【研究部】

シリコン・カーボン混晶の熱的安定性への格子歪みの影響

山梨大学大学院·医学工学総合研究部 有元圭介 東北大学·金属材料研究所 宇佐美徳隆 中嶋一雄

1. はじめに

シリコン・カーボン混晶は、電子デバイスのチャネル材料や、Si-MOSFET のチャネル領域に応力 を印加するためのストレッサとしての利用が想定される半導体である。この材料の問題点として、熱 処理を施すと、β-SiC 相の析出を伴って母相の炭素組成が減少するということが報告されている。半 導体デバイスの作製過程においては、不純物活性化や熱酸化などのプロセスにおいて試料は高温下に さらされる。β-SiC 相の析出は、歪みによるバンド構造変調効果を減ずるだけでなく、電気伝導にお ける散乱要因となるため、素子特性の劣化につながる。熱処理におけるシリコン・カーボン複合体の 形成については、歪みが駆動力となるという説がある(H.J. Osten 他、Semicond. Sci. Technol. 11, 1678)。本研究では、歪み Si1-xCx/Si 薄膜を微細化し、応力を緩和することによってシリコン・カー ボン混晶の熱的安定性が変化するかどうかを調べた。

#### 2. 研究経過

化学気相成長法によって、炭素組成 1%、膜厚 80 nm の Si<sub>1</sub>-xCx 層を p 型 Si(100)基板上に形成した。 X線回折測定と SIMS 測定の結果から、炭素原子のほぼ全てが格子位置にあり、Si<sub>1</sub>-xCx 層と Si 基板 の格子整合が保たれていることが確認された。次に、試料の表面にドライエッチングによって 1.5  $\mu$ m の幅をもった溝を形成した。これにより、Si<sub>1</sub>-xCx 層に印加されていた応力は部分的に緩和される。こ の試料に対して 900℃・N<sub>2</sub>雰囲気下で 60 分間熱処理を施し、断面を電子顕微鏡で観察した。

#### 3. 研究成果

図1に、微細化を行わなかった試料の透過電子顕微鏡像を示す。この試料は900℃・N₂雰囲気下で30分間熱処理を行ったものである。断面像・平面像ともに、粒状のコントラストが顕著である。 回折図形の分析から、膜中にはβ-SiC相が析出していることが確認された。転位等の結晶欠陥は観察 されていない。これは、転位の形成によって歪みを緩和する他の多くの半導体へテロ構造とは大きく 異なる点である。一方、微細化後に熱処理を施した試料の電子顕微鏡像を図2に示す。今回の観察は 走査透過型電子顕微鏡を用いて行った。その結果、β-SiC相の析出は確認されなかった。図1の試料 に関するX線逆格子マッピング測定の結果、Si1xCx層とSi基板の格子整合は熱処理後も保たれるが、

格子位置炭素組成が低下したことにより、歪み率が低下しているこ とが分かった。このことから、β-SiC 相の析出は歪み率エネルギー の解放と少なくとも連動した変化であるといえる。しかしながら、 格子歪みがβ-SiC 相形成の駆動力の一部となっているかどうかを 確認するためには、微細化した試料の歪み量の変化とミクロ構造の 変化を更に詳細に調べる必要がある。







4. まとめ

微細化により応力を部分的に緩和された  $Si_{1x}C_x$  層では、熱的安定性が増す可能性があることが 分かった。熱的安定性は電子デバイスへの応用上大変重要な問題であり、今後詳細を調べていく予定 である。 電子スピン共鳴による I-III-VI2 族化合物半導体の欠陥構造の解明

## 研究代表者名 都城高専・電気情報工学科・赤木洋二

# 研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·米永一郎、大野裕

1. はじめに

近年、太陽電池用材料として薄膜系で世界最高の効率(20.0%)を誇るカルコパイライト構造をもつ I-III-VI2族化合物半導体が注目されている。しかしながら、この材料を用いた太陽電池の最高効率は、ここ 数年間、ほとんど更新されず、その大きな理由の一つとしては、吸収層に存在する欠陥種の同定や格子欠 陥の構造の解明が進んでいないことが考えられる。したがって、それらの解明は、変換効率の向上に大き く貢献すると考える。

