

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246003

研究課題名(和文)サーファクタント媒介による緩和Ge薄膜結晶の形成とデバイス応用

研究課題名(英文)Formation of relaxed Ge thin films by surfactant mediation and its application to devices

研究代表者

鷲尾 勝由(WASHIO, KATSUYOSHI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20417017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,300,000円

研究成果の概要(和文)：機能融合デバイス創生を目指し、カーボン(C)をサーファクタント媒介とした、Si基板上の緩和Ge薄膜結晶の形成技術を検討した。界面Si-C結合やSi-CとGe-C結合の同時形成により、ほぼ100%緩和したGe薄膜が形成できることを実証した。さらに、Si(100)表面をSi-C結合の形成を利用してc(4x4)再構成することにより、Ge量子ドットの自己組織的形成に向けた知見を得た。

研究成果の概要(英文)：To create function-merged devices, formation of fully-relaxed Ge thin films on Si substrate by using carbon as a surfactant was investigated. By studying the process through the formation of Si-C bonds and the simultaneous fabrication of Si-C/Ge-C bonds, it was confirmed that fully-relaxed Ge thin films could be formed. Furthermore, it was found that the formation of Ge quantum dots in a self-assemble manner would be formed by the reconstruction of Si(100) surface into C(4x4) structure through the formation of Si-C bonds.

研究分野：半導体工学

キーワード：ゲルマニウム カーボン サーファクタント 緩和 シリコン 機能融合 ドット 自己組織

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、受光波長に制限があり発光特性も悪い。それ故、電気信号と光信号を同一チップ上で処理できず、光素子を Si ULSI とともに実装基板やパッケージに組み込んでいるため、信号インターフェースでの動作速度限界などの問題が生じている。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、例えばガリウムヒ素(GaAs)等を凌駕する性能は得られていない。これは電子と光子を扱う場合であるが、このような単純な信号のやりとりでさえ、容易に行えないのが現状である。

そこで、機能融合デバイスの鍵は、Si 基板上にゲルマニウム(Ge)本来の格子定数を有する緩和 Ge 薄膜結晶の形成にあると考えた。すなわち、仮想 Ge 基板の表面に化合物半導体を具備することで電気/光信号の融合を、希薄磁性半導体の GeMn を設けることで電気/スピン信号の融合を実現できる。しかし、100%緩和した Ge 薄膜結晶の形成が困難であることが、研究を進めてきた表面平坦性に優れた Ge 薄膜結晶の成長で明らかになっている。

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、スピンなどをキャリアとして扱える機能融合デバイス創生の鍵である、Si 基板上への緩和 Ge 薄膜結晶の形成のために、原子間結合力の大幅に異なる超薄膜の積層、すなわちカーボン(C)をサーファクタント媒介することにより緩和 Ge 薄膜結晶の形成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

本研究では、サブモノレイヤー(ML)の C を媒介することで緩和 Ge 結晶薄膜を高品位形成する手法を検討するとともに、X 線回折(XRD)を用いて成長層の結晶性を評価し、原子間力顕微鏡(AFM)、ラマン分光、X 線光電

子分光(XPS)により、表面平坦性、界面ミキシング、C 結合状態を、それぞれ評価した。なお、サブ ML の C は電子ビーム銃による昇華により堆積し、Ge はクヌーセンセル(K-cell)により蒸着した。

4. 研究成果

(1) 界面 Si-C 結合を用いた緩和 Ge 薄膜の形成

Si(100)清浄表面に、基板温度(T_C)=400~1000 で C を 0.2 または 0.4 ML 堆積し、XPS により Si 基板と C の結合状態を評価した結果、 T_C 上昇と共に C-C 結合が減少し、Si-C 結合が増大することが分かり、その傾向が C 堆積量にあまり依存しないことが分かった。また、表面の反射高速電子線回折(RHEED)によるその場観察と AFM による平坦性評価から、 $T_C=1000$ では強い Si-C 結合が Si 基板内に侵入し表面荒れが大きくなることを確認した。

Si-C 結合を形成した後に、Ge を基板温度(T_G)=550、堆積速度=0.13nm/min. で 10nm 堆積し、結晶性と緩和率を評価した(図 1)。図中には C 堆積量=0.2ML の際の AFM 像も示した。その結果、強い Si-C 結合を形成した $T_C=1000$ では結晶性が良好であるが Ge が 3 次元成長しドットを形成し、一方 Si-C 結合形成後に表面平坦性が良好であった $T_C 800$ では緩和率が 94% とほぼ完全緩和に近い Ge 薄膜を形成できた。これはサブ ML の C がサーファクタントとして媒介したことを示している。また、この結果は Si-C 結合を形成することで自己組織的な Ge ドット形成の可能性があることも示している。なお、C 堆積量を変化させて緩和 Ge 薄膜の結晶性の向上を検討した結果、C 堆積量の低減と T_C の低温化によって、良好な結晶性の緩和 Ge 薄膜を形成できることを確認した。

