

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03554

研究課題名(和文) サブ原子層カーボンの媒介による緩和Ge薄膜と量子ドットの選択的形成とデバイス応用

研究課題名(英文) Selective Formation of Relaxed Ge Thin Film and Quantum Dot by Sub-Monolayer Carbon Mediation

研究代表者

鷲尾 勝由 (Washio, Katsuyoshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20417017

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)：機能融合デバイスの創生を目指し、サブ原子層カーボン(C)を媒介とした、Si基板上のGe量子ドットの形成技術を検討した。C-Si反応によるSi表面再構成とCを媒介した固相成長を用い、プロセスパラメータを最適化することによってGe量子ドットを形成できることを確認した。また、2つの手法における成長モードと形成メカニズムを解明した。さらに、Ge量子ドットの積層構造の形成を検討し、歪補償スペーサ層の導入によりドット径と密度を維持できることを確認した。

研究成果の概要(英文)：To create function-merged devices, formation of Ge quantum dots (QDs) on a Si substrate by mediation of sub-monolayer carbon was investigated. It was confirmed that it was possible to form Ge QDs through optimization of process parameters in methods of Si surface reconstruction via C-Si reaction and C-mediated solid-phase growth. Growth modes of Ge QDs in the both methods and their formation mechanisms were clarified. Furthermore, formation of stacked Ge QDs structure was investigated, and it was confirmed that diameter and density of Ge QDs were possible to be maintained by introducing a strain-compensated spacer.

研究分野：半導体工学

キーワード：ゲルマニウム カーボン 量子ドット 自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

高性能シリコン超高集積回路(Si ULSI)をコアに、情報化社会は飛躍的に発展した。しかしながら、「電子」を情報伝達のキャリアとする信号処理のみでは、拡大し続ける通信、ネットワーク、さらにサービスを統合したパラダイムシフトに向けて不十分であることが顕在化してきた。これは情報媒体には、電気のみならず、光や磁界、生体分子などの様々な量子が存在し、現状の信号処理では必要に応じて元の情報を電気信号へ変換する余分な作業を要するからである。それ故、効率的に各種の情報や信号を扱うには、電子、光子、スピン、さらには分子などをキャリアとして扱える「機能融合」デバイスの創生が必要である。

しかし、Si や Ge は間接遷移型半導体であるため受光・発光特性が悪く、電気信号と光信号でさえ同一チップ上で処理するのが困難である。そのため、光素子を実装基板やパッケージに組み込んだモジュールで、信号インターフェースでの動作速度制限などの問題が生じている。この課題克服のために Si 発光素子の研究は国内外で行われているが、直接遷移型の III-V 族系化合物半導体、例えば GaAs 等を凌駕する性能は得られていない。

### 2. 研究の目的

通信、ネットワークからサービスまで統合したパラダイムシフトに向けて、電子、光子、スピンなどを情報伝達・蓄積のキャリアとして扱える Si ULSI をベースとした機能融合デバイスの創生が鍵である。そこで、優れた光学特性が期待でき、さらに同じ IV 族であるため Si と親和性が高い Ge 量子ドットを Si 基板上に形成する技術を確立することを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

量子効果を得るためのドット径やドット密度を制御する技術、さらには受発光強度を増大するための量子ドットの積層構造形成技術を確立するために、Si や Ge と原子間結合力が大幅に異なる C(カーボン)をサブ原子層レベルで媒介して Ge の結晶成長を行う。これによって、Si 基板表面の再構成や Ge 固相成長を変化させて、Ge 量子ドット形成を制御する。さらに、Ge 量子ドットおよびその積層において、バンド構造に影響を与える歪みの制御を検討した。なお、実験試料の作製には MBE 装置を用い、サブ原子層の C は電子ビーム銃を用いた昇華により、Ge はクヌーセンセルにより堆積した。X 線回折(XRD)を用いて量子ドットやスペーサ層の結晶性や緩和率を評価し、原子間力顕微鏡(AFM)、Raman 分光、X 線光電子分光(XPS)により、ドット径やドット密度、界面ミキシング、C 結合状態を、それぞれ評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) C-Si 反応による Si 表面再構成を用いた Ge 量子ドットの形成

