

学位論文 博士（工学）

ゲルマニウム基板上の極薄・高濃度
リンドナー活性層の作製と評価

2015 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

山田 道洋

目次

第 1 章 序論	1
1.1 金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタのスケーリング	1
1.2 ポストスケーリング手法による性能向上	3
1.3 本研究の目的	9
1.4 本論文の構成	10
参考文献	11
第 2 章 ゲルマニウム分子線エピタキシによる	
ソース・ドレイン電極の作製	15
2.1 分子線エピタキシを用いた δ -ドーピング	15
2.2 δ -ドーピングにおける不純物分布の拡がり	20
2.3 δ -ドーピングにおける成長中の表面偏析	21
参考文献	27
第 3 章 実験手法	28
3.1 分子線エピタキシ	28
3.2 二次イオン質量分析測定	33
3.3 三次元アトムプローブ法	36
参考文献	42
第 4 章 炭素によるリンの偏析抑制効果	43
4.1 サンプル作製手順, 実験条件	43

4.2 成長膜の結晶性に対する不純物の影響と	
基板・成長界面における不純物種の同定	46
4.3 リンの表面偏析に対する炭素挿入の影響の評価	50
4.4 電気特性の δ -ドーピング面濃度,	
閉じ込め層膜厚に対する依存性の評価	53
4.5 まとめ	60
参考文献	61
第5章 極薄シリコン層によるリンの偏析抑制効果	63
5.1 サンプル作製手順	63
5.2 二次イオン質量分析法による Si 層膜厚を変化させた場合	
のリン濃度分布の評価	64
5.3 Ge(111)上リンの δ -ドーピング層に	
極薄 Si 層を挿入するによる結晶性への影響	68
5.4 Ge(111)上 δ -P のみ, 炭素挿入試料, Si 挿入試料	
に対するリンの偏析長の成長温度依存性	69
5.5 リンの偏析抑制効果における Si 層の歪みの影響	71
5.6 Si 挿入されたリンの δ -ドーピング試料に対する	
Au/Ti/n-Ge(111)のショットキーダイオード構造による電流・電圧測定	72
5.7 まとめ	74
参考文献	75
第6章 結論	76
謝辞	78

第 1 章

序論

1.1 金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタのスケーリング

現代の情報化社会は、半導体素子の発明、発展を抜きにして語ることはできない。半導体を用いたトランジスタや集積回路は、20 世紀におけるもっとも重要な発明の一つである。これまで、大規模集積回路の性能向上は、基本素子である金属-酸化膜-半導体電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor; MOSFET) の微細化により進められてきた。MOSFET の概略図を図 1. 1 に示す。MOSFET はゲートの電圧によりソース・ドレイン間を流れる電流を制御する。微細化による性能向上はスケーリング則にしたがい行われてきた[1]。例えば、高速化を目的として、ゲート長 L を短くした場合に、オン電流の上昇と高集積化が可能になる。しかし、チャンネル長だけを短くした場合、オン電流の向上だけでなく、同時にオフ電流も大きくなってしまいう問題が発生する。そこで、スケーリング則では、デバイス内の電界を一定にするように、ゲート長 L , ゲート幅 W , 接合深さ x_j , 酸化膜厚 t_{ox} を $1/\alpha$ にし、基板不純物濃度 N_{sub} を α 倍、電圧 V を $1/\alpha$ にする。この場合、表 1 に示すように、トランジスタの集積度は α^2 になり、遅延時間 τ は $1/\alpha$, 消費電力は $1/\alpha^2$ となり集積化、高速化、低消費電力化が同時に実現できる。図 1. 2(a) に示すように、これまでスケーリング則にしたがい 3 年でサイズが 0.7 倍になり性能向上が行なわれてきた。これがムーアの法則として知られる経験則である。しかし、ゲート長が 100 nm 程度を下回るあたりから、単純な微細化だけでは性能向上が難しくなりスケーリング則の限界が顕在化するようにになった。

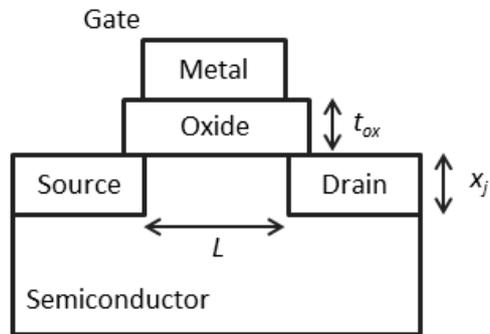


図 1.1 MOSFET の概略図.

表 1.1 電界一定のスケーリング則における各パラメータに対するスケーリング比.

パラメータ	スケーリング比
ゲート長 L , ゲート幅 W 接合深さ x_j , 酸化膜厚 t_{ox}	$1/\alpha$
基板不純物濃度 N_{sub}	α
電圧 V	$1/\alpha$
電流 I	$1/\alpha$
容量 C	$1/\alpha$
遅延時間 $\tau = \frac{CV}{I}$	$1/\alpha$
消費電力 $P=VI$	$1/\alpha^2$
集積度(トランジスタ数)	α^2

1.2 ポストスケーリング手法による性能向上

そこで、2000年代からはゲート長 100 nm を境に微細化以外の技術が取り入れられるようになった。2003年の 90 nm プロセスからは、チャネル領域のシリコン (Si) に応力を加えることで移動度の向上が図られた。Si では、圧縮歪みによりホールの移動度が、引っ張り歪みにより電子の移動度が向上する。p 型 MOSFET では、Si よりも格子定数の大きなシリコンゲルマニウム (SiGe) をソース・ドレイン領域に成長させ、チャネル領域の Si に圧縮歪みを印加した[図 1.2 (b)]。n 型 MOSFET では、MOSFET を覆うように形成された窒化シリコン(SiN)の埋め込み層により、Si のチャネル領域に引っ張り歪みの印加を行った[2]。歪みを印加した Si チャネルでは、移動度の向上により飽和電流の改善がみられた。45 nm プロセスにおいては、ゲート絶縁膜をトンネルして流れるゲート漏れ電流が大きな問題となっていた。ゲート漏れ電流は、MOSFET のオフ時にも電流が流れてしまう現象で、待機電力の増大を引き起こす。そこで、ゲート絶縁膜に高誘電率材料の使用が試みられた[3]。ゲート絶縁膜に高誘電率材料を用いることで、実効的な絶縁体膜厚を変えずに物理的な膜厚を厚くすることができる。これにより、ゲート漏れ電流が低減できることが示された。45 nm プロセスにおいて、図 1.2 (c)に示すように、高誘電率(high-k)材料を用いたゲートが実用化された[4]。その過程により、高誘電率材料の積層技術などが進展した。22 nm プロセスでは、微細化に伴い問題となっていた閾値電圧ばらつきや短チャネル効果の低減のために、図 1.2 (d) の立体チャネル構造が導入された[5, 6]。従来の平面型のトランジスタの場合、微細化が進むにつれ、ゲート電圧による制御が効きにくくなる。ソース・ドレイン間が短い場合には、パンチスルー現象や短チャネル効果が生じる。立体チャネル構造を有した MOSFET (Fin-MOSFET) では、チャネル領域を梁状に加工し、その側面、上面をゲート絶縁膜で覆っている。チャネル領域の三方向からゲート電圧をかけるため、制御性が向上する。現在、量産化が進む 14 nm プロセスでも、Si への歪みの印加、高誘電率絶縁膜、立体チャネル構造が用いられている[7]。

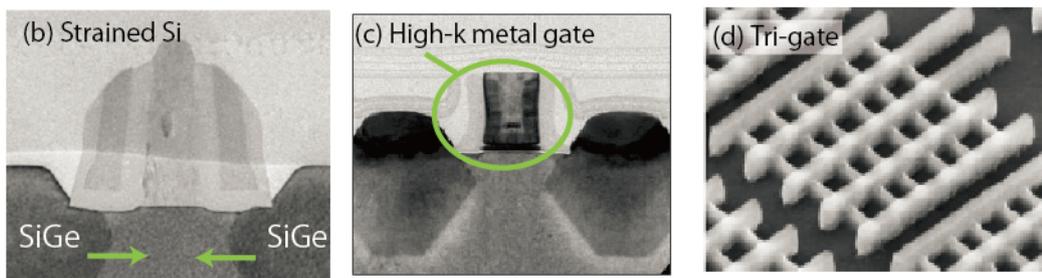
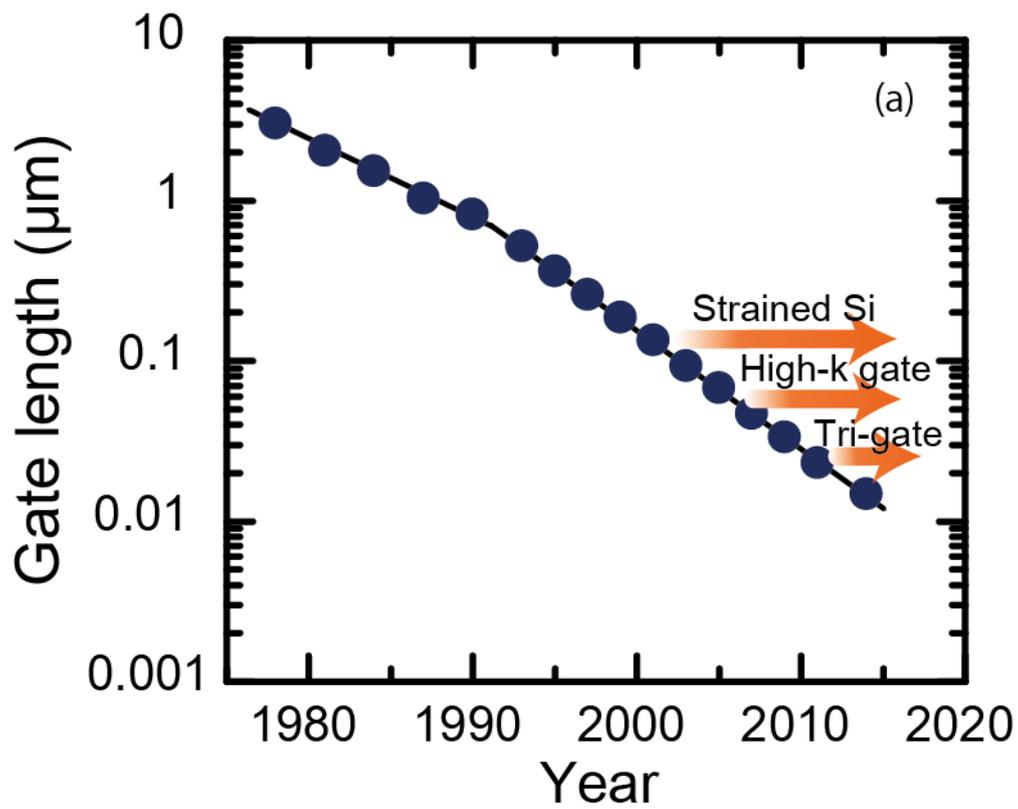


図 1. 2 (a) MOSFET の微細化の動向. TEM 像(b), (c)と SEM 像(d)は参考文献[2], [4], [6]より引用.

以上のように、スケーリング則にしたがい微細化や新材料・新構造を取り入れ、性能の向上が行なわれてきた。その一方で、チャンネル材料には依然として Si が用いられている。そこでさらなる性能向上のために、Si よりも電子、正孔ともに高い移動度を持つゲルマニウム (Ge) が次世代 MOSFET のチャンネル材料として注目を集めている。Ge バルク中の移動度は電子が $3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔が $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、Si 中の電子 $1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、正孔 $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりもそれぞれ 2.6, 3.6 倍も大きい。移動度の向上は駆動電流の向上につながり、高速化につながる。さらに、Ge チャンネル MOSFET への歪み印加などの既存技術を導入することで、現行の Si チャンネル MOSFET よりも大幅な性能の向上が期待できる。しかし、Ge チャンネル MOSFET の実現にはいくつかの課題がある。それは、高品質な Ge 薄膜の Si 基板上への成長、ゲート絶縁膜の形成、電極の形成などが困難な点である。

Ge は高価なうえ、300 mm の大型インゴット作製が困難なため、Si の 300 mm ウエハ上に高品質な Ge 薄膜を成長する研究が進んだ[8-10]。単に Si 基板上に Ge を成長した場合、格子不整合により欠陥が導入される[8]。そこで Luan らは二段階成長法を用いることで、貫通転位が少なく、高品質な Ge 膜を Si 上に成長できることを示した[8,9]。この二段階成長法では二つの層が成長される。はじめに、Si 基板上に Ge を低温成長し ($\sim 300^\circ\text{C}$)、その上に高温 ($\sim 700^\circ\text{C}$) で高品質の Ge の成長を行う。低温層には転位が発生し緩和が促され、高温層では転位の少ない Ge が形成される。さらに縦横比トラッピング (aspect ratio trapping) 技術を二段階成長法に組み合わせることで、欠陥の低減が実現された[11]。図 1. 3 に示すように、Si 酸化膜がくし形に配置された Si 基板上に選択的に Ge を二段階成長により成長する。その際に、発生する欠陥は表面へと延びる途中で、絶縁層の壁に捕獲される。そのため、表面まで到達する貫通転位の数が低減する。この絶縁層の縦横比を大きくすることで、効果的に欠陥を捕獲することが可能である。このような絶縁層はそれぞれの素子を分離するために埋め込み絶縁層として用いられている。埋め込み絶縁層の縦横比を工夫することで、Si 基板上に高品質な Ge 膜を成長できる。このような構造を用いて Ge-MOSFET の高性能動作が実現された[12]。

また、Ge 上の自然酸化膜は非常に不安定であり、良好なゲート絶縁膜を酸化膜により得ることが難しい。そこで 45 nm プロセスで Si-MOSFET に採用された高誘電率材

料やその堆積技術を Ge に応用する技術が進んだ [13].

移動度向上に関する研究開発も進んだ. Chui らにより, p 型 Ge-MOSFET において p 型 Si-MOSFET よりも高い移動度が示され, Ge が次世代 MOSFET のチャンネル材料として注目されるようになった[14]. さらに Ge(100)基板の上では, 電子移動度 $1020 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [15], 正孔移動度 $725 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ が示された[16]. この移動度は, Si(100)と比較した場合に電子では約 1.4 倍, 正孔では約 3.5 倍である[17]. また, 安定した Ge/GeO₂ 界面が得られるようになり, 有効質量が小さい Ge(111)基板の上では, さらに高い電子移動度 $1920 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ が得られた[18]. 以上のように, Ge 上の絶縁膜の形成の進展により, Si-MOSFET 以上の性能を示す Ge-MOSFET が実験室レベルでは得られるようになった.

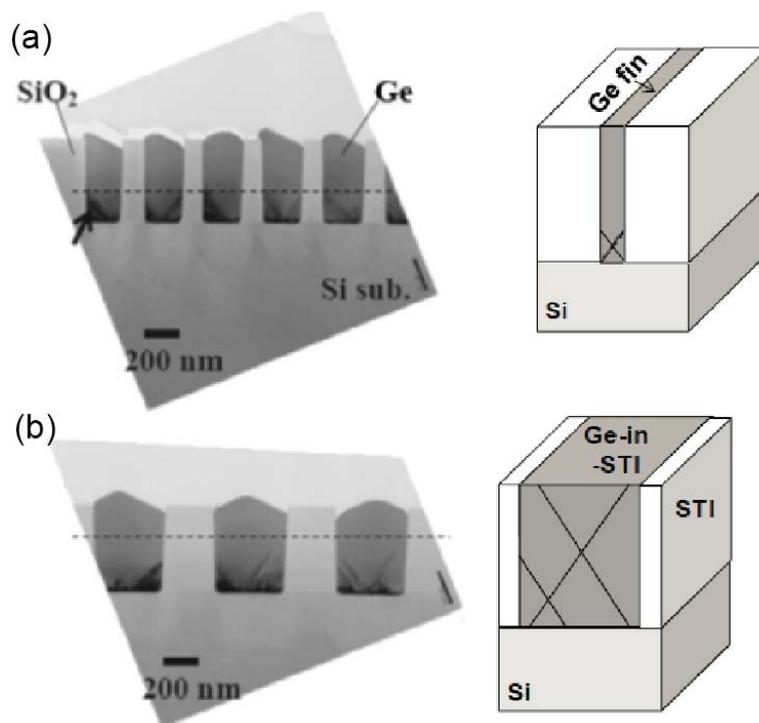


図 1.3 縦横比トラッピングの透過型電子顕微鏡像とその模式図.

(a)と(b)はそれぞれ縦横比が大きな場合と小さな場合.

TEM 像は[11], 模式図は[12]より引用.

本研究では、n 型 Ge への電極作製の課題に取り組んだ。n 型 Ge 上の電極作製においては、フェルミレベルピンングによるショットキー障壁が問題となる。Ge におけるフェルミレベルピンングの観測は、Dimoula らと Nishimura らにより 2006 年に同時期に報告された[19, 20]。図 1. 4 に示すように、金属-Ge 界面においては、フェルミレベルピンングによって電子に対して金属の仕事関数によらず、高いショットキー障壁 (0.5-0.6 eV) が形成される。さらに、Nishimura らは、異なる基板の面方位上に電極を作製した場合や合金電極を作製した場合にも、同様なショットキー障壁が形成されることを示した。その後、ショットキー障壁の解決のために極薄絶縁層を挟む方法[21-24] や、NiGe などの合金電極[25,26]を用いる手法が試みられた。極薄絶縁層を金属と n-Ge の間に挿入する方法では、界面でのフェルミレベルピンングが低減され、オーミック接触が実現された[21-24]。ここで、Zhou らと Lieten らの実験の結果では、絶縁膜厚を増やした場合にもショットキー障壁の高さが大きく変化しないことから、界面におけるダングリングボンドや欠陥に起因した界面準位がフェルミレベルピンングの原因であることが示された[21-23]。したがって絶縁層の挿入により界面のダングリングボンドや欠陥を終端することでフェルミレベルピンングが低減される。但し、絶縁層を挟むために抵抗が高くなってしまう。また NiGe などの合金を電極に使う方法は、低濃度ドーパされた n-Ge では、フェルミレベルピンングによりオーミック特性は得られない[20]。そこで、NiGe 界面に硫黄をイオン注入することで、フェルミレベルピンングが低減されることが示された[25]。さらに、基板に高濃度 (10^{19} cm^{-3} 程度) の不純物導入を行い、適切な温度で反応させた場合に、NiGe 合金電極によりオーミック接触が形成されることが示された[26]。他にも硫黄による界面の終端と高濃度不純物の共添加を行った方法や NiGe を形成した後にイオン注入をする方法などが示された[27,28]。以上のように、どちらの手法においても低抵抗オーミック接触を得るには Ge 基板への不純物の導入が不可欠である。これまで既存の Si プロセスにおいては、不純物の導入にイオン注入法が用いられてきた。イオン注入法は、イオン化した不純物を一定の加速電圧により打ち込む方法で、深さ方向の濃度分布の制御性に優れている。しかし、その一方で、加速されたイオンは基板の結晶位置にある原子をはじき出すために、イオン注入由来の欠陥を形成する。導入された不純物はそのままでは結晶の格子位置に入らず、電氣的に活性で

はない。そのため、イオン注入法では、結晶性の回復と活性化のための熱処理が必要である。その熱処理行程で、殊に Ge 中 n 型不純物では、濃度に依存した増速拡散が観測された[29-31]。したがって、イオン注入法では、Ge 中に高濃度な不純物を狭い範囲に閉じ込めることは困難である。さらにアニール温度を 500°C~700°C で変化させた場合も、その活性キャリア濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和する[32]。また、活性化キャリア濃度を越えた分のドナーは析出し、不活性化する[33]。これらの課題を克服するために、本研究では δ -ドーピング法を用いた Ge の n チャネル用の電極形成に取り組んだ。

δ -ドーピング法は原子一層程度のドーピングを薄膜成長の途中に行う手法である。成長中のドーピングのため、イオン注入のような結晶化、活性化アニールを用いることなく、活性なキャリアを得られる。そのため、正確な位置制御と急峻で高濃度かつ高活性な濃度分布を実現できる。さらに、Si に対してボロン (B) やアンチモン (Sb) の δ -ドーピングを行なった場合に、固溶度を越えた活性化キャリアが得られることが示されている[34-36]。Ge に対しては、Sawano らが δ -ドーピング法により数 nm に閉じ込められた Sb の不純物濃度分布を示し、良好なオーミック接触が得られることを示した[37]。さらに Ge 中のリンの δ -ドーピングの結果、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と Ge 中のリンの固溶度と同程度の活性化キャリアが得られた[38]。しかし、 δ -ドーピング後の閉じ込め層の結晶成長中にドーパントの一部が最表面へと偏析してしまう表面偏析が起こる[37-43]。このような意図しない偏析により、ドーパントのピーク濃度は下がり、その濃度分布は初めにドーピングを行なった位置から表面方向へと拡がってしまう。これまでに、表面偏析を防ぐ手法として低温成長が行われてきたが、低温成長では成長膜の結晶性の低下を招いてしまう[39, 44]。そこで本研究では、低温成長以外の方法により表面偏析を防ぐ新規手法の確立に取り組んだ。

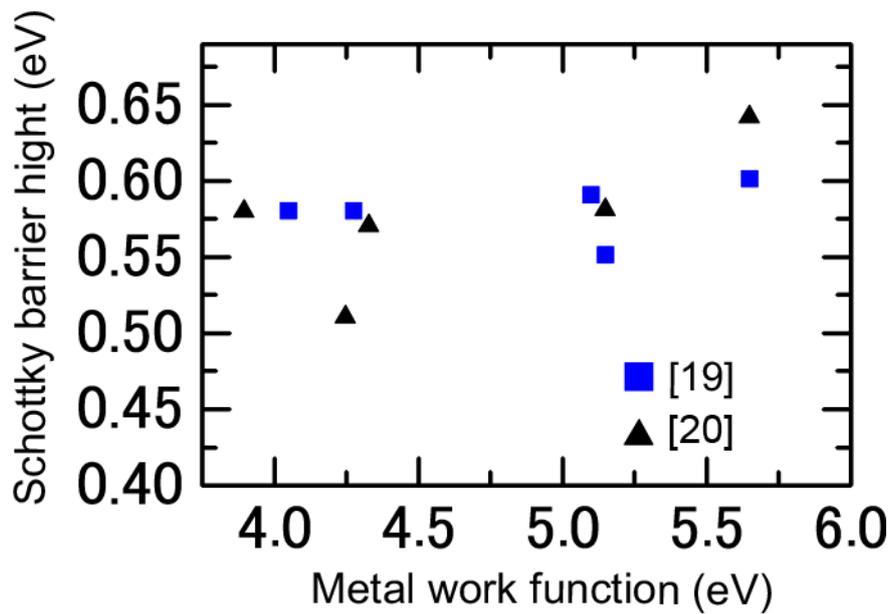


図 1. 4 Ge 上に作製した金属電極のショットキー障壁の高さと金属の仕事関数の関係. 値は参考文献[19] [20]より引用.