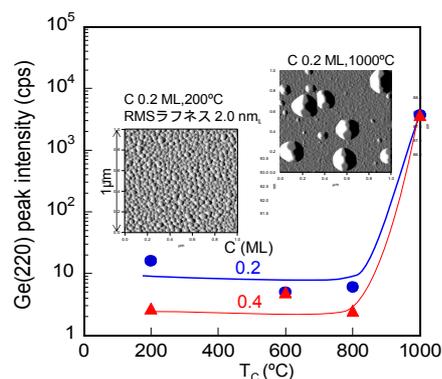


図 1 Si-C 結合反応温度による緩和 Ge 薄膜の結晶性の変化

(2) 低温連続堆積 Ge/C 系からの熱処理を用いた緩和 Ge 薄膜形成

熱処理時に同時に Si-C と Ge-C の結合を形成し、Ge 成長界面エネルギー低減と界面歪み低減による緩和率向上を狙って、平坦で良好な結晶性の緩和 Ge 薄膜の形成を検討した。

C と Ge を堆積温度(T_G)=300 で順次連続して堆積し、炉内で熱処理温度(T_A)=650 で Ge を固相成長した。

熱処理前後のラマンスペクトルを図 2 に示した。その結果、Si-Ge($\sim 390\text{cm}^{-1}$)の振動モードが、C 堆積量 0.2ML で観測され、C 堆積量 0.3ML で消失したことから、C 媒介により Si と Ge のミキシングを抑制し界面急峻性得られることが分かった。しかしながら、C 堆積量の増加に伴って結晶性が劣化しており、Si や Ge と結合しない C が結合し C-C 結合として Ge 層中に残存し結晶化を阻害したと考えている。

なお、この低温連続堆積からの熱処理による緩和 Ge 薄膜形成の手法では、熱処理の際に Ge の固相成長と界面での Si-C 反応が同時進行し、この Si-C 反応に寄与しなかった過剰な C が Ge 中に拡散・残留し、結晶性と同時に表面平坦性も悪化することが分かった。

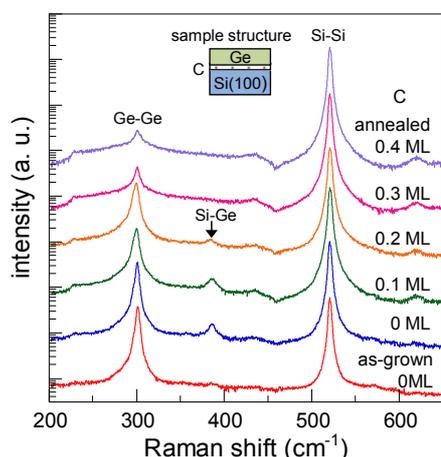


図 2 C 堆積量による Ge 成長界面変化のラマン分光を用いた評価

(3) 低温連続堆積 C/Ge 系からの熱処理を用いた Si-C 結合の遅延形成による Ge-C 結合を用いた緩和 Ge 薄膜形成

Si 表面での Si と C の結合反応を遅延し Ge-C 結合を優先して形成することで、Ge/Si 界面における歪み低減により良好な緩和 Ge 薄膜形成を検討した。

Ge と C は堆積温度(T_G)=200 で順次連続して堆積し、炉内で熱処理温度(T_A)=650 で Ge を固相成長した。

本手法で形成した Ge 薄膜内の C の結合状態の分析例を図 3 に示した。Ge 堆積膜厚は 4nm で C 堆積量は 0.5ML の場合である。C 1s 軌道のスペクトルを成分分離し、全 C 中の Si-C 結合、Ge-C 結合、C-C 結合割合の C 堆積量依存性を調べた結果、C 堆積量の増加に伴って Ge-C 結合が形成されやすくなることが分かった。この依存性となった現象の明確な解明には至っていないが、Ge-C 結合の形成により Ge 膜中で格子不整合を補償する作用として働くことが分かった。また、Ge 堆積膜厚に対する依存性を検討した結果、Ge 膜厚が薄い場合に膜中の過剰な C が析出し結晶性を

