

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289089

研究課題名(和文) Siプラットフォームにおける絶縁分離型GeSn結晶の非熱平衡固相成長

研究課題名(英文) Non-Thermal-Equilibrium Solid-Phase Crystallization of GeSn-on-Insulator on Si Platform

研究代表者

宮尾 正信 (MIYAO, Masanobu)

九州大学・システム情報科学研究科(研究院・特任教授)

研究者番号：60315132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高性能GeSnデバイスの融合によるSi集積回路性能の飛躍的向上を目指し、Ge中におけるSnの熱平衡固溶度の壁を打破する非熱平衡GeSnプロセスの検討を行った。さらに、その知見を絶縁膜上におけるGeSn横方向成長に展開し、Si基板と絶縁分離した高Sn濃度(8%)GeSn-on-Insulator構造の形成技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：To improve performance of Si large-scale integrated circuits by employing high-performance GeSn devices, non-thermal equilibrium growth process of GeSn with Sn concentration exceeding the solid-solubility of Sn in Ge has been investigated. On the basis of the results, a technique for lateral growth of GeSn on insulator is developed. As a result, Ge-on-insulator structures with high Sn concentration (8%) are achieved on Si platform.

研究分野：工学

キーワード：電気・電子材料 半導体 Si系ヘテロ半導体

## 1. 研究開始当初の背景

シリコン基板をプラットフォームとした集積回路(LSI)は、トランジスタの微細化(スケーリング)を指導原理として高性能化が進められてきた。しかし、スケーリングにも物理的限界が見え始め、キャリア移動度の高いヘテロ半導体(SiGe や Ge)を用いて、トランジスタの動作速度を高速化する新しいアプローチの研究が求められている。

我々は、ヘテロ構造トランジスタを LSI に融合するには、絶縁膜で Si 基板と電氣的に分離することが必要と考え、絶縁膜上における横方向溶融成長法を研究し、高品質な SGOI (SiGe on Insulator)構造を実現した。更に、Si 触媒誘起成長法を局在化して、絶縁膜上における微小 Si (~10 $\mu$ m 直径)の面方位制御を行い、それらを溶融成長の種結晶(マイクロシード)とすることで、面方位の異なる Ge 結晶[(100)(110)(111)]の絶縁膜上への混載を実現した。

一方、更なる高性能化を目指して、IV 族系ヘテロ半導体の研究は、SiGe 混晶から GeSn 混晶へと拡がり始めている。Sn 濃度が 8%を越えると、GeSn 伝導帯の底が  $\Gamma$  点に移動すると理論予測されており、SiGe を凌駕する超高移動度や発光機能が期待されている。しかし、Ge 中の Sn の熱平衡固溶度は極めて低い(約 2%)との課題がある。したがって、高性能 GeSn デバイスの実現には、Si プラットフォーム上における GeSn 混晶の Sn 高濃度化( $\geq 8\%$ )が必須となる。

溶融成長法を試みたところ、溶融・固化に伴い Sn 原子の偏析が発生し、Sn 濃度が横方向に傾斜分布した GeSn 混晶が形成されることが判明した。したがって、デバイス作製に必要な均一分布型 GeSn 混晶の実現には、溶融を伴わない固相成長法を用いることが有効と考えられる。

すなわち、Si プラットフォーム上における高性能 GeSn デバイスの実現には、熱平衡固溶度を越える高 Sn 濃度 GeSn の結晶成長を実現する非熱平衡固相成長プロセスを開発するとともに、Si 基板と絶縁分離した GeSn-on-Insulator 構造を創出することが必須となる。

## 2. 研究の目的

上記背景のもと、本研究では、Si プラットフォーム上における GeSn-on-Insulator 構造の創出を目指し、以下の研究を行った。

- (1) 結晶基板上における低温固相成長を検討し、熱平衡固溶度を越える高 Sn 濃度を有する GeSn 結晶の非熱平衡成長プロセスを開発する。
- (2) GeSn 中の置換型 Sn 原子に与えるポストアニール効果を検討し、熱的安定性を解析する。
- (3) GeSn の非熱平衡プロセスを絶縁膜上に展開し、縁膜直上型 GeSn-on-Insulator 構造

を形成する。

## 3. 研究の方法

本研究では、(1)熱平衡固溶度を越える高 Sn 濃度( $\geq 8\%$ )を有する GeSn 実現のための非熱平衡固相成長プロセスの開発、(2)高濃度 Sn 原子の熱的安定性の解析、および(3)非熱平衡固相成長プロセスの絶縁膜直上型 GeSn-on-Insulator 構造への展開を行う。これにより、Si プラットフォームにおける絶縁分離型 GeSn 結晶の非熱平衡固相成長プロセスを構築する。