1.3 本研究の目的

本研究では、リンをドーパントに用いた δ -ドーピング法によりソース・ドレイン電極を作製した。リンは Sb よりも固溶度が 10 倍ほど大きく、接触抵抗のさらなる低下が期待される。 δ -ドーピング法を用いることで、イオン注入法の場合に見られる欠陥の導入や、再結晶化・活性化アニールにおける不純物分布の拡がりなどの問題を防げる。加えて本研究では、表面偏析を抑制するための新しい手法の開発を行った。具体的には、リンの δ -ドーピング層に炭素や Si を加えることによるリンの偏析の抑制手法の開発に取り組んだ。また、それらの試料に対してショットキーダイオード構造を作製しその電気特性を評価した。

1.4 本論文の構成

以下に本論文の構成を示す. 第 1 章, すなわち本章が背景と導入である. 第 2 章では, 本論文で用いた δ -ドーピング法と, その際に起こる表面偏析を概観する. 第 3 章では, 本研究で用いた実験装置並びに測定手法について述べる. 第 4 章では, δ -ドーピングされたリンの位置に炭素を添加した場合としない場合での偏析を比較し, 炭素により偏析が抑制されることを明らかにする. さらに, 電気特性を評価し, 炭素のリン活性化への影響を述べる. 第 5 章では, δ -ドーピングされたリンに対し, 極薄 Si 層を挿入し, 偏析が抑制されることを示す. さらに Si 層の膜厚に依存した偏析抑制効果の変化並びに Si 層の挿入による結晶性の評価を行う. 最後に電気特性の評価を行う. 第 6 章では本論文の結論を述べる.

参考文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. Leblanc, *IEEE J. Solid-State Circuits* **9**, 256 (1974).
- [2] T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffman, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, J. Sandford, M. Silberstein, S. Sivakumar, P. Smith, K. Zawadzki, S. Thompson and M. Bohr, *Tech. Dig. IEDM*, 978 (2003).
- [3] B. H. Lee, L. Kang, W. J. Qi, R. Nieh, Y. Jeon, K. Onishi and Jack C. Lee, *Tech. Dig. IEDM*, 133 (1999).
- [4] K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C. H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Huessner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, K. Zawadzki, *Tech. Dig. IEDM*, 247 (2007).
- [5] C. Auth, C. Allen, A. Blattner, D. Bergstrom, M. Brazier, M. Bost, M. Buehler, V. Chikarmane, T. Ghani, T. Glassman, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, P. Hentges, R. Heussner, J. Hicks, D. Ingerly, P. Jain, S. Jaloviar, R. James, D. Jones, J. Jopling, S. Joshi, C. Kenyon, H. Liu, R. McFadden, B. McIntyre, J. Neiryneck, C. Parker, L. Pipes, I. Post, S. Pradhan, M. Prince, S. Ramey, T. Reynolds, J. Roesler, J. Sandford, J. Seiple, P. Smith, C. Thomas, D. Towner, T. Troeger, C. Weber, P. Yashar, K. Zawadzki and K. Mistry, *Tech. Dig. Symp. VLSI Tech.*, 131 (2012).
- [6] C. H. Jan, U. Bhattacharya, R. Brain, S. J. Choi, G. Curello, G. Gupta, W. Hafez, M. Jang, M. Kang, K. Komeyli, T. Leo, N. Nidhi, L. Pan, J. Park, K. Phoa, A.

- Rahman, C. Staus, H. Tashiro, C. Tsai, P. Vandervoorn, L. Yang, J. Y. Yeh and P. Bai, Tech. Dig. IEDM, 44 (2012).
- [7] S. Natarajan, M. Agostinelli, S. Akbar, M. Bost, A. Bowonder, V. Chikarmane, S. Chouksey, A. Dasgupta, K. Fischer, Q. Fu, T. Ghani, M. Giles, S. Govindaraju, R. Grover, W. Han, D. Hanken, E. Haralson, M. Haran, M. Heckscher, R. Heussner, P. Jain, R. James, R. Jhaveri, I. Jin, H. Kam, E. Karl, C. Kenyon, M. Liu, Y. Luo, R. Mehandru, S. Morarka, L. Neiberg, P. Packan, A. Paliwal, C. Parker, P. Patel, R. Patel, C. Pelto, L. Pipes, P. Plekhanov, M. Prince, S. Rajamani, J. Sandford, B. Sell, S. Sivakumar, P. Smith, B. Song, K. Tone, T. Troeger, J. Wiedemer, M. Yang, K. Zhang, Tech. Dig. IEDM, 71 (2014).
- [8] H. C. Luan, D. R. Lim, K. K. Lee, K. M. Chen, J. G. Sandland, K. Wada, and L. C. Kimerling, Appl. Phys. Lett. **75**, 2909 (1999).
- [9] Y. Hoshi, K. Sawano, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki, Appl. Phys. Express **5**, 015701 (2012).
- [10] M. Kawano, S. Yamada, K. Tanikawa, K. Sawano, M. Miyao, and K. Hamaya, Appl. Phys. Lett. **102**, 121908 (2013).
- [11] J. S. Park, J. Bai, M. Curtin, B. Adekore, M. Carroll, and A. Lochtefeld, Appl. Phys. Lett. **90**, 052113 (2007).
- [12] M. J. H. van Dal, G. Vellianitis, G. Doornbos, B. Duriez, T. M Shen¹, C. C. Wu¹, R. Oxland, K. Bhuvalka, M. Holland, T. L. Lee, C. Wann, C. H. Hsieh, B. H. Lee, K.M. Yin, Z.Q. Wu, M. Passlack, C.H. Diaz, Tech. Dig. IEDM, 521 (2012).
- [13] A. Toriumi, T. Tabata, C. H. Lee, T. Nishimura, K. Kita, and K. Nagashio, Microelectronic Engineering **86**, 1571 (2009).
- [14] C. O. Chui, H. Kim, D. Chi, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, and K. C. Saraswat, Tech. Dig. IEDM, 437 (2002).
- [15] K. Morii, T. Iwasaki, R. Nakane, M. Takenaka, and S. Takagi, IEEE Electron Device Lett. **31**, 1092 (2010).
- [16] C. H. Lee, T. Nishimura, T. Tabata, S. K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, and A.

- Toriumi, Tech. Dig. IEDM, 416 (2010).
- [17] 財満 鎮明, 応用物理 **81**, 3 (2010).
 - [18] C. H. Lee, T. Nishimura, N. Saido, K. Kita, and A. Toriumi, Tech. Dig. IEDM, 457 (2009).
 - [19] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, and E. K. Evangelou, Appl. Phys. Lett. **89**, 252110 (2006).
 - [20] T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, Appl. Phys. Lett. **91**, 123123 (2007).
 - [21] Y. Zhou, W. Han, Y. Wang, F. Xiu, J. Zou, R. K. Kawakami, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **93**, 202105 (2008).
 - [22] Y. Zhou, W. Han, Y. Wang, F. Xiu, J. Zou, R. K. Kawakami, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **96**, 102103 (2010).
 - [23] R. R. Lieten, S. Degroote, M. Kuijk, and G. Borghs, Appl. Phys. Lett. **92**, 022106 (2008).
 - [24] T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, Appl. Phys. Express **1**, 051406 (2008).
 - [25] K. Ikeda, Y. Yamashita, N. Sugiyama, N. Taoka, and S. Takagi, Appl. Phys. Lett. **88**, 152115 (2006).
 - [26] T. Nishimura, S. Sakata, K. Nagashio, K. Kita, and A. Toriumi, Appl. Phys. Express **2**, 021202 (2009).
 - [27] M. Koike, Y. Kamimuta, and T. Tezuka, Appl. Phys. Express **4**, 021301 (2011).
 - [28] H. Oka, Y. Minoura, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **105**, 062107 (2014).
 - [29] S. Matsumoto and T. Niimi, J. Electrochem. Soc. **125**, 1307 (1978).
 - [30] S. Brotzmann and H. Bracht, J. Appl. Phys. **103**, 033508 (2008).
 - [31] M. Naganawa, Y. Shimizu, M. Uematsu, K. M. Itoh, K. Sawano, Y. Shiraki, and E. E. Haller, Appl. Phys. Lett. **93**, 191905 (2008).
 - [32] C. O. Chui, L. Kulig, J. Moran, W. Tsai, and K. C. Saraswat, Appl. Phys. Lett. **87**, 091909 (2005).
 - [33] A. Satta, E. Simoen, R. Duffy, T. Janssens, T. Clarysse, A. Benedetti, M. Meuris,

- and W. Vandervorst, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162118 (2006).
- [34] H. J. Gossmann and F. C. Unterwald, *Phys. Rev. B* **47**, 12618 (1993).
 - [35] B. E. Weir, L. C. Feldman, D. Monroe, H. J. Grossmann, R. L. Headrick, and T. R. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 737 (1994).
 - [36] P. H. Citrin, D. A. Muller, H. J. Gossmann, R. Vanfleet, and P. A. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3234 (1999).
 - [37] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162108 (2010).
 - [38] G. Scappucci, G. Capellini, W. C. T. Lee, and M. Y. Simmons, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 162106 (2009).
 - [39] G. Scappucci, G. Capellini, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* **80**, 233202 (2009).
 - [40] J. F. Nutzel and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **53**, 13551 (1996).
 - [41] P. E. Thompson and G. G. Jernigan, *Semic. Sci. Technol.* **22**, S80 (2007).
 - [42] E. Friess, J. Nutzel, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2237 (1992).
 - [43] K. Nakagawa and M. Miyao, *Thin Solid Films* **183**, 315 (1998).
 - [44] K. A. Bratland, Y. L. Foo, J. A. N. T. Soares, T. Spila, P. Desjardins, and J. E. Greene, *Phys. Rev. B*, **67** 125322 (2003)

第2章

ゲルマニウム分子線エピタキシによる ソース・ドレイン電極の作製

本章では、初めに本研究で用いた分子線エピタキシによる原子一層程度のドーピング法（ δ -ドーピング法）について説明する。次に δ -ドーピング法における表面偏析について説明する。

2.1 分子線エピタキシを用いた δ -ドーピング

MOSFET にソース・ドレイン電極を作製する際のドーパントの導入には、イオン注入法が一般的に用いられてきた。しかし、Ge 中では、イオン注入後の活性化・結晶性回復熱処理においてドーパントの高濃度領域ほど拡散が加速される。さらに、熱処理温度を 700°C まで上げた場合でも活性化濃度は $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和してしまう問題がある。したがって、イオン注入法では MOSFET に必要な浅く低抵抗な電極を得ることは難しい。そこで本研究では、分子線エピタキシを用いて Ge を成長する間にリンのドーピングを行なった。分子線エピタキシ中のドーピングには主に二つの方法がある。一つ目は母材である Ge とドーパントのリンを同時に供給し、リンを Ge の結晶膜中に取り込む方法である。この方法の場合、理想的には成長膜中に深さ方向と面内に一定のドーパント濃度分布ができる[図 2.1 (a)]。この濃度は、Ge の成膜速度やドーパントの供給量に依存している。したがって、成長速度を遅くするほど、またドーパントの供給量が多いほどドーパント濃度は上昇する。本研究で目的としている極浅電極を作製するためにはできる限り成長速度を遅くし、その際のドーパント供給量を増やすことである。つまり、成長を止めた状態で、ドーパントを基板表面に原子一層程度供給することで、図 2.1(b)に示したような高濃度かつ狭い範囲に閉じ込めたリンの濃度分布が得られる。このような手法が δ -ドーピング法である。理想的には図 2.1(b)に示したように、表面

から z の位置におけるドーパントの面濃度 $N(z)$ は、ドーピング層の位置 (z_0) とドーピングの面濃度 (N_{2D}) を用いて、

$$N(z) = N_{2D} \delta(z - z_0) \quad (2.1)$$

と表現できる。このように濃度分布が δ 関数で表すことができることから、 δ -ドーピングと呼ばれている。

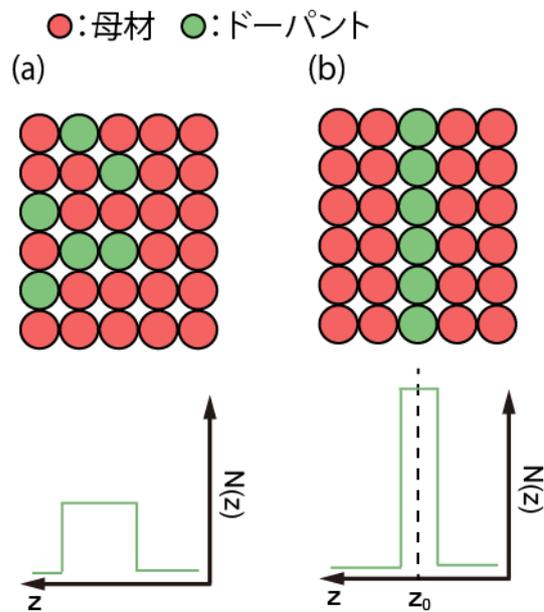


図 2.1 (a) 母材とドーパントを同時に供給し、ドーピング層を成長した場合. (b) 成長を中断し、ドーパントを供給した場合 (δ -ドーピング法).

実際に δ -ドーピングは、以下の工程で行う。①母材の成長を中断し、ドーパントを原子一層程度蒸着する。②その後、バルク表面への取り込みのための熱処理を必要な温度で行う。③母材に応じた成長温度で、母材の再成長を行い、 δ -ドーピングされた不純物を母材の格子位置へと取り込む。①~③の工程においては、それぞれ注意が必要である。①の工程では、母材の成長を一時的に中断するため、成長室の雰囲気中からの意図しない不純物の混入が生じやすい。よって、超高真空化して他の不純物を徹底的に取り除き、目的とするドーパントのみを蒸着する必要がある。次に、ドーパント層の不純物の混入を防ぐためには基板温度にも注意が必要である。ドーパントの吸着確率を上げるためには、基板温度を低くする必要がある。しかし、基板温度を下げた場合、同時に雰囲気中に含まれている他の不純物の混入も引き起こす。そのため、ドーパントは表面に十分吸着し、雰囲気中の残留ガスの取り込みは小さくなる基板温度でドーピングを行なう必要がある。①の工程では、ドーパント分子は、表面に吸着するだけである。②の工程では、基板加熱をすることで、単に吸着していたドーパントが表面の母材と共有結合を形成する。これにより母材表面に取り込まれる。例えば、 PH_3 ガスを Ge 表面に 100°C で蒸着した場合、 PH_3 は Ge 表面に吸着しているだけで、Ge 表面と共有結合を形成していない。 350°C の熱を加えることで、P-H の結合が切れて、表面の Ge と共有結合を形成し取り込まれる[1,2]。しかし、この工程で加熱温度を高くした場合には、 PH_3 の離脱による濃度の低下や、P-P 同士の結合を作ることによる不活性化がおこる[1,2]。そのため、加熱温度には注意が必要である。以上の点を踏まえて本研究では超高真空中($\sim 10^{10}$ Torr)にて、リンの蒸着に適し、Ge への取り込みにも適した基板温度 300°C でリンの δ -ドーピングを行った。実際の δ -ドーピングでは③の工程で、Ge の閉じ込め層の成長中に加えられる熱により、拡散や偏析が生じるためドーパントの分布は広がってしまう[1-9]。このドーパントの再分布についての詳細は後述する。

δ -ドーピング法は、1979年に Bass により初めて試行された[10]。Bass は気相成長法 (Vapor-Phase Epitaxy : VPE) により GaAs に対して SiH_4 の δ -ドーピングを行なった。Si を δ -ドーピングした場合には、半値幅が 200 \AA と非常に急峻な針状の濃度分布が示された。さらに、Wood らは分子線エピタキシーを用いて GaAs 上に Si の急峻な濃度分布を実現したが[11]、その半値幅は 300 \AA 以上であった。ただし、Bass に続く

Wood らの実験によっても、理想的な原子層程度の δ -ドーピングは達成されなかった。初めて δ -ドーピングを理想的な濃度分布へと近づけたのは、1985 年の Schubert らの実験である[12]。彼らは MBE を用いて GaAs へ Si の δ -ドーピングを行なった。その試料に対して、C-V 測定により Si の濃度分布を観測し、それまでの結果の 10 分の 1 程度に小さい 20 \AA (10 原子層程度) の半値幅になることを示した。このように不純物を狭い範囲に閉じ込められる δ -ドーピングでは正確にドーパントの濃度分布制御が可能である。バンドギャップの異なる GaAs と AlGaAs のヘテロ構造に対しても、 δ -ドーピングされたキャリア供給層と伝導層を分離させた変調ドーピング構造などが実現され、高移動度が報告された[13]。さらに、 δ -ドーピングにより実現された急峻な不純物濃度分布では、不純物の分布の揺らぎが小さく、そのため半導体中でのポテンシャルの揺らぎを抑える効果が示されている[13]。不純物分布の揺らぎの小さな δ -ドーピングを用いた場合では、不純物分布の揺らぎに起因した遠隔イオン化不純物散乱が低減され、一様ドーピングを行った場合に比べて高移動度になることが示された[13]。

次に、本研究で用いる Ge と同じ IV 族半導体の Si に対する δ -ドーピングについて説明する。Gossmann らは、 δ -ドーピングでは、一様に三次元的にドーピングした場合の固溶度を超えても電気的な活性が得られること、すなわち電極の低抵抗化ができることを示した[14, 15]。Gossmann らは Si 中に B を δ -ドーピングし、B の拡がりを抑えるために 350 K の低温で閉じ込め層の成長を行った。この時、B は 3 原子層に閉じ込められた。ホール効果測定により求められた二次元の面のキャリア濃度から、3 原子層では $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の B が活性化しているの見積もられた。ちなみに、熱平衡状態で Si のバルク中に B を 1400°C の融点付近で溶かした場合の固溶度は $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。イオン注入と非熱平衡のレーザーアニールによって活性化された濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。よって、Gossmann らによって示された δ -ドーピング法による活性化キャリア濃度が如何に高いかがわかる。さらに Si 中 Sb の δ -ドーピングの実験からも固溶度を超えた値が示された。Citrin らは Si 基板上に Sb の δ -ドーピングを行った後に 300 \AA の Si 閉じ込め層を低温で成長した試料と、同様の成長条件にて 300 \AA の成長膜中に一様ドーピングを行った試料のキャリア濃度の比較を行った[16]。図 2.2 では、赤四角が δ -ドーピング試料の見積もられたキャリア濃度であり、黒丸が同条件にて一様ドーピングした試料に対

するキャリア濃度である。図 2.2 の横軸は、ドーピング供給量から見積もられた化学的濃度を示しており、縦軸はホール効果測定により決定された活性化キャリアの面濃度と膜厚から見積もられたキャリア濃度を示している。図 2.2 に示されているように一様ドーピングでは $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を過ぎるあたりから活性化したキャリア濃度は飽和し、さらにドーピング濃度を増やした場合には、活性化濃度は低下してくる。この原因として、ドナー同士のペアが形成され、不活性化していることが指摘されている[16]。その一方で、 δ -ドーピング法では、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ まで活性化が得られている。このように二次元的に高濃度に分布している δ -ドーピングでは、三次元の高濃度ドーピングと異なり成長方向での不純物濃度は急激に減少する。そのため、固溶度を超えた析出やドナー同士の結合による不活性化が起こりにくく、固溶度を超えた濃度のドーピングが可能であると考えられる。

以上のように δ -ドーピングでは、理想的には原子一層程度の範囲に閉じ込められた不純物分布が得ることが可能である。成長中のドーピングであるためイオン注入のような結晶化・活性化アニールは不要である。したがって、正確な不純物分布の制御が可能である。さらに、 δ -ドーピングされて二次元に高濃度に分布した不純物は、三次元的なドーピングの固溶度を大きく超えた活性化キャリアを得ることができる。

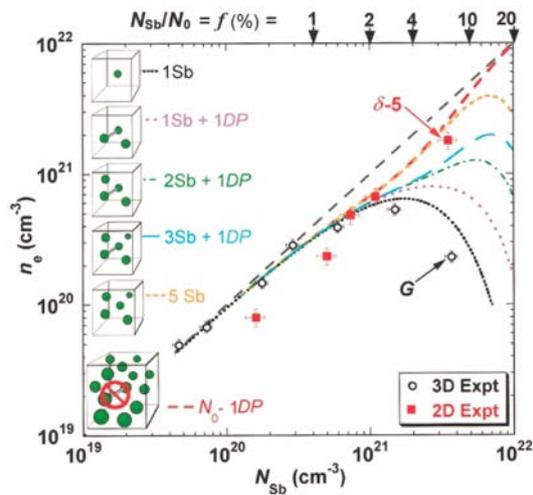


図 2.2 Si 中 Sb- δ -ドーピング法と一様ドーピングでのドーピング量に対するキャリア濃度の関係[16].

