

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04880

研究課題名（和文）高Sn組成GeSn結晶創成を目指したスパッタエピタキシー法の構築

研究課題名（英文）Construction of sputter epitaxy method for GeSn crystals with high Sn concentration

研究代表者

國吉 望月（Kuniyoshi, Mizuki）

大阪大学・大学院工学研究科・招へい研究員

研究者番号：40897443

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：スパッタリング法による、固溶限以上のSnが含有したゲルマニウムスズ（GeSn）薄膜のエピタキシャル成長法の確立を目指した。基板温度やスパッタパワーを調整することでGe基板上に単結晶GeSn薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。結晶欠陥の低減や歪み緩和によるGeSn薄膜の高品質化を目指し、ELO（Epitaxial Lateral Overgrowth）技術を用いた基板の作製にも取り組んだ。作製したELO基板上にGeSnを成膜すると、結晶性の良い領域を確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光電融合材料の候補であるGeSnに関する研究の多くは、CVDやMBEで薄膜を形成し、評価方法は材料特性や電気特性について示されており、スパッタリング法による成膜や室温での光学特性に関する報告はあまり多くない。本研究では、スパッタエピタキシャル成長によりGeSnの単結晶化を実現し、その発光特性を評価した。研究がさらに進展することで単結晶GeSnの大面积化が可能となり、光電融合研究に寄与するものと予想する。

研究成果の概要（英文）：We investigated of the method for the epitaxial growth of germanium-tin (GeSn) thin films containing Sn above the solid solution limit by the sputtering method. We succeeded in epitaxial growth of single-crystalline GeSn thin film on Ge substrate by adjusting substrate temperature and sputtering power. In order to improve the quality of GeSn thin film by reducing crystal defects and strain relaxation, we also worked on the fabrication of ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) structure substrates. GeSn was deposited on the fabricated ELO substrate, areas of good crystallinity were observed.

研究分野：半導体材料

キーワード：ゲルマニウムスズ スパッタリング エピタキシャル成長 GeSn 結晶成長

1. 研究開始当初の背景

近年の情報化社会の発展によるデジタルインフラを支える技術として光電融合技術に注目が集まっている。この技術の核を担うのが、シリコン (Si) 基板上に受発光素子、光導波路、光変調器を集積するシリコンフォトニクスである。しかし Si は間接遷移型半導体であり、光源材料としては不向きである。そのため、InP や InGaAs といった直接遷移型の III-V 族化合物半導体を用いた発光素子の研究が進められているが、これらの材料は Si 基板上への結晶成長が難しいため、基板への接合技術を用いて光源素子を構築する研究が行われてきた。しかし InP や InGaAs は原価が高いこと、製造工程に接合プロセスが加わることによるコストの増加が懸念される。そこで注目されているのがゲルマニウム (Ge) である。

Ge は Si と同じ間接遷移型半導体であるが、引張歪みの印加やスズ (Sn) の添加により直接遷移型のエネルギーバンド構造へ変調することが知られており、歪み Ge や GeSn は受発光素子といった光学分野への応用が期待されている。また、Ge と Sn は Si と同じ IV 族半導体であることから、Si 基板上へのモノリシック集積が可能であり、GeSn は他の受発光素子と比較し、低コスト材料として有望視されている。GeSn 受発光素子には多くの利点があるにも関わらず、実装へ至っていない理由として Ge 中への Sn の固溶限界と格子定数差がある。Ge に対して Sn の固溶限界は 1% と極めて低く、格子定数も Ge に比べ Sn は 15% も大きい。また、Ge と Si にも約 4% の格子不整が存在し、Sn を添加することでさらに増大するため、高品質かつ高 Sn 組成 GeSn の形成は極めて困難である。

GeSn 層の膜形成に関する報告は、分子線エピタキシー法 (MBE) や化学気相成長法 (CVD) を用いたエピタキシャル成長が主であるが、MBE では大面積での成膜が困難であり、CVD では原料に爆発の危険性があるガスを用いる場合が多く、デバイスへの応用を考慮すると課題が残る。

