

MOCVD 法による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜成長における Sn 析出過程 Sn precipitation process during growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ thin films with MOCVD

三鬼悠輔¹、竹内和歌奈^{1,2}、中塚理^{1,3}、財満鎮明⁴

(1. 名古屋大院工、2. 愛知工大、3. 名古屋大未来研、4. 名古屋大未来社会創造機構)

○Y. Miki¹, W. Takeuchi¹, O. Nakatsuka^{1,2}, and S. Zaima²

(1. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ., 2. Aichi Inst. of Technol.

3. IMaSS, Nagoya Univ. 4. IIFS, Nagoya Univ.)

E-mail: nakatuka@alice.xtal.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は約 8%以上の Sn 組成において直接遷移化し[1]、既存の Si LSI プロセスとも親和性が期待できるため、Si LSI に集積可能な材料として注目されている。近年、大量生産に向いており、無機金属原料よりも安全性の高い有機金属 (MO) 原料を用いた化学気相成長 (CVD) 法による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜形成が報告されている [2, 3]。前回、我々は Sn 原料として tetrakis-dimethylamino-tin (TDMASn) を用いることで、低温においても高い分解量によって、従来の Sn 原料よりも効果的な Sn 供給を期待できることを示し、Sn 組成 4.9%を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の形成を報告した[4]。一方、過剰な Sn 供給に伴う Sn 析出も明らかとなっており、更なる高 Sn 組成化に向けては、Sn 析出の抑制、制御が課題である。本研究では、成長温度や TDMASn 分圧、成長時間が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜中の Sn 組成や Sn 析出に与える影響を詳細に調査した。

【試料作製】化学洗浄および水素雰囲気中での熱清浄化 (600 °C、10 分間) を施した Ge(001)基板上に MOCVD 法を用いて $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を成長した。成長温度は 260~350 °C の間で制御した。成長圧力は 33 kPa とした。Ge 原料として tertiary-butyl-germane (*t*-BGe) を用い、分圧を 7.8 Pa で固定した。Sn 原料として TDMASn を用い、その分圧を $1.1 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-2}$ Pa の範囲で制御した。

【結果および考察】様々な TDMASn 分圧において 120 分間成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜中の格子置換 Sn 組成の成長温度依存性を Fig. 1 に示す。格子置換 Sn 組成は X 線回折 (XRD) 2次元逆格子空間マップより算出した。いずれの TDMASn 分圧に対しても成長温度の低減により Sn 組成が増大する。一方で、270 °C 以下で形成した試料では、Sn 析出に起因して、5%程度の高 Sn 組成領域に加えて約 1%程度の低 Sn 組成領域の形成が確認された (白抜きシンボル)。

Sn の析出過程を調査するために、成長温度 270 °C、TDMASn 分圧 1.2×10^{-3} Pa において成長時間 30 から 120 分間で $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を形成した。形成した試料の平面 SEM 像を Fig. 2(a)-(c)、XRD 2θ - ω 測定の結果を Fig. 2(d) に示す。SEM 像より、成長時間の増加に伴い、 β -Sn 析出量および表面ラフネスの増大が観測された。XRD 2θ - ω 測定の結果より、成長時間 30 分間の試料では $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に起因する単一の回折ピークが観測されるのに対し、成長時間 60 分間以上の試料では、より高角側にも回折ピークが現れ、成長時間とともにピーク強度の増加が確認された。また、成長時間 60 から 120 分間の試料においては低角側の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 004 回折ピークの強度は増加しないことがわかった。以上の結果より、膜厚の増加に伴い $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の歪エネルギーが蓄積され、成長時間 30~60 分間の間に Sn 析出および低 Sn 組成領域の形成が生じると推測される。講演においては、下地基板の格子定数制御などの手法が、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜中の歪の制御や Sn 析出の抑制に及ぼす効果について議論する予定である。

【参考文献】 [1] D. Stange *et al.*, ACS Photonics **3**, 1279 (2016). [2] Y. Inuzuka *et al.*, Thin Solid Films **602**, 7 (2016). [3] K. Suda *et al.*, J. Crystal Growth **468**, 605 (2017). [4] 三鬼 他、応用物理学会秋季学術講演会、8p-C19-1 (2017).

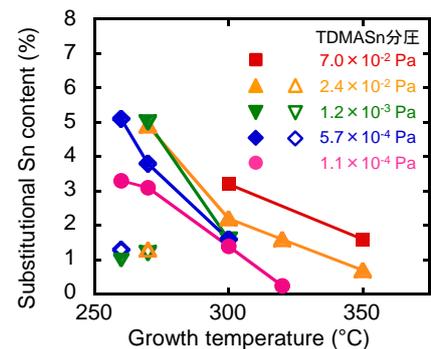


Fig. 1. The growth temperature dependence of the substitutional Sn content in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers grown with various partial pressures of TDMASn.

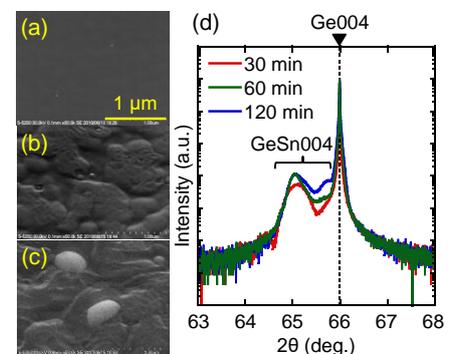


Fig. 2. (a)-(c) SEM images of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ samples prepared at 270 °C with a TDMASn partial pressure of 1.2×10^{-3} Pa for a growth time of 30, 60, and 120 min, respectively. (d) XRD 2θ - ω profile of those samples.