2.2 δ -ドーピングにおける不純物分布の拡がり

δ -ドーピング法は、理想的には原子一層程度の範囲の不純物分布が得られるとされるが、実際には不純物分布が様々な要因により拡がる。不純物の拡がりを引き起こす要因として、ドーパントの①表面偏析と②拡散があげられる。①の表面偏析については、次節にて詳細を示す。②の拡散は比較的高温で長時間の成長をした場合に顕著になる。成長中に加えられた熱により、原子は等方的に拡散するため、表面側への拡がりだけでなく基板側へも拡がる。

2.3 δ -ドーピングにおける成長中の表面偏析

δ -ドーピングを行なった場合に、比較的低温での成長では、表面偏析により不純物が表面へと拡がる。表面偏析は、ドーパント原子が最表面とバルク内に存在する場合の自由エネルギーの差によって生じる。表面に存在する方が自由エネルギーが低くなる場合に、ドーパントはバルク中に留まらずに表面に移動することによって、系のエネルギーを下げる。これが表面偏析である。図 2.3 に表面偏析の概略図を示す。 δ -ドーピング直後、拡散や表面からの離脱が無視できるような温度であれば、表面にドーパント原子が並んでいる[図 2.3 (a)]。その後、母材の供給を開始した場合、一層目の成長の間に、ドーパントのある一定量は最表面へと偏析し、その他の原子は結晶へと取り込まれる[図 2.3 (b)]。さらに、二層目の成長中にも同様にある一定量のドーパント原子は最表面へと偏析し、他の原子は取り込まれる[図 2.3 (c)]。これらの工程を繰り返した結果、その不純物濃度分布は、初期ドーピング位置からの距離に対して指数関数的に減少する[図 2.3 (d)]。このようにして初めに原子一層に δ -ドーピングをしたドーパントは、表面方向へと拡がってしまう。ここでは拡散の場合と異なり、自由エネルギーの低い、表面へと拡がっていくため、基板方向への拡がりはほとんど起こらない。

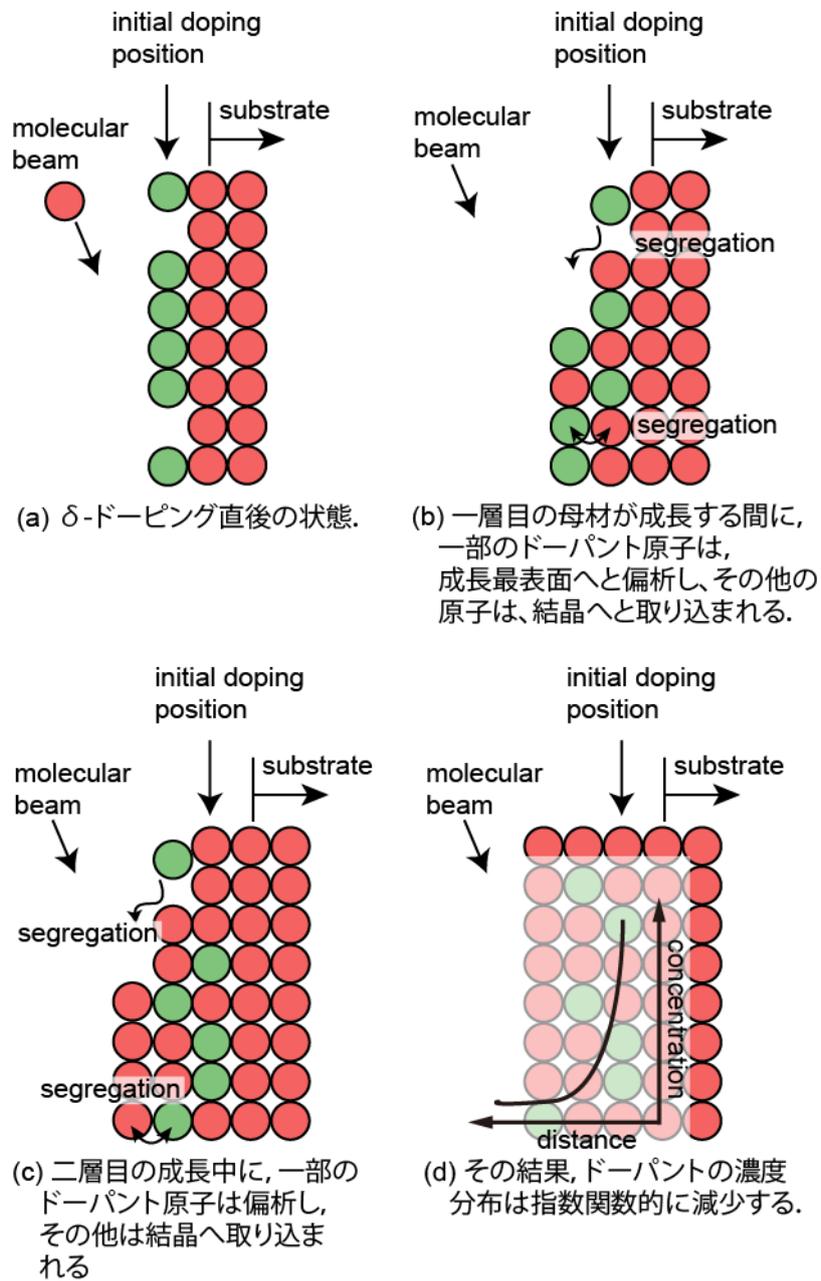


図 2.3 成長中の表面偏析の概略図.

結晶成長中の表面偏析は、自由エネルギーの差に加えて成長速度によっても律速される。これまでに表面偏析のモデルに関しては、二つの異なるエネルギー準位間での速度論が提案された[17-20]。図 2.4 に、最表面と表面付近でのドーパント原子のポテンシャルエネルギーの概略図を示す。最表面では最も自由エネルギーが小さくなり表面下の層の自由エネルギーとの差によって原子の分布が変化する。ここでは 1 層目が最表面層、2 層目以降がバルクになっている。前述したように成長の間、成長最表面は次第に移動していき、その都度、最表面が図 2.4 の 1 に対応し、ポテンシャルエネルギーが小さくなる。ある層におけるドーパント濃度を C_i と表現した場合に、

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=i-1, i+1} [r_{ji}C_j - r_{ij}C_i] \quad (2.2)$$

式中の r_{ij} は

$$r_{ij} = \nu e^{-E_{ij}/kT} \quad (2.3)$$

で表される。i 層目から j 層目に対するポテンシャル障壁 E_{ij} は $E_{ij} = E_{(i+j)/2} - E_i$ で定義され、試行頻度 ν は $\nu \approx 2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ になる。また、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。表面第 1 層($i=1$)と表面第 2 層($i=2$)との間のレート方程式は、

$$\frac{dC_1}{dt} = -r_{10}C_1 + r_{21}C_2 - r_{12}C_1 \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = r_{32}C_3 - r_{23}C_2 - r_{21}C_2 + r_{12}C_1 \quad (2.5)$$

と表される。式(2.4)の初項は

$$r_{10} = \nu e^{-E_d/kT} \quad (2.6)$$

図 2.4 の E_d に対応した値になっており、 E_d は離脱エントロピーによる活性化障壁となっている。つまり、表面からのドーパントの脱離を表している項で、成長温度が高くなった場合に大きく影響をしてくる。ここでは、温度が比較的低温、表面からのドーパントの脱離が十分小さい場合を考える。さらに式(2.5)で $E_{1.5} - E_2$ が $E_{2.5} - E_2$ と $E_{2.5} - E_3$ よりも十分小さく第 2 層と第 3 層の間の移動が少ない場合に表面偏析が表面第 1 層と表面第 2 層とで主に生じると考えられる。その場合に、式(2.5)の第 1, 2 項を無視すること

ができ，式(2.4), (2.5)は

$$\frac{dC_1}{dt} = r_{21}C_2 - r_{12}C_1 \quad (2.4)'$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -r_{21}C_2 + r_{12}C_1 \quad (2.5)'$$

のように書き直すことができる．ここで， r_{12}, r_{21} は次のように表される．

$$r_{12} = \nu e^{-(E_{1.5}-E_1)/kT} = \nu e^{-(E_k+E_s)/kT} \quad (2.7)$$

$$r_{21} = \nu e^{-(E_{1.5}-E_2)/kT} = \nu e^{-E_k/kT} \quad (2.8)$$

ここで， E_k, E_s はそれぞれ，速度障壁と偏析ポテンシャルを表している．偏析の影響が大きい，比較的低い成長温度下での δ -ドーピングでは，さらなるドーパントの供給や表面からのドーパントの離脱は十分小さいので， C_1 と C_2 の間には，

$$C_0 = C_1 + C_2 \quad (2.9)$$

の関係がある． C_0 は初期ドーピング濃度である．この成長最表面第1層と表面第2層との原子の移動は，あるN層目の原子層の成長開始から成長終了までに起こり，N層目の成長終了と共にN層目は表面第2層になり，N+1層目が今度は最表面第1層になり，N+1層目の成長開始から終了までの間に，N+1層目とN層目の間で原子のやり取りが行なわれる．この繰り返しにより，ドーピングされた原子は表面へと拡がっていく．この時の成長周期は成長速度 R と面間隔 L_{hkl} によって

$$\tau = \frac{L}{R} \quad (2.10)$$

式(2.4)' と(2.5)'より， C_2 は

$$C_2(t) = \frac{C_0}{r_{12} + r_{21}} [r_{12} + r_{21}e^{-(r_{12}+r_{21})t}], \quad 0 < t < \tau \quad (2.11)$$

となる．十分な時間がたった場合には各層にある原子の存在比はボルツマン分布に近づくが，実際には，一層の成長が終わる成長周期で終わってしまう．そのため τ によって

律速される。以上の過程を一層一層繰り返すことで、ある成長時間における濃度のプロファイルが説明される。また、濃度分布が指数関数で減少し、その傾きが成長温度や母材、ドーパント種、成長面などによって決まる($r_{12}+r_{21}$)に関係していることがわかる。この濃度分布の傾きの逆数、つまり、濃度が $1/e$ になるのに必要な長さは、偏析長として定義され、偏析を評価する際に用いられる。偏析長は、成長条件（成長温度、母材種、ドーパント種、面方位、成長速度、歪みなど）に応じて固有の値をとる。

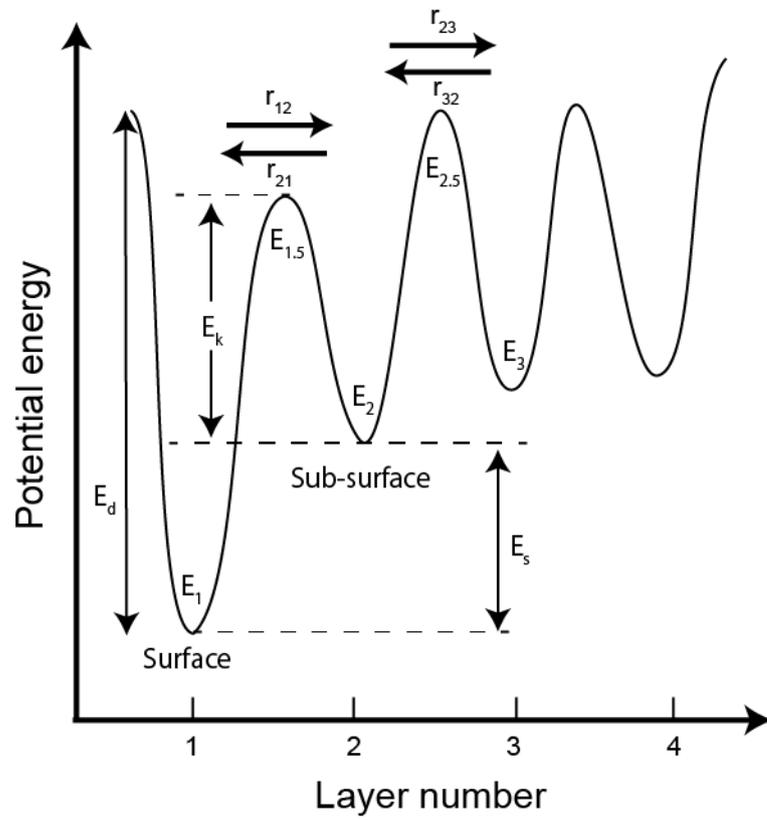


図 2. 4 表面付近におけるドーパント原子の速度論に対するポテンシャルエネルギーの概略図.

参考文献

- [1] G. Scappucci, G. Capellini, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* **80**, 233202 (2009).
- [2] G. Mattoni, W. M. Klesse, G. Capellini, M. Y. Simmons, and G. Scappucci, *ACS Nano*, **7**, 11310 (2013).
- [3] A. Portavoce, I. Berbezier, P. Gas, and A. Ronda, *Phys. Rev. B* **69**, 155414 (2004).
- [4] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162108 (2010).
- [5] J. F. Nützel and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **53**, 13551 (1996).
- [6] G. Scappucci, G. Capellini, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* **80**, 233202 (2009).
- [7] P. E. Thompson and G. G. Jernigan, *Semic. Sci. Technol.* **22**, S80 (2007).
- [8] K. Nakagawa and M. Miyao, *Thin Solid Films* **183**, 315 (1998).
- [9] E. Friess, J. Nützel, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2237 (1992).
- [10] S. J. Bass, *J. Cryst. Growth* **47**, 613 (1979).
- [11] C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry, and L. F. Eastman, *J. Appl. Phys.* **51**, 383 (1980).
- [12] E. F. Schubert and K. Ploog, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L608 (1985).
- [13] E. F. Schubert, L. Pfeiffer, K. West, and A. Izabelle, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1350 (1989).
- [14] H. J. Gossmann and F. C. Unterwald, *Phys. Rev. B* **47**, 12618 (1993).
- [15] B. E. Weir, L. C. Feldman, D. Monroe, H. J. Grossmann, R. L. Headrick, and T. R. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 737 (1994).
- [16] P. H. Citrin, D. A. Muller, H. J. Gossmann, R. Vanfleet, and P. A. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3234 (1999).
- [17] M. Tabe and K. Kajiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 423 (1983).
- [18] R. A. Matzger and F. G. Allen, *J. Appl. Phys.* **55**, 931 (1984).
- [19] S. A. Barnett and J. E. Greene, *Surf. Sci.* **151**, 67 (1985).
- [20] H. Jorke, *Surf. Sci.* **193**, 569 (1988).

第 3 章

実験手法

第 3 章では、本実験に用いた装置、測定手法について説明する。初めに、本実験において δ -ドーピングならびにゲルマニウム、シリコンの結晶成長に用いた分子線エピタキシについて説明する。次に、試料中の不純物分布を測定するために用いた二次イオン質量分析法について説明する。さらに、本研究では基板・成長界面の不純物の同定に用いた三次元アトムプローブ法についても説明する。

3.1 分子線エピタキシ

本研究では、試料作製は分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy ; MBE) を用いて行った。MBE では、超高真空中 ($\sim 10^{10}$ Torr) にて、蒸発源から基板表面まで一度も散乱されることなく直線的に目的の分子が到達する。また、超高真空中では成長中の表面は清浄に保たれるため成長膜中への不純物の混入を防ぐことが可能である。本研究の二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) の測定の結果からも、成長膜内の酸素 (O) や炭素 (C) の不純物量は検出下限以下であった。さらに非平衡の成長手法であるため、低温成長が可能である。また、 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 以下の成長速度で行うことで、原子層レベルで膜の構造などを制御することが可能である。本研究では、固体を蒸着材料に用いた固体蒸着材料 MBE (SSMBE) を用いて試料の作製を行った。本研究で用いた SSMBE 装置 (VG Semicon V80M) の概略図を図 3.1 に示す。本装置は、搬入室 (Entry lock)、準備室 (Preparation chamber)、成長室 (Growth chamber) から構成される。準備室はイオンポンプにより排気されており常時 10^{-9} Torr 程度の真空が保たれる。また、成長室はターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump; TMP) で排気され、到達真空度は 10^{-10} Torr 程度である。基板は高純度グラファイト

ヒーターにより加熱され、面内の均一性を確保するために回転できるようになっている。成長室の下部には抵抗加熱型蒸着源（Knudsen Cell）と電子銃型蒸着源が用意されている。電子銃内で7 kVで加速された電子線によりシリコン（Si）は加熱され蒸着される。Geの蒸着ではPyrolytic Boron Nitride: PBNのつぼを用いた。タンタルワイヤーの抵抗加熱によりGeの入ったつぼを熱する。

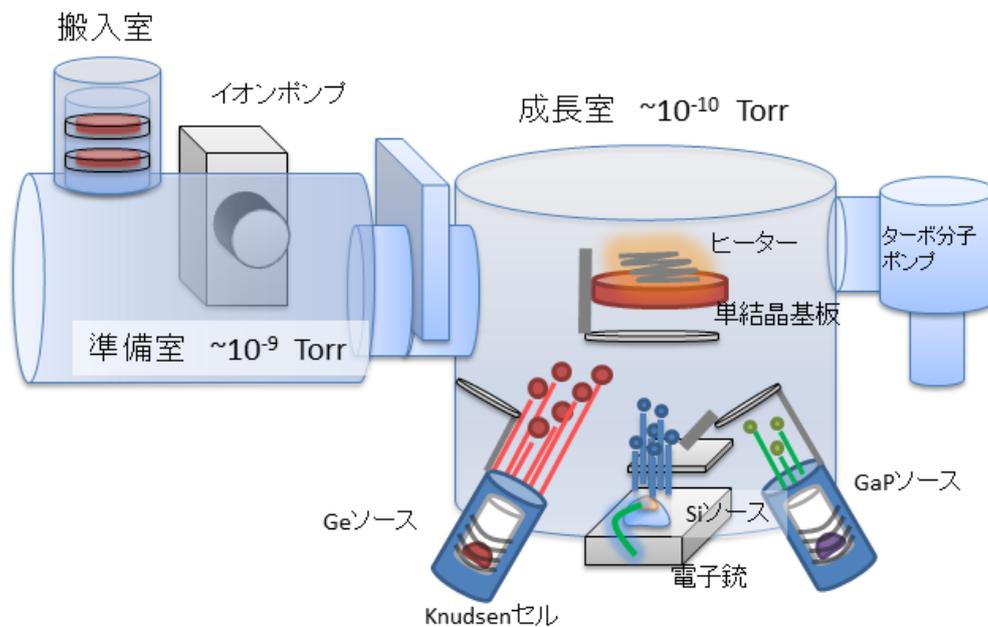


図 3.1 分子線エピタキシ装置（VG Semicon V80M）の概略図。

リンの蒸着はリン化ガリウム (GaP) を蒸着材料に用いた熱分解セルにより行った。熱分解セルでは、一般的な K-cell に蓋を装着することで、ガス状のリンと直線的に飛んでくる Ga を分離しリンのみを供給する。図 3.2 に示すように GaP を熱した場合に、蒸着材料温度により蒸発する物質の割合が異なる。Ga よりも先にリンが蒸発をはじめると、リンの比率が高い 700°C (セル温度) 前後に蒸着材料を熱する。そのリンの分子線には P₂ と P₄ の同素体が含まれている。P₄ は付着係数が小さく半導体中に取り込まれにくい。しかし、700°C 前後では GaP からは Ga も少量含んだ状態で蒸着されるため、穴の開いた二重の蓋により分子線中の Ga を捕獲する(図 3.3)[1,2]。Ga はリンと比較すると蒸気圧が低いため、加熱部から離れた蓋にて冷やされ捕獲される。また、一つ目の蓋の穴を通った Ga もその先にある二つ目の蓋により捕獲される。その一方で、蒸気圧の高いリンはガス状で飛んでくるため、比較的温度的の下がっている蓋表面にも捕獲されることがない。リンは二つ目の穴も通過し、基板へと供給される。図 3.4 に、GaP セル温度 (T_{GaP}) =700°C で成長温度 (T_g) =350°C の SiGe 膜中へと供給した場合の二次イオン質量分析法 (SIMS) によるリンと Ga の濃度分布を示している。各 δ-ドープ層のリンのドーピング時間は、1, 10, 60 分である。60 分のドーピングをした場合でも Ga の濃度は SIMS の検出下限 (4×10¹⁴ cm⁻³) 以下である。従って、GaP 蒸着材料からの Ga の混入は十分小さいと考えられる。

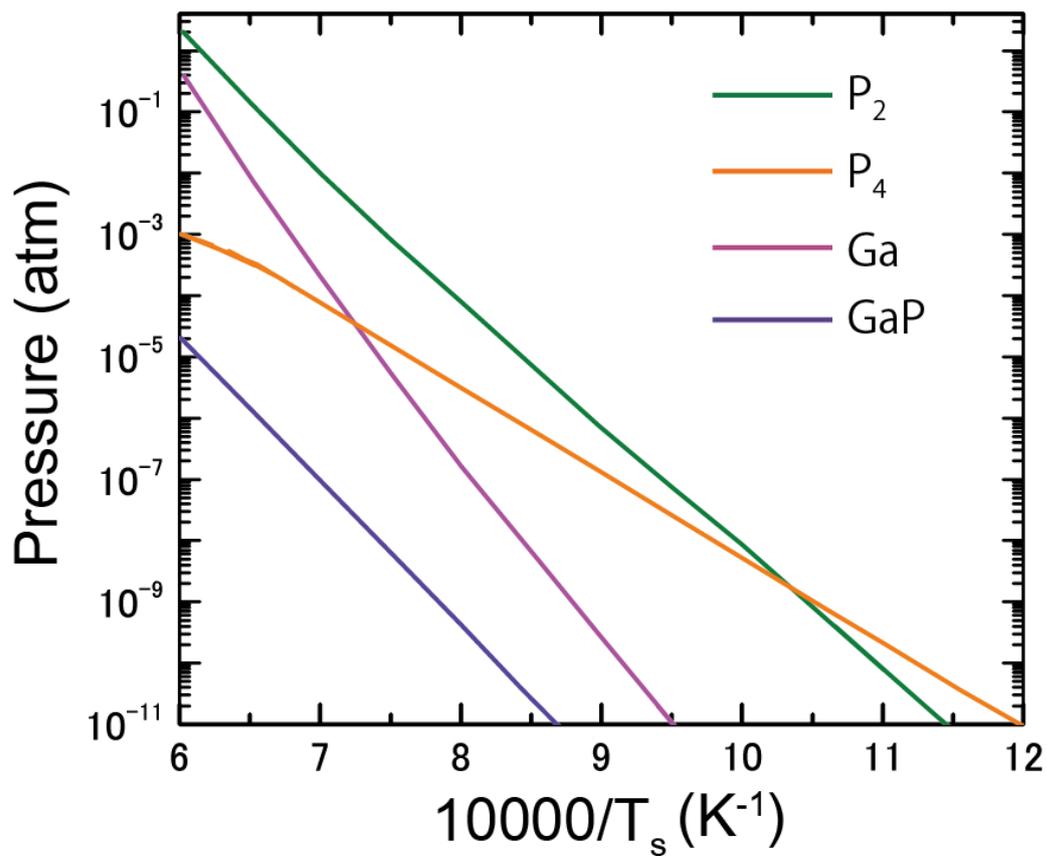


図 3.2 GaP 蒸着材料温度の逆数に対する各分子線の蒸気圧.

