

MOCVD 法で Ge 基板上に作製した GeSn エピタキシャル膜の格子定数の精密評価

Detailed Evaluations of Lattice Parameters in GeSn Epitaxial Films Fabricated by MOCVD

須田 耕平, 徳武 寛紀, 山本 章太郎, 武内 一真, 日比野 祐介, 小椋 厚志
Kohei Suda, Hiroki Tokutake, Shotaro Yamamoto, Kazuma Takeuchi, Yusuke Hibino, Atsushi Ogura

明治大学
Meiji University

本課題では、有機金属化学気相成長法で Ge 基板上に作製した GeSn エピタキシャル膜の Sn 濃度の評価を目的とし、BL19B2 での X 線回折法による格子定数の精密測定を実施した。今回の実験により、H₂ 供給が Sn 濃度の増加に有効であることが明らかになった。高 Sn 濃度 GeSn エピタキシャル膜の実現に一歩近づいたと考える。

キーワード： GeSn、X 線回折法、格子定数評価

背景と研究目的：

GeSn はポストスケーリング材料であり、Ge よりも高い移動度を有することで注目されて久しい。また、本材料は ULSI の歪み印加技術への適用も可能であり、Ge チャネルへの圧縮歪み印加により正孔移動度の更なる向上が期待できる。印加される歪み量は GeSn エピタキシャル膜の Sn 濃度により制御されるため、高い Sn 濃度を有する GeSn エピタキシャル膜の実現が求められる。しかしながら、Ge に対する Sn の固溶度は 1%程度とされている。高 Sn 濃度 GeSn エピタキシャル膜を実現するためには、固溶度以上の多量の Sn 原料の分解を促し、適切に Sn を取り込むための成長メカニズムの理解が重要になると考える。さらに最近では、GeSn の量産化を視野に入れた新規作成手法の開発も目覚ましい。これまでに我々は、GeSn を有機金属化学気相成長(Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD)法で作製することに世界に先駆け成功してきた[1]。我々が新規提案をした tertiarybutylgermane (t-C₄H₉GeH₃)および tetraethyl tin [(C₂H₅)₄Sn]両原料は、現在の主流原料である GeH₄ および SnH₄ に比べ爆発性や自然発火性などの点で安全性が非常に高い。それゆえ、量産時の安全設備投資のコスト低減にも大きく貢献し得ると考える。

本課題では、安全性と量産性に優れる MOCVD 法でエピタキシャル成長させた GeSn 薄膜に対し、実験室系 XRD では装置分解能などにより測定が困難であった格子定数の精密評価に取り組んだ。前述のように、印加し得る歪み量は GeSn エピタキシャル膜の Sn 濃度に依存する。そのため、エピタキシャル成長している Sn 濃度を精密に評価することが求められる。それゆえ、本実験には高分解能かつ高輝度な放射光を用いた BL19B2 が最適であると考えた。

実験：

測定試料は MOCVD 法で Ge(001)基板上にエピタキシャル成長させた GeSn 薄膜である。今回は成膜時に供給する H₂ の影響を評価するため、H₂ 供給量を 0 から 40 sccm の範囲で変化させた試料を複数用意した。(C₂H₅)₄Sn 原料は H₂ 雰囲気中で分解が促進すると考えられる[2]。これより、成膜時の H₂ 供給により GeSn エピタキシャル膜の Sn 濃度の増加が期待できる。Sn 濃度は GeSn エピタキシャル膜の格子定数から評価した。今回は、H₂ 供給量 20 sccm で作製した試料を中心に報告する。なお、基板温度は 340°C、成膜圧力は 30 Torr、成膜時間は 120 min、原料供給量は Ge が 3.5×10⁻⁵ mol/min、Sn が 3.5×10⁻⁶ mol/min とした。

BL19B2 を使用し、X 線回折法による 2θ/θ 測定を実施した。なお、本実験では HUBER 社製の多軸回折計を使用した。X 線のエネルギーは 10 keV とし、入射スリットは幅 0.5mm、高さ 0.2mm とした。GeSn エピタキシャル膜中の Sn 濃度は 004 回折プロファイルから、エピタキシャル成長の成否は 224 回折プロファイルからそれぞれ評価した。

結果および考察：

図 1 および 2 は Ge 基板および GeSn エピタキシャル膜の 004 回折プロファイルである。GeSn 薄膜が Ge 基板にエピタキシャル成長する場合、面直方向への格子定数の増加に伴い回折角が低角にシフトする。本試料では、GeSn エピタキシャル膜の 004 回折角は低角に約 0.25° シフトしており、これは Sn 濃度が約 1.4% の場合の数値に相当する。なお、Ge および Sn のポアソン比にはそれぞれ 0.366、0.422 を使用した[3][4]。次に、Sn 濃度が約 1.4% の GeSn エピタキシャル膜において 224 回折が観測される位置、すなわち χ 軸の角度が約 54.61° の位置に検出器を移動させ $2\theta/\theta$ 測定を実施した。その結果、図 3 に示す 224 回折プロファイルが得られたと共に、ロックンクカーブ測定により 54.61° 付近でピーク強度が最大になることを確認した(図 4)。これより、本試料がエピタキシャル成長していることが明らかになった。同様にして、 H_2 供給量が 0 sccm の場合の試料についても測定したところ、Sn 濃度は約 1.0% となった。以上より、 H_2 供給によりエピタキシャル成長する Sn 濃度が増加することが実証できた。一方で、 H_2 供給量を 40 sccm とした場合には Sn が偏析することを XPS により確認した。GeSn エピタキシャル膜を作製する際には、 H_2 供給量を調整し、Sn 原料の分解および Sn の取り込みを適切に制御する必要があると考えられる。

