

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06338

研究課題名(和文)半金属(金属)を媒介した 族半導体ナノ構造の形成と次世代デバイス要素技術への応用

研究課題名(英文) Semimetal (metal) mediated group-IV-semiconductor nanostructure formation and its application for next-generation fundamental device technologies

研究代表者

岡本 浩 (Okamoto, Hiroshi)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00513342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： 族半導体ナノドットは各種の次世代デバイスへの応用が期待されており、GeSn混晶は10%程度のSn組成において直接遷移型となることが予測されている。申請者らはBiの媒介により高密度なGeナノドットを低温形成できることを見いだしていたが形成メカニズムは明らかではなかった。本課題ではBi媒介Geナノドットについて、蒸着中にBiがGe層中を固相拡散によって移動すること、及びアニール中に固液共存相の状態においてドット形成が促進されることなどを示した。次にSn媒介GeSn混晶ナノドット形成を検討し、Sn組成10%以上の高密度な結晶GeSnナノドットを低温(230℃以下)形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

各種の次世代デバイスへの応用が期待されている 族半導体ナノドットにおいて、本研究成果は以下のような意義をもつ。1)低温プロセスにより高密度なナノドットが形成可能となり、低コストかつSi-VLSIプロセスと整合性の高い製造技術が開発できた。2)ナノ領域における物質のマイグレーションや固相成長に関する新たな学術的な知見が得られた。3)直接遷移半導体となることが予想されるSn組成10%以上を有するGeSnナノドットの形成に成功し、Siフォトニクス用レーザ素子の実現に向けた一歩となった。

研究成果の概要(英文)： Group IV semiconductor nanodots are expected for various next-generation devices. On the other hand, a direct bandgap nature is expected on the condition that the Sn composition of GeSn exceeds around 10%. We have found that high-density Ge-nanodots can be formed by Bi-mediation, but their mechanism has not been revealed yet.

On this research theme, we have shown that Bi is diffused in the Ge layer by solid-phase diffusion during the deposition, and nanodot formation is enhanced during the annealing process with solid-liquid coexistence phase in the alloy system. Next, we have studied the Sn-mediated GeSn-nanodot formation and successfully developed high-density nanodots with Sn composition above 10% by low-temperature (below 230℃) processing.

研究分野：電気・電子材料

キーワード：半導体ナノ構造 ナノドット 量子ドット Ge Bi GeSn IV族半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

族ナノドットはナノドットメモリ、量子ドット太陽電池、Si フォトニクス用の受発光素子等への応用が期待されており、分子線エピタキシー法やリモートプラズマ化学気相堆積法による研究が行われているが、安価な汎用プロセス装置で小粒径・高密度なナノドットを低温プロセスで得る手法は確立されていない。一方 GeSn 混晶は 10%程度の Sn 組成においてバンド構造が Ge の間接遷移型から直接遷移型に移行することが予測されており、2015 年にレーザ発振が報告されたことから注目度が高まっているが、GeSn ナノドットに関しては報告例が少なく、作製手法の検討が進められている段階であった。

また、コンピュータの心臓部；VLSI の微細化による性能向上が限界に近づいたため、Si-MOSFET に代わり Ge をチャネル層に用いた Ge-MISFET の導入が期待されているが、界面や絶縁膜中に欠陥が導入されやすいという問題や n チャネル Ge-MISFET のソースとドレインの n-Ge に対して本質的にオーミック接触が取りにくいという問題（後述）がある。最近これらの特性が向上したことが報告されているが、その物理の解明や特性のさらなる向上に向けては未解決の課題が多い。

申請者は本課題の開始前に Bi をサーファクタントとした独自成長技術により、優れた光学的特性を有する In(Ga)As 量子ドット形成に成功した後、新たに真空蒸着法による IV 族半導体ナノ構造作製の検討を開始した。後者の検討においては H26～H28 年度の科研費補助研究において Bi とアモルファス Ge の複合体と考えられるナノ構造が 110 という低温においても形成されることを確認したが、この形成機構が当初の予想（サーファクタント効果）とは異なる新規の現象によることが明らかになってきた。

GeSn ナノ構造に関しては Ge と Sn の同時蒸着を行う装置改造を完了し、作製条件に関する検討を開始した。この系においては結晶化における Sn の自己触媒作用にも着目した。