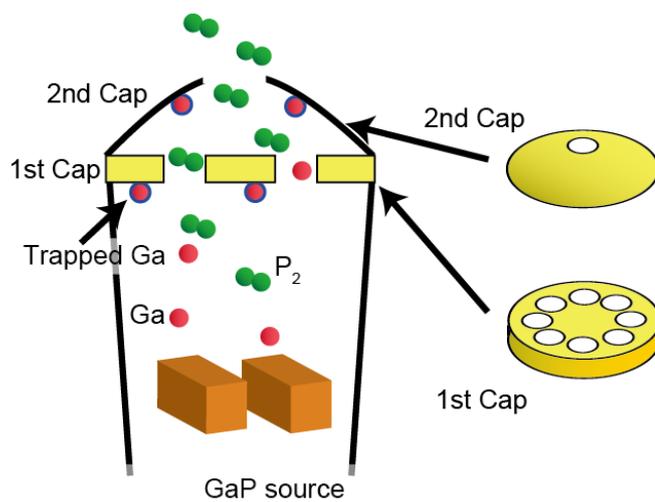


図 3.3 熱分解セルの概略図.

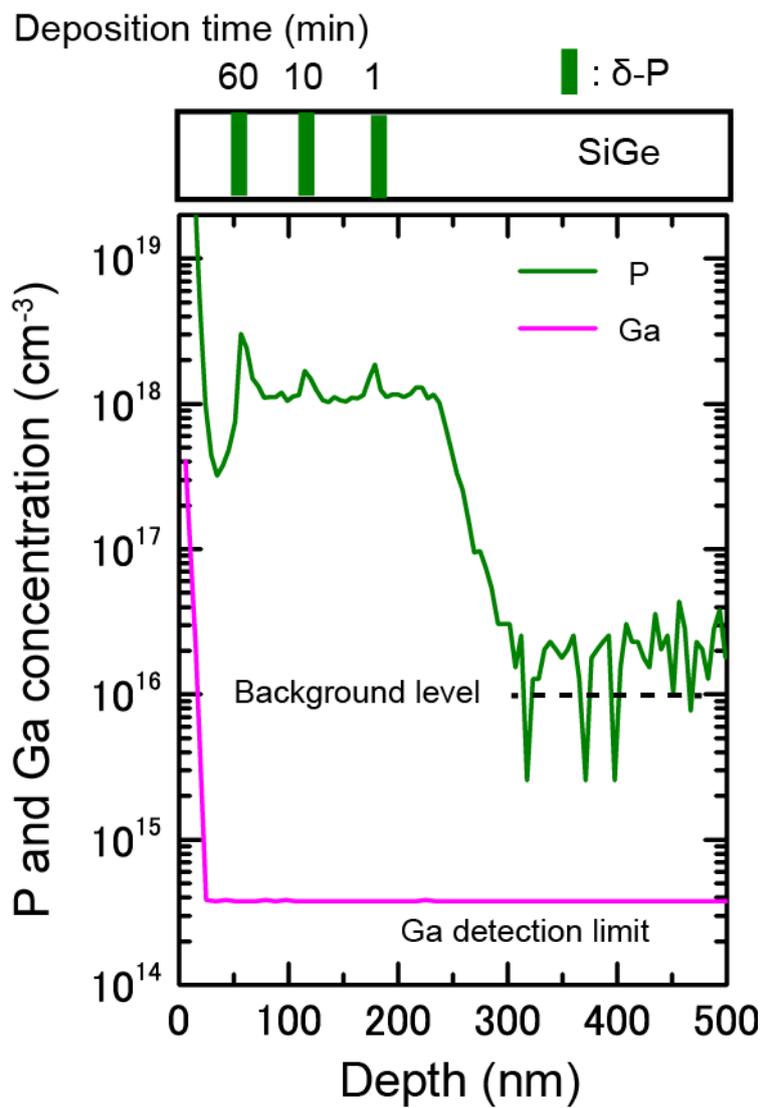


図 3. 4 P と Ga の SIMS 深さ濃度分布. 各 δ -ドーピング層における Ga の混入は SIMS 検出下限以下.

3.2 二次イオン質量分析測定 [3]

δ -ドーピングにより閉じ込められた不純物の分布を定量的に評価することは、非常に重要である。しかし、 δ -ドーピングにおける不純物の評価に対して、① $10^{15} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の広い範囲で正確に定量できること②数 nm の範囲で一桁の濃度変化を定量化できる深さ分解能で測定できることという厳しい要求がある。二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は化学濃度を分析する手法の中でもほとんどの元素に対して ppm, ppb の濃度の検出が可能である。さらに、深さ分解能も条件を適切に設定することで、3 nm 以下の高分解能を得られる。SIMS では 1-15 keV のエネルギーを持った一次イオンを測定試料表面へと照射し、その際にスパッタされた原子や原子クラスタが表面から放出される。そのうちの一定数は、一次イオンのスパッタによって正もしくは負に帯電する。このイオン化されたものを二次イオンと呼んでいる。この二次イオンを質量分析計により質量を同定し、そのイオン数をカウントする。この一次イオンの照射から二次イオンの質量分析の一連の測定により、各スパッタにおける各質量のイオンをカウントすることで深さ方向の濃度分布が得られる。スパッタ条件を固定し、濃度のわかっている標準試料で較正を行う。これにより、各スパッタにおける二次イオン強度はある深さにおける濃度に変換することができる。測定対象である不純物がすべて特定の不純物イオンになるわけではないため、較正が必要になる。例えば、Ge を母材に用い、リンを測定した場合、表面から距離 z でのリン(P)の濃度を $c(\text{P}, z)$ とする。一次イオン電流 I_{1st} で試料をスパッタした時に、電荷 q でイオン化されたリンの二次イオン強度は、

$$I_{2nd}(\text{P}^q) = I_{1st} Y c(\text{P}, z) \alpha(\text{P}^q) f(\text{P}^q) \quad (3.1)$$

と表現される。Y は試料のスパッタ収率、 $\alpha(\text{P}^q)$ は一次イオンにより P が電荷 q のイオンになる確率、 $f(\text{P}^q)$ は装置依存の変換・検出効率である。

Y のスパッタ収率は、原子の質量、一次イオンのエネルギー、試料表面への一次イオンの衝突角、母材の質量や結合エネルギーに依存する。一般的な収率は、大まかに一つの一次イオンに対して 0.1-10 個になる。装置の検出効率 $[f(\text{P}^q)]$ は、一次イオンの照射によりイオン化された二次イオンの質量やエネルギーの分布によって異なり、測定元素の

種類によっても異なる。さらに、装置内の収集効率、エネルギーフィルターのバンド幅、イオンの検出感度などは装置構成に依存している。すべてを含めた場合の変換・検出効率は、一般的に 0.01 から 10%程度になる。

一価のイオンを生成する確率は、測定元素のイオン化ポテンシャルや電子親和力に依存しており、一次イオンをうまく選択することで、効率を上げることができる。SIMS において主に用いられる一次イオンとして O_2^+ と Cs^+ がある。 O_2^+ を用いた場合には、正に帯電した二次イオンの生成確率を高める。これは O_2^+ を一次イオンに用いた場合、表面の酸化効果によって母材の仕事関数を増大させ、スパッタされた原子から母材への電子の移動を増大させるためである。同様に Cs^+ を用いた場合には、陽性の Cs が表面付近の母材の仕事関数を減少させるため、負に帯電した二次イオンの生成を増大させる。次に、一次イオンの選択だけでなく、測定対象となる二次イオンの選択も重要である。式中の $\alpha(P^q)$ は他の因子と比べて、非常に小さい値である。一次イオンによってスパッタされた原子のうち、少なくとも 99% が二次イオンとして検出できない中性の P^0 として試料表面から放出される。その他にもドーパントの中性クラスタの P_n^0 、ドーパントと母材原子の中性クラスタ $(P_n Ge_m)^0$ 、一次イオンとドーパントのクラスタ $(P_n Cs_m)^0$ などが生成される。試料中に分布している P のうち極わずかが 1 価に帯電した単原子二次イオン (P^+ , P^-) となる。さらにイオン化したものには、多価イオンやクラスタのイオンなどがある。そのため、生成確率の高いイオン化したクラスタなどを測定対象として選択することも効果的である。

したがって、測定元素と母材に対して適切な一次イオンを用い、生成確率の高い測定二次イオンを選ぶことは SIMS の検出感度を上げるために、重要な因子となる。本研究では、Ge 中のリンの観測に加速電圧 1 keV、一次イオンに Cs^+ を用いて測定を行った。

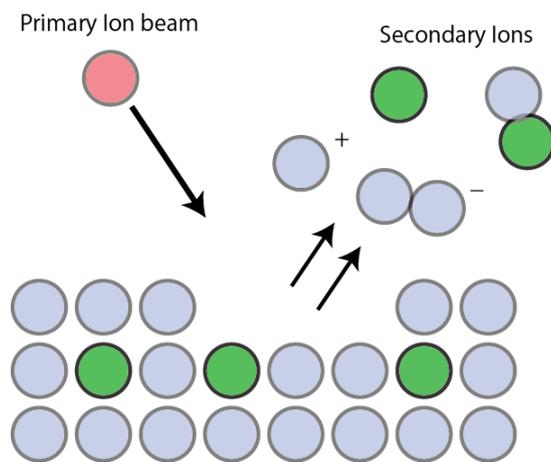


図 3.5 SIMS 測定過程の概略図.

3.3 三次元アトムプローブ法[4]

三次元アトムプローブ(Atom Probe Tomography: APT)法では、針状に加工した試料に高電場をかけることで、試料先端から原子を電界蒸発させる。その原子の質量分析を行うことで、原子レベルに近い高分解能で、針状試料の構成元素の三次元分布を得ることができる。空間分解能は、試料針の長手方向(Z方向)で約0.2 nm、長手方向に対して垂直な方向(X-Y)で約0.5 nmを得ることが可能である。さらに、 10^{18} cm^{-3} 程度の不純物の検出も可能である。最近ではAPTを用いたMOSFETの三次元構造の元素分析も行われている[5, 6]。

APT法の工程は図3.6に示す。①先端半径を10-100 nm程度にした針状に試料を加工する。②試料をAPT装置内で、高電圧を印加することにより最表面原子層からのイオン化電界蒸発を起こす。③針状試料表面から電界蒸発したイオンは、位置敏感検出器によって2次元の位置情報を得る。電荷、質量に依存した試料表面から検出器までの飛行時間によって、質量分析を行う。

①では、針状に加工することで、局所的に高電場を試料表面に印加することが可能になる。一般に先端半径 r の針状に加工した場合、電圧 V を印加した場合には、針状表面にかかる電場 F は

$$F = \frac{V}{kr} \quad (3.2)$$

と表される。ここで、 k は試料形状や材質に依存した定数であり、2~5程度の値をとる。実際の測定では、試料は先端半径を数10~100 nmに加工し、数kVの正電圧を印加して測定を行う。この場合、微細に加工された試料表面には10~100 V/nmの非常に高い電場が生じ、最表面で原子はイオン化し電界蒸発を起こす。このような針の加工は、これまで電界研磨により行われてきた。最近では、収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)を用いた加工が行なわれるようになった。同一装置内に走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)とFIBの機能を有したのものや、TEMとFIB装置を併用することで、デバイスのSEM像やTEM像をもとにデバイスの特定の領域を加工し測定することが可能となった。図3.7に試料加工の工程のSEM像を示す。初めに、FIBの加工

時に残したい領域に Pt の保護膜を蒸着する。保護膜の端に沿って、Pt 保護膜の端を斜めから Ga イオンを照射することで、図 3.7 (a)のように Pt 保護膜の下は V 字に削られ、測定領域を含んだ薄片が試料基板から浮いている状態になる。その際に一端だけは残しておき、切り出された試料片を支えておく。その後マニピレータの先と試料片を支持していた箇所を Pt で固定し、最後に残っていた一端も Ga イオンにより切り離すことで、試料片を試料基板から切り離す[図 3.7 (b)]. 次に切り離した試料片を Si でできたマイクロポストと呼ばれる試料ステージに固定する。Si マイクロポストは、 μm オーダーの Si の円錐が並んだもので、100 nm 程度に加工された針先に測定時の電界が効率的にかかるように設計されている。薄片の端を Si マイクロポストの上に乗せた後に図 3.7 (c) 中①の箇所を Pt の蒸着により固定する。その後、図 3.7 (c) 中②の点線部を Ga イオンの照射により切り離す。薄片をマイクロポスト上に切り出した直後のものが、図 3.7 (d) である。この段階では、まだ数 μm オーダーのサイズのためここから、先端直径 10-100 nm 程度の針状へと加工する。環状の Ga イオンビームを照射することでマイクロポストに接着された薄片を円形断面の針とする。初めは大きな直径の Ga イオンビームを照射し、徐々に環状ビームの直径を小さくしていき先端半径を 100 nm 程度まで低減させる[図 3.7 (e), (f)]. さらに、ここから低エネルギーの Ga イオンビームを照射し、最上端部の Pt 保護膜を取り除き、先端をさらに先鋭化させ、直径数十 nm にする。図 3.7 (g) に針に加工された試料の SEM 像を示す。

②の電界蒸発を起こさせる工程では、電界蒸発のためのパルス電圧を印加した際に、低導電性の材料(半導体, 絶縁体)などでは試料最表面が瞬時には等電位面にはならず、電界蒸発の制御が困難であった。しかし、近年開発されたレーザー補助型の APT では、それまで電界蒸発の制御に用いられていたパルス電圧ではなく、パルスレーザーを用いている。このため、それまで測定が困難であった半導体や絶縁体の測定も可能になった [5-8]. レーザーによる補助機構はレーザー照射による表面の瞬間的な温度上昇による熱励起であると考えられている。パルスレーザーによる電界蒸発を引き起こすには、あらかじめ電界蒸発の閾値電圧以下の定電圧を加えておく必要があるが、本実験で用いた APT では、この定電圧を試料付近に設置した局所電極によって印加している。局所電極を用いることには、以下の利点がある。(1) 試料表面付近に設置されているため、比

較的低い電圧でも電界蒸発を起こすことができ、測定中の試料破壊を激減できる。(2) 局所電極付近にのみ高電場が生じるため、同一平面内に並ぶマイクロポストに設置された試料針の一つ一つを選択的に測定することが可能であり、多くの試料を同時に測定チャンバーに導入することができる。(3) 電界蒸発のための電圧と検出器までの加速電圧を独立に決めることができ、飛行中のイオンの運動エネルギーのバラつきを抑えることが可能であり、試料-検出器間の距離を短くした場合にも質量分解能が下がらずに済む。

③では、電界蒸発したイオンは加速電圧によって測定チャンバー内をその質量、電荷に応じた時間をかけて移動し、その時間から質量と電荷を特定する。また、電界蒸発が起こるときには金属の場合では、針状試料最表面に対して垂直に飛んでいくため、位置敏感検出器で位置を決定することで、試料表面のどの部分から飛んできた原子であるかを特定できる。さらに、電界蒸発は最表面から順に起こることからパルス印加ごとに得られる2次元の元素分布を連続的に検出し、再構築することで、三次元元素マッピングが可能になる。測定中は、試料表面の原子移動を抑制するために試料針の温度を20~70 Kの低温に下げて行う。冷却によって原子の動きが抑えられた条件では、試料針長手方向で約0.2 nm、長手方向に垂直な面では、約0.5 nmの空間分解能が得られる[7, 8]。それぞれの元素の質量分解能は、エネルギー補償装置（レフレクトロン）により向上させることができる。局所電極と検出器間にエネルギー補償装置（レフレクトロン）を挿入することで、電界蒸発時のイオンの運動エネルギーのバラつきを低減し、バックグラウンドレベルが低減する。図3.8に示しているのは、レフレクトロンを導入した場合と導入しない場合のSi試料に対する原子スペクトルである。レフレクトロンを挿入しない場合では、 $^{31}\text{P}^{2+}$ や $^{16}\text{O}^{+}$ のピークは判別することは難しい。その一方で、レフレクトロンを挿入した場合は、バックグラウンドレベルが低減し、 $^{30}\text{Si}^{2+}$ と一つしか原子番号の違いがない $^{31}\text{P}^{2+}$ や $^{16}\text{O}^{+}$ に対応する明瞭なピークが観察されている。このように電界蒸発時に生じるエネルギーのバラつきを補償することで、 10^{18} cm^{-3} オーダーの検出が可能になる。例えば、本実験に用いているような針（半径30 nm 長さ200 nm）中には、測定試料に 10^{16} cm^{-3} の濃度のドーパントが含まれているとすれば、数個のドーパント原子しか存在しないことになる。このことを考えると 10^{18} cm^{-3} オーダーの検出が如何に困難であるかがわかる。

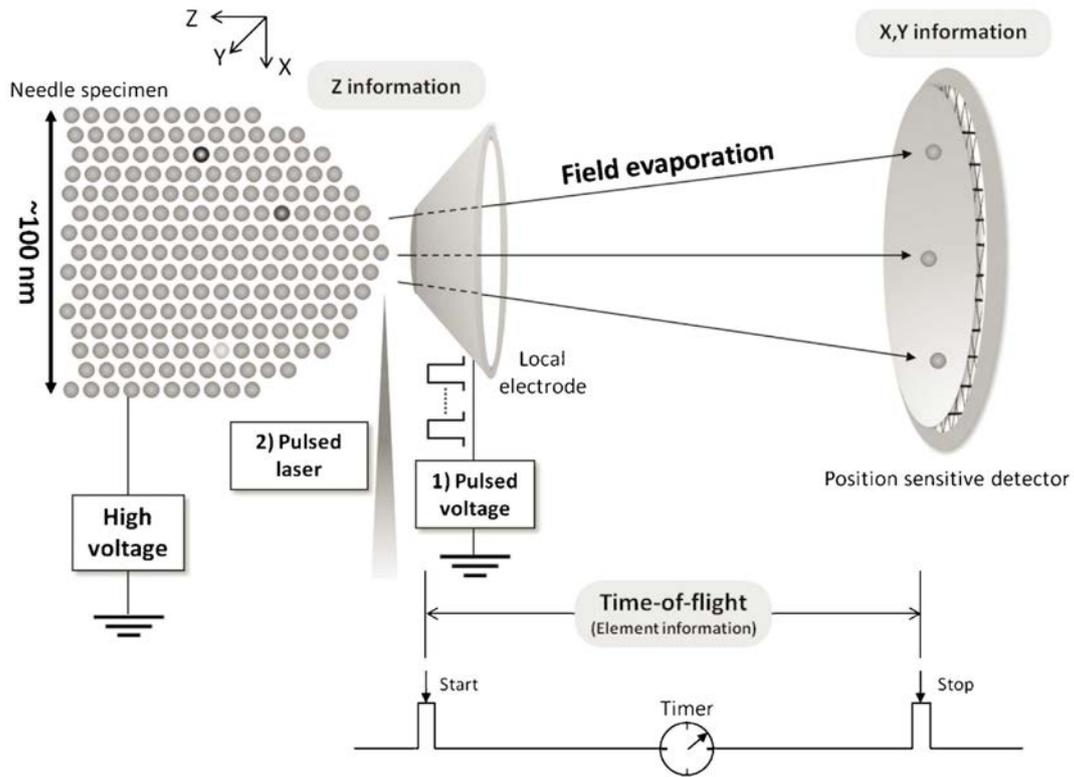


図 3. 6 APT 測定の概略図[4].