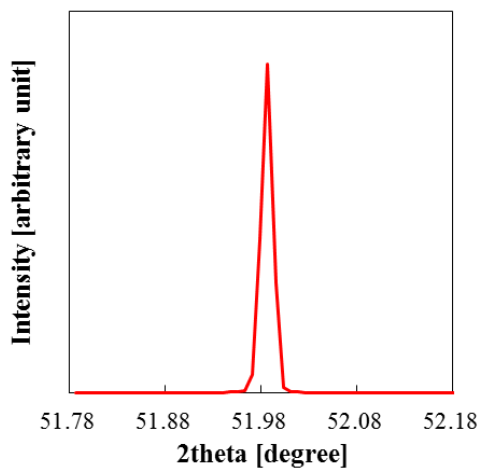


図 1. Ge 基板の 004 回折プロファイル

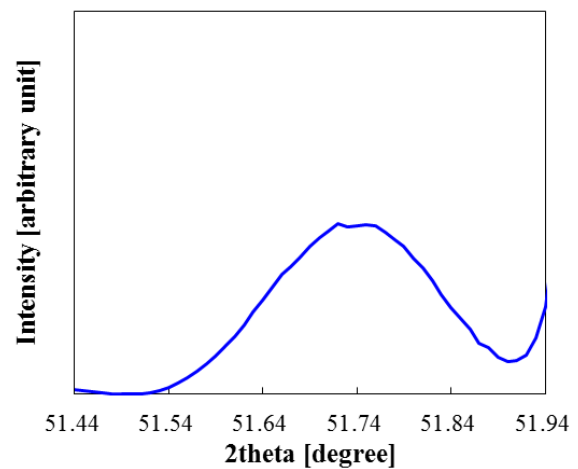


図 2. GeSn エピタキシャル膜の 004 回折プロファイル

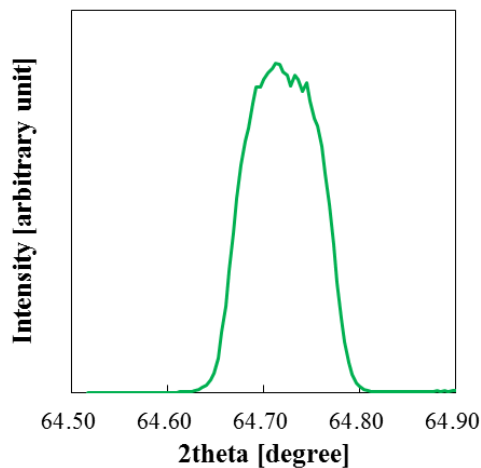


図 3. GeSn エピタキシャル膜の 224 回折プロファイル

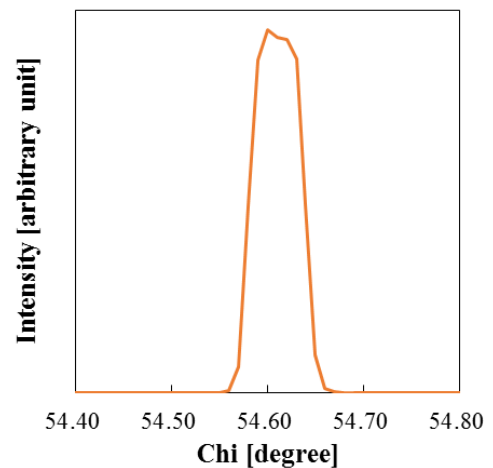


図 4. ロックンクカーブ

今後の課題：

今回作製した試料の条件系では、 H_2 供給量が 20~40 sccm の範囲に Sn 濃度が偏析するポイントが存在すると思われる。しかしながら本結果は、偏析するほどに多量の Sn 原料の分解に成功したとも解釈できる。今後は、基板温度を始めとした H_2 供給量以外の成膜条件を適切に制御するなどし、分解した Sn を膜中に取り込むことが課題であり、高 Sn 濃度 GeSn エピタキシャル膜の実現に一歩近づいたと考える。

参考文献：

- [1] K. Suda et al., *ECS Trans.* **64** (6), 697 (2014).
- [2] 須田耕平 他、「MOCVD 法による Ge 基板上での $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ エピタキシャル成長(3)」, 第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会, (2015).
- [3] W. A. Brantley, *J. Appl. Phys.* **44**, 534 (1973).
- [4] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd ed. Springer-Verlag (2004).