また、Ge、GeSn ナノ構造のデバイス応用に関しては、ナノドットメモリのゲートスタック部分や Ge-MISFET のオーミックコンタクト層への適用を考えているが、この検討における基礎技術となる Ge-MIS 構造の作製において、申請者を含む研究グループは高品質な界面の形成とその欠陥評価に関する先駆的な研究を行ってきた実績がある。

2. 研究の目的

上記の背景とこれまでの成果を踏まえ、本研究では半金属または金属を媒介した 族半導体ナノ構造の形成と次世代デバイス要素技術への応用に関する検討を行う。ここで「半金属または金属」としては効果が確認されている Bi 並びに GeSn の要素である Sn を用いることを出発点とするが、形成メカニズムの解明並びに結晶化温度の低減に向けてこれらの組み合わせや他の材料を用いた検討も行う。族半導体材料としては Ge、GeSn、並びにレファレンス用として Si を対象とする。研究期間内に明らかにしようとする点、並びに開発する技術を以下に示す。

(1) Bi を媒介した Ge ナノドットの形成メカニズムを解明し、小粒径かつ高密度なドットが得られる形成条件を明らかにする。

(2) 同様に直接遷移型となる 10%以上の Sn 組成を有する GeSn 混晶ナノドットを実現するため、同ナノドットの低温形成手法を開発する。この際、Sn を自己触媒として低温で結晶化が進む可能性を調べる。この触媒効果は Ge 薄膜のメタル誘起層交換成長に関する最近の学会発表でも示唆されている。

(3) 次世代デバイス用の要素技術としてナノドットメモリのゲートスタック構造と、n チャネル Ge-MISFET 用の n-Ge に対するオーミックコンタクト技術を開発する。さらに将来のデバイス用構造に向けて EB リソグラフィー技術を併用し、位置制御を行ったナノドットやナノワイヤ中へのナノドットの形成技術を検討する。

3. 研究の方法

第一の目的に関しては、独自開発技術である Bi を媒介材料とした Ge ナノドットの低温形成におけるドット形成並びに結晶化のメカニズムを調べるため、高真空蒸着装置を用いたナノドット形成と、環境制御型原子間力顕微鏡 (AFM)、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、同 STEM 内に装備されたエネルギー分散型 X 線光電子分光装置、高分解能オージェ分光装置等による評価を行った。環境制御型 AFM は真空中加熱時の形状変化の観察に用いた。

第二の目的である Sn を媒介した GeSn ナノドットの低温形成に関しても形成装置や評価機器類は Ge ナノドットと共通である。

第三の目的である次世代デバイス用の要素技術の検討に関しては、Ge または GeSn ナノドットをフローティングゲートとして導入した MOS キャパシタを作製し、その C-V 特性のヒステリシスを評価することによってメモリ作用の基本動作を確認する。Ge-MISFET 用の n-Ge に対するオーミックコンタクト技術に関しては、GeSn ナノドットを金属と n-Ge 基板の界面に挿入し、その特性を評価する。EB リソグラフィー技術を用いたナノドットの位置制御技術の開発に関しては、まず、第一歩としてリフトオフ技術を用いた形成手法の検討を行う。

4. 研究成果

(1) Bi を媒介した Ge ナノドットの形成メカニズムに関する検討[1]

Bi を媒介する形成方法によってまず、Bi を含有する高密度なアモルファス Ge ナノドットが

形成され、それに続く比較的低温なアニール（真空中、400 °C）によってBiを含まない結晶Geナノドットが形成される状況について、そのメカニズムを明らかにするための検討を行った。前項で述べた通り、多方面からの探索を行ったが、以下、STEM-EDXの結果をもとに説明を行う。

図1(a)は5 nmの熱酸化膜を有するSi基板の上に基板温度130 °Cの条件でBiのプレデポジション後にGeを蒸着した試料（アニール前）のhigh-angle annular dark-field (HAADF)-STEM像であり、図1(c-e)はそれぞれEDXによるGe、Bi、Siの元素マッピング像である。また、図1(b)には3元素による画像を合成したものを示している。ここで観察された興味深い現象は、蒸着時の基板温度130 °CはGeとBiの共晶温度（271 °C）より大幅に低いにも関わらず、後から蒸着したGeが基板表面に移動していることである。このことはBiがGe層中を固相拡散によって移動したことを示している。

