

絶縁膜上における CaGe_2 薄膜の固相成長

Solid phase crystallization of CaGe_2 layers on insulator

○大石遼¹, 中塚理^{1,2}, 黒澤昌志¹

(1.名大院工, 2.名大未来研)

○Ryo Oishi¹, Osamu Nakatsuka^{1,2}, and Masashi Kurosawa¹

(1. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ., 2. IMaSS, Nagoya Univ.)

E-mail: kurosawa@nagoya-u.jp

[はじめに] フラッシュメモリの更なる大容量化や 3 次元集積回路[1-3]の実現に向けて, 高移動度を有する半導体材料を絶縁膜上に形成する必要がある. 我々はゲルマニウムの 2 次元材料であるゲルマネンのダンダリングボンドを水素終端した構造である, ゲルマナン (GeH) に着目している. GeH の作製方法の 1 つとして積層構造を有する CaGe_2 を前駆体に用い, トポケミカル反応によって Ca を H と置換する手法[4]が提案されている. 今回は, 絶縁膜上における GeH の形成に向けた第一段階として, 固相成長法による CaGe_2 の形成を試行した結果を報告する.

[実験方法および結果] 固体ソース分子線堆積法を用いて, 熱酸化 SiO_2 基板 (膜厚: $1\mu\text{m}$) 上に Ca と Ge を室温で同時堆積した (膜厚: 55 nm). K セル温度は Ca : 415°C , Ge : 1170°C とした. SiO_2 でキャップした後, 真空中で熱処理 ($T_a=100\text{--}700^\circ\text{C}$, 30 min) を施し, $\text{Ca}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の結晶化を誘起した.

熱処理前後のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す. 堆積直後および $T_a=100^\circ\text{C}$ 試料では, ピークが観測されなかったことからアモルファス状態であると考えられる. $T_a=300^\circ\text{C}$ 試料では, $135, 234, 240\text{ cm}^{-1}$ 付近に CaGe_2 の E_g 振動モードに由来するピーク[5]が観測された. さらに T_a を上昇すると CaGe_2 に由来するピークは消失し, 300 cm^{-1} 付近に Ge-Ge ピークが出現した. $T_a=700^\circ\text{C}$ 試料では 400 cm^{-1} 付近に Si-Ge ピークも観測されたことから, SiO_2 中の Si との反応が生じた可能性が示唆される. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の生成を仮定し, Ge-Ge と Si-Ge ピークの面積強度比から組成を算出したところ, Si 組成 11% と見積もられた. X 線回折 2θ スキャンにおいても, $T_a \geq 300^\circ\text{C}$ の試料で結晶化が確認できた (Fig. 2). 具体的には, $T_a=300^\circ\text{C}$ 試料で CaGe_2 に由来する 6 つのピーク (図中★印) が, $T_a=500^\circ\text{C}$ 試料で多結晶 Ge の形成を示唆する回折ピークが観測された. $T_a=700^\circ\text{C}$ 試料では, 500°C 試料に比べ回折ピークの高角度側へのシフト (SiGe 混晶化) が観測された. 以上, CaGe_2 の固相成長は比較的低温の 300°C で生じること, 熱処理温度を高くし過ぎると CaGe_2 構造が消失することが判明した. 後者は, 蒸気圧の高い Ca の脱離や SiO_2 中の酸素を Ca が還元した結果だと推測している.

[謝辞] 本研究の一部は, JSPS 科研費 (20H05188, 21H01366) および公益財団法人立松財団の研究助成により実施された.

[参考文献] [1] Y. Kamata *et al.*, APEX 7, 121302 (2014). [2] K. Usuda *et al.*, APEX 7, 056501 (2014). [3] K. Kasahara *et al.*, APL 107, 142102 (2015). [4] E. Bianco *et al.*, ACS Nano 7, 4414 (2013). [5] M. Q. Arguilla *et al.*, J. Mater. Chem. C 5, 11259 (2017).

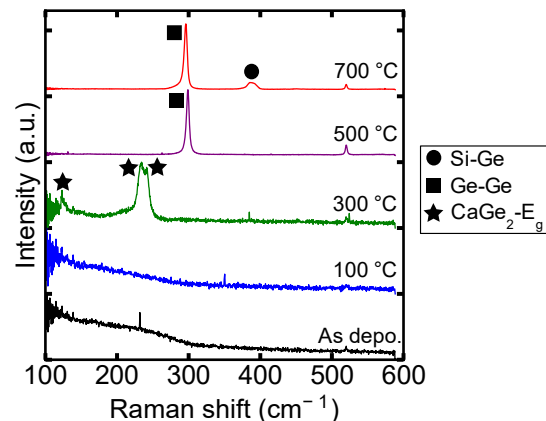


Fig. 1 Raman spectra obtained from the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers before and after annealing at $100\text{--}700^\circ\text{C}$ for 30 min .

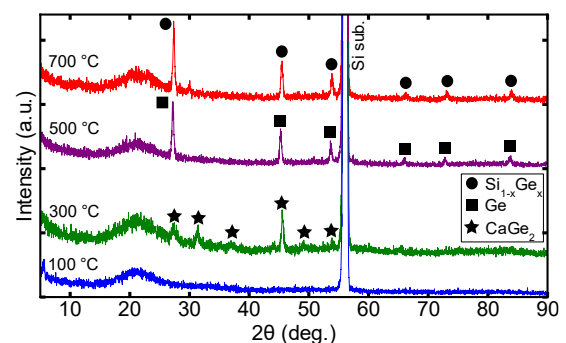


Fig. 2 XRD- 2θ profiles obtained from the $\text{Ca}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers after annealing at $100\text{--}700^\circ\text{C}$ for 30 min .