2. 研究の目的

本研究では、光電融合素子開発を見据え、安全かつ大面積成膜可能なスパッタリング法によるエピタキシャル成長を用いた高 Sn 組成 GeSn 薄膜形成と、化合物半導体で提案されている ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 構造による欠陥低減を目指した基板の作製に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では Si(100) または Ge(100) 基板上へスパッタリング法により GeSn の成膜を行った。スパッタリングは Ge と Sn の単体ターゲットまたは、Ge 単体と GeSn 合金ターゲットによる共スパッタを行い、それぞれのスパッタパワーを調整することで Ge と Sn の組成比を任意の値に設定した。この Ge : Sn 組成比と成膜時の基板温度が GeSn 薄膜へどのような影響を与えるかについて、材料評価、光学特性評価を用いて調査した。ELO 構造の作製についても Si、Ge 両方の基板で行った。各基板に SiO₂ を堆積し、フォトリソグラフィとウェットまたはドライエッチングを用いて細線加工を行った。また、本研究では SiO₂ または Si 基板上にアモルファス GeSn 層 (a-GeSn) 堆積し、細線状に加工した後、レーザーアニールによって局所溶融・結晶化させた GeSn 細線と ELO を融合した擬似 ELO の作製にも取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 成膜時の基板温度が GeSn 薄膜に与える影響

スパッタ法によるエピタキシャル成長において、基板温度は重要なパラメータとなる。Si および Ge 基板上に GeSn を基板温度設定なし (室温) で成膜すると平坦な膜が得られるが、XRD 測定やラマン分光測定により結晶化していないことが分かった。基板温度を 500°C に設定し、GeSn を成膜すると結晶成長を確認できたが、表面に粒状の析出物が観察され (図 1(a))、EDX で組成を確認すると Sn の信号が検出された (図 1(c))。これは膜内で固溶しきれなかった Sn が凝集したものと考える。膜中の Sn 組成について、深さ方向 XPS 測定を行った結果を図 2(a) に

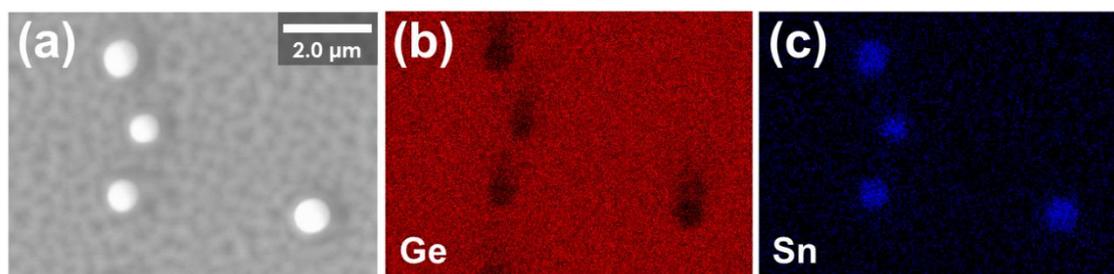


図 1. 基板温度 500°C で成膜した Ge 基板上 GeSn 膜の表面 (a)SEM 像、(b, c)EDX マッピング.

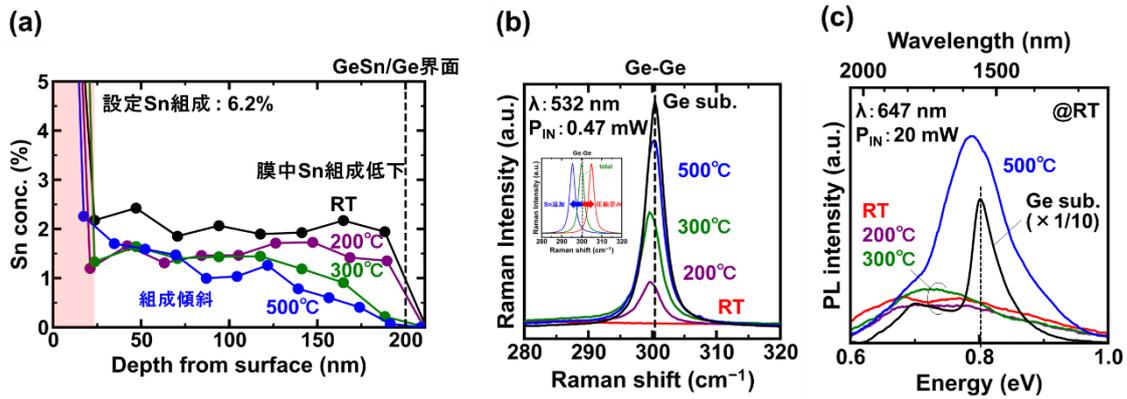


図 2. 異なる基板温度で成膜した際の Ge 基板上 GeSn 膜の各評価結果 (a)深さ方向 XPS 測定による Sn 組成、(b)ラマンスペクトル、(c)室温 PL スペクトル。