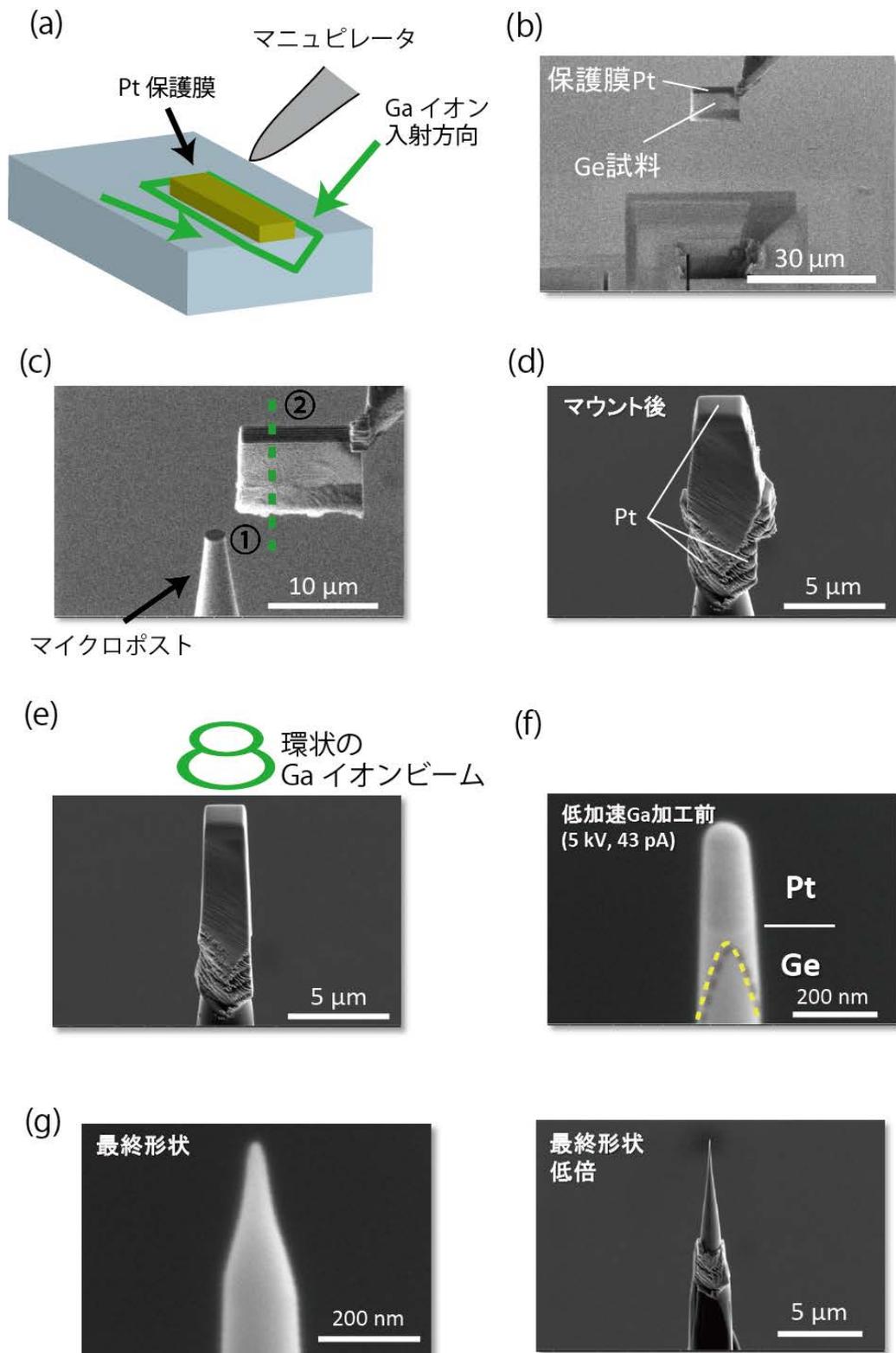


図 3.7 本実験試料に対する FIB を用いた針状加工過程.

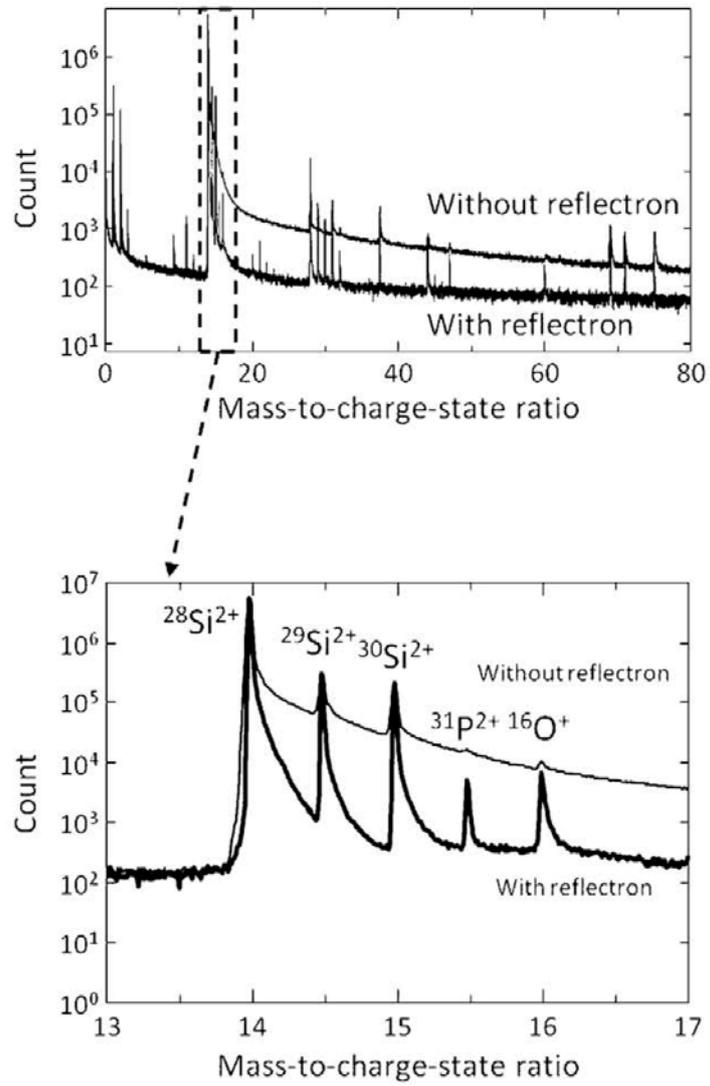


図 3.8 レフレクトロンありとなしの場合の Si 基板に対する質量スペクトル[4].

参考文献

- [1] T. Shitara and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 356 (1994).
- [2] G. Lippert, H. J. Osten, D. Krüger, P. Gaworzewski, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3197 (1995).
- [3] E. F. Sze, *Delta-doping of Semiconductors* (Cambridge University press, New York, 1996) 1st.
- [4] Y. Shimizu, K. Inoue, H. Takamizawa, F. Yano, and Y. Nagai, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 340 (2013).
- [5] D. E. Perea, E. R. Hemesath, E. J. Schwalbach, J. L. Lensch-Falk, P. W. Voorhees, and L. J. Lauhon, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 315 (2009).
- [6] H. Takamizawa, K. Hoshi, Y. Shimizu, F. Yano, K. Inoue, S. Nagata, T. Shikama, and Y. Nagai, *Appl. Phys. Express*, **6**, 066602 (2013).
- [7] Y. Shimizu, H. Takamizawa, Y. Kawamura, M. Uematsu, T. Toyama, K. Inoue, E. E. Haller, K. M. Itoh, and Y. Nagai, *J. Appl. Phys.* **113**, 026101 (2013).
- [8] Y. Shimizu, Y. Kawamura, M. Uematsu, M. Tomita, T. Kinno, N. Okada, M. Kato, H. Uchida, M. Takahashi, H. Ito, H. Ishikawa, Y. Ohji, H. Takamizawa, Y. Nagai, and K. M. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **109**, 036102 (2011).
- [9] G. Mattoni, W. M. Klesse, G. Capellini, M. Y. Simmons, and G. Scappucci, *ACS Nano*, **7**, 11310 (2013).
- [10] S. Brotzmann, H. Bracht, E. Simoen, E. E. Haller, J. S. Christensen, and P. Werner, *Phys. Rev. B* **77**, 235207 (2008).
- [11] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed.
- [12] C. M. Polley, W. R. Clarke, J. A. Miwa, G. Scappucci, J. W. Wells, D. L. Jaeger, M. R. Bischof, R. F. Reidy, B. P. Gorman, and M. Simmons. *ACS Nano* **7**, 5499 (2013).

第 4 章

炭素によるリンの偏析抑制効果

本章では、低温成長以外の偏析抑制の手法としてリンの δ -ドーピング層の拡がりや炭素の共添加により抑制する新規手法を示す。本実験では、基板-成長界面に存在する残留炭素を供給源として用いた。この基板-成長界面における炭素以外の不純物を評価するために、三次元アトムプローブ法 (APT) により界面近傍の元素分析を行い、成長膜の結晶性を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観測した。炭素によるリンの偏析抑制効果を二次イオン質量分析法 (SIMS) で観測した。次に、電気特性を評価するために、 n 型 Ge 基板上に炭素を含んだリンの δ -ドーピング試料を作製した。その試料上に作製した Au/Ti/ n -Ge のショットキーダイオード構造に対して電流-電圧測定を行った。電流-電圧測定においては、リンの δ -ドーピング層の面濃度依存性、閉じ込め層膜厚依存性を評価した。また、炭素によるリンの活性化への影響を評価するためにホール効果測定を行った。

4.1 サンプル作製手順, 実験条件

本実験では、リンの δ -ドーピング並びに Ge の成長は固体ソース分子線エピタキシー (MBE) を用いて行った。抵抗値 30-40 ohm cm の Ge (111)基板を用いた。洗浄は、流水 3分, NH_4OH 5分, 流水 3分, HF 1分の工程を二回繰り返した。この化学洗浄により、Ge 自然酸化膜を取り除いた後、MBE チャンバー内 (到達真空 $<10^{-10}$ Torr) で 700°C , 10 分の成長前アニールを行った。化学洗浄や真空中の成長前アニールを行った後の Ge 表面には、主に炭素が残ることが知られている[1-4]。本実験では炭素の供給源として、洗浄後に残留している基板表面の炭素を用いた。リンの偏析に対する炭素の影響を観測するために、二種類の構造を作製した。基板に直接リンをドーピン

グした構造[図 4. 1(a)]と, リンの δ -ドーピング層と基板の間に緩衝層を挿入した構造[図 4. 1 (b)]である. それぞれの構造で δ -ドーピング後に Ge の閉じ込め層の成長を行う. (a)の構造では, 基板表面に直接 δ -ドーピングを行なうため基板表面に残留している炭素とリンが共存している. その一方で, (b)の構造においては, Ge 緩衝層を挿入しているため次節にて示すように炭素は緩衝層に閉じ込められる. その結果, δ -ドーピングを行なう成長表面には炭素はほとんど存在していない. そのため, リンのみの偏析を観測することができる. リンの蒸着は基板温度を 300°C , 面濃度 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で行った. ここでリンの供給は GaP 蒸着材料の熱分解セルを用いた[5]. リンのドーピングの際の Ga の混入は SIMS の検出下限である $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった. また Ge 緩衝層, 閉じ込め層の成長は成長速度 0.5 \AA/s で行い, 成長温度は $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で変化させた. Ge 閉じ込め層は SIMS の測定精度を高めるために, 40 nm 以上の膜を成長した. 炭素とリンの濃度分布は SIMS (PHI ADEP1010) を用いて測定した. 測定条件は一次イオン: Cs^+ , 加速電圧: 1 kV である. 基板と閉じ込め層の界面は断面 TEM と APT を用いて観測された. APT は, Ge 関連材料中の主なドーパントの分布の決定に有力な方法であることが証明されている[6-10]. 本研究では, リンの δ -ドーピング層と炭素が取り込まれている領域の質量スペクトルを得るために APT を用いた. レーザー補助付きローカル電極型アトムプローブ (LEAP4000XHR, Ametek) を用いた. この装置には, 高い信号対雑音比, 高い質量分解能が得られるリフレクトロン機構がついている. APT 測定で, 電界蒸発を誘発するレーザーには, 紫外光レーザー (波長 355 nm , 出力 25 pJ) を用いた. さらにレーザーパルスを照射した際に, 表面での原子の拡散を防ぐために 35 K まで測定試料を冷やししながら測定を行った. 測定チャンバーは $2.0 \times 10^{-11} \text{ Torr}$ 程度に保持された.

電気特性は試料に Au/Ti/n-Ge のショットキーダイオード構造を作製し, 測定した. HF 処理を行った試料表面に一般的なリソグラフィーと真空蒸着器を用いて直径 $50 \mu\text{m}$ の Au/Ti の電極を作製した. ショットキー接合と δ -ドーピング位置を近づけるために閉じ込め層の膜厚を 15 nm にした. 裏面全体に AuSb を蒸着することで, オーミック電極を形成した. δ -ドーピング層の面濃度は, $5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で変化させた. また, リンの面濃度を $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に固定した試料で閉じ込め層膜厚を 15 nm から 3 nm

に変化させた場合の電流-電圧測定も行った。オーミック接触が得られた試料に対してメサ構造を有したホールバーを作製し、試料温度 3 K でホール効果測定を行い活性化キャリア濃度の評価を行った。

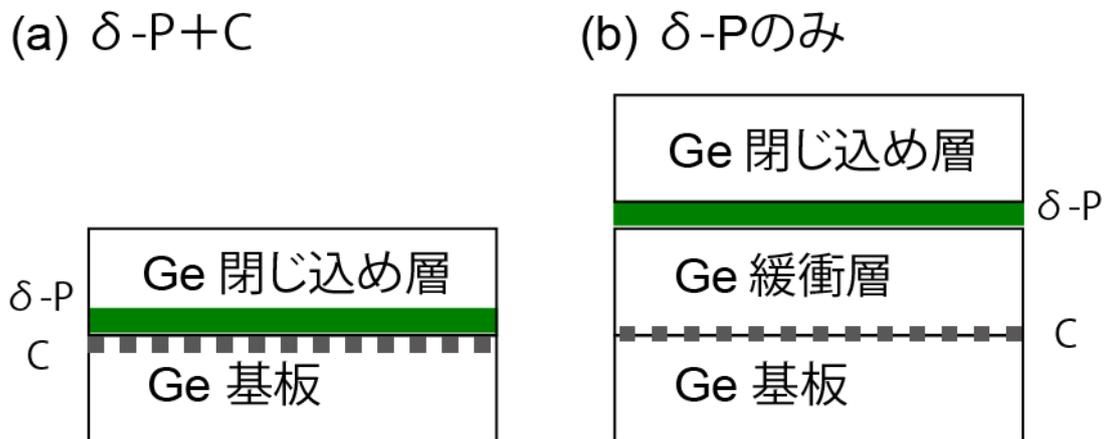


図 4.1 本研究で用いた P の表面偏析への C の影響を観測するための試料構造。(a)は、基板表面に残留している C 上に P を直接ドーピングし、C と P が混在している構造。(b)は Ge 緩衝層を挟むことで基板表面の C の影響のない構造。

4.2 成長膜の結晶性に対する不純物の影響と基板・成長界面における不純物種の同定

成長前熱処理後に酸化膜は取り除かれる一方で、基板表面に炭素が残留することは知られている[1-4]. 本実験で化学洗浄ならびに真空中アニールにより炭素以外の不純物が取り除かれているかを三次元アトムプローブ (APT) により確かめた. APT 法では、針状に加工した試料の三次元元素分布の観測を行い、基板・成長界面の領域、緩衝層上の δ -ドーピングされたリン (δ -P) のみの領域、基板上に直接 δ -ドーピングを行なった領域における質量スペクトル分析を行った. 図 4.2 (a) は δ -P+炭素と δ -P のみの試料構造を先端半径 30 nm 長さ 100 nm 程度の針状に加工した試料の三次元元素マップを示している. 左側が δ -P+炭素の構造, 右が δ -P のみの構造の元素マップを示している. 基板・成長界面の領域において直径 50 nm×深さ 20 nm の円筒で囲まれた範囲での質量スペクトルを図 4.2 (b) に示した. 1 価と 2 価の正に帯電した Ge (Ge^{2+} , Ge^+) の質量数/電荷 (m/z) のピークが Ge の同位体比で観測されている. さらに, C^{2+} , C^+ , C_2^+ に対応する 6, 12, 24 においてもピークが観測されている. H^+ , H_2^+ に対応する質量数/電荷 (m/z) が 1 と 2 のピークは測定チャンバー内の残留ガスである H_2 が検出されたものであり, Ge 中の実際の濃度とは大きく異なると考えられる[10]. このことから, 化学洗浄ならびに真空中のアニールにより, 炭素以外の不純物は取り除かれ, 基板・成長界面では炭素が主な不純物であることが示された. 次に, 基板上に緩衝層を成長した後表面に δ -ドーピングを行なった領域に対する質量スペクトルを図 4.2 (c) に示す. この領域では, P^{2+} , P^+ , P_2^+ に対応する, 質量数/電荷 (m/z) が 15.5, 31, 62 の明瞭なピークが観測されている. その一方で, 基板・成長界面で見られる炭素由来のピークは観測されない. 緩衝層界面では炭素が検出下限以下であること, GaP セルによってリンのみを供給できていることが示されたと考える. 基板・成長界面に δ -ドーピングを行なった領域の質量スペクトルでは[図 4.2 (d)], 基板・成長界面に存在する炭素と, GaP セルより供給されたリンのピークが明瞭に観測された. 以上のことから, 緩衝層の有無によってリンの δ -ドーピング層への炭素のみの制御が可能であることが示された. 次に, 基板・成長界面における高濃度のリンと炭素による Ge 閉じ込め層の結晶性への影響を評価した. ここで結晶性は, 透過型電子顕微鏡 (TEM) により観測した. 図 4.3 は, 成

長前アニール後に $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の面濃度で基板に直接リンを蒸着した試料の TEM 像である。この試料において、閉じ込め層は、 300°C で成長した。図 4.3 (a) 中、破線で示した基板・成長界面に、高濃度の炭素とリンが存在している。しかし、このような高濃度の不純物が界面に存在する場合にも Ge 閉じ込め層中では転位などは観測されず、高い結晶性が示された。基板表面を拡大した TEM 像においても最表面が原子レベルで平坦なことがわかる [図 4.3 (b)]。また界面では転位の導入などがなく急峻な界面が得られた [図 4.3 (c)]。このことから、高濃度な界面不純物の存在にも関わらず、結晶成長が原子平坦性を保ちながら成長していることがわかった。

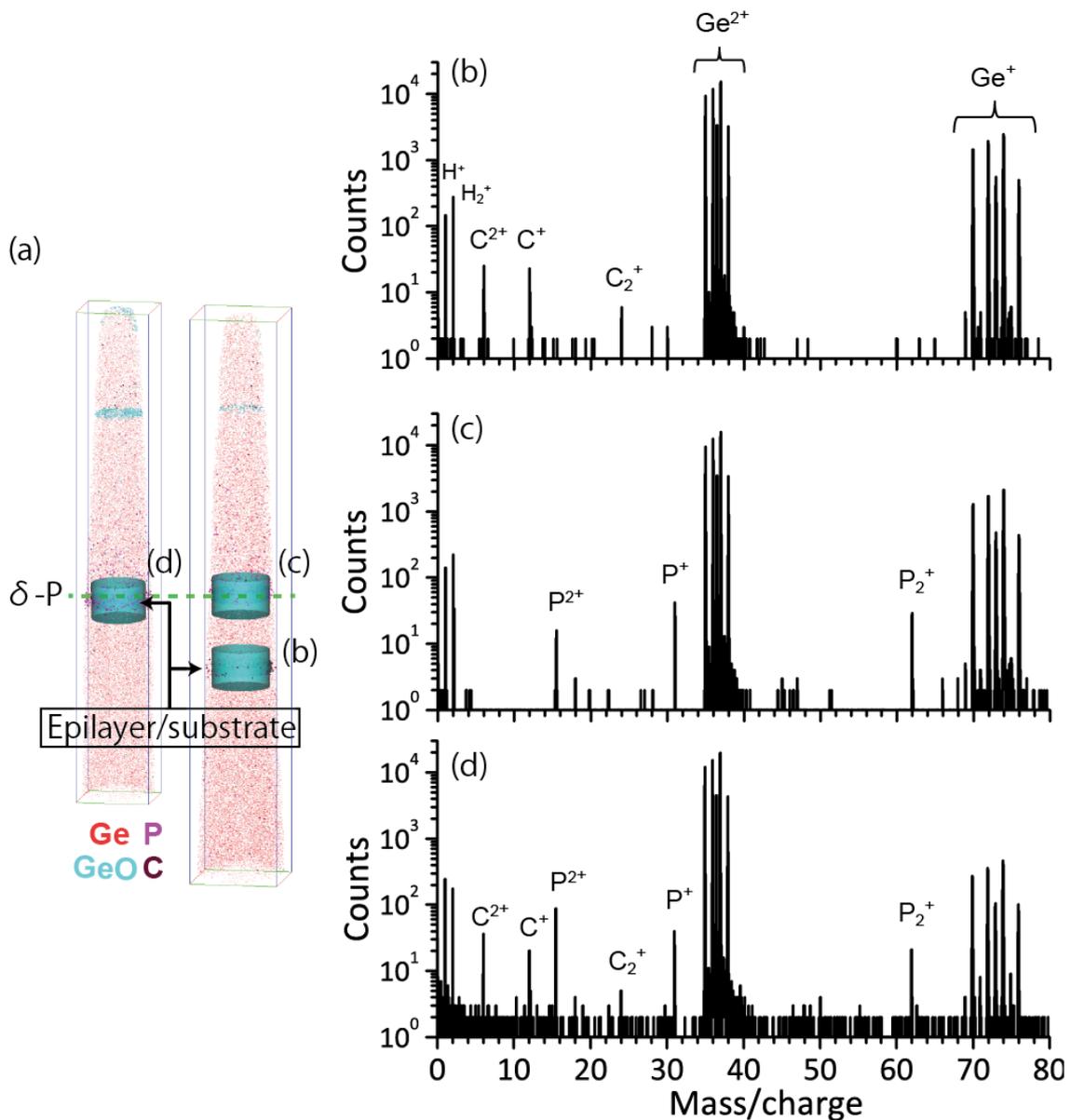


図 4.2 (a) δ -P+C の構造と δ -P のみの試料に対する Ge, GeO, P, C の三次元元素マップ。ここで、赤色の点が Ge を、水色の点が GeO を、紫色の点が P を、濃い紫の点が C を表している。(b)三次元マップの中の基板-成長界面近傍の $50 \text{ nm } \phi \times 20 \text{ nm}$ の領域での質量スペクトルを示している。(c)三次元マップの中の緩衝層上に δ -ドーピングを行なった付近の $50 \text{ nm } \phi \times 20 \text{ nm}$ の領域での質量スペクトルを示している。(d)三次元マップのうち基板に直接 δ -ドーピングを行なった付近の $50 \text{ nm } \phi \times 20 \text{ nm}$ の領域での質量スペクトルを示している。

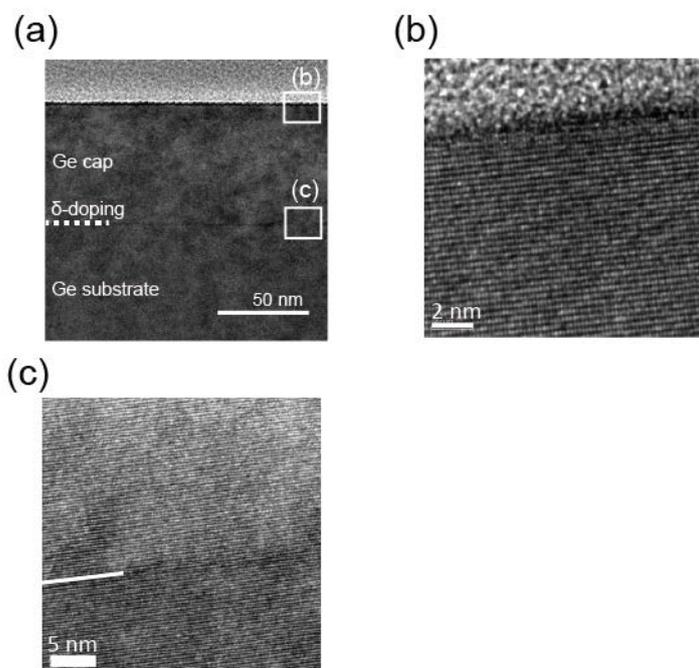


図 4. 3 δ -P+C の試料に対する TEM 像. (a)全体像 (b)表面付近 (c)基板-成長界面付近.