0.25 原子層(ML)の C と Si との反応によって C-Si 結合を形成することで、Si 表面が  $c(4 \times 4)$  構造に再構成される。それによって、結晶成長における Ge と Si 基板との間の界面エネルギーと基板エネルギーを操作して、量子ドットを形成する手法を検討した。C-Si 反応温度および Ge の堆積速度・温度と堆積膜厚をプロセスパラメータとして、ドット径とドット密度との関係を詳細に調査した。その結果、C-Si 反応温度は表面平坦性が保たれる  $700-750^{\circ}\text{C}$  が有効であり、Ge の堆積速度・温度はドット形成に適した核形成確率となる条件として、それぞれ  $2\text{nm}/\text{分}$  と  $450-550^{\circ}\text{C}$  であることが分かった。また、ドットの合体を防ぐための Ge 堆積膜厚は  $2-3\text{nm}$  である。ここで得られた Ge 量子ドットの粒径と密度は、それぞれ  $20\text{nm}$  と  $2 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$  である。

表面再構成による Ge 量子ドットの形成メカニズムを解明するために、C 堆積量の影響を検討した。その結果、C 堆積量  $= 0.75\text{ML}$  まで粒径が縮小し密度が増加することを確認した。その際の成長モード変化を AFM 像から算出したドット等価膜厚(DET)により調べた。DET の C 堆積量依存性を図 1 に示す。C 堆積量が  $0.25$  と  $0.5\text{ML}$  では VW モードの成長であるが、 $C=0.75\text{ML}$  では成長が Ge 濡れ層を有する SK モードに変化したことが分かった。この濡れ層は図中に示した XPS の Si 2p 軌道スペクトルにおける  $\text{SiO}_x$  からの信号強度低下により確認している。

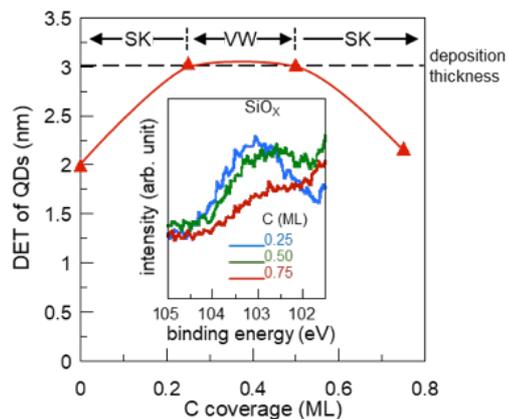


図 1 ドット等価膜厚の C 堆積量依存性

C 結合状態の C 堆積量による変化を XPS で評価した結果、 $C=0.25\text{ML}$  では観測されなかった C-Ge 結合が  $C=0.5, 0.75\text{ML}$  で見られ、表面再構成処理プロセスにおいて未反応であった C が Ge/Si 界面に残存し、Ge-C-Si 結合が形成されていることが分かった。すなわち、C-Ge 結合によって結晶成長における Ge と Si 基板との間の界面エネルギーが減少したことで SK 成長に変化したことを解明した。

#### (2) C を媒介した固相成長を用いた Ge 量子ド

### ドットの形成

Si 基板上に C と Ge を低温で堆積し、その後の熱処理による固相成長時に C 媒介させることによって、結晶成長における界面エネルギーと成長層エネルギーを操作して量子ドットの形成を検討した。C 堆積量、Ge の堆積膜厚と堆積温度、固相成長温度をプロセスパラメータとして、ドット径とドット密度との関係を詳細に調査した。その結果、C $\geq$ 0.5ML で小粒径のドット形成が可能で、C=0.75ML では粒径 20nm を得た。この際の成長は SK モードで、Ge/Si 界面に C-Ge 結合が形成され格子不整合度が低減したためであることを XPS の C 1s 軌道スペクトルから解明した。

固相成長過程では凝集によってドットが肥大化しやすいことから Ge の堆積膜厚は 1nm とした。堆積温度によって Ge の結晶状態をアモルファスから多結晶に変えてドット形成への影響を検討した。Ge の結晶状態は Raman 分光で確認し、堆積温度が 150 $^{\circ}$ C、200-250 $^{\circ}$ C、300 $^{\circ}$ C 以上において、それぞれアモルファス、アモルファス中に微結晶が混在した状態(ナノ結晶)、多結晶であった。Ge 量子ドットの粒径と密度の Ge 堆積温度依存性を図 2 に示す。成長モードは 150 $^{\circ}$ C の場合のみ VW で、それ以外は SK であった。このドット形成メカニズムの要因を XPS により解析した結果、以下の通りであることが分かった。アモルファス Ge 堆積では、固相成長時に C は主に Ge/Si 界面で C-Si 結合を形成するように作用し界面エネルギーが増加した。一方、ナノ結晶 Ge 堆積では、固相成長時に微結晶を含んだアモルファスから多くの C-Ge 結合形成が優先的に進み、成長層エネルギーが減少した。多結晶 Ge 堆積では、界面に C-Si 結合と Ge 膜内に C-Ge 結合が堆積時から形成されており、固相成長時にこれらの結合状態が変化しながらバランスした。