図2(a-e)は同様に、図1による試料と同一の基板から切り出した試料を環境制御型AFMにおいて真空中、300 °Cのアニールを加えた試料のHAADF-STEM像とEDXマッピング像である。傾向は図1と同様であるが、Biが試料表面により多く存在していることがわかる。300 °Cのアニール温度は前述のGe-Bi共晶温度を上回っていることから、固液共存相においてBiの拡散がより促進されたものと考えられる。なお、400 °Cのアニールを蒸着装置中で行うことによりGeナノドットが結晶化し、さらにBiは蒸発して試料に残存しないことが本研究の開始直前に確認されている。また、上記の実験においては熱酸化膜付のSi基板にナノドットを形成しているが、Si基板に形成した場合にも本質的な違いは見られていない（現状、Si基板を用いた場合にも自然酸化膜を介した形成となっているという課題が残っている）。

この状況をモデルとしてまとめたものを図3に示す。基板温度130 °Cの蒸着時においてはBiとGeはともに固相状態であり、Biは固相拡散によってGe層中を表面に向かって移動する。次に300-400 °Cの真空中アニール中においてはBiが液相、Geが固相という固液共存相においてBiの拡散が促進される。この間、Ge原子のマイグレーションが促進されてナノドット形成が進むことに加え、Biは蒸気圧が高いため、400 °C 30分間のアニールにおいて蒸発し、試料中にはほとんど残存しないという状況を得ることができる。以上が想定されるBi媒介によるGeナノドットの低温形成モデルである。

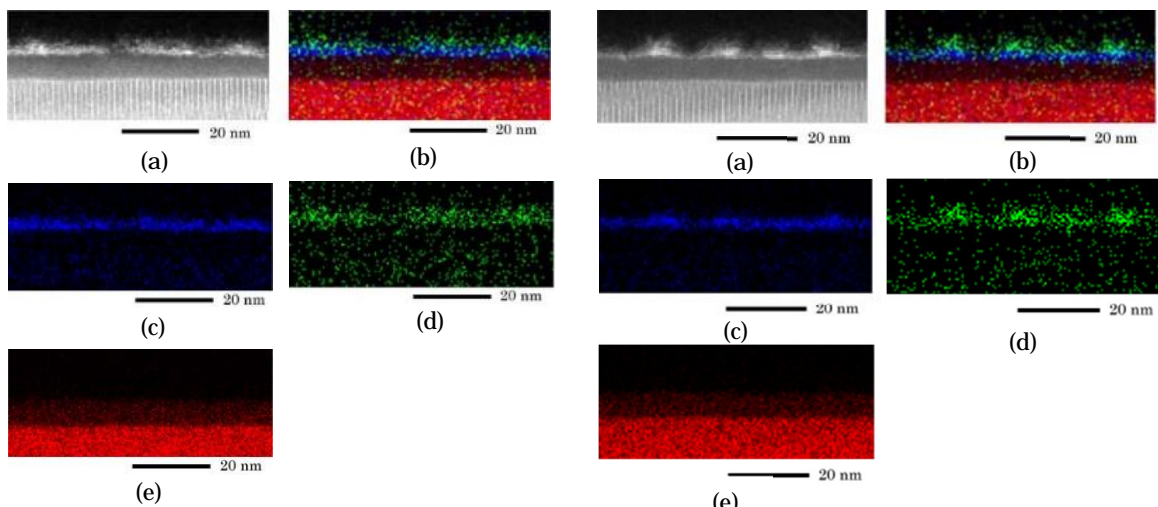


図1 Bi プレデポジション後に Ge を蒸着した試料（アニールなし）の HAADF-STEM 像(a) と EDX マッピング像(b-e)

図2 Bi プレデポジション後に Ge を蒸着した試料（300 °C アニール）の HAADF-STEM 像(a) と EDX マッピング像(b-e)