### (1) GeSn 非熱平衡固相成長プロセスの開発

結晶 Ge 中の Sn の熱平衡固溶度は低い(約 2%)が、非晶質 Ge には高濃度の Sn が固溶できる。そこで、半導体基板(c-Si,c-Ge)上に、超高真空分子線法を用いて非晶質膜(a-Ge/Sn, a-GeSn)を堆積し、低温熱処理を行って結晶成長を誘起する。成長層の Sn 濃度に与える非晶質層の膜厚や Sn 濃度、熱処理温度などの効果を評価し、高 Sn 濃度( $\geq 8\%$ )を有する GeSn 結晶成長のプロセス指針を解明する。

### (2) GeSn 中の Sn 原子の熱的安定性の解析

高 Sn 濃度を有する GeSn 結晶に熱処理を行うと、熱平衡固溶度を越える Sn 原子は、熱処理温度に依存する速度で、熱平衡固溶度に収斂すると予想される。この収斂過程の解明は、デバイス応用上、重要である。そこで、非熱平衡プロセスで形成した GeSn 結晶にポストアニールを行い、Sn 濃度をオージェ電子分光法や顕微ラマン散乱分光法などを用いて評価することで、GeSn 中の Sn 原子の熱的安定性を解析する。

### (3) 絶縁膜直上型 GeSn-on-Insulator 構造への展開

高性能 GeSn デバイスの実現には、Si プラットフォームの絶縁膜直上に、GeSn-on-Insulator 構造を形成する必要がある。そこで、非熱平衡固相成長プロセスにシーディング成長技術を重畳することで、絶縁膜直上型 GeSn-on-Insulator 構造の形成プロセスを開発する。種結晶の形成には、アイランド形状の a-Ge/Sn 積層構造や a-GeSn 薄膜を短時間熱処理して結晶化する手法を検討する。

## 4. 研究成果

本研究の成果は以下の通りである。

### (1) GeSn 非熱平衡固相成長プロセスの開発

半導体基板上における GeSn の非熱平衡プロセスを検討した。a-GeSn/c-Si 構造、a-GeSn/c-Ge 構造などの低温熱処理における結晶成長を検討し、単結晶 GeSn のエピタキシャル成長を実現した。成長層の Sn 濃度を、ラマン分光法、オージェ電子分光法、電子顕

微鏡法などを用いて総合的に解析し、Sn 濃度は、成長温度の低温化につれて上昇(≧8%)することを明らかにした。

### (2) GeSn 中の Sn 原子の熱的安定性の解析

非熱平衡プロセスで成長した GeSn 中の高濃度 Sn の熱的安定性を検討した。その結果、非熱平衡プロセスで導入した、熱平衡固溶度を超える高濃度 Sn(≧8%)は、格子位置で準安定状態をとり、高い熱的安定性を有することを明らかにした。

### (3) 絶縁膜直上型 GeSn-on-Insulator 構造への展開

上述の非熱平衡固相成長プロセスをベースに、アイランド形状の a-Ge/Sn 積層構造や a-GeSn 薄膜を短時間熱処理して形成した種結晶を用いたシーディング成長技術を融合することで、絶縁膜上に堆積した非晶質 GeSn 膜の横方向固相成長を検討した。固相成長速度の Sn 濃度依存性および熱処理温度依存性を解析し、成長機構を解明し、長距離(~100 μm)の横方向成長を実現した。電子顕微鏡法およびホール効果測定法を用い評価した結果、成長層は高い結晶性と良好な電気特性を有することが明らかになった。

## 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 24 件)

① “Giant-Lateral-Growth of SiGe Stripes on Insulating-Substrate by Self-Organized-Seeding and Rapid-Melting-Growth in Solid-Liquid Coexisting Region”

R. Matsumura, R. Kato, Y. Tojo, M. Kurosawa, T. Sadoh, and M. Miyao

ECS Solid State Letters, Vol.3, No.5, pp.P61-P64 (2014) (査読有)

DOI: 10.1149/2.003405ssl

② “Low Temperature (~ 300°C) Epitaxial Growth of SiGe by Liquid-Solid Coexisting Annealing of A-GeSn/Si (100) Structure”

H. Chikita, R. Matsumura, T. Sadoh, and M. Miyao

ECS Transactions, Vol.58, No.9, pp 257-262 (2014) (査読有)

DOI: 10.1149/05809.0257ecst

③ “Formation of Large Grain Ge Single Crystal on Insulating Substrate By Liquid-Solid Coexisting Annealing of a-Ge(Sn)”