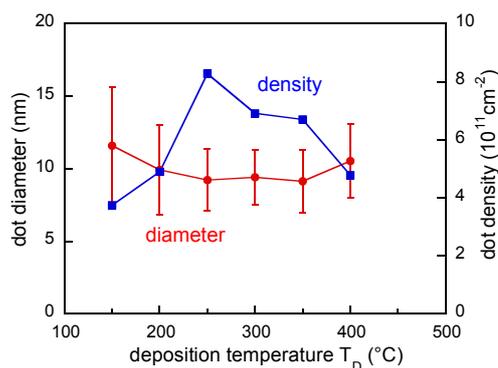


図 2 粒径と密度の Ge 堆積温度依存性

固相成長温度に関しては、C 堆積量が少ない場合 Ge/Si 界面での C-Si 結合の形成による界面エネルギー増加のために 650 $^{\circ}$ C 程度の高温処理が必要であるが、C 堆積量が多い場合 C-Ge 結合の形成がドット形成の主要因であるため、450 $^{\circ}$ C 程度でドット形成できることを確認した。

### (3) Ge 量子ドットの積層構造の形成

積層によるドット肥大化を抑制するために、Si および Ge よりも格子定数が短い Si $_{1-x}$ C $_x$  を歪補償スペーサに用いた。in-plane XRD により x=1.4at.% まで Si 基板上で疑似格子整合成長することを確認した。

Ge 量子ドット積層構造の形成プロセスにおいて、ドット形成には 1 層目で表面再構成を、2 層目以降には固相成長を用いた。スペーサの C 組成が Ge ドットの歪緩和に及ぼす影響を検討した結果、1at.% 程度の C 組成で歪補償できることを確認した。また、2 層目以降の固相成長時に媒介する C 量を 0.1ML 以上に設定することで積層構造においてドットの粒径と密度を維持できることが分かった。なお、積層構造におけるドット形状の解析は、AFM による単純な表面の凹凸形状観察では困難であるため、試料の微小な表面電位差を測定できるケルビンプローブ顕微鏡 (KFM) 法を併用した。KFM では Si $_{1-x}$ C $_x$  スペーサと Ge との電位差によりドット形状を確認できる。AFM と KFM により観察した 1 層目と 5 層目のドット形状を図 3 に示す。両方の像がほぼ同じ形状を示していることから、Ge ドットが形成できていることを確認した。但し、平均粒径は 5 層目において約 4nm 大きくなっており、また粒径のばらつきが少し増える傾向にあることが分かった。なお、Raman 分光によるドットの歪解析において、約 80% の緩和率が維持できていることを確認している。

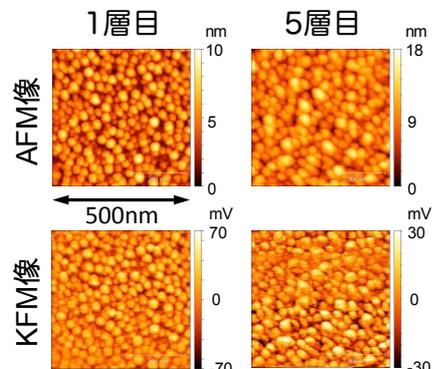


図 3 1 層目と 5 層目のドット形状

### 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 11 件)

- (1) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Formation and Strain Analysis of Stacked Ge Quantum Dots With Strain-Compensating Si $_{1-x}$ C $_x$  Spacer", Phys. Status Solidi (c) 14 (2017) 1700197-1 - 1700197-6. 査読有 DOI 10.1002/pssc.201700197
- (2) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Control of growth modes by carbon mediation in formation of Ge quantum dots on Si(100)", IEEE T. Nanotechnol. 16 (2017) 595-599. 査読有

DOI 10.1109/TNANO.2017.2679721

(3) K. Takeshima, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Influence of crystallinity of as-deposited Ge film on formation of quantum dot in carbon-mediated solid-phase epitaxy", *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 70 (2017) 178-182. 査読有 DOI 10.1016/j.mssp.2016.11.025

(4) K. Yasuta, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Effects of carbon coverage on Ge quantum dots formation on Si(100) using C-Si reaction and transition of Ge growth mode", *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 70 (2017) 173-177. 査読有 DOI 10.1016/j.mssp.2016.11.004