劣化することが分かった。但し、C 析出を生じない比較的広い Ge 膜中 C 濃度において、ほぼ同じ結晶性が得られることを確認している。

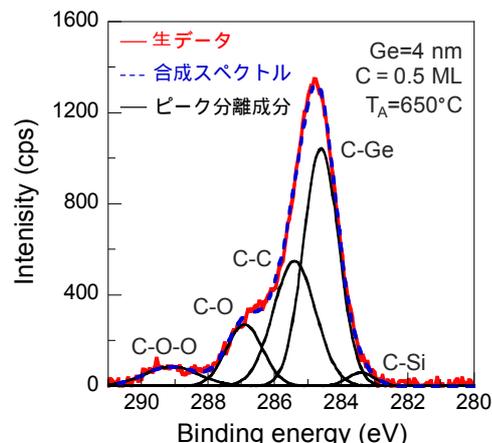


図 3 Ge 膜中の C の結合状態分析の例

本手法において、Ge 成膜温度(T_G)を変化させて Ge 初期結晶状態による結晶性の C 堆積量依存性を検討した(図 4)。 $T_G=150, 200, 300$ において、Ge の初期結晶状態はそれぞれアモルファス、微結晶、2 次元膜から 3 次元島構造に変化する SK 成長モードの単結晶である。その結果、Ge 初期結晶状態によって C 堆積量依存性に大きな差が見られた。それらは、ドット形成から薄膜成長に変化する C 堆積量の大幅な変動と、緩和 Ge 薄膜の結晶性である。結論的には、比較的結晶性の高い SK 成長の初期 Ge 堆積に本手法を適用することで、良好な結晶性と平坦性を得た。

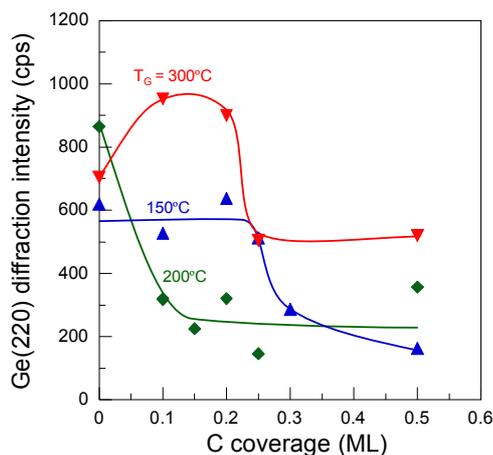


図 4 Ge 成膜温度(T_G)を変化した際の Ge 初期結晶状態による結晶性の C 堆積量依存性

(4) Si 表面の $c(4\times 4)$ 再構成による自己組織的 Ge ドットの形成

Si-C 反応による緩和 Ge 薄膜形成の検討段階において、Si-C 反応温度や C 堆積量を変化させることで Si 表面を $c(4\times 4)$ 構造に再構成して、自己組織的に Ge ドットを形成できるこ

とを見出した。形成条件が、C 堆積量=0.25ML、Si-C 反応の熱処理=750、Ge 堆積量=5nm の場合のドット形成後の表面 AFM 像を例として図 5 に示した。この試料では、平均のドット直径が約 40nm で、ドット密度が約 $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ であり、量子サイズ効果を得るには不十分であるが、条件の最適化や本成果報告に記述した手法を混用するなどを検討することで、Ge 量子ドットを自己組織的に形成できる可能性があると考えている。

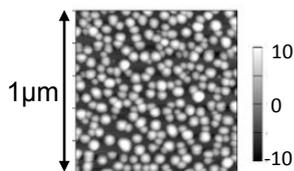


図 5 Si-C 反応による Si 表面再構成を用いた Ge ドット形成例

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 12 件)

- (1) Y. Itoh, R. Hayase, S. Hatakeyama, T. Kawashima, and K. Washio, “Mediation effect of sub-monolayer carbon on interfacial mixing in Ge growth on Si(100)”, Phys. Status Solidi C, v. 11, pp. 1556-1560 (2014). 査読有 DOI 10.1002/pssc.201400032
- (2) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, and K. Washio, “Transition of carbon binding states on Si(100) depending on substrate temperature and its effect on Ge growth”, Microelectronic Engineering, v. 125, pp. 14-17 (2014). 査読有 DOI 10.1016/j.mee.2013.12.023
- (3) S. Hatakeyama, Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Formation of Ge quantum dots on Si substrate using consecutive deposition of Ge/C and in situ post annealing”, Microelectronic Engineering, v. 125, pp.28-32 (2014). 査読有 DOI 10.1016/j.mee.2013.12.026
- (4) Y. Itoh, S. Hatakeyama, and K. Washio, “Structural transition in Ge growth on Si mediated by sub-monolayer carbon”, Thin Solid Films, v. 557, pp. 61-65 (2014). 査読有 DOI 10.1016/j.tsf.2013.10.095