本研究では、カルコパイライト型化合物半導体の多結晶バルクを用いて、電子スピン共鳴(ESR)により、 格子欠陥の同定を行うことを目的とする。蛍光 X 線を用いた元素分析やフォトルミネッセンス法による光 学的特性のデータとも比較・対照し、より信頼性の高い固有欠陥の同定を行うことで、太陽電池用薄膜中 に存在する欠陥種を同定する際の有用なデータを提供する。

#### 2. 研究経過

結晶はホットプレス法により、700℃で1時間、25MPaの圧力下で、育成した。これまでに I/III 族元素 比を変数とした無添加 CuInS₂バルク(5 種類)と AgInS₂バ

ルク(5 種類)および鉄族元素添加 CuInS<sub>2</sub>バルク(10 種類) と AgInS<sub>2</sub>バルク(10 種類)、Mn 添加量を変数とした AgInSe<sub>2</sub>バルク(3 種類)、AgGaSe<sub>2</sub>バルク(3 種類)の計 36 種類のサンプルについて、室温および 10K において ESR 測定を行ってきた。

#### 3. 研究成果

Mn 原子を添加した AgInS2 バルク試料では室温におい て明確な ESR 信号が得られ、その強度は Mn 添加濃度の 増加とともに大きくなった。このとき、g値は1.98であ った。これらのサンプルは p 型であったことから、その 成因として In サイトに置換した Mn 原子による欠陥 (Mn<sub>In</sub>)の可能性が考えられる。また、Mn 原子を添加した AgInS<sub>2</sub>バルクの 10 K における ESR 信号からは、図1に 示すとおり2本の信号が観測されたものの、ハイパーフ ァイン信号は明確には観測されなかった。Mn 原子を添 加した CuInS<sub>2</sub>バルクの 10 K における ESR 信号からも、 図2に示すとおり10本の信号が観測されたものの、ハイ パーファイン信号は明確には観測されなかった。高濃度 の Mn 原子を添加した ZnO 結晶や ZnS 薄膜などからも、 AgInS<sub>2</sub>バルクや CuInS<sub>2</sub>バルクと同様な ESR 信号が得ら れていることから、Mn の添加濃度が高すぎたことが理 由の一つとして考えられる。

#### 4. まとめ

ホットプレス法により育成を行った I-III-VI2 族カルコ パイライト形化合物半導体バルク結晶のESR 測定を行っ た。Mn 原子を添加した AgInS2 バルクおよび CuInS2 バル クから、Mn に起因した欠陥と考えられる ESR 信号が観 測された。今後、無添加 AgInS2 バルクおよび CuInS2 バ ルクを含め、さらに蛍光 X 線を用いた元素分析やフォト ルミネッセンス法による光学的特性のデータとも比較・ 対照し、より信頼性の高い固有欠陥の同定を進める。



# 研究課題名

ガスソース MBE による高歪み Ge チャネル高速デバイス開発

# 研究代表者名 東京都市大学・総合研究所・ 澤 野 憲 太 郎

### 研究分担者名

## 東京都市大学・総合研究所・ 星 裕 介、 那 須 賢 太 郎 東北大学・金属材料研究所・ 宇 佐 美 徳 隆、 中 嶋 一 雄

1.はじめに

半導体集積回路(LSI)技術のこれまでの発展は、素子サイズの縮小化による高集積化と高速化によっ て達成されてきた。しかし近年、LSIの最重要素子である、Si-MOSFETにおいて微細化による性能向上に 限界が訪れている。この問題を打破するため、チャネルのキャリア移動度を向上させる技術が現在盛んに 研究されている。その中で我々は、本質的にSiよりも移動度が高く、かつSiと化学的性質が類似している Geをチャネル材料として導入することを試みた。そして、更に歪みを印加して「歪みGeチャネル」とす ることで、飛躍的な移動度増大の実現を目指した。「歪み」の導入により、結晶の対称性低下によるバン ド間散乱の低減や、有効質量の減少効果などにより、大幅な移動度増大が期待される。

