

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656208

研究課題名（和文）格子歪みを誘起したシリコン基板上への無転位ゲルマニウム層の形成

研究課題名（英文）Formation of dislocation-free germanium on strain-induced silicon substrate

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

研究成果の概要（和文）：パターン化した $\text{SiN}_x$ 膜を応力源としてSi基板表面へ引っ張り格子ひずみを導入し、Geとの格子不整合を減少させることで、Ge層中の転位密度を低減する方法を検討した。応力源となる $\text{SiN}_x$ 膜上に $\text{SiO}_2$ 膜を形成した二層マスクを用いることで、Si露出部分のみへのGe選択成長を実現した。Ge層の貫通転位密度は、従来の $\text{SiO}_2$ マスクの場合と顕著な違いはなく、 $10^9 \text{ cm}^{-2}$ となった。今回の実験の範囲では貫通転位密度を低減することはできなかったが、 $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 二層マスクによるGe選択成長の実現など新たな知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：A method to decrease the dislocation density in Ge grown on Si substrate was examined. Introducing a tensile lattice strain at the Si surface with a stressor of patterned  $\text{SiN}_x$  film, the lattice mismatch between Ge and Si was reduced, leading to a possible decrease of the dislocation density in Ge. Using a double layer mask of a  $\text{SiO}_2$  layer on the  $\text{SiN}_x$  stressor, a perfect selective growth of Ge was realized on the exposed region of Si surface, although the threading dislocation density was  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ , being similar to those for the growth with  $\text{SiO}_2$  masks.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：結晶成長、エピタキシャル、格子欠陥、電子・電気材料、半導体物性、ゲルマニウム、シリコン、シリコンフォトニクス

## 1. 研究開始当初の背景

GeはSiと同じIV族半導体である。Siチップ上へ高速のGeトランジスタや光通信波長域で動作する近赤外Ge光デバイスを集積する研究が国内外で活発である。Si上へのGeエピタキシャル成長は、特にGe光デバイスとSi-LSIのモノリシック集積に有用である。申請者らはSi上近赤外Ge受光器をいち早く実現し( Appl. Phys. Lett. 82, 2044 (2003).)、Si光導波路等と一体化した光電子集積チップを実現するなど( 図1: Opt. Express 18, 8413 (2010).)、研究を先導してきた。しかし、SiとGeは格子不整合が4%と大きく、Ge層には高密度の貫通転位 ( $> 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) が発生する ( 図2(a) )。転位はキャリ

アの発生・再結合中心となるため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2(b):  $10^6 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$  ) を行っているが、高温プロセスは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プロセスを大幅に変更せざるを得ない。このため、高温熱処理なしで低転位化(さらには無転位化)を実現することが望まれている。

## 2. 研究の目的

最終目標は、高温熱処理なしでSi上へ無転位のGe層を形成することである。期間内の目標は、新しいアプローチとして、図3のよ

うに、格子歪みを導入した Si 基板へ選択 Ge 成長を行うことで、低転位化の可能性を明らかにすることである。応力を内包した SiN<sub>x</sub> 膜を Si 基板上に堆積し、パターン化すると、露出した Si 表面に引っ張り格子歪みを導入できる。Ge との格子不整合が減少し、選択成長した Ge 中での転位抑制が期待される。