[学会発表](計 29 件)

- (1) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, and K. Washio, “Control of surface morphology in Ge/Si heterostructure by using sub-monolayer carbon deposition on top and in-site post annealing”, 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, May 17-22, 2015, Montreal, Canada.
- (2) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Effect of carbon reaction temperature with Si(100) on Ge dot morphology”, 9th

International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, May 17-22, 2015, Montreal, Canada.

- (3) 佐藤佑紀, 伊藤友樹, 川島知之, 鷺尾勝由, “サブ原子層カーボンを用いた Ge ドットの Si-C 結合形成温度依存性に関する検討”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11~14 日, 東海大学, 神奈川・平塚.
- (4) 伊藤友樹, 畠山真慈, 川島知之, 鷺尾勝由, “C/Ge/Si(100) 構造におけるサブ原子層カーボンと Ge 成長温度の Ge 薄膜形成への影響”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11~14 日, 東海大学, 神奈川・平塚.
- (5) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, and K. Washio, “Effect of sub-monolayer carbon on Ge/Si(100) layer on Ge dot formation”, 8th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Jan. 29-30, 2015, 東北大学, 宮城・仙台.
- (6) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Effect of Si(100)c(4×4) surface reconstruction on Ge dots formation”, 8th International Workshop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Jan. 29-30, 2015, 東北大学, 宮城・仙台.
- (7) Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Formation of Ge dots on Si(100) using reaction between Ge and sub-monolayer carbon on top”, Materials Today Asia, Dec. 9-12, 2014, Hong Kong, China.
- (8) Y. Satoh, Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Formation of Ge dots using stable Si(100)c(4×4) surface reconstructed by Si-C heterodimers”, Materials Today Asia, Dec. 9-12, 2014, Hong Kong, China.
- (9) 畠山真慈, 伊藤友樹, 川島知之, 鷺尾勝由, “サブ原子層カーボンを用いた Si 基板上 Ge 薄膜の平坦性向上に関する検討”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17~20 日, 北海道大学, 北海道・札幌.
- (10) 伊藤友樹, 早瀬凌, 畠山真慈, 川島知之, 鷺尾勝由, “Ge バッファ層とサブ原子層カーボン導入による Ge/Si ミキシングの抑制”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17~20 日, 北海道大学, 北海道・札幌.
- (11) Y. Itoh, S. Hatakeyama, R. Hayase, T. Kawashima, and K. Washio, “Effect of sub-monolayer carbon mediation on interfacial mixing in Ge growth on Si(100)”, E-MRS 2014 Spring Meeting, May 26-30, 2014, Lille, France.
- (12) 畠山真慈, 伊藤友樹, 奥野颯, 川島知之, 鷺尾勝由, “Si 基板上アモルファス Ge/C のアニール処理による Ge ドットの形成に関する検討”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17~20 日, 青山学院大学, 神奈川・相模原.
- (13) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Kawashima, and K. Washio, “Influence of submonolayer carbon coverage and deposition temperature on Ge

growth on Si(100)”, E-MRS 2013 Fall Meeting, Sept. 16-20, 2013, Warsaw, Poland.

(14) S. Hatakeyama, Y. Itoh, T. Kawashima, and K. Washio, “Carbon- interfered growth of Ge quantum dots on Si substrate”, E-MRS 2013 Fall Meeting, Sept. 16-20, 2013, Warsaw, Poland.

(15) Y. Itoh, S. Hatakeyama, T. Matsuo, and K. Washio, “Structural transition of Ge growth on Si induced by submonolayer carbon”, 8th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures, June 2-6, 2013, 九州大学, 福岡・福岡.

(16) 伊藤友樹, 畠山真慈, 松尾拓哉, 鷺尾勝由, “カーボン・サーファクタントを用いた Si 基板上的緩和Ge 薄膜成長の検討”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27~30 日, 神奈川工科大学, 神奈川・厚木.

(17) 畠山真慈, 伊藤友樹, 松尾拓哉, 鷺尾勝由, “カーボン・サブ単原子バッファ層を用いた Si 基板上的 Ge ドットの形成に関する検討”, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27~30 日, 神奈川工科大学, 神奈川・厚木.

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