

主論文の要約

論文題目 **Ge系IV族混晶半導体薄膜の形成および電子物性制御**
(Crystallization and control of electronic property of Ge-related group-IV semiconductor thin films)

氏名 **高橋 恒太**

論文内容の要約

人工知能やモノのインターネット化 (IoT) を活用した新たな社会の到来が目され, IoT デバイスのために半導体集積回路のさらなる高集積化や多機能化の要求が高まっている. これに応えるために, これまでの平面的な素子寸法の微細化による高集積化技術に加えて, 半導体デバイスの三次元集積が注目されている. なかでも, 順次積層型三次元集積は, Si チップ上に半導体素子を形成後, 絶縁膜を介してさらに上方に素子を形成するため, 形成済みの Si チップを個別に積層する方法に比べて高集積化に適している. 一方, その実現には, 下層素子および金属配線への熱ダメージ抑制のために, 400°C 以下の低温プロセスによる高移動度半導体薄膜の絶縁膜上直接形成, およびデバイス特性制御のために, p 型/n 型ドーピング技術の構築が必要である.

前述の要求を満たしうる新材料候補がゲルマニウム (Ge) である. Ge は Si に比べて低温での結晶化が可能であり, 電子, 正孔共に移動度が高く, 単一材料による相補型 MOS (CMOS) 回路の構築や熱電発電素子応用に適している. 加えて, Si と同じ IV 族元素であるため, 既存の Si プロセスとの親和性が高いという利点もある.

前記の観点からも絶縁膜上結晶 Ge 薄膜形成に関する研究は活発に進められており, 固相成長法および金属誘起成長法により 400 °C 以下での結晶化が可能であることが知られている. また, 高品質な絶縁膜上単結晶 Ge 形成については, 高温プロセスであるものの熔融成長法による実現が報告がされている. 加えて, 非晶質 Ge 中への Sn 添加によってさらなる高移動度化や結晶化温度の低減が可能であり, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜に対する水中パルスレーザアニ

ール (PLA) 法適用による大粒径多結晶の成長が報告されている。

一方、絶縁膜上 Ge 薄膜のドーピング技術は未成熟と言える。近年、絶縁膜上多結晶 Ge を用いた CMOS 回路形成が報告されたものの、n-MOSFET 形成のための n 型ドーピングに 600°C の高温プロセスを用いており、低温化に課題がある。また、単結晶 Ge への高温プロセスを用いた高濃度 n 型ドーピングにおいてもドーパントの低い活性化率が指摘されている。従って、絶縁膜上 Ge 薄膜への低温プロセスによる新規高濃度ドーピング技術の構築が必要である。

本研究では、低温ドーピング技術として、パルス幅数十 ns の紫外レーザーを用いた液中 PLA 法に注目した。本手法では、液中に浸漬した状態でレーザーを照射するため、プロセス中の下地温度上昇の抑制が期待される。これまでに、室温のリン酸溶液中 PLA による Ge へのドーピングの可否および形成されるドーパ層の電気的特性は明らかになっていない。一方、水中 PLA においては、短時間溶融・結晶化によりドーパントの偏析を抑制し、高濃度にドーパントを活性化できる可能性がある。

以上のような背景を踏まえて、本研究においては、順次積層型三次元集積の実現に向けて、低温プロセスによる絶縁膜上 Ge 系 IV 族混晶半導体薄膜の形成および電子物性制御を目的とし、液中レーザープロセスによる n 型および p 型ドーピング技術の構築を目指して研究を進めた。また、三次元集積による多機能化を念頭に、低温ドーピング技術を用いた絶縁膜上熱電発電素子形成について検証した。

第 3 章においては、リン酸溶液中レーザー照射による p 型 Ge 基板への n 型ドーピングを試みた。二次イオン質量分析 (SIMS) 深さ方向測定により、レーザーの照射回数の増大に伴うリン濃度および拡散深さの増加を確認した。1.0 J/cm², 1000 回のレーザー照射では、1×10²⁰ cm⁻³ 程度のリンが導入され、高濃度ドーピングが可能とわかった。また、照射回数に応じて、拡散深さのみならずキャリア濃度も増加し、得られたキャリア濃度は最大で 1×10¹⁹ cm⁻³ であった。リンドーパ層と p 型 Ge 基板間を流れる電流に明瞭な整流特性が現れたことから、導入されたリンが活性化し p 型 Ge 基板との間に pn 接合を形成できることがわかった。順バイアス状態における pn 接合の電気伝導は、理想的なダイオードにおける伝導特性（拡散電流のみ、 $n=1$ ）に近く、逆バイアス電流密度は、レーザー照射回数に依らずほぼ一定であった。また、逆バイアス電流密度の活性化エネルギーは 0.37 eV と、Ge のバンドギャップのおよそ半分であり、生成電流が支配的とわかった。これらの結果より、高温プロセスを伴うドーピング手法と同等の高濃度ドーピングと高品質な pn 接合形成を実証した。

さらに、リン酸溶液中レーザー照射による絶縁膜上非晶質 Ge および Ge_{1-x}Sn_x 薄膜の結晶化およびリンドーピングの同時実現について検討を進めた。非晶質膜中への組成 4% の Sn 添加によりレーザー耐性が向上し (Ge: 80 mJ/cm²→Ge_{0.96}Sn_{0.04}: 270 mJ/cm²)、より高いレーザーエネルギーにおいて結晶成長が可能であった。形成した多結晶 Ge および Ge_{1-x}Sn_x 薄膜の電気特性を Hall 効果測定により調査したところ、キャリアタイプは p 型もしくは判別不能であ