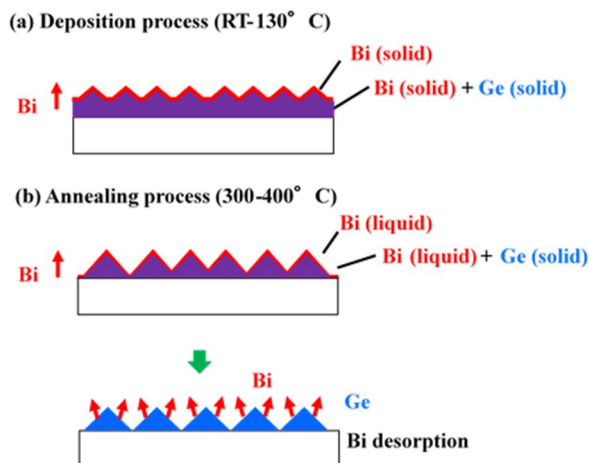


図3 Bi 媒介による Ge ナノドットの低温形成モデル

(2) GeSn 混晶ナノドットの形成手法に関する検討[2]

GeSn 蒸着に先立って行う Sn プレデポジションの等価膜厚を、0 nm、0.1 nm、0.2 nm、0.4 nm とした試料を作製した。真空中アニール温度は 260 °C 一定とした。ここでこのアニール温度の値は Ge-Sn の共晶温度より約 30 °C 高い値とした。その結果、Sn プレデポジションを行わなかった試料 (Sn プレデポジション 0 nm) についてはナノドット形成が認められなかったが、その他の試料についてはすべてナノドットが形成された。最も高密度なナノドットが形成された条件は Sn プレデポジション 0.2 nm のものであり、密度は $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。次に Sn プレデポジション厚を 0.2 nm 一定として、アニール温度を変化させた試料をアニールなしの場合を含め 5 通り作製した。アニール温度は 200、230、260 及び 300 °C とした。アニールを行った試料についてはすべてナノドット状のパターンが形成された。ドット形状と Sn 組成を調べるために STEM 並びに EDX 分析を行った。図 4(a-c) にアニール温度 200、230、260 °C による GeSn ナノドットの明視野 STEM 像を示す。すべての試料において格子配列が見られ、結晶ナノドットが形成されていることが確認された。EDX 分析の結果、ナノドットの中央付近で最大の Sn 組成が得られた試料は図 4(b) のアニール温度 230 °C のものであり、見積もられた組成は約 12.5% であった。この値は直接遷移の GeSn が得られるとされる 10% を越えるものである。

図 5(a-e) と図 6(a-e) にアニールなしとアニール温度 260 °C の試料の EDX マッピング像を示す。図 7(a-e) からは、Ge 層中に Sn が均一に分布したアモルファス GeSn 層が形成されていることが確認された。またこの際、プレデポジションした余剰な Sn は基板界面に存在せず、GeSn 層内に取り込まれていることがわかった。なお、蒸着時の基板温度 130 °C は Ge-Sn の共晶温度 230 °C より低いことから、余剰 Sn は固相拡散によって移動したことになる。図 6(a-e) の 260 °C アニール試料においてはナノドットが形成されているが、Sn の析出や顕著な偏析は見られず、ナノドット内にほぼ均一に分布していることがわかる。

図 7 に Sn 媒介による GeSn ナノドットの低温形成モデルを示す。基板温度 130 °C の蒸着時には Ge と Sn はともに固相状態であり、Sn は固相拡散によって GeSn 層中に移動する。次に 200-260 °C のアニール温度は Ge-Sn の共晶温度 230 °C 前後であり、Sn の拡散がより促進されていることが予想される。このアニールの間結晶ナノドットの形成が行われるが、前述の Bi-Ge 系と異なる点は、この温度領域における Sn の蒸気圧は無視できるほど低いため、Sn が蒸発せずに GeSn ナノドット内に留まることである。