R. Matsumura, Y. Kai, H. Chikita, T. Sadoh, and M. Miyao

ECS Transactions, Vol.61, No.3, pp 97-100 (2014) (査読有)

DOI: 10.1149/06103.0097ecst (2014)

④ “Sn-induced low-temperature (~150 °C) crystallization of Ge on insulator”

A. Ooato, T. Suzuki, J.-H. Park, M. Miyao, and T. Sadoh

Thin Solid Films Vol.557, pp.155–158 (2014) (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.123>

⑤ “Dynamic analysis of rapid-melting growth using SiGe on insulator”

R. Matsumura, Y. Tojo, M. Kurosawa, T. Sadoh, and M. Miyao

Thin Solid Films Vol.557, pp.125–158 (2014) (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.127>

⑥ “Coherent lateral-growth of Ge over insulating film by rapid-melting-crystallization”

T. Sadoh, M. Kurosawa, K. Toko, and M. Miyao

Thin Solid Films Vol.557, pp.135–138 (2014) (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.127>

⑦ “In-depth analysis of high-quality Ge-on-insulator structure formed by rapid-melting growth”

H. Chikita, R. Matsumura, Y. Tojo, H. Yokoyama, T. Sadoh, and M. Miyao

Thin Solid Films Vol.557, pp.139–142 (2014) (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.035>

⑧ “High carrier mobility in orientation-controlled large-grain (≧50 μm) Ge directly formed on flexible plastic by nucleation-controlled gold-induced-crystallization”

J.-H. Park, K. Kasahara, K. Hamaya, M. Miyao, and T. Sadoh

Applied Physics Letters, Vol.104, pp.252110-1-4, (2014) (査読有)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4885716>

⑨ “Self-Organized Travelling-Zone-Melting Growth of a-Ge/Sn/c-Ge Stacked-Structures for High-Quality GeSn”

R. Matsumura, Y. Kinoshita, Y. Tojo, T. Sadoh, T. Nishimura, and M. Miyao

ECS Journal of Solid State Science and Technology Vol.3, No.10, pp.340-343 (2014) (査読有)

doi: 10.1149/2.0011411jss

⑩ “Large-grain SiGe-on-insulator with uniform Si concentration by segregation-free rapid-melting growth”

R. Matsumura, R. Kato, T. Sadoh, and M. Miyao

Applied Physics Letters Vol.105, pp.102106-1-5 (2014) (査読有)

