

氏名（本籍）	いし 井 ひろ と 石 井 寛 仁（大阪府）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 1193 号
学位授与の日付	2024 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Ge 系光電融合デバイスに向けた界面エンジニアリングに関する研究

論文審査委員	（主査）客員教授 前田 辰郎
	教授 藤代 博記 教授 谷口 淳
	教授 常盤 和靖 准教授 生野 孝
	教授 岡村 総一郎

論文内容の要旨

ゲルマニウム (Ge) は高い移動度とシリコン (Si) プロセスとの親和性から、近年 Si に代わる新しいチャネル材料として高速電子デバイスでの応用が期待されている。一方、そのバンドギャップは 0.665 eV であり通信波長帯を含む近赤外域での高い光吸収特性から、近赤外線センサーとして、最先端 Si 集積回路との光電融合デバイス実用化の鍵となる材料である。しかしながら、Ge のデバイス応用には、Si と比べて金属や絶縁膜との半導体界面の安定性に大きな課題がある。その原因は、Ge 表面に形成される Ge 酸化膜 (GeO_x) の欠陥などの不完全性やプロセス的な脆弱性にある。本研究は、新たな Ge 表面形成技術と 3 価の金属酸化膜と Ge との界面エンジニアリングで、デバイス性能を左右する Ge 界面特性の質的向上を目指した。Ge 表面形成技術では、Ge の原子層レベルでの終端とエッチングを目指して、新たにヨウ化水素 (HI) プラズマと O₂ プラズマを用いた表面処理方法を開発し、表面構造の解析からその有効性を検証した。絶縁性酸化膜/Ge 界面では high-k 材料である Y₂O₃ を選択し、MOS 構造や MOSFET における界面形成技術の確立とデバイス特性への影響について研究を行った。導電性酸化膜/Ge 界面では、透明導電膜と知られる In₂O₃ を上部電極とした表面照射型 Ge 光検出デバイスの高性能化を目標として研究を実施した。本研究は、将来の Ge 系光電融合デバイス実現に向けて、新たな Ge 表面形成手法を開拓するとともに、Ge 界面の高品質化、安定化に 3 価の金属酸化膜の有効性を検証、実証するものである。

本論文は、研究背景と研究目的(第 1 章)、原子層レベルの Ge 表面形成技術 (第 2 章)、電

子デバイスの高性能化に向けた絶縁性酸化膜/Ge 界面 (第 3 章), 光検出デバイスのための導電性酸化膜/Ge 界面 (第 4 章), 最後に総括 (第 5 章)で構成される. 以下に本論文の主体となる第 2 章, 第 3 章, 第 4 章の概要について示す.

第 2 章では, Ge 表面の新たな形成手法として, ハロゲン系ガスである HI プラズマによる Ge 表面の原子層終端と O₂ プラズマを用いた終端原子の離脱および酸化プロセスを検討した. 表面解析には, 逐次的に XPS にて構造解析を行い, Ge を HI プラズマに晒すと, Ge 表面に存在する GeO_x は常温でエッチングされること, GeO_x が除去された後の Ge 表面原子の結合状態は I 原子と H 原子で終端されることがわかった. 次に, この原子層終端面は O₂ プラズマで, I 原子は除去され Ge 表面に GeO_x が再形成されることを明らかにした. さらに, HI プラズマと O₂ プラズマによる周期的処理をすることで, GeO_x のエッチングと再酸化プロセスの原子層エッチングが可能であることを明らかにした. この常温 HI/O₂ サイクリックドライエッチングは基板バイアスのない等方的な手法であるため, 平面的な Ge チャンネル構造の形成だけでなく, 3 次元チャンネル形成への適用も可能である.

第 3 章では, 3 価の導電性酸化膜として Y₂O₃ を選択し, 良好な界面特性をもつ Ge MOS 構造の作製を目標として研究を実施した. Y₂O₃ は GeO_x とミキシングすることで, Y がドーパされた GeO_x 反応層を界面に形成し, GeO_x のプロセス的な脆弱性を克服することができる. 今回我々は, Y₂O₃ の堆積に加え, 2 つの新規プロセスを導入し, 界面に与える影響を調査した. 1 つ目は, 耐熱性の高い Ge MOS 構造を作製するため, 金属電極および絶縁性酸化膜を同一チャンバー内で連続堆積させる *in-situ* プロセスの導入である. MOS キャパシタや MOSFET のデバイスの作製および評価を行った結果, GeO_x/Ge 界面では界面準位の劣化が起こる高い温度条件においても低い等価酸化膜厚と界面準位密度を維持しつつ, 熱的安定性の高い Ge MOS 構造の作成に成功した. 2 つ目は, Y₂O₃ と GeO_x のミキシングを促進させるための Ge 表面活性化プロセスを考案した. 表面活性化プロセスとは, 高真空中での N₂ 熱処理によって GeO_x を熱的に除去し, Ge 表面の活性化と平坦化を行うものである. 表面活性化直後に *in-situ* で Y₂O₃ を堆積させると, O₂ プラズマによる GeO_x 形成と Y₂O₃ とのミキシングが加速され, 高い耐熱性と低界面準位の Ge MOS 構造が形成できる. Y₂O₃ と 2 つの新規プロセスの導入により, 界面構造の熱的安定化と, 平坦かつ界面準位の低い Ge MOS 構造を実現した.