った。Ge 中では、空孔欠陥に起因するアクセプタ準位が導入されることが知られている。測定された Hall 正孔濃度は最小でも $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と高く、導入されたリンの濃度がこれに達していないと示唆された。従って、リン酸溶液中レーザ照射は、Ge 基板に対するドーピング技術として有望である一方、絶縁膜上多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜への適応は困難と考えられる。

第 4 章においては、PLA による絶縁膜上多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜への n 型および p 型ドーピング技術の構築を行なった。本手法における下層への熱ダメージを推定すべく、 H_2O /非晶質 $\text{Ge}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造における温度シミュレーションを行なった。レーザエネルギー $250 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の照射において、非晶質 Ge 層の完全溶解が示唆され、表面温度は 1000°C に達するとわかった。一方、 SiO_2 中における最大到達温度は 400°C を下回り、 SiO_2/Si 界面においては 100°C 以下であった。すなわち、下層配線層やデバイスに対する低い熱ダメージが期待できるとわかった。

本手法におけるドーパントの偏析抑制効果を検証すべく偏析しやすい Sb を選択し、絶縁膜上 Sb ドープ非晶質 $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}$ 膜の結晶化および Sb の活性化を試みた。SIMS 測定の結果、導入 Sb 濃度 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料において、レーザ照射後の膜中 Sb 濃度は $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と、高い Sb 濃度を維持できるとわかった。加えて、レーザ照射後の膜中 Sb 濃度は、導入 Sb 濃度により制御でき、導入 Sb 濃度を $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ まで増やした試料において、PLA 後の膜中 Sb 濃度は $4.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ まで増加した。これは、本手法における偏析抑制効果を示唆する結果である。硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により、導入 Sb 濃度 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の試料における Sb の化学結合状態を評価した。結晶化した試料では、レーザエネルギー密度によらず、活性化率および活性化濃度はほぼ一定で、平均値はそれぞれ、64% および $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。従来手法を大きく上回る活性化率が得られ、高濃度に Sb を活性化できるとわかった。Hall 電子移動度および Hall 電子濃度を評価したところ、どちらもレーザエネルギーの増加により向上し、完全溶解するエネルギー以上では飽和する傾向がみられた。Hall 電子濃度は導入 Sb 濃度の増加により向上し、導入 Sb 濃度 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ において、 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と高い値が得られた。Hall 電子移動度は、同一電子濃度における単結晶 n 型 Si に匹敵しており、水中 PLA による高品質かつ高濃度 n 型ドーピングに成功した。

さらに、様々なドーパントに対して水中 PLA 法による活性化を試み、ドーパントの振る舞いを調査した。HAXPES 測定により、P, Al, Ga, および In はレーザエネルギーの増加に伴い膜中濃度が減少する一方、As および Sb はほぼ一定を保つことがわかった。その原因として、水による酸化を推測した。 H_2O およびドーパント酸化物中の酸素原子のケミカルポテンシャルを比較したところ、As および Sb の酸化物は形成されにくい一方、P, B, Al, Ga, および In の酸化物は形成されやすいことがわかった。濃度減少がみられるドーパントと一致しており、水による酸化の抑制が重要であると示唆された。電気特性においても、酸化されやすいドーパントの場合、キャリア濃度の減少がみられた。酸化抑制によるキャリア濃度向上を目指して、レーザ照射回数に注目した。レーザ照射回数の低減に伴い、キ

キャリア濃度が増加し、Gaにおいて $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の高い Hall 正孔濃度が得られた。これは、レーザー照射毎にドーパント濃度が減少することを示唆しており、ケミカルポテンシャルに基づく理解を裏付けるものである。水中 PLA によるドーパントの活性化において、水による酸化が重要であることを見出し、酸化されにくいドーパントの選択および酸化の抑制（レーザー照射回数の低減）により、高いキャリア濃度を有する多結晶 p 型および n 型 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の形成を実証した。

第 5 章においては、第 4 章において構築した絶縁膜上低温ドーピング技術の応用として、水中 PLA により形成した多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の熱電物性の解明と熱電発電素子の試作を行なった。作製した n 型多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の室温における Seebeck 係数 (S) および電気伝導率 (σ) 評価の結果、パワーファクタ ($P=S^2\sigma$) は最大で $9.2 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^{-1}$ と高く、InP(001) 基板上に形成したエピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜と同等であり、n 型 SiGe バルクおよび n 型 BiTeSe 薄膜と比較しても遜色ない値であった。熱伝導率評価の結果、 $3.0 \text{ W}/\text{mK}$ とバルク Ge と比較して 1/20 に抑制されており、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルクおよびエピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜と同等であった。この結果、室温における熱電性能指数 ($zT=S^2\sigma T/\kappa$) は 0.09 と、n 型 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ バルクおよびエピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜に匹敵する値が得られた。以上より、水中 PLA により形成した多結晶 n 型 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の優れた熱電物性を実証した。

水中 PLA を用いた低温 n 型および p 型ドーピング技術を用いて、低温プロセスによる絶縁膜上熱電発電素子の形成とその動作実証を行なった。水中 PLA を用いて n 型および p 型多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を絶縁膜上に形成し、パターンニングおよび電極形成を行い、n 型 2 段および p 型 3 段からなる薄膜熱電発電素子を試作した。温度差 10 K において 40 pW の熱電発電を観測し、低温プロセスによる絶縁膜上多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜熱電発電素子の動作を実証した。