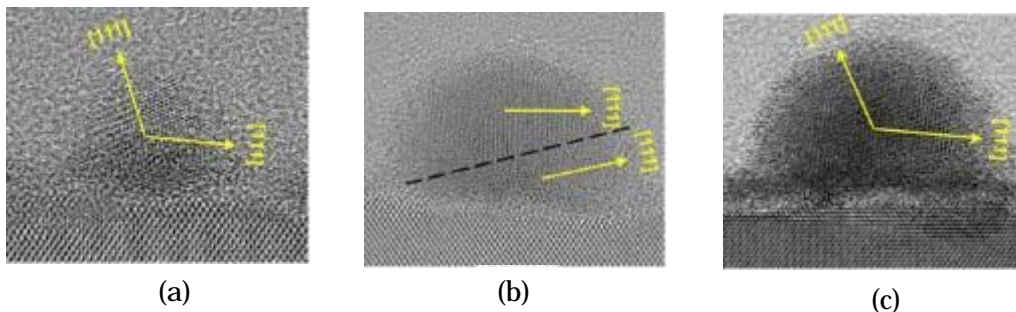


図 4 アニール温度 200、230、260 °C による GeSn ナノドットの明視野 STEM 像

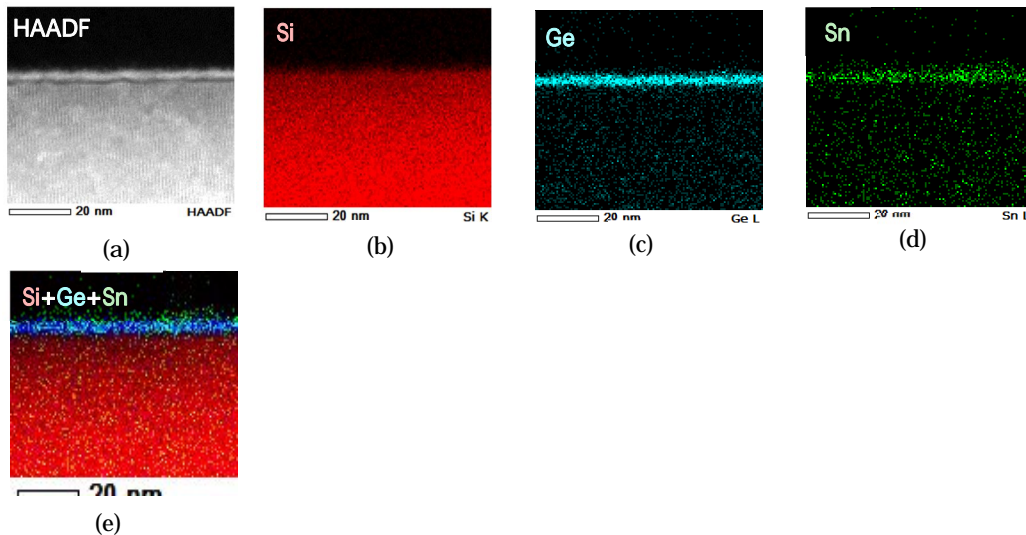


図 5 GeSn 試料 (アニールなし) の HAADF-STEM 像(a)と EDX マッピング像(b-e)

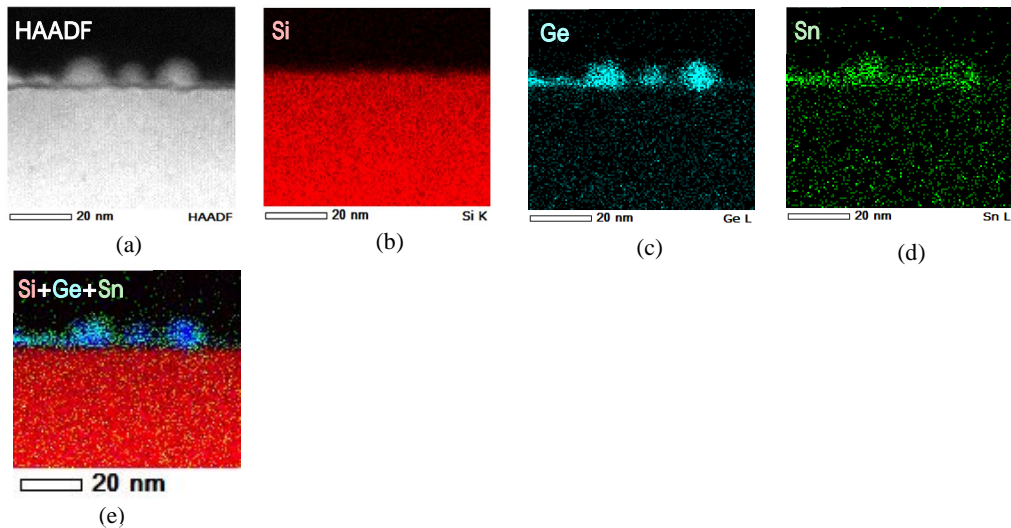


図6 GeSn 試料(アニール温度 260)の HAADF-STEM 像(a)と EDX マッピング像(b-e)