4.3 リンの表面偏析に対する炭素挿入の影響の評価

図 4.4 に、Ge(111)上へのリンの δ -ドーピング層に炭素層を挿入した構造と（図中左側）と炭素層を挿入しない構造（図中右側）中のリンと炭素の深さ濃度分布を SIMS で決定した結果を示す。横軸は、初期ドーピング位置からの距離である。リンの面濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に固定し、成長温度を $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で変化させた。図 4.4 中の試料 A, C, E では、 10^{19} cm^{-3} 以上の炭素がリンの δ -ドーピング層の周辺に存在する。図 4.4 中の試料 B, D, F の比較試料では、緩衝層を挟むことで、リンの δ -ドーピング層付近に炭素は存在しない。いくつかの試料の結果では、炭素濃度が表面付近で上昇しているように見えるが、この上昇は、主に SIMS 試料表面の不可避な炭素の不純物の影響である[11]。 δ -ドーピング層に炭素ありとなしの両方の試料で、成長温度の上昇に従い、表面へのリン原子の偏析は顕著になる。とりわけ同じ温度で比較した場合に、炭素ありと炭素なしの試料で、リンの偏析の振る舞いは大きく異なる。図 4.4 中の試料 B, D, F の比較試料では、成長温度の上昇と共に、閉じ込め層中のリンの濃度は急激に減少する。その一方で、図 4.4 中の試料 A, C, E の比較試料では、リンの偏析は抑制される。その結果、 400°C 以下の成長温度で、数 nm に閉じ込められたリンの急峻な濃度分布が維持された。ただし、SIMS 測定結果は、SIMS のアーティファクト（ノックオンミキシングなど）により、濃度分布が滲んでいる。そのため、実際はさらに急峻な分布であると予想される[12]。偏析の度合いを定量的に評価するために、偏析長を用いた。偏析長は、濃度が $1/e$ に落ちる長さで定義される。図 4.4 中の試料 C のピーク付近の傾きは、炭素なしの試料 D における傾きよりも急峻である。ここで、試料 C の偏析長は 1.6 nm と見積もられた。この偏析長は、成長温度 400°C での Ge 中の Sb（炭素あり）の偏析長 4.0 nm よりも小さい[13]。偏析長は、母材、ドーパント種、成長温度、面方位、成長速度などの条件に対して一意に決まる[13-18]。つまり、偏析長は同じ条件では固有の値になる。しかし、本研究では、炭素をリンの δ -ドーピング層へと加えることで、偏析の振る舞いが大きく変化することが示された。試料 C の 0 から 7 nm と 10 から 60 nm の範囲で二つの異なるリン濃度分布の傾きが観測された。0 から 4 nm の範囲では炭素の濃度は 10^{19} cm^{-3} よりも非常に多い。この領域では、リンの偏析は抑制される。

それとは対照的に、-10 から-60 nm の炭素の濃度が 10^{18} cm^{-3} 中盤程度の範囲では、偏析の抑制はずっと小さく、リンの濃度の傾きは小さくなった。この範囲で、試料 C のリンの濃度勾配は試料 D の濃度勾配に近い。Ge(100)基板においても同様な傾向を観測している。したがって、炭素による偏析抑制効果は他の基板面方位でも得られる。これらの結果は炭素高濃度領域において炭素原子が成長表面に存在し、リン原子が効率的に取り込まれることを示す。

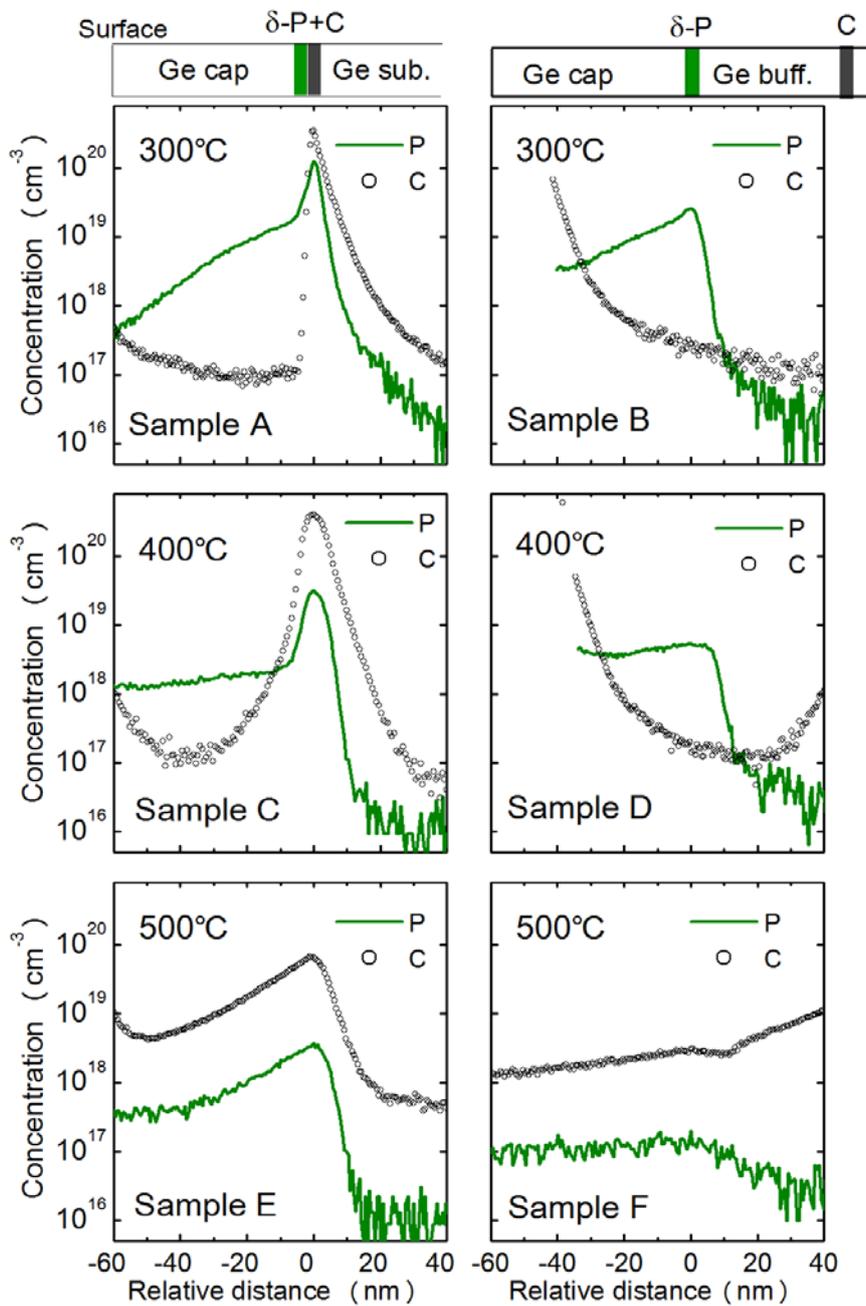


図 4.4 Ge(111)上へと $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の P の δ -ドーピングを行なった試料でのリンと炭素に対する SIMS 深さ濃度分布. 成長温度は 300°C (Sample A, B), 400°C (Sample C, D), 500°C (Sample E, F)である. Sample A, C, E は δ -P 層に炭素がある構造で, Sample B, D, F は δ -P に炭素を含まない構造である. 横軸は δ -ドーピングの初期位置からの距離を, 縦軸はリン (実線) と炭素 (○) の濃度を示している.

4.4 電気特性の δ -ドーピング面濃度、閉じ込め層膜厚に対する依存性の評価

図 4. 5 は、Ti/Au/n-Ge(111)のショットキーダイオード構造の電流-電圧 (I-V) 測定の結果である。ショットキーダイオード構造は、undoped 基板とリンの δ -ドーピングを 5×10^{13} から $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で行った試料上に作製された。 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下のドーピングを行った試料では、界面のショットキー障壁により整流作用が観測された。リンの面濃度が上昇するにしたがい、逆方向電流は著しく上昇する。 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上のドーピングを行なった試料で、低抵抗オーミック接触が得られた。高濃度の炭素がリンの δ -ドーピング層の近くに存在するにも関わらず、このような良好なオーミック接触が得られることは注目すべき点である。 δ -ドーピング層に炭素が存在する場合の電気的活性を試料温度 3 K 下でのホール効果測定により調べた。その結果を表 4.1 にまとめた。ここで、リンの面濃度は SIMS 結果の積分から見積もった。表中では、リンの面濃度は蒸着したリンの濃度よりも小さい。これは、表面近くにおける SIMS のアーティファクトなどによると考えられる。3 K 下での、基板のキャリアは低濃度の場合にはフリーズアウトする。したがって、ホール効果測定から得られたキャリア濃度は δ -ドーピングされたリン由来のキャリア濃度だと考えられる。比較のために、炭素なしのリンの δ -ドーピング試料に対する面濃度と活性化キャリア濃度を参考文献 14 より引用し、表 4.1 に示した。 δ -ドーピングされたリンによるキャリア濃度は成長温度の上昇と共に増加している。キャリア濃度が上昇しているのは閉じ込め層の Ge の結晶性が向上することで、格子位置に入るリンの濃度が上昇するためである。また、炭素なしで δ -ドーピングされたリンの活性化キャリア濃度は、 10^{14} cm^{-2} 程度で飽和する[19]。本研究で得られた結果でも同様な傾向が見られる。炭素ありでリンの δ -ドーピングを行なった試料の活性化キャリア濃度は、炭素なしの場合と同程度の活性化キャリアが得られているが、強いて指摘すればわずかに小さい。このキャリア濃度の減少の要因には二つの可能性がある。一つ目は、閉じ込め層の成長前に 350°Cでの成長前アニールを行ったことである[14]。二つ目は、炭素とリンの複合体が形成される場合にリンの一部が不活性化することである[20]。次にオーミック特性への炭素の影響を調べるために、リンの δ -ドーピング層に炭素ありと炭素なしの試料に対し I-V 特性の比較を行った。それぞれの試料の構造図を図 4. 6

の上を示した。炭素なしの試料では、逆方向電流はドーピングなしの試料より高くなっている。しかし、明瞭なオーミック接触は得られていない。その一方で、炭素ありの試料では、明瞭にオーミック特性が見られる。このような違いが得られたのは、炭素ありの試料では炭素の偏析抑制効果によって、炭素なしの試料より電極付近のリン濃度が高くなったためである。拡散の場合、炭素は複合体を形成することで、ドーパントの拡散を低減させる[20]。その一方で、一部のドーパントは不活性化してしまう。本研究で観測したの偏析の抑制の場合にも、拡散と同様にリンの一部が不活性化している可能性がある。しかし、炭素の寄与によりオーミック接触を得るのに十分な高濃度・活性化リンが閉じ込め層中で得られている。

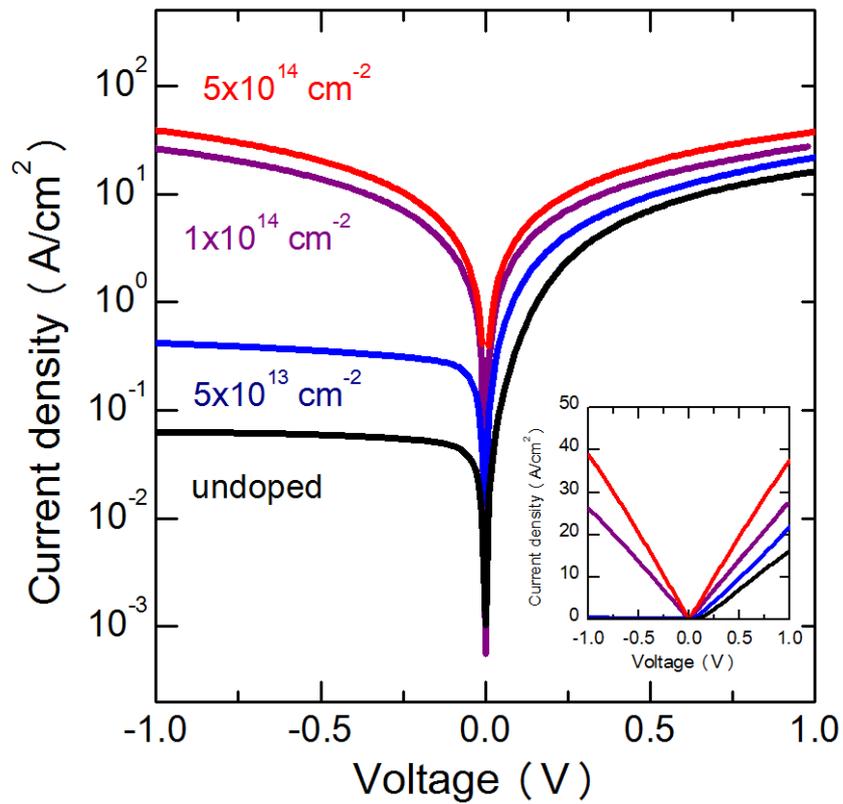


図 4. 5 室温での Au/Ti/n-Ge ショットキーダイオード構造に対する電流-電圧測定. 電極を作製する試料にはドーピングなしと, 5×10^{13} から $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の P- δ -ドーピングを行なったものを用いた. ここで, δ -ドーピング層には炭素が存在する構造で, 成長温度は 300°C , 閉じ込め層の膜厚は 15 nm である. 挿入図は線形プロットした結果を示している.

表 4.1 SIMS 結果より求めた成長温度に対する P の面濃度とホール効果測定により求められた面キャリア密度

Growth temperature [°C]	Presence of carbon	Sheet density of dopants [10^{13} cm^{-2}]	Sheet density of carriers [10^{13} cm^{-2}]	Activation ratio [%]	Capping layer thickness [nm]
210 ^(a)	No	24	4	17	22
250 ^(a)	No	19	6.2	33	22
300 ^(b)	Yes	8.8	2.9	33	15
300 ^(c)	Yes	34	7.3	21	15
350 ^(a)	No	15	7.2	48	22

(a) 参考文献 14 (b) ドープ量： $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (c) ドープ量： $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

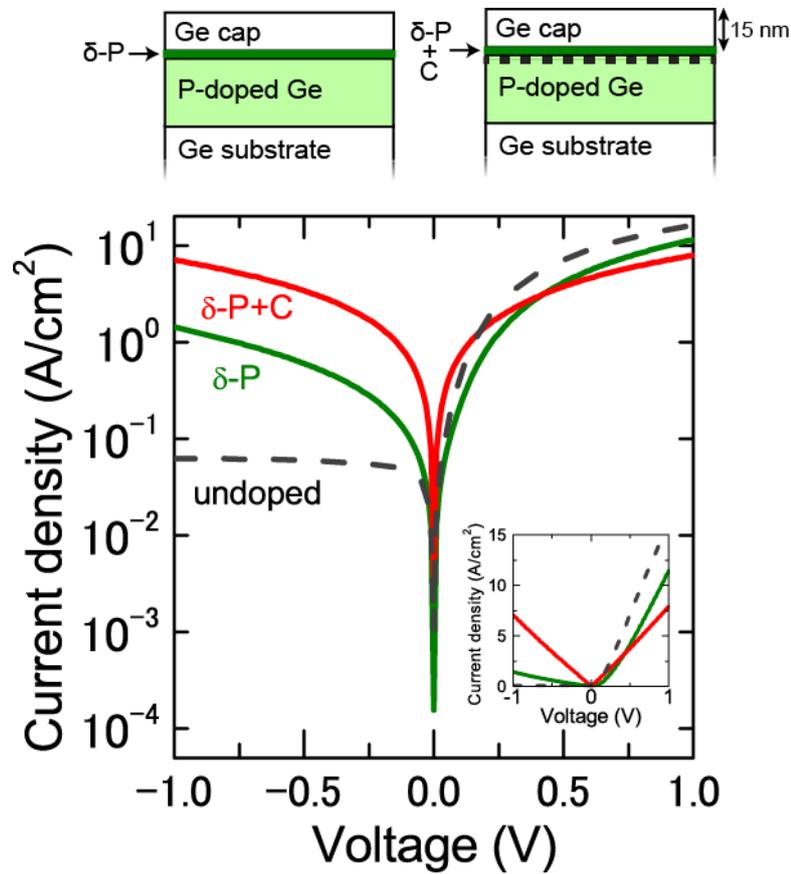


図 4. 6 室温下での Au/Ti/n-Ge ショットキーダイオード構造に対する電流-電圧測定. ドープなし (破線), C あり (赤線), C なし (緑線) で $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の P の δ -ドーピングを行なった試料上に電極は作製した. I-V 測定の緩衝層は n 型にした. そのために, 緩衝層には一様に, 10^{17} cm^{-3} 程度の P のドーピングを行なった. 15 nm の閉じ込め層は成長温度 300°C で成長された.

次に、閉じ込めの膜厚を 15 nm から 5 nm, 3 nm へと膜厚を減らした(図 4. 7). 15 nm から 5 nm へと膜厚を減らした場合にも良好なオーミック接触が得られている. その一方で, 3 nm ではショットキー接触の振る舞いを示した. 表面付近にドーピングを行なった場合の鏡像効果による障壁の高さの低下 $\Delta\phi$ は次式であらわされる[21]

$$\Delta\phi \approx \frac{q}{\epsilon_s} \sqrt{\frac{na}{4\pi}} \quad (4-1)$$

それぞれ, q , ϵ_s は素電荷並びに半導体の誘電率, n はドーピング濃度, a はドーピング層の膜厚である. したがって, δ -ドーピングの面濃度が減ること有効障壁高さが高くなる. 3 nm では Ge 中に含まれる面濃度が減る. そのため, 障壁が高くなることでトンネル電流が低下すると考えられる. また, δ -ドーピングを Si 中に行った場合に閉じ込め層が 0.5 nm 以下ではドーピングされたリンは活性化しないことが知られている[22]. 図 4. 4 に示した通り, 0 から 7 nm の範囲でリンの濃度分布は急激に減少する. そのため, 表面から 0.5 nm 程度の不活性化が生じた場合に, ピークに近い高濃度領域の不活性化が起こるため, 3 nm の閉じ込め層中の活性化したリンの面濃度は著しく減少する. 本実験でも, 表面付近においてリンが不活性化しているため, 3 nm の閉じ込め層の試料ではショットキー特性になったと考えられる.