Si と Ge は大きな格子不整合(4.2%)が存在し、通常 Si 基板上に、SiGe 緩和バッファー層(SiGe 擬似基板) を介して、圧縮歪み Ge 層が形成される。ここで、高移動度の Ge チャネルを実現するためには、可能な限 り大きな歪みを有する Ge 層を形成することが重要であるが、歪みの大きな Ge 層の成長には、その歪み緩 和を抑制するために、300~400 という比較的低温での非平衡状態での成長が不可欠である。そのため、 低温成長が容易に行える、固体ソース分子線エピタキシー法(MBE)が主に利用され、高移動度が記録さ れている。しかしながら、固体ソース MBE は量産に不適切であるという欠点がある。また、固体ソース成 長に由来する結晶欠陥の存在により、バッファー層に多くの正孔が発生してしまう。これは、パラレル伝 導として移動度を大きく低減させるばかりでなく、オフリーク電流としてデバイス動作に大きな悪影響を もたらす。そこで本研究では、ガスソース MBE を用いた歪み Ge チャネル構造を実現することを目的とし た。

### 2.研究経過

これまでにガスソース MBE による SiGe バッファー層の形成手法を、イオン注入法を導入することによって進めてきており、薄い膜厚で高品質なバッファー層の形成に成功している。そこで今回は、歪み Ge チャネル層のガスソース成長に焦点を絞った。特に成長される Ge 層の歪み緩和を抑制すべく、低温での成 長を試みた。ガスソース成長の場合、成長温度の低温化に伴って成長速度が大きく低下してしまうため、 まずは適度な成長温度の条件出しを進めた。また、変調ドープデバイスの作製のために、Ge チャネル層上

に SiGe スペーサー層を形成し、その後のドー ピング構造は固体ソース MBE により行った。 Ge チャネル層の歪み評価は X 線回折逆格子空 間マッピング (XRD RSM)法により行い、電 気伝導特性評価はホール測定により行った。

### 3.研究成果

図1に作製した試料のXRDRSM像を示す。 明瞭なGe層のピークが確認され、良質な結晶 性を有していることが分かる。ピーク値のQx に注目すると、SiGeバッファー層のそれと、 Geチャネル層のそれがほぼ等しく、すなわち 面内格子定数が両層で等しいことを示してい る。つまり、Ge層が完全にSiGe緩和バッファ ー層に格子整合して(Pseudomorphic に)成長



しており、転位発生に伴う歪み緩和が完全に 抑制されていると言える。このピーク値から 得られた歪み量は 0.9%であり、移動度向上に 十分な量が得られている。なおこの試料の Ge 成長温度は 450 であり、今回作製した他の 試料の結果を考慮すると、この温度が最適値 であった。

図2にこの構造の正孔移動度、正孔密度の 温度特性を示す。低温領域で正孔密度、移動 度ともに一定となる、この系での典型的な振 る舞いが見られ、良質な2次元正孔ガスがGe チャネル層内に形成されていることが示され た。特に低温の正孔移動度は12000 cm<sup>2</sup>/Vs、 室温移動度は1000 cm<sup>2</sup>/Vsと非常に高く、これ までに固体ソースMBEで報告されている値と ほぼ同等である。すなわち、ガスソースMBE でも固体ソースと同様に良質なGeチャネル層