第 4 章では, 3 価の導電性酸化膜である In₂O₃ 膜を上部電極として使用した Ge ショットキーフォトダイオードの界面形成と広帯域光検出性能について研究を実施した. 一般的にセンサーチップは, 表面照射型の光検出器が必要とされているため, 近赤外域の光を透過する赤外域透明導電性酸化膜 (TCO: Transparent conductive oxide) が用いられる. 特に, 本研究で採用した H をドーパした In₂O₃ 膜は可視から近赤外域の光を広く透過し, 液晶ディスプレイや太陽電池などの表面電極として広く利用されている. TCO/Ge ダイオードの電気特性から n/p 両方の Ge においてショットキー障壁が形成されることを確認した. さらに, 電子のショットキー障壁高さは TCO の仕事関数と Ge の電子親和力の差とほぼ同程度であり理想的なショットキー接合を形成することがわかった. TEM 観察からは, TCO/Ge 界面には界面層が存在しないことから, GeO_x が TCO 中にミキシングすることで直接接合

になると予想される。また、TCO を介して波長 800-1800 nm の広帯域の光応答検出に成功し、その感度特性から短波長側で特に高い量子効率が得られることがわかった。これは、理想的な TCO/Ge 界面の形成の効果であると考えている。

以上の結果から、本研究では、HI/O₂ プラズマを用いた新たな Ge 表面形成手法を見だし、3 価の導電性酸化物を使用した Ge の界面エンジニアリングによって、電子デバイス、光デバイスどちらにおいてもその性能を向上させる有効な手法であること明らかにした。HI プラズマによって GeO_x が除去可能であり、I 原子、H 原子で終端された Ge 表面が形成できること、Y₂O₃ と GeO_x がミキシングを促進し、平坦かつプロセス的に安定した界面層を形成できること、TCO と GeO_x のミキシングから界面層のない TCO/Ge 直接接合を形成し、理想的な整流特性と広帯域の光応答検出性能を見出したことは新しい発見である。今後、原子層レベル Ge 表面制御と 3 価の導電性酸化物を利用した酸化物/Ge 界面エンジニアリングによって、新たな Ge 系光電融合デバイスの実現が期待される。

論文審査の結果の要旨

Ge は高い移動度と Si-LSI プロセスとの高い親和性から、近年 Si に代わる新しいチャネル材料として期待されている。また、そのバンドギャップは 0.665 eV であり通信波長帯など近赤外域での高い光吸収性から、近赤外線センサーとしても有用である。したがって、最先端 Si 集積回路との光電融合デバイス実用化の鍵となる材料でもある。一方で、Ge は Si と比べて金属や絶縁膜との半導体界面の安定性に大きな課題がある。その原因は、Ge 表面に形成される Ge 酸化膜の欠陥やプロセス的脆弱性にある。本研究は、新たな Ge 表面形成技術と酸化膜と Ge との界面エンジニアリングで、デバイス性能を左右する Ge 界面特性の質的向上を目指している。本論文では、Ge 表面形成技術では、Ge の原子層レベルでの終端とエッチングを目指して、新たにヨウ化水素 (HI) プラズマと O₂ プラズマを用いた表面処理方法を開発し、表面構造の解析からその有効性を検証している。また、絶縁性酸化膜/Ge 界面では high-k 材料である Y₂O₃ を選択し、MOS 構造や MOSFET における界面形成技術の確立とデバイス特性への影響について研究を行った。導電性酸化膜/Ge 界面では、透明導電膜と知られる In₂O₃ を上部電極とした表面照射型 Ge 光検出デバイスの高性能化を目標として研究を実施している。本研究は、将来の Ge 系光電融合デバイス実現に向けて、新たな Ge 表面形成手法を開拓するとともに、Ge 界面の高品質化、安定化に 3 価の金属酸化膜の有効性を検証、実証するものである。