示す。設定 Sn 組成を 6.2%に固定し、基板温度を室温から 500°C の範囲で Ge 基板上に GeSn の成膜を行った。いずれの温度でも膜表面において Sn の偏析が確認され、これはスパッタ成膜時の原子の表面拡散によるものと考えられる。膜中では成膜温度が高くなるにつれ、Sn 組成の減少が見られ、基板温度 500°C 成膜では GeSn/Ge 基板界面から膜表面付近にかけて Sn 組成が徐々に上昇していることがわかった。この組成傾斜では基板界面付近の Sn 組成は低い値であるが、膜表面では固溶限界 (1%) を超える値を示した。

ラマン分光測定結果を図 2(b)に示す。基板温度上昇に伴い Ge-Ge 振動ピーク強度が増加しており、半値幅は室温を除く全ての温度で Ge 基板と同程度であることを確認した。通常、ラマンピークは Sn の添加により低波数側へシフトし、圧縮歪みの印加により高波数側へシフトする。図 2(b)ではピークシフトが見られなかったが、おそらく両効果により相殺したためだと考えられる。

図 2(c)に室温でのフォトルミネッセンス (PL) 測定結果を示す。500°C での成膜のみ Ge 基板の 1/10 を超える明瞭な発光を観測した。ラマン分光測定 (図 2(b))では基板温度が 200°C 以上の試料で Ge-Ge 振動が検出されたが、PL 測定結果を見ると 300°C 以下の試料では、ブロードなスペクトルとなった。これらの違いはラマン分光測定よりも PL 測定の方が結晶欠陥に敏感なためだと考えられる。この結果から、高温での結晶成長による結晶性向上が示唆された。

基板温度 500°C で成膜した試料の断面 TEM 像と電子線回折像を図 3 に示す。低倍率像から、界面や膜中に結晶欠陥や析出物は見られず、良好な結晶性を有していることがわかる。また、高分解能像においても、界面にミスフィット転位などは見られなかった。電子線回折像 (図 3(b)-(e)) は膜中、界面、基板の全てにおいて同様の回折像を示しており、スパッタリング法による無転位単結晶 GeSn 薄膜のエピタキシャル成長を実現した。

(2) Sn 組成が GeSn 薄膜に与える影響

成膜時の基板温度を 500°C に固定し、設定 Sn 組成を変えた際の深さ方向 Sn 組成分布を図 4(a)に示す。設定 Sn 組成の増加に従い、膜中の Sn 組成も増加する一方、全ての試料で Sn の表面偏析や組成傾斜が生じていることがわかった。

室温での PL 測定では全ての試料で明瞭な発光を観測したが、Sn 組成 4.8%と 9.3%の試料は 6.2%の試料と比較し、ピーク強度が低かった。そこで、TEM 像を確認すると Sn 組成 4.8%と 9.3%の試料は基板界面に結晶欠陥に起因すると思われるコントラストが確認でき、PL 強度の低下はおそらくこの欠陥に起因しているものと思われる。

設定 Sn 組成 9.8%では過剰な Sn が界面付近に取

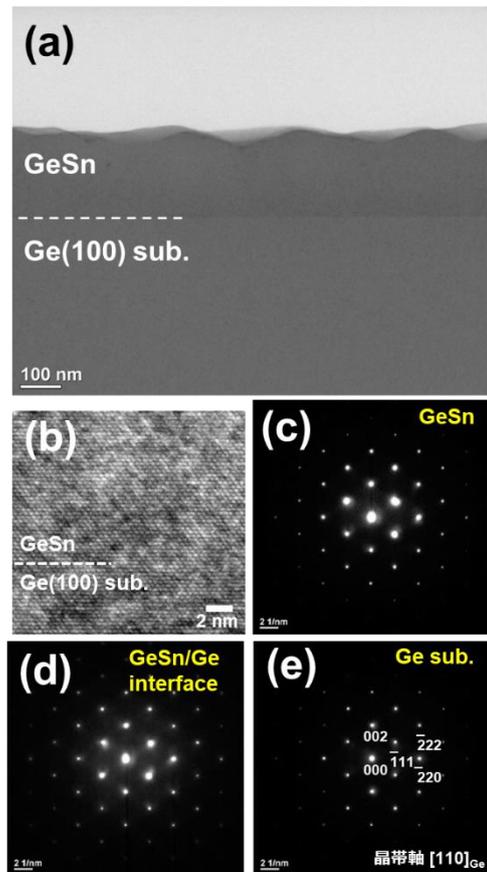


図 3. 基板温度 500°C で製膜した Ge 基板上 GeSn 膜 (Sn 設定組成 6.2%) の断面 TEM 像 (a)低倍率像、(b)高分解能像、電子線回折像 (c)膜中、(d)基板界面、(e)基板。