(5) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Effects of Ge growth rate and temperature on C-mediated Ge dot formation on Si (100) substrate", *Thin Solid Films* 621 (2017) 42-46. 査読有 DOI 10.1016/j.tsf.2016.11.032

(6) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, K. Washio, "Formation of Ge dot or film in Ge/Si heterostructure by using sub-monolayer carbon deposition on top and in-situ post annealing", *Thin Solid Films* 602 (2016) 32-35. 査読有 DOI 10.1016/j.tsf.2015.07.025

(7) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Optimization of Si-C reaction temperature and Ge thickness in C-mediated Ge dot formation", *Thin Solid Films* 602 (2016) 29-31. 査読有 DOI 10.1016/j.tsf.2015.08.033

(8) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Self-Assemble Formation of Ge Dots on Si(100) via C/Ge/C/Si Structure", *ECS Transactions* 69 (2015) 69-73. 査読有 DOI 10.1149/06910.0069ecst

外 3 件

[学会発表] (計 39 件)

(1) K. Takeshima, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Formation of multi-stacked Ge quantum dots structure via carbon-mediated solid-phase epitaxy", 11th Int. Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics (2018).

(2) 井上 友貴, 武島 開斗, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, 固相成長による C 媒介 Ge 量子ドットの積層構造の検討, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018).

(3) Y. Itoh, M. Arita, T. Kawashima, K. Washio, "Formation of Multi-Stacked Ge Quantum Dot by Using Strain-Compensating Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> Spacer and Carbon Mediation", 30th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference, Jeju, Korea (2017).

(4) 有田 誠, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, Ge 量子ドット積層における中間層の歪補償効果に関する検討, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).

(5) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Strain-compensated formation of multi-stacked Ge quantum dots utilizing Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> spacer",

European Material Research Society, Strasbourg, France (2017).

(6) 有田 誠, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "Ge 量子ドットと Si キャップ層の形状と歪へのカーボン被覆の影響", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017).

(7) 大武 史康, 川口 大和, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "c 面サファイア基板上 Ge(111)薄膜結晶性の熱処理による変化", 第 64 回 応用物理学会春季学術講演会 (2017).

(8) K. Yasuta, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Influence of carbon binding states at Ge/Si(100) interface on Ge quantum dot formation via carbon mediation", 10th Int. WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics (2017).

(9) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Formation of multi-stacked Ge quantum dot utilizing carbon-mediated template and its photoluminescence property", 29th Int. Microprocesses and Nanotechnology Conference (2016).

(10) 安田 康佑, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "余剰カーボンの C-Si 反応 Ge 量子ドット形成への影響", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016).

(11) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Control of VW and SK Growth Modes in Ge Quantum Dot Formation on Si(100) Via Carbon Mediation", IEEE 16th Int. Conference on Nanotechnology (2016).

(12) K. Takeshima, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Effect of Crystallinity of As-Deposited Ge Film on Quantum Dot Formation in Carbon-Mediated Solid-Phase Epitaxy", Int. SiGe Technology and Device Meeting (2016).

(13) K. Yasuta, Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Transition of Ge Quantum Dot Growth Mode by Using C-Mediated Si(100) Surface Management", Int. SiGe Technology and Device Meeting (2016).

(14) 武島 開斗, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "固相成長による C 媒介 Ge 量子ドット形成への Ge 堆積温度の効果", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016).

(15) 伊藤 友樹, 武島 開斗, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "Si(100)基板上 C 媒介 Ge 量子ドットの低温固相成長", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016).

(16) Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Self-assemble formation of Ge dots by changing C-mediated binding states", 228th Electrochemical Society, Phoenix, USA (2015).

(17) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, K. Washio, "Effect of carbon reaction temperature with Si(100) on Ge dot morphology", The 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Montreal, Canada (2015).

(18) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, K. Washio, "Control of surface morphology in Ge/Si

heterostructure by using sub-monolayer carbon deposition on top and in-situ post annealing”, The 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, Montreal, Canada (2015).

(19) 佐藤 佑紀, 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "Si-C 結合による表面再構成を用いた Ge ドット形成における Ge 堆積温度と堆積速度の影響に関する検討”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, Nagoya, Japan (2015).

(20) 伊藤 友樹, 川島 知之, 鷺尾 勝由, "Si-C/Ge-C 結合が Ge ドット形成に及ぼす影響”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, Nagoya, Japan (2015).

外 19 件

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鷺尾 勝由 (WASHIO KATSUYOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20417017

### (2) 研究分担者

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

川島 知之 (KAWASHIMA TOMOYOKI)  
東北大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号：40708450