本論文は、研究背景と研究目的(第 1 章)、原子層レベルの Ge 表面形成技術 (第 2 章)、電子デバイスの高性能化に向けた絶縁性酸化膜/Ge 界面 (第 3 章)、光検出デバイスのための導電性酸化膜/Ge 界面 (第 4 章)、最後に総括 (第 5 章)で構成される。

第 2 章では、Ge 表面の新たな形成手法として、ハロゲン系ガスである HI プラズマに

よる Ge 表面の原子層終端と O₂ プラズマを用いた終端原子の離脱および酸化プロセスを検討している。表面解析には、逐次的に XPS にて構造解析を行い、Ge を HI プラズマに晒すと、Ge 表面に存在する GeO_x は常温でエッチングされること、GeO_x が除去された後の Ge 表面原子の結合状態は I 原子と H 原子で終端されることを示した。次に、この原子層終端面は O₂ プラズマで、I 原子は除去され Ge 表面に GeO_x が再形成されることを明らかにした。さらに、HI プラズマと O₂ プラズマによる周期的処理をすることで、GeO_x のエッチングと再酸化プロセスの原子層エッチングが可能であることを明らかにした。この常温 HI/O₂ サイクリックドライエッチングは基板バイアスのない等方的な手法であるため、平面的な Ge チャネル構造の形成だけでなく、3 次元チャネル形成への適用も可能で新たな技術である。

第 3 章では、3 価の絶縁性酸化膜として Y₂O₃ を選択し、良好な界面特性をもつ Ge MOS 構造の作製を目標として研究を実施している。Y₂O₃ は GeO_x とミキシングすることで、Y がドーパされた GeO_x 反応層を界面に形成し、GeO_x のプロセス的な脆弱性を克服することができる。今回、Y₂O₃ の堆積に加え、2 つの新規プロセスを導入し、界面に与える影響を調査した。1 つ目は、耐熱性の高い Ge MOS 構造を作製するため、金属電極および絶縁性酸化膜を同一チャンバー内で連続堆積させる *in-situ* プロセスの導入である。MOS キャパシタや MOSFET のデバイスの作製および評価を行った結果、GeO_x/Ge 界面では界面準位の劣化が起こる高い温度条件においても低い等価酸化膜厚と界面準位密度を維持しつつ、熱的安定性の高い Ge MOS 構造の作成に成功している。2 つ目は、Y₂O₃ と GeO_x のミキシングを促進させるための Ge 表面活性化プロセスを考案した。表面活性化プロセスとは、高真空中での N₂ 熱処理によって GeO_x を熱的に除去し、Ge 表面の活性化と平坦化を行うものである。表面活性化直後に *in-situ* で Y₂O₃ を堆積させると、O₂ プラズマによる GeO_x 形成と Y₂O₃ とのミキシングが加速され、高い耐熱性と低界面準位の Ge MOS 構造が形成できる。Y₂O₃ と 2 つの新規プロセスの導入により、界面構造の熱的安定化と、平坦かつ界面準位の低い Ge MOS 構造を実現する新たな成果である。

第 4 章では、3 価の導電性酸化膜である In₂O₃ 膜を上部電極として使用した Ge ショットキーフォトダイオードの界面形成と広帯域光検出性能について研究を実施している。一般的にセンサーチップは、表面照射型の光検出器が必要とされているため、近赤外域の光を透過する赤外域透明導電性酸化膜 (TCO: Transparent conductive oxide) が用いられる。特に、本研究で採用した H をドーパした In₂O₃ 膜は可視から近赤外域の光を広く透過し、液晶ディスプレイや太陽電池などの表面電極として広く利用されている。TCO/Ge ダイオードの電気特性から n/p 両方の Ge においてショットキー障壁が形成されることを確認した。さらに、電子のショットキー障壁高さは TCO の仕事関数と Ge の電子親和力の差とほぼ同程度であり理想的なショットキー接合を形成することがわかった。TEM 観察からは、TCO/Ge 界面には界面層が存在しないことから、GeO_x が TCO 中にミキシングすることで直接接合になると予想される。また、TCO を介して波長 800-

1800 nm の広帯域の光応答検出に成功し、その感度特性から短波長側で特に高い量子効率が得られることを示した。これは、理想的な TCO/Ge 界面の形成の効果であると結論付けている。

最後に第 5 章では、本論文を総括するとともに、今後の課題および本研究の成果から期待される Ge 系光電融合デバイスの今後の展望を示している。

本論文は、多くの新たな知見と有用な技術が生み出されており、その成果の一部は、2 篇の原著論文として公開されている。よって、博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。