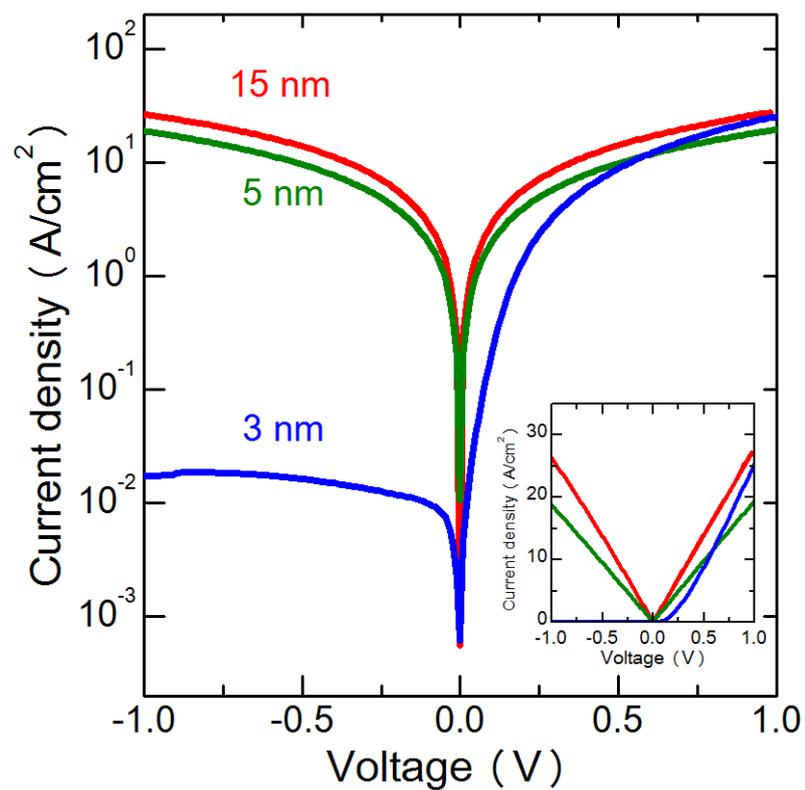


図 4.7 閉じ込め層の膜厚を 15 nm から 3 nm へと減少させた時の Au/Ti/n-Ge ショットキーダイオード構造に対する電流-電圧測定. 電極を作製した試料は, δ -P 層に炭素が存在し, リンの面濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 成長温度は 300°C である. 挿入図は線形プロットした結果を示している.

4.5 まとめ

本章では，Ge 結晶成長中のリンの偏析が炭素により抑制されることを示した．その結果，数 nm の範囲内に閉じ込められ，活性化したリンの濃度分布が得られた．特に，ドーピング濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ を超えた試料で，良好なオーミック接触が得られた．さらに，Ge 閉じ込め層膜厚を 5 nm まで減らした場合にもオーミック特性が得られた．以上のことから，本章で示された炭素を添加したリンの δ -ドーピングが n-型 Ge への極浅オーミック接触の実現に向けて有用であることが示された．

参考文献

- [1] K. M. Hom, J. Y. Tsao, E. Chason, D. K. Brice, and S. T. Picraux, *J. Appl. Phys.* **69**, 243 (1991).
- [2] L. H. Chan, E. I. Altman, and Y. Liang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 976 (2001).
- [3] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D. Lee, S. Peterson, and P. Pianetta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021903 (2006).
- [4] T. K. Osborn, K. Kiantaj, C. P. Chang, and A. C. Kummel, *Surf. Sci.* **630**, 254 (2014).
- [5] G. Lippert, H. J. Osten, D. Krüger, P. Gaworzewski, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3197 (1995).
- [6] Y. Shimizu, K. Inoue, H. Takamizawa, F. Yano, and Y. Nagai, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 340 (2013).
- [7] Y. Shimizu, H. Takamizawa, Y. Kawamura, M. Uematsu, T. Toyama, K. Inoue, E. E. Haller, K. M. Itoh, and Y. Nagai, *J. Appl. Phys.* **113**, 026101 (2013).
- [8] Y. Shimizu, Y. Kawamura, M. Uematsu, M. Tomita, T. Kinno, N. Okada, M. Kato, H. Uchida, M. Takahashi, H. Ito, H. Ishikawa, Y. Ohji, H. Takamizawa, Y. Nagai, and K. M. Itoh, *J. Appl. Phys.*, **109**, 036102 (2011).
- [9] D. E. Perea, E. R. Hemesath, E. J. Schwalbach, J. L. Lensch-Falk, P. W. Voorhees, and L. J. Lauhon, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 315 (2009).
- [10] H. Takamizawa, K. Hoshi, Y. Shimizu, F. Yano, K. Inoue, S. Nagata, T. Shikama, and Y. Nagai, *Appl. Phys. Express*, **6**, 066602 (2013).
- [11] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry* (Wiley, New York, 1989).
- [12] Y. Shimizu, M. Uematsu, K. M. Itoh, A. Takano, K. Sawano, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Express* **1**, 021401 (2008).
- [13] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162108 (2010).
- [14] G. Scappucci, G. Capellini, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* **80**, 233202 (2009).
- [15] J. F. Nützel and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **53**, 13551 (1996).
- [16] P. E. Thompson and G. G. Jernigan, *Semic. Sci. Technol.* **22**, S80 (2007).
- [17] K. Nakagawa and M. Miyao, *Thin Solid Films* **183**, 315 (1998).
- [18] E. Friess, J. Nützel, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2237 (1992).
- [19] G. Mattoni, W. M. Klesse, G. Capellini, M. Y. Simmons, and G. Scappucci, *ACS Nano*, **7**, 11310 (2013).
- [20] S. Brotzmann, H. Bracht, E. Simoen, E. E. Haller, J. S. Christensen, and P. Werner, *Phys. Rev. B* **77**, 235207 (2008).

- [21] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 2006) 3rd ed.
- [22] C. M. Polley, W. R. Clarke, J. A. Miwa, G. Scappucci, J. W. Wells, D. L. Jaeger, M. R. Bischof, R. F. Reidy, B. P. Gorman, and M. Simmons. *ACS Nano* **7**, 5499 (2013).

第5章

極薄シリコン層によるリンの偏析抑制効果

リンの δ ドープ層に炭素を加えることで偏析が抑制されることを第4章で示した。そこで、本章ではシリコン(Si)を抑制層に用いることを試みた。Siはゲルマニウム(Ge)と①格子定数が近く、②任意の組成で固溶し、③リンの固溶度がGeよりも2.5倍ほど高い[1,2]などの特徴を有するため、さらなる特性の向上が期待される。初めに、Ge中のリンの δ -ドープ層へ極薄Si層を挿入した場合のリンの偏析に対するSi膜厚の依存性について二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて評価した。次に、Si層を挿入した構造に対して透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、Si層並びにGe閉じ込め層の結晶性の評価を行った。加えて、Si層を挿入した構造に対して成長温度を変化させた場合の偏析抑制効果を評価した。さらに、高い偏析抑制効果と高い結晶性が得られたリンの δ -ドープ層上にSiの挿入を行った試料に対してAu/Ti/n-Geのショットキーダイオード構造を作製し、電気特性の評価を行った。

5.1 サンプル作製手順

本研究では、リンの δ -ドープ層並びにGe, Siの成長は分子線エピタキシーを用いて行った。基板には30-40 ohm cmのGe(111)基板を用いた。HFとNH₄OHの化学洗浄の後に、超高真空中で基板に対して700°C10分の成長前熱処理が施された。洗浄後に基板表面に存在する炭素[3-7]の影響をなくすために50 nmのGe緩衝層を成長した。基板温度300°Cで $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の面濃度のリンの蒸着を行った。リンのドープ層にはGaPの熱分解セルを用いた[8]。リンの蒸着後、0.2-50 Åの厚さの極薄Si層を400°Cで成長した。ここでSiの成長速度は0.2-3.3 ÅのSi膜厚では0.1 Å/s、10-50 ÅのSi膜厚

では 0.5 \AA/s で行った。Si 層の膜厚は、成長速度と時間によって決定した。成長速度は、Si/SiGe 超格子の X 線回折測定によって校正された水晶振動子を用いてモニターされた。その後、80 nm の Ge 閉じ込め層を成長温度 300°C - 500°C 、成長速度 0.5 \AA/s で成長した。試料構造の概略図を図 5.1 の上に示す。これらの試料 (Ge cap/Si layer/ δ -P/Ge buffer) を A1 とした。また、Si 層を挿入する順番による違いを観測するために、Si 層と δ -P 層の順番を逆にした試料 (Ge cap/ δ -P / Si layer /Ge buffer) を A2 とした。比較試料として Si 層を挿入しない試料を A3 とし、同様の条件で作製した。電流電圧測定には、試料 A2 と A3 を用いた。これらの試料では、緩衝層を n 型にするために $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のリンのドーピングを行なった。 300°C で 15 nm の閉じ込め層を成長した。リンと Si の深さ濃度分布は二次イオン質量分析法により測定した。一次イオンには加速エネルギー 1 keV の Cs^+ を用いた。極薄 Si 層と Ge 閉じ込め層の結晶性は断面 TEM により観測した。Au/Ti のショットキーダイオード構造を作製することで電流-電圧測定を行った。HF により自然酸化膜を取り除いた試料上に直径 100 μm の Au/Ti の電極を真空蒸着により作製した。

5.2 二次イオン質量分析法による Si 層膜厚を変化させた場合のリン濃度分布の評価

図 5.1 (a) には、リンの δ -ドーピングの後に Si 層を挿入した試料 A1 に対するリンの SIMS 深さ濃度分布を示す。挿入図では同じ試料で観測した Si の濃度分布も示す。比較試料、つまり Si 層が挿入されていない試料 A3 のリンの濃度分布も図 5.1 (a) 中の丸記号 (○) で表す。すべての試料で、リンの初期ドーピング濃度は $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ で固定した。また、閉じ込め層の成長温度は 400°C とした。横軸はリンの δ -ドーピングの初期位置からの距離を表す。比較試料 A3 (Si 挿入なし) では、リン原子は閉じ込め層の成長中に表面へ偏析した。よって初期ドーピング位置に、急峻なリン濃度分布の傾斜は観測されなかった。ここで、基板方向に対しての著しいリンの拡がりはない。つまり、拡散の影響は成長温度 400°C においては十分小さい。したがって、表面方向への拡がりには主に表面偏析により生じたと言える。その一方で、試料 A1 (Si 挿入あり) に対しては、リンの偏析は著しく抑制され、リン原子は初期ドーピング位置近傍に数 nm の範囲

で閉じ込められた。Si 膜厚を 1.6 \AA から 3.3 \AA に厚くした場合、偏析の抑制はさらに強くなった。また、リンの濃度ピークは顕著に上昇した。図 5.1 (a) で観測された濃度分布は SIMS のアーティファクト (ノックオンミキシングなど) による広がりを含む [9]。そのため、実際の濃度分布はより急峻であると考えられる。図 5.1 (a) では、試料 A1 の 0 から -10 nm と -10 から -50 nm の範囲で二つの異なるリンの濃度の傾きが観測された。0 から -10 nm の範囲では、図 5.1 (a) の挿入図に示しているように、Si の濃度は 10^{20} cm^{-3} よりも十分高く、リンの偏析は抑制される。それとは対照的に -10 から -50 nm の範囲では Si の濃度は 10^{20} cm^{-3} よりも低い。その範囲ではリンの偏析の抑制は十分弱くなり、リンの濃度の傾きは小さくなる。さらに、Si 濃度が低い領域におけるリンの濃度分布は試料 A3 の濃度分布と似ている。これらの結果から、多くの Si 原子が成長表面に存在する Si 高濃度領域では、リンの偏析を抑え、リンを効果的に取り込むと考えられる。極薄 Si 層と δ -ドーピング層の順番を逆にした試料 A2 に対しても同様の傾向が観測された。偏析の定量的な評価を行うために、偏析長を用いた。偏析長は、不純物濃度が $1/e$ になるのに必要な長さとして定義される。母材料、成長温度、成長速度、基板面方位などに対して一意に与えられる [10-15]。つまり、偏析長は、同じ条件では、固有の値に決まる。0 から -10 nm の範囲と -10 から -50 nm の範囲の異なる傾きよりリンの偏析長は、それぞれ λ_1 と λ_2 と求められる。 λ_1 と λ_2 は図 5.1 (a) に点線で示している。それぞれ、Si 高濃度領域と低濃度領域の偏析長である。図 5.1 (b) には、Si 層の膜厚の関数として試料 A1 と A2 に対する λ_1 と λ_2 のリンの偏析長を示す。 $\sim 3.3 \text{ \AA}$ まで Si 層の膜厚が増えるにつれ λ_1 は急激に減少する。ここで、 3.3 \AA の Si 層を挿入した場合のリンの偏析長 λ_1 は 0.6 nm と見積もられた。これは、先行研究で報告された Si 層の挿入を行っていない Ge 中の Sb の偏析長 4.0 nm よりも小さい [10]。Si 膜厚が 10 \AA よりも厚い場合、 λ_1 は徐々に上昇し、Si(111) 基板上に 400°C で Si を成長した際のリンの偏析長に近づく。この Si ホモエピタキシャル成長中のリンの偏析長は、本研究では試料 A1 と同じ成長条件にて得られた値である。図 5.1 (b) では、下部の破線にてその値を示す。 λ_2 は 10 \AA まではほとんど一定の値である。その値は、Si 層を挿入しない場合の比較試料 A3 から得られる値に非常に近い。試料 A3 のリンの偏析長は図 5.1 (b) の上部の破線により示されている。図 5.1 (a) の挿入図で示すように、 $\sim 10 \text{ \AA}$ よりも Si 層が薄い場合

には、-10 から-50 nm の範囲では Si の濃度は 10^{19} cm^{-3} 以下である。つまり、この領域では Si によるリンの偏析の抑制は非常に小さい。それとは対照的に、 $\sim 30 \text{ \AA}$ よりも Si 層が厚い場合には、-10 から-50 nm の範囲で 10^{20} cm^{-3} 以上の濃度の Si が存在する。この領域では Si によってリンの偏析は抑制されている。したがって、Si 膜厚を 10 から 30 \AA に厚くした場合、 λ_2 は減少する。試料 A1 と A2 はほぼ同じ偏析長を示し、試料 A2 のリンの濃度分布は図 5. 1 (a) に示す試料 A1 の濃度分布とほぼ同じである。このことから、少なくとも Si 膜厚が 10 \AA よりも薄い場合は、成長表面でリンと Si の急速な混ざり合いが起こっていると予想される。

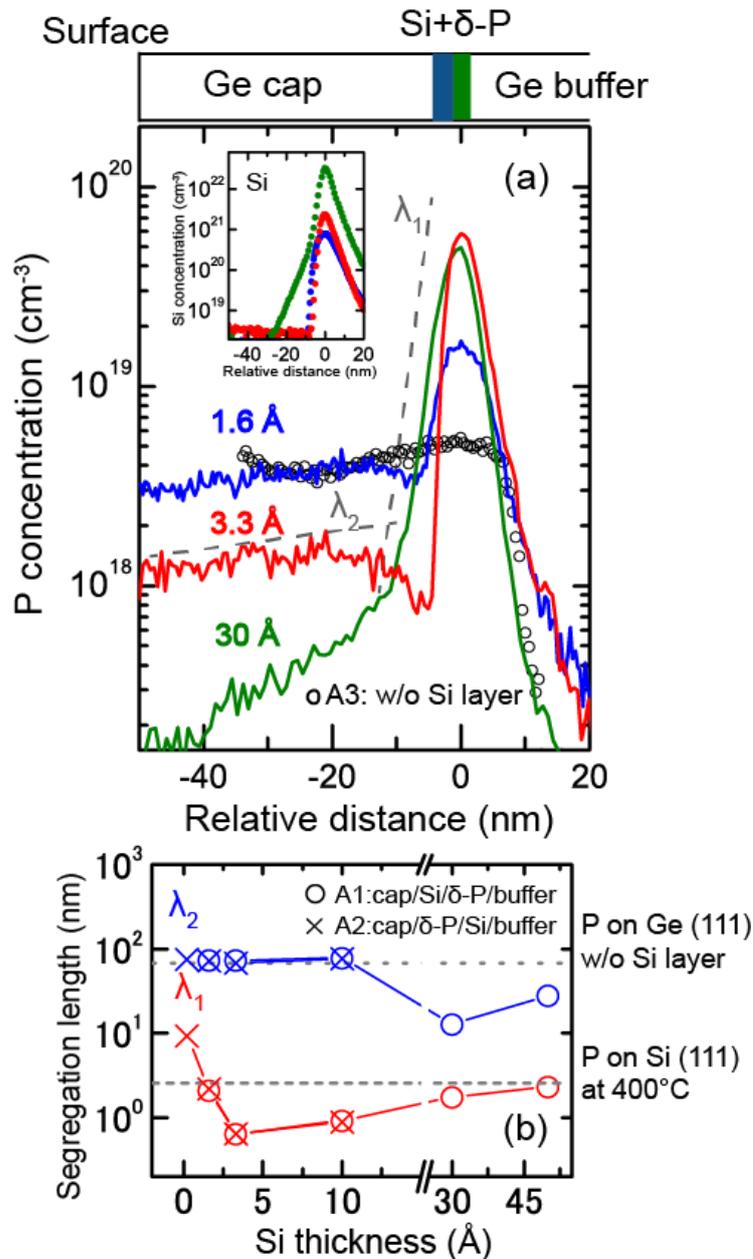


図 5.1 Ge(111)上に $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の P- δ -ドーピングを行ない 400°C で成長した場合の SIMS 結果とその偏析長. (a) P- δ -ドーピング後に Si 層を挿入した試料 (試料 A1) に対する P の SIMS 測定結果. Si 極薄層の膜厚は 1.6-30 Å である. 挿入図には同時観測した Si の濃度分布を示している. 図中○は Si を挿入しなかった試料中の P の濃度分布を示している. 横軸は初期ドーピング位置からの距離を示す. (b) には, 挿入 Si 層の膜厚に対する 0 から-10 nm (λ_1) と-10 から-50 nm (λ_2) 偏析長を示す. ○は試料 A1 の, ×は δ -ドーピング前に Si 層を挿入した試料 A2 の偏析長を表す. 破線は同条件にて観測された Ge(111), Si(111) 上のホモエピタキシャル中における P の偏析長を示す.

5.3 Ge(111)上リンの δ -ドーピング層に極薄 Si 層を挿入することの結晶性への影響

図 5.2 (a), (b), (c) にはそれぞれ Si 挿入膜厚 3.3, 10, 50 Å の試料 A1 に対する TEM 像を示す. 3.3 Å の Si 層を挿入した場合には, Ge 閉じ込め層への欠陥の導入は観察されず, 結晶性の高い膜が成長された. その一方で, 10, 50 Å と膜厚を増やした場合に, Si 層, Ge 閉じ込め層へミスフィット転位の導入が確認できる. SIMS と TEM の結果から, 高い結晶性と偏析抑制効果の両方を得るために, ~2 原子層(3.3 Å)の Si 層の挿入が適していると示された.

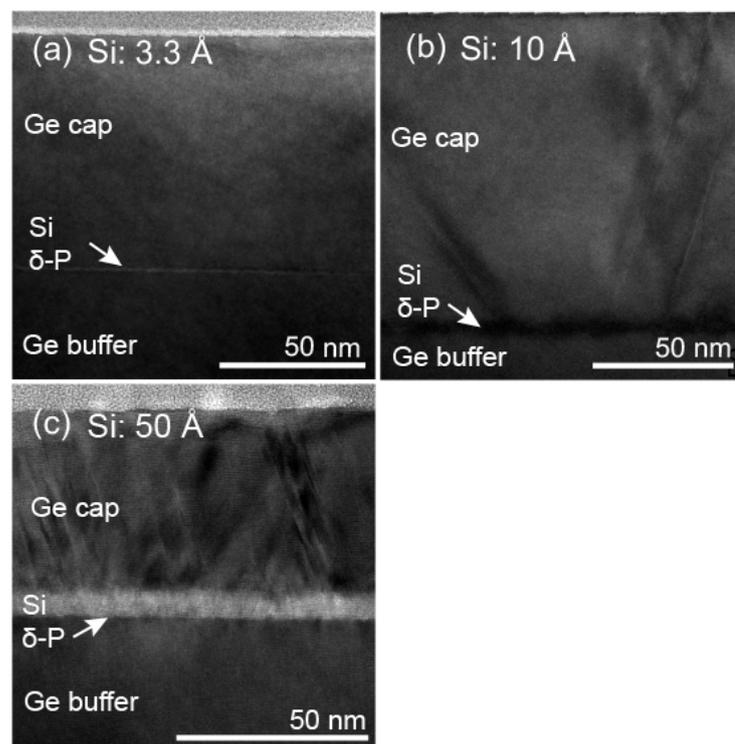


図 5.2 試料 A1 に対する断面 TEM 像. Si 挿入膜厚は, (a) 3.3, (b) 10, (c) 50 Å.

5.4 Ge(111)上 δ -P のみ, 炭素挿入試料, Si 挿入試料に対するリンの偏析長の成長温度依存性

次に, 成長温度を 300-500°Cにした場合に, 各成長温度でのリンのみ, 炭素挿入試料, Si 挿入試料の偏析長 λ_1 と λ_2 を図 5.3 に示す. 各成長温度に対して, Si 挿入試料で最も小さな偏析長 λ_1 が観測された. リンのみの場合と比べると 10 分の 1 程度になっていることがわかる. その一方で, Si を挿入した場合の λ_2 の値は Si を挿入しないリンのみの偏析長とほぼ同じである. これは, Si の偏析と関係する. つまり, Si の濃度が十分低くなった領域では, Si 層を挿入しない場合のリンの偏析長に近づく. これは, Si の含有量がリンの偏析の低減に重要な役割を果たすことを示す. 500°Cの成長温度でも, Si 層を挿入した試料では偏析長 λ_1 は 1 nm 程度と小さい. それとは対照的に, Si 層を挿入していない試料 A3 では, 強い偏析だけでなく, 成長中の加熱によって起こる拡散による基板方向への拡がり観測された. これは, 先行研究で示されているように, Si 層が拡散障壁として働くためである[16]. つまり, Si 層付近のリンの急峻な濃度分布は熱を加えられても安定であると示された.