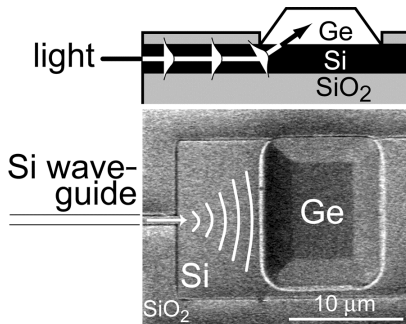


図 1 Si 光導波路と集積した Ge 受光器の走査電子顕微鏡像。

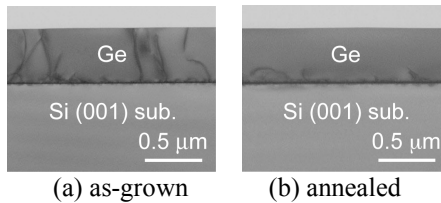


図 2 UHV-CVD 法により形成した Si 上 Ge エピタキシャル層の断面透過電子顕微鏡像。

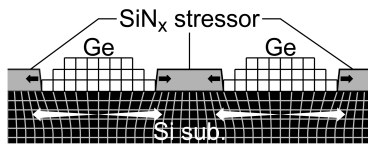


図 3 SiN<sub>x</sub> マスクにより格子歪みが導入された Si 上への選択 Ge 成長。

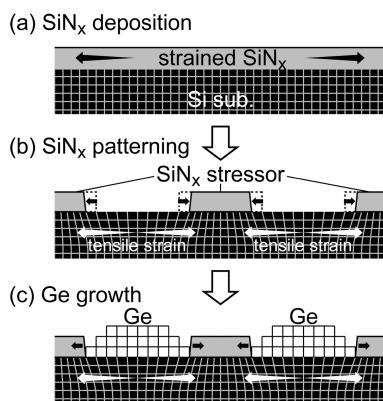


図 4 実験手順の模式図。

### 3. 研究の方法

図 4 に示したように、

- (a) 応力内包 SiN<sub>x</sub> 膜の Si 基板への堆積
- (b) フトリソグラフィーによるパターン化
- (c) パターン化した SiN<sub>x</sub> 膜を応力源として引っ張り格子ひずみを導入した Si 基板上への選択 Ge 成長

の手順で実験を進めた。平成 23 年度は SiN<sub>x</sub> をマスクとして使用した際の Ge 成長の選択性の確認を行い、平成 24 年度に本格的に Ge 層の選択成長と貫通転位密度の評価を進めた。

具体的な実験方法は以下のとおりである。まず、4 インチ Si(001)ウエハ上へ引っ張り応力を内包する SiN<sub>x</sub> 膜を堆積した。現有のスパッタリング装置による SiN<sub>x</sub> 膜では大きな (100 MPa オーダー) 引っ張り応力が得られなかったため、化学気相堆積 (CVD) 法による SiN<sub>x</sub> 膜堆積を外注した。SiN<sub>x</sub> 膜の堆積後、現有のフトリソグラフィーおよびエッチングにより、SiN<sub>x</sub> 膜に四角形の開口パターンを形成し、部分的に Si 表面を露出させた。なお、Si 露出面へのプロセスダメージを排除するため、ドライエッチングの後にウェットエッチングを実施した。開口パターンのサイズは、一辺 10 μm から 100 μm の範囲で変化させた。SiN<sub>x</sub> 膜中の応力は約 300 MPa、厚みは 300 nm とした。また、後で述べるように、従来の SiO<sub>2</sub> をマスクとする選択 Ge 成長と異なり、SiN<sub>x</sub> 膜をマスクとした場合には SiN<sub>x</sub> 上へ多結晶 Ge が堆積し、選択成長が実現できないことが明らかとなった。このため、平成 24 年度は SiN<sub>x</sub> (200 nm) 上に SiO<sub>2</sub> (100 nm) を堆積した二層マスク構造を用い、多結晶 Ge の堆積を除去した。

SiN<sub>x</sub> 層 (SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> 二層構造) をパターン化した後、超高真空化学気相堆積 (UHV-CVD) 法により Ge の選択成長を行った。ソースガスには Ar 希釈の GeH<sub>4</sub> ガスを用いた。370°C の低温で約 30 nm の Ge 緩衝層を成長した後、600°C に昇温して Ge 成長を行う二段階成長を採用した。従来までに、平坦な Ge 層が成長できること、および SiO<sub>2</sub> をマスクとして Ge を選択成長できることがわかっている。

転位密度の評価には、CH<sub>3</sub>COOH / HNO<sub>3</sub> / HF / I<sub>2</sub> 混合溶液を用いて行った。貫通転位が優先的にエッチングされ、転位密度を決定できる。

### 4. 研究成果

SiO<sub>2</sub> 膜をマスクとする選択 Ge 成長では、SiO<sub>2</sub> 上への多結晶 Ge 堆積は全く見られないのに対し、図 5 に示すように、SiN<sub>x</sub> マスクの場合には、SiN<sub>x</sub> 表面が平坦でなく、多結晶の堆積が発生することがわかった。すなわち、Ge 成長に対する選択性がないことが明らかとなった。一方で、開口部へは平坦な Ge が成長することがわかった。

そこで、SiN<sub>x</sub>膜上にSiO<sub>2</sub>膜を形成した二層マスクを用い、マスク上への多結晶堆積の除外を試みた。図6(a)にSiO<sub>2</sub>マスク、図6(b)にSiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクを用いた場合のGe成長(0.5 μm)後のノルスキー顕微鏡像を示す。両者とも、Ge成長後もマスク表面は平坦であり、Ge多結晶の堆積はないことがわかる。したがって、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクを用いることで、Si表面露出部にのみ選択的にGe層を形成することが可能となった。