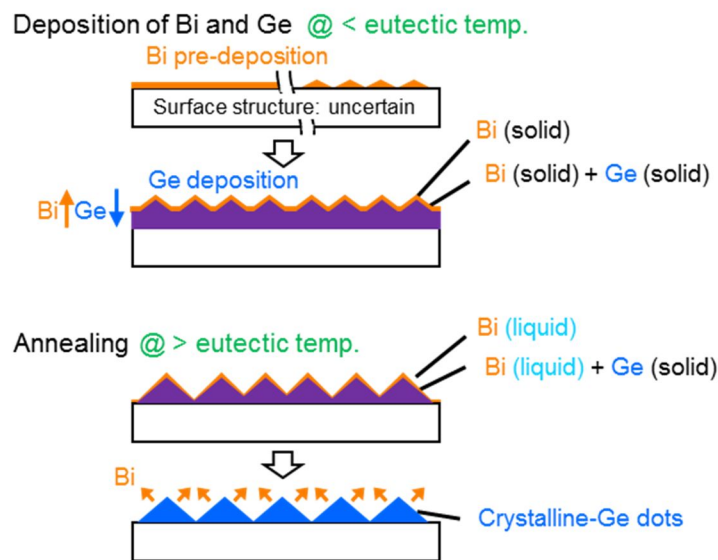


図7 Sn 媒介による GeSn ナノドットの低温形成モデル

(3) 次世代デバイス用の要素技術に関する検討

Ge ナノドットをフローティングゲートとして導入した MOS キャパシタを作製し、その $C-V$ 特性の評価を行った。その結果、メモリ動作の指標となるヒステリシス特性が確認された(未報告)。しかしながら現状では、発現したヒステリシスがフローティングゲートに由来するという確証を得るまでに至っておらず、今後、引き続き検討を進める予定である。

GeSn ナノドットを用いた Ge-MISFET 用の n-Ge に対するオーミックコンタクト技術に関しては、GeSn ナノドット形成実験の過程において、GeSn から Ge 層中への Sn の拡散が低温で生じることが確認されたことから、高い信頼性が要求されるオーミックコンタクト技術としては不適であると判断し、この検討は中止することにした。

EB リソグラフィー技術を用いたナノドットの位置制御技術の開発に関しては、第一歩としてリフトオフ技術を用いたナノドットの形成に成功した(未報告)。今後、引き続き検討を進める予定である。