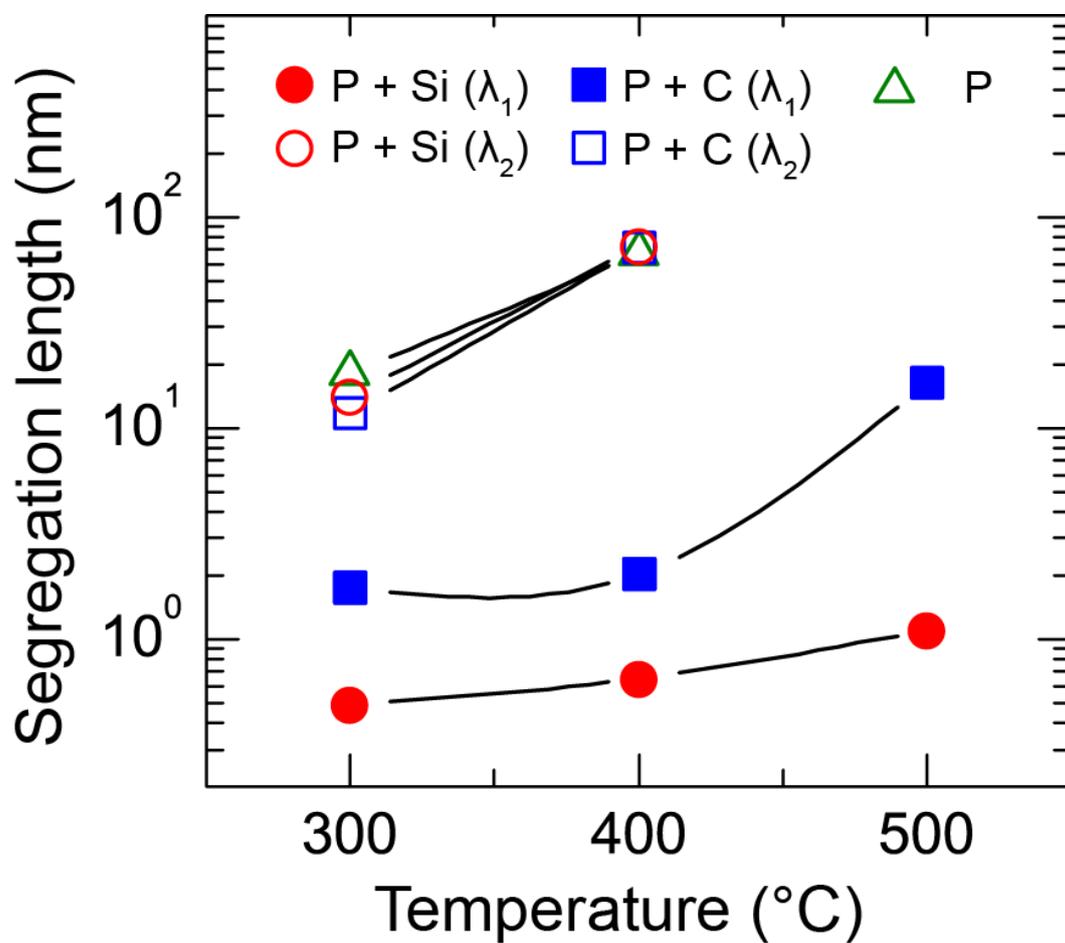


図 5.3 P のみ, P+C, P+Si (3.3 Å) に対する偏析長の成長温度依存性. 塗りつぶしプロットはピーク付近(λ_1), 白抜きプロットはピークから離れた領域 (λ_2) での偏析長.

5.5 リンの偏析抑制効果における Si 層の歪みの影響

図 5.1 (b) のとおり, 挿入 Si 層が 3.3 \AA までは膜厚が増えるとともに, λ_1 は急激に減少する. この急激な λ_1 の減少は, 部分的にはリンの δ -ドーピング層中の Si の含有率の影響である. これは, 図 5.1 (b) の上部と下部の破線で示されるように, Si 中のリンの偏析は, Ge 中のリンの偏析よりも小さいためである. しかし, Si 層の膜厚が $\sim 10 \text{ \AA}$ よりも厚い領域における緩やかな λ_1 の増加は Si の含有率だけでは説明できない. TEM による観測で説明したように, 厚い Si 層を挿入した場合に, ミスフィット転位が生成される. 転位の導入により, Ge と Si の格子定数の違いによって生じた歪みが緩和すると考えられる. したがって, 格子不整合による歪みが成長中のドーパントの偏析に影響を与えることが考えられる. 先行研究では, Portavoce らは SiGe 中で生じる圧縮歪みが Sb の偏析を強めることを示した[17]. この結果から, 引っ張り歪みにより, リンの偏析が低減されることが類推される. 本実験では, 挿入された薄い Si 層に Ge により引っ張り歪みが生じる. したがって, Si の含有率だけでなく引っ張り歪みが Si 挿入によるリンの偏析抑制効果において影響すると考えられる. Si の膜厚を厚くすると, 図 5.2 で示しているように Si 層にミスフィット転位が導入され, Si 層の歪みが緩和される. それと共に, 歪みによる偏析への影響は, 弱まる. その結果, 偏析長 λ_1 は Si(111)上の Si 膜の成長中のリンの偏析長に近づく[図 5.1 (b)].

図 5.2 で観測された転位は歪みの緩和だけでなく, 不純物の凝集を引き起こすことがある. 例えば, AlGaN の成長中には, 挿入された欠陥の周りに Al が凝集する[18]. 本実験でも, 同様にしてリンが転位の周りに凝集することが考えられる. その場合, Si 層を厚くし, 転位が導入されるにつれ, リンの偏析が抑えられると予想される. しかし, 本実験では, 10 \AA よりも厚い Si 層の挿入でリンの偏析は増えている[図 5.1 (b)]. これらの結果から, 欠陥付近へのリンの凝集の影響は, 歪みの影響と比較して, 影響が小さいことが示唆される. 他の面方位では, 異なる表面構造によって, 異なる偏析の振る舞いが観測されるかもしれない. しかし, それでも, Si(100), (110), (111)上の SiGe 上で格子不整合による歪みの導入は観測されている. このことから, Si 挿入を行った場合, 偏析に影響を与える歪みは Ge 上においても面方位に関わらず, 観測されると考えら

れる。したがって、本実験で示した Si 挿入による偏析抑制効果は、他の面方位に対しても得られると期待される。

5.6 Si 挿入されたリンの δ -ドーピング試料に対する Au/Ti/n-Ge(111)のショットキーダイオード構造による電流-電圧測定

次に、図 5. 4 (a) に Au/Ti/n-Ge(111)のショットキーダイオード構造に対する室温での電流-電圧特性を示す。リンを添加しない (un-doped) 試料 (30-40 ohm cm), リンを δ -ドーピングした試料, リンの δ -ドーピング層に Si 層を挿入した試料 (δ -P+Si) のそれぞれに電極を作製した。Si 挿入試料では、最も小さな偏析長と高い結晶性の得られた 3.3 Å の膜厚の Si 層を挿入した。 δ -ドーピング層をショットキー接合に近づけるために、閉じ込め層は 15 nm に減らした。Si を挿入した試料では低抵抗オーミック接触が得られた。これは、 δ -ドーピング層の周りで、リンの偏析を抑制するのに Si の濃度が十分高いためである。また、3.3 Å の膜厚の Si を挿入した場合には、TEM で、転位が観測されていない。Si 層を挿入しない比較試料では、挿入図に示す線形プロットにおいて、不完全なオーミック伝導が観測された。つまり、順方向と逆方向バイアスそれぞれの領域で、直線は異なる傾きであった。un-doped 試料では、ショットキー障壁のために整流特性が観測された。ショットキー接合における伝導特性を評価するために、逆方向電流の温度依存性を測定した。図 5. 4 (b)は、3.3 Å の Si を挿入した試料に対する逆方向バイアスが -0.1 V における電流密度の温度依存性である。測定温度は、175 から 300 K で変化させた。試料温度を下げた場合でも、著しい電流の低下は見られない。つまり、この試料では、高濃度にドーピングされたリンドナー活性層によってトンネルを介した伝導が支配的であることを示している。

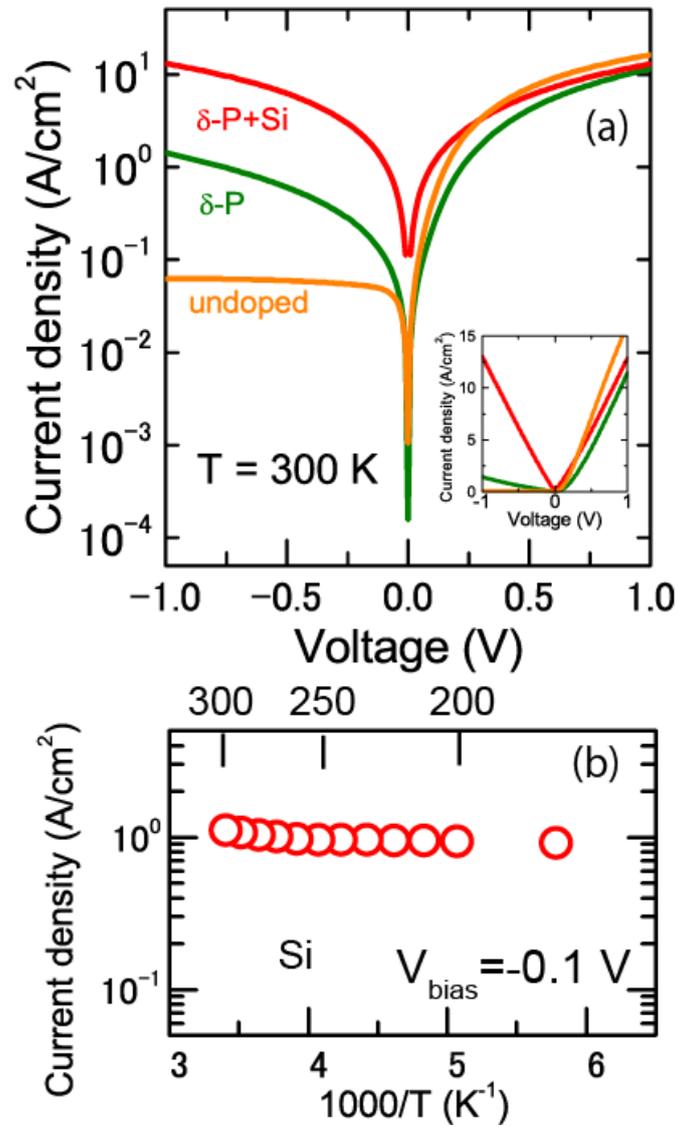


図 5.4 (a) Au/Ti/Ge のショットキーダイオード構造に対する室温下での電流・電圧特性. リン添加しない試料 (un-doped), リンの δ -ドーピングのみの試料 ($\delta\text{-P}$), Si 層 (3.3 Å) + リンの δ -ドーピングを行った試料 ($\delta\text{-P+Si}$) それぞれに電極を作製した. δ -ドーピングは $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の濃度で行った. 閉じ込め層は 300°C で 15 nm 成長した. 挿入図は線形プロットを示している. (b) 電圧 = -0.1 V における電流密度の温度依存性. 試料温度は 175 から 300 K で変化させた. δ -ドーピングは $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の濃度で行い, 閉じ込め層は 300°C で 15 nm 成長した.

5.7 まとめ

本章では、極薄 Si 層の挿入が Ge 成長中のリンの偏析を効果的に抑制することを示した。δ-ドーピングにより、高濃度かつ活性化したリンの急峻な分布が初期ドーピング位置に形成された。2 原子層程度の Si 層の厚さで、0.6 nm と小さいリンの偏析長が得られた。この時、ミスフィット転位は TEM では観察されなかった。リンの δ-ドーピングを行なった試料で Au/Ti/n-Ge のショットキーダイオード構造を作製した。電流-電圧特性では、ショットキー障壁を通過するトンネル伝導による優れたオーミック接触が得られた。本章の結果により、n 型 Ge 上の極浅オーミック接触を得るのに、極薄 Si 層を挿入したリンの δ-ドーピングが有用な手法であることが示された。

参考文献

- [1] V. E. Borisenko and S. G. Yudin, *Phys. Stat. Sol. (a)* **101**, 123 (1987).
- [2] C. Claeys and E. Simoen, “Germanium-based Technology”, 1st ed. (Elsevier, Oxford, 2007), pp. 67-96.
- [3] G. M. Vanacore, M. Zani, G. Isella, J. Osmond, M. Bollani, and A. Tagliaferri, *Phys. Rev. B* **82**, 125456 (2010).
- [4] K. M. Hom, J. Y. Tsao, E. Chason, D. K. Brice, and S. T. Picraux, *J. Appl. Phys.* **69**, 243 (1991).
- [5] L. H. Chan, E. I. Altman, and Y. Liang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 976 (2001).
- [6] S. Sun, Y. Sun, Z. Liu, D. Lee, S. Peterson, and P. Pianetta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 021903 (2006).
- [7] T. K. Osborn, K. Kiantaj, C. P. Chang, and A. C. Kummel, *Surf. Sci.* **630**, 254 (2014).
- [8] G. Lippert, H. J. Osten, D. Krüger, P. Gaworzewski, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3197 (1995).
- [9] Y. Shimizu, M. Uematsu, K. M. Itoh, A. Takano, K. Sawano, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Express* **1**, 021401 (2008).
- [10] K. Sawano, Y. Hoshi, K. Kasahara, K. Yamane, K. Hamaya, M. Miyao, and Y. Shiraki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 162108 (2010).
- [11] J. F. Nützel and G. Abstreiter, *Phys. Rev. B* **53**, 13551 (1996).
- [12] G. Scappucci, G. Capellini, and M. Y. Simmons, *Phys. Rev. B* **80**, 233202 (2009).
- [13] P. E. Thompson and G. G. Jernigan, *Semic. Sci. Technol.* **22**, S80 (2007).
- [14] K. Nakagawa and M. Miyao, *Thin Solid Films* **183**, 315 (1998).
- [15] E. Friess, J. Nützel, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2237 (1992).
- [16] Y. Yamamoto, P. Zaumseil, J. Murota, and B. Tillack, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, P1 (2014).
- [17] A. Portavoce, I. Berbezier, P. Gas, and A. Ronda, *Phys. Rev. B* **69**, 155414 (2004).
- [18] L. Chang, S. K. Lai, F. R. Chen, and J. J. Kai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 928 (2001).

第6章

結論

本研究では、ゲルマニウム基板に対してリンの δ -ドーピングを分子線エピタキシ成長を用いて行い表面偏析の解析を行った。nチャネルのGe-MOSFETの開発には、極薄で、電氣的に活性化され、高濃度のリンドーピング層をソースとドレイン領域に形成する必要がある。そこで従来の δ -ドーピングにおいて問題となった成長中のリンの表面偏析を抑制する新規手法の開発を行った。具体的には、リンの δ -ドーピング層に炭素やシリコンを共添加することで偏析の抑制に成功し、その結果として極薄でありながら低電気抵抗のオーミック電極を形成することに成功した。

リンの δ -ドーピング層に炭素を添加した場合のリンの偏析を抑制する効果は、深さ方向二次イオン質量分析により明らかにした。炭素の供給源として基板表面に残留した炭素を用いたため、三次元アトムプローブ法を用いて炭素以外の不純物種や炭素の存在する位置を同定した。さらに、断面透過型電子顕微鏡を用いてゲルマニウム成長層の観測を行った。その結果、基板-成長界面に高濃度な炭素やリンが存在する場合にも、良好な結晶性を保ったゲルマニウム成長が得られることが示された。次に δ -ドーピングのリン濃度を変化させ、電流-電圧測定を行った。面濃度が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上の δ -ドーピングを行なった場合に、良好なオーミック接触が得られた。さらに、閉じ込め層のゲルマニウム膜厚を減らすことにより、5 nmの極浅オーミック接触を実現した。

次に、ゲルマニウムと格子定数が近く、リンの固溶度も高いシリコンを用いたリンの偏析抑制効果を観測した。シリコン層を挿入した場合は、シリコン膜厚を増すにつれ、偏析抑制効果が増した。その一方で、断面透過型電子顕微鏡の結果から10 Å以上のシリコン層の挿入で、ミスフィット転位の発生が確認された。挿入したシリコン膜厚が3.3 Åの試料で、高い結晶性と偏析抑制効果が得られた。さらに、ゲルマニウムとシリコンの格子定数の違いにより生じるゲルマニウム中の引っ張り歪みがリンの偏析に

影響を与えることを明らかにした。電流-電圧測定では、リンの δ -ドーピング層付近にシリコン層を挿入した試料と挿入しない試料を比較した。シリコン層を挿入した場合には、室温で良好なオーミック接触が観測された。さらにシリコン層が挿入された試料では、逆方向電流密度に温度依存性が生じず、トンネル伝導を主としたオーミック接触が実現されたことが明らかになった。

以上まとめると、本研究ではゲルマニウムの分子線エピタキシ成長において、 δ -ドーピングされたリン層付近に、炭素またはシリコンを共添加することで、リンの偏析が抑制できることを初めて示した。これにより表面付近数 nm の範囲に閉じ込められたリンの高濃度分布を得ることに成功した。この極薄ドーピング層上に電極を形成する事で、低抵抗のオーミック電極が得られた。よって本研究で示された手法が、次世代ゲルマニウムチャンネル MOSFET 実現に向けて、低抵抗極浅オーミック接触の作製技術として有用であると考えられる。

謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの皆様にご指導とご協力を頂きました。みなさまのご支援がなければ、本論文を完成させることは不可能でした。最後に、心からの感謝を申し上げます。

伊藤公平教授には、学部生より研究の仕方、研究を進めるための環境、考え方など様々なアドバイスを頂きました。その中で様々なことに取り組み、結晶成長という分野にもめぐり合いました。伊藤先生から頂いた言葉は研究だけでなく、今後の私の道しるべです。心より感謝いたします。

太田英二教授には、偏析現象の表現や電気特性における議論を通し、より深い理解につながりました。さらに、色々な材料に対する研究のお話や最近の動向などを伺い、知見を深めることができました。心より感謝しております。

松本佳宣教授には、デバイスの観点からの助言や、デバイス応用における最近の動向を調査することの大切さなどをご教授頂きました。また修士の時には、微細加工などについても様々な助言を頂きました。心より感謝しております。

石樽崇明准教授には、異なる専門分野からの色々な助言を頂きました。同分野における思い込みの部分や他分野の研究者への情報発信をする際に気をつけるべき点などを教えて頂きました。心より感謝しております。

植松真司特任教授には、拡散のことから、論文執筆など多岐にわたるご指導を頂きました。学部のことより、研究の基礎からご指導いただき、至らない私にも丁寧にご指導いただきました。心より感謝しております。

東京都市大学総合研究所の澤野憲太郎准教授には、分子線エピタキシ装置の使い方から、施設利用に関して特別にお取り計らい頂き、研究を進めることができました。結晶成長分野の様々な知見を教えて頂きました。大変お世話になりました。心よりの感謝を申し上げます。

東北大学金属研究所の清水康雄助教授には、三次元アトムプローブの測定においてご協力いただきました。不勉強な私に三次元アトムプローブの基礎から色々と教えて頂きました。心より感謝しております。

相沢志乃様には、学部生の頃より、研究に必要な備品の調達や学会の申請などの際にご援助いただきました。相沢様のおかげで、研究に専念することができました。ありがとうございました。

伊藤研究室の諸先輩方、殊に宮本聡博士と河村踊子博士には、学部並びに修士の時に、研究の進め方から、装置の使い方まで様々ことを教えて頂きました。ありがとうございました。

技術員の黒田周 技官には透過型電子顕微鏡の試料加工並びに測定をしていただきました。ありがとうございました。

伊藤研究室の同期には、研究が進まないときも励まし合いながら取り組むことで、最後まであきらめずにがんばれました。

伊藤研究室の後輩のみなさんには、色々な刺激をもらいました。自分のことを振り返る機会がたくさんありました。

東京都市大の学生のみなさんには、他大学から来た私を快く受け入れて頂き、装置利用の際にも色々と無理なお願いを聞いていただきました。ありがとうございます。

最後に、これまで支えてきてくれた両親と家族に心より感謝いたします。

研究業績リスト

本研究に関する論文

1. M. Yamada, K. Sawano, M. Uematsu, and K. M. Itoh
“Suppression of surface segregation of the phosphorous δ -doping layer by insertion of an ultra-thin silicon layer for ultra-shallow Ohmic contacts on n-type germanium”
Applied Physics Letters **107**, 132101(2015).
2. M. Yamada, K. Sawano, M. Uematsu, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, and K. M. Itoh
“Suppression of segregation of the phosphorus δ -doping layer in germanium by incorporation of carbon”
Japanese Journal of Applied Physics (accepted and in press)

国際学会

1. M. Yamada, K. Sawano, and K M Itoh
“Formation of ultrashallow ohmic contacts for n-type Ge by P delta-doping”
7th International Silicon-Germanium Technology and Device Meeting,
Singapore, June 2014.
2. M. Yamada, K. Sawano, and K M Itoh
“P Delta-doping and Control of Its Segregation for Ultrashallow Ohmic Contact on N-type Ge”
18th International Conference on Molecular Beam Epitaxy,
Flagstaff, September 2014.

3. M. Yamada, K. Sawano, M. Uematsu, and K M Itoh

“Suppression of the segregation of delta-doped P by the insertion of Si layers in Ge”

9th Interanational Conference On Silicon Epitaxy And Heterostructures,
Montreal, May 2015.

国内学会

1. M. Yamada, Y. Takeuchi, K. Sawano, and K. M. Itoh

“Formation of ultrashallow Ohmic contact on n-type Ge by P delta-doping”

第 61 回応用物理学会春季学術講演会,

青山学院大学相模原キャンパス, 2014 年 3 月

2. M. Yamada, Y. Takeuchi, K. Sawano, M. Uematsu, and K. M. Itoh

“Suppression effect of the segregation on delta-doped P in n-Ge by the insertion of Si layer”

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学相模キャンパス, 2015 年 3 月