Ge選択成長層の貫通転位密度を評価するため、CH<sub>3</sub>COOH/HNO<sub>3</sub>/HF/I<sub>2</sub>混合溶液によりGeを処理し、形成されるエッチピット密度を評価した。図7にGe層の厚さが0.5 μmの場合、図8にGe層の厚さが1.0 μmの場合を示す。それぞれSiウエハ上へのGe全面成長およびSiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクによる選択成長の場合を示している。その結果、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクを用いたGe選択成長層の貫通転位密度は、全面成長やSiO<sub>2</sub>マスクを用いた選択成長の場合と顕著な違いは見られず、Ge膜厚0.5 μmの場合で約1×10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>、Ge膜厚1.0 μmの場合で約5×10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>であった。

今回の実験の範囲では、Ge層中の貫通転位密度を低減することはできなかったが、SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクによるGe選択成長の実現など新たな知見も得られた。

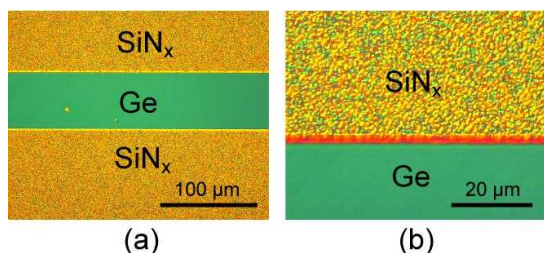


図5 SiN<sub>x</sub>マスクを用いたGe(1.0 μm)成長後のノルスキー顕微鏡像。

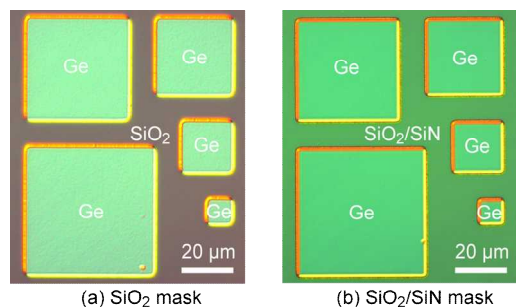


図6 選択Ge(0.5 μm)成長後のノルスキー顕微鏡像。(a) SiO<sub>2</sub>マスクおよび(b) SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスク。

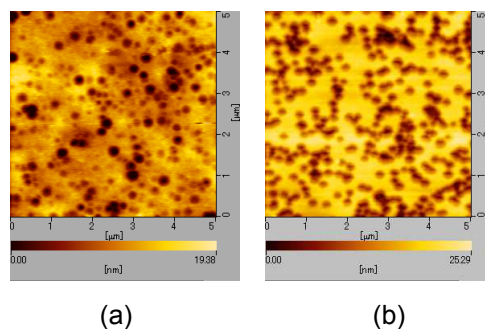


図7 CH<sub>3</sub>COOH/HNO<sub>3</sub>/HF/I<sub>2</sub>混合溶液により処理したGe(0.5 μm)層の原子間力顕微鏡像。(a)Siウエハ上へのGe全面成長および(b) SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクによる選択成長。

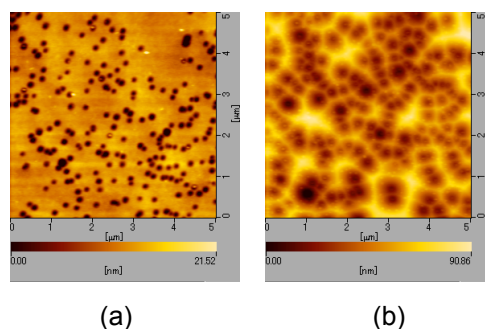


図8 CH<sub>3</sub>COOH/HNO<sub>3</sub>/HF/I<sub>2</sub>混合溶液により処理したGe(1.0 μm)層の原子間力顕微鏡像。(a)Siウエハ上へのGe全面成長および(b) SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>二層マスクによる選択成長。

## 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

- (1) Yasuhiko Ishikawa: “Challenges in Silicon/Germanium-based Photonics - From On-chip Optical Communications to Optical Sensing -”, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012), Brisbane, October 25, 2012.
- (2) 石川靖彦: 「Si上Ge層を用いた□アクティブ光デバイス」、光産業技術振興協会フォトニックデバイス・応用技術研究会 2012年第3回研究会、東京都江東区、平成24年10月3日。
- (3) Yasuhiko Ishikawa: “Si/Ge Photonics for Communication and Sensing Applications”, 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2011), Kyoto, October 27, 2011.

〔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

<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