図2 歪み Ge チャネル試料の電気伝導特性

が形成でき、高移動度が達成できることが示されたと言える。ガスソースMBEを用いてこのような高移動 度が得られたのはこれが初である。さらに今後、歪みをより大きくさせることで、移動度をさらに向上さ せることが可能であると考えられ、成長条件のさらなる最適化が望まれる。

## 4.まとめ

次世代 CMOS の高移動度チャネルとして、歪み Ge チャネル構造の開発を行った。通常固体ソース MBE など低温成長を得意とする手法によって形成されるが、今回はより量産化に有利、かつ結晶性の向上が望まれるガスソース MBE を用いたチャネル形成を試みた。成長温度の最適化により、0.9 %の圧縮歪みを有する完全歪み Ge チャネル層の形成に成功し、さらに低温、室温ともに高移動度を得ることができた。これらの結果は、歪み Ge チャネルデバイスの実用化へ向けてガスソース成長が非常に有効であることを示している。

# 研究課題名

Ge量子ドットと微小共振器を融合した発光デバイスの開発

研究代表者名 東京都市大学•総合研究所•夏 金松

研究分担者名

東京都市大学·総合研究所·富永 隆一郎 東京都市大学·大学院工学研究科電気工学専攻·深水 聖司 東京都市大学·大学院工学研究科電気工学専攻·武田 雄貴

1. はじめに

Si-based light-emitting devices are the core components for the next-generation optoelectronic integration on Si platform. In order to develop Si or Si-based materials as efficient light-emitting media, different kind of quantum structures have been introduced into Si-based materials to create active light-emitting centers. In our research, Ge self-assembled quantum dots are used as the light-emitting centers. However, the efficiency and spectrum purity of light emission from Ge dots is low, and far from the level of practical devices. The proposal is embedding Ge quantum dots into optical microcavities to utilize the optical resonance.

2. 研究経過

Multiple layers of Ge self-assembled quantum dots were grown on silicon-on-insulator wafers by the gas-source molecular beam epitaxy in IMR. Then, electron-beam lithography (EBL) and reactive dry etching were used to form different optical microcavities on the wafer. The fabricated devices were characterized by room-temperature (RT) photoluminescence using a micro-photoluminescence system. For current-injected Si-based light emitting devices, p-i-n junctions were fabricated in the devices by multiple steps of EBL, ion-implantation, metal lift-off, and plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Current-injected devices were characterized by RT electroluminescence measurements.

3. 研究成果

Very sharp resonant peaks were observed in the spectra recorded from microring resonators at RT. For a microring resonator with a 2-µm diameter, a recording quality factor of ~4000 was achieved. Current-injected light-emitting devices based photonic crystal nano-cavities and microdisk resonators were fabricated and tested. The figure on right side shows the RT electroluminescence spectrum of a 1.8-µm-big microdisk resonator with Ge dots. Clear resonant peaks were observed in the wavelength range of 1.1 to 1.4 µm. These peaks correspond to the whispering gallery modes (WGMs), which is confirmed by FDTD simulations. The inset shows the calculated mode profile of the WGM located around 1.2 µm.

4. まとめ

We have embedded Ge dots into different optical microcavities. RT photoluminescence spectra from microring resonators shown sharp resonant peaks



with quality factor up to 4000. Clear resonant electroluminescence from current-injected microdisk with Ge dots was observed at RT for the first time.

- **1.** Jinsong Xia, et. al., 'Room-temperature electroluminescence from Si microdisks with Ge self-assembled quantum dot', submitted to Applied Physics Letters.
- **2.** Jinsong Xia, 'Current-injected Si microdisk with Ge self-assembled quantum dots', 2nd Photonics and OptoElectronics Meetings (POEM 2009), Wuhan China, Aug. 2009 (invited talk)
- **3.** Jinsong Xia, et. al. 'Si-Based Light Emitting Devices Based on Ge Self-Assembled Quantum Dots in Optical Microcavities', 2009 International Symposium on Crystal Science and Technologies, Yamanashi Japan, Dec. 2009 (invited talk)