doi: 10.1063/1.4895512

- ⑪ “Comprehensive study of Al-induced layer-exchange growth for orientation-controlled Si crystals on SiO<sub>2</sub> substrates”  
M. Kurosawa, T. Sadoh, and M. Miyao  
Journal of Applied Physics Vol.116, pp.173510-1-8 (2014) (査読有)  
doi.org/10.1063/1.4901262
- ⑫ “Ultra-high-speed lateral solid phase crystallization of GeSn on insulator combined with Sn-melting-induced seeding”  
H. Chikita, R. Matsumura, Y. Kai, T. Sadoh, and M. Miyao  
Applied Physics Letters, Vol.105, 202112-1-5 (2014) (査読有)  
doi.org/10.1063/1.4902344
- ⑬ “High quality, giant crystalline-Ge stripes on insulating substrate by rapid-thermal-annealing of Sn-doped amorphous-Ge in solid-liquid coexisting region”  
R. Matsumura, Y. Kai, H. Chikita, T. Sadoh, and M. Miyao  
AIP Advances Vol.5, pp.067112-1-7 (2015) (査読有)  
doi: 10.1063/1.4922266
- ⑭ “Ultra-low temperature ( $\leq 300$  °C) growth of Ge-rich SiGe by solid-liquid-coexisting annealing of -GeSn/c-Si structures”  
T. Sadoh, H. Chikita, R. Matsumura, and M. Miyao  
Journal of Applied Physics Vol. 118, pp.095707-1-6 (2015) (査読有)  
doi.org/10.1063/1.4929878
- ⑮ “Thickness Dependent Solid-Phase Crystallization of Amorphous GeSn on Insulating Substrates at Low Temperatures ( $\leq 250$ °C)”  
R. Matsumura, M. Sasaki, H. Chikita, T. Sadoh, and M. Miyao  
ECS Solid State Letters Vol.4, No.12, pp.P95-P97 (2015) (査読有)  
doi.org/10.1149/2.0021512ssl
- ⑯ “Seeding Effects of Sn/a-Ge Island Structures for Low-Temperature Lateral-Growth of a-GeSn on Insulator”  
Y. Kai, H. Chikita, R. Matsumura, T. Sadoh, and M. Miyao  
ECS Journal of Solid State Science and Technology Vol.5, No.2, pp.P76-79 (2015) (査読有)  
DOI: 10.1149/2.0241602jss
- ⑰ “Low-temperature ( $\sim 180$ °C) position-controlled lateral solid-phase crystallization of GeSn with laser-anneal seeding”  
R. Matsumura, H. Chikita, Y. Kai, T. Sadoh, H. Ikenoue, and M. Miyao  
Applied Physics Letters Vol.107, pp.262106-1-5 (2015) (査読有)  
doi.org/10.1063/1.4939109
- ⑱ “Ultra-Low Temperature ( $\sim 180$ °C) Solid-Phase Crystallization of GeSn on Insulator Triggered by Laser-Anneal Seeding”  
R. Matsumura, K. Moto, Y. Kai, T. Sadoh, H. Ikenoue, and M. Miyao  
ECS Transactions, Vol.69, No.5 pp.301-304 (2015) (査読有)  
doi.org/ 10.1149/06905.0301ecst
- ⑲ “Non-Thermal Equilibrium Formation of Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) Crystals on Insulator by Pulsed Laser Annealing”  
K. Moto, R. Matsumura, H. Chikita, T. Sadoh, H. Ikenoue, and M. Miyao  
ECS Transactions, Vol.69, No.5, pp.2970300 (2015) (査読有)  
doi.org/ 10.1149/06905.0297ecst
- ⑳ “Gold-Induced Low-Temperature ( $\leq 300$ °C) Growth of Quasi-Single Crystal SiGe on Insulator for Advanced Flexible Electronics”  
T. Sadoh, J.-H. Park, R. Aoki, and M. Miyao,  
ECS Transactions, Vol.69, No.10, pp.21-27 (2015) (査読有)  
doi.org/ 10.1149/06910.0021ecst
- ㉑ “Quasi-single crystal SiGe on insulator by Au-induced crystallization for flexible electronics”  
T. Sadoh, J.-H. Park, R. Aoki, and M. Miyao  
Japanese Journal of Applied Physics Vol.55, pp.03CB01-1-4 (2016) (査読有)  
doi.org/10.7567/JJAP.55.03CB01
- ㉒ “Low-Temperature Formation of Large-Grain ( $\geq 10$   $\mu$ m) Ge at Controlled-Position on Insulator by Gold-Induced Crystallization Combined with Diffusion-Barrier Patterning”  
R. Aoki, J.-H. Park, M. Miyao, and T. Sadoh  
ECS Journal of Solid State Science and Technology Vol.5, No.3, pp.179-182 (2016) (査読有)  
doi.org/10.1149/2.0161603jss
- ㉓ “Low-temperature ( $\leq 300$  °C) formation of orientation-controlled large-grain ( $\geq 10$   $\mu$ m) Ge-rich SiGe on insulator by gold-induced crystallization”  
T. Sadoh, J.-H. Park, R. Aoki, M. Miyao  
Thin Solid Films Vol.602, pp.3-6 (2016) (査読有)  
dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.057
- ㉔ “High Sn-concentration ( $\sim 8$ %) GeSn by

low-temperature (~150 °C) solid-phase epitaxy of a-GeSn/c-Ge”

T. Sadoh, A. Ooato, J.-H. Park, and M. Miyao  
Thin Solid Films Vol.602, pp.20-23 (2016) (査読有)

[dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.069](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.069)

[学会発表] (計 136 件)

① “(Invited) Hybrid-Formation of Single-Crystalline Ge(Si,Sn)-on-Insulator Structures by Self-Organized Melting-Growth”  
M. Miyao, R. Matsumura, M. Kurosawa, K. Toko, and T. Sadoh

International Conference on Solid State Devices and Materials, Fukuoka (Sept. 24-27, 2013)

② “(Invited) Self-Organized Technologies of Group-IV Based Hetero-Semiconductors on Insulator for Multi-Functional Devices”

M. Miyao, J.-H. PARK, and T. Sadoh

The International Conference on Thin Films, Dubrovnik (Oct. 13-16, 2014)

③ “(Invited) Segregation-Controlled Rapid-Melting Growth for Sige-on-Insulator with Uniform Lateral Composition”

R. Matsumura, T. Sadoh, and M. Miyao

International Materials Research Congress, Cancun (Aug. 16-20, 2015)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮尾 正信 (MIYAO, Masanobu)

九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・特任教授

研究者番号：60315132

### (2) 研究分担者

佐道 泰造 (SADOH, Taizoh)

九州大学・大学院システム情報科学研究  
院・准教授

研究者番号：20274491