引用文献

- [1] K. Tsushima, K. Takita, H. Nakazawa, T. Tawara, K. Tateno, G. Zhang, H. Gotoh, and H. Okamoto, "Study on the formation mechanism of bismuth-mediated Ge nanodots fabricated by vacuum evaporation", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 58, pp. SDDG10_1-SDDG10_5, 2019.
- [2] H. Okamoto, K. Takita, K. Tsushima, T. Tawara, K. Tateno, G. Zhang, and H. Gotoh, "Low-temperature formation of GeSn nanodots by Sn mediation", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 58, pp. SDDG09_1-SDDG09_8, 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsushima Kazuto, Takita Kensuke, Nakazawa Hideki, Tawara Takehiko, Tateno Kouta, Zhang Guoqiang, Gotoh Hideki, Okamoto Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Study on the formation mechanism of bismuth-mediated Ge nanodots fabricated by vacuum evaporation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDG10 ~ SDDG10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab14cf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Okamoto Hiroshi, Takita Kensuke, Tsushima Kazuto, Tawara Takehiko, Tateno Kouta, Zhang Guoqiang, Gotoh Hideki	4. 巻 58
2. 論文標題 Low-temperature formation of GeSn nanodots by Sn mediation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SDDG09 ~ SDDG09
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab14d0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroshi Okamoto, Kensuke Takita, Kazuto Tsushima, Takehiko Tawara, Kouta Tateno, Guoqiang Zhang, and Hideki Gotoh
2. 発表標題 Low-Temperature Formation of GeSn Nanodots by Tin Mediation
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuto Tsushima, Kensuke Takita, Hideki Nakazawa, Takehiko Tawara, Kouta Tateno, Guoqiang Zhang, Hideki Gotoh, and Hiroshi Okamoto
2. 発表標題 Study on the Formation Mechanism of Bismuth-Mediated Ge Nanodots Fabricated by Vacuum Evaporation
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuto Tsushima, Kensuke Takita, Takehiko Tawara, Kouta Tateno, Guoqiang Zhang, Hideki Gotoh, and Hiroshi Okamoto
2. 発表標題 Bi-mediated formation of Ge nanodots fabricated by vacuum evaporation
3. 学会等名 電気関係学会東北支部連合大会Student Session
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 対馬和都, 滝田健介, 俵毅彦, 館野功太, 章国強, 後藤秀樹, 岡本浩
2. 発表標題 真空蒸着と低温アニールによるSn媒介GeSnナノドット形成
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 対馬和都, 滝田健介, 中澤日出樹, 俵毅彦, 館野功太, 章国強, 後藤秀樹, 池田高之, 水野誠一郎, 岡本浩
2. 発表標題 真空蒸着法によるBi媒介Geナノドットの形成機構の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会技術研究報告(CPM2018-12)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 D. Yamada, Y. Otani, C. Yamamoto, J. Yamanaka, T. Sato, H. Okamoto, Y. Fukuda
2. 発表標題 Formation of Al and Hf Germanates as Interlayers between High-Dielectrics and Ge Substrates by Radical-Enhanced Atomic Layer Deposition
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 滝田健介, 対馬和都, 遠田義晴, 依毅彦, 館野功太, 章国強, 後藤秀樹, 岡本浩
2. 発表標題 真空蒸着法によるBi 媒介Ge ナノドットの形成過程評価
3. 学会等名 平成29年度電気関係学会東北支部連合大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡本浩, 依 毅彦, 館野 功太, 章 国強, 後藤 秀樹
2. 発表標題 Biを媒介したIn(Ga)As並びにGeナノドットの自己形成
3. 学会等名 電子情報通信学会技術研究報告(電子情報通信学会研究会)(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 対馬和都, 滝田健介, 依毅彦, 館野功太, 章国強, 後藤秀樹, 池田高之, 水野誠一郎, 岡本 浩
2. 発表標題 真空蒸着と低温アニールによるBi媒介Geナノドット形成-3
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長浜優, 山田大地, 王谷洋平, 福田幸夫, 岡本浩
2. 発表標題 RE-ALD形成Al ₂ O ₃ /GeO ₂ /p-Ge MOSキャパシタの電気的特性に及ぼすゲート電極金属の影響 - 2
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田大地、王谷洋平、山本千綾、山中淳二、佐藤哲也、岡本浩、福田幸夫
2. 発表標題 原子層堆積法によりGe基板上に形成したAl ₂ O ₃ への酸素ラジカル照射がAl ₂ O ₃ /p-Ge界面特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 上西理加、山田大地、王谷洋平、福田幸夫、岡本浩
2. 発表標題 Alジャーマナイト絶縁層を有するn型基板Ge-MIS構造の電気的特性評価
3. 学会等名 応用物理学会東北支部第72回学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 王谷洋平、山田大地、白倉麻依、山本千綾、山中淳二、佐藤哲也、岡本浩、福田幸夫
2. 発表標題 p-Ge基板上にALD堆積したAl ₂ O ₃ への酸素ラジカル照射の及ぼす影響
3. 学会等名 平成29年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岡本研究室ホームページ http://www.eit.hirosaki-u.ac.jp/~okamoto/home/ 弘前大学理工学部電子情報工学科研究紹介：半導体デバイス http://www.eit.hirosaki-u.ac.jp/index.php/staff.html#okamoto
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	遠田 義晴 (Enta Yoshiharu) (20232986)	弘前大学・理工学研究科・准教授 (11101)	
研究分担者	伊高 健治 (Itaka Kenji) (40422399)	弘前大学・地域戦略研究所・教授 (11101)	