介 (YAMAMOTO, Keisuke)

九州大学・総合理工学研究科 (研究院)・  
助教

研究者番号 : 20706387