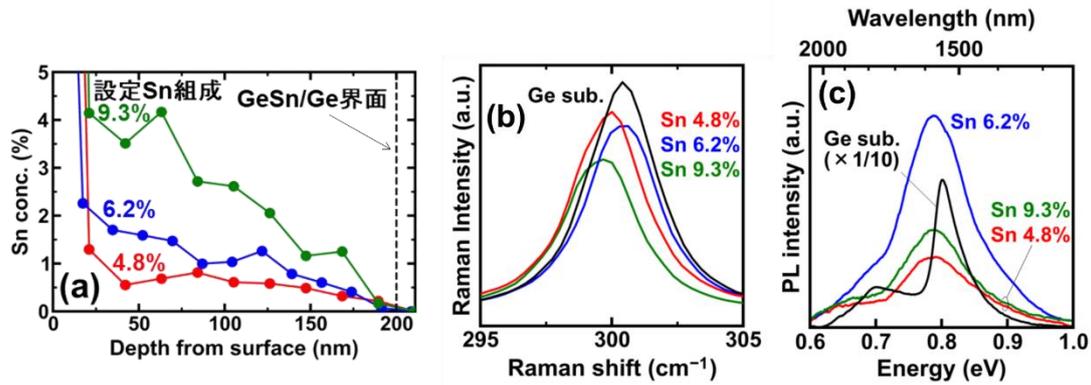


図 4. 異なる設定 Sn 組成で成膜した際の Ge 基板上 GeSn 膜の各評価結果 (a)深さ方向 XPS 測定による Sn 組成、(b)ラマンスペクトル、(c)室温 PL スペクトル。

り込まれるため、これが欠陥生成に影響を及ぼしたと考えられる。また、本実験で Sn 組成は Ge のスパッタパワーを変えることで調整しており、設定 Sn 組成 4.8%では Ge のスパッタパワーが他の条件よりも大きいため、成膜速度が速い。そのため、非平衡性が強くなりこれが界面欠陥の生成に影響していると考えられる。しかし、界面欠陥はあるものの、ラマン分光測定 (図 4(b))、PL 測定 (図 4(c)) では良好な結晶性を示しており、電子線回折像より単結晶であることもわかっている。スパッタパワーを調整することで Sn 組成を任意の値に設定でき、良好な結晶性をもつ GeSn 薄膜のエピタキシャル成長可能であることが示唆された。

(3)ELO 構造の作製

窒化ガリウム (GaN) を異種基板上で結晶成長する場合、貫通転位が生じやすくデバイスの劣化に繋がる。そこで、転位を低減する技術として ELO が提案されている (図 5(a))。本研究では同様の構造を Si または Ge 基板上へ形成し、その上に GeSn を成長させ転位の低減や歪み緩和を目指した。

まず、Si、Ge 基板上へ SiO₂ マスクをフォトリソグラフィとドライまたはウェットエッチングにより形成した。ドライエッチングは条件により基板表面が荒れる可能性があるため、本実験においては、フッ化水素酸 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 (NH₄F) の混合水溶液である Buffered HF (BHF) によるウェットエッチングが有用であった。

作製した ELO 基板上でスパッタリング法により成膜した GeSn 膜は部分的であるが、良好な結晶性と光学特性が得られ、スパッタリング法による ELO 基板上 GeSn 層形成に関する有益なデータが得られた。

また、疑似 ELO 基板作製に向けて、下地 SiO₂ 層を堆積した Si 基板上に、スパッタリングで a-GeSn を堆積し、フォトリソグラフィ技術を用いて加工を行い、レーザーアニール処理を行うことで細線状 GeSn 結晶を作製した。結果、下地 SiO₂ 膜厚を厚くすることにより、PL ピーク強度が Ge 基板の 45 倍に達する GeSn 細線を得ることができた。

ELO 構造の形成にはまだ改善すべき点があり、今後さらなる検討が必要となる。

以上より、本研究は GeSn 膜作製におけるスパッタエピタキシー法の有意性と ELO 構造の可能性を示しており、今後の光電融合研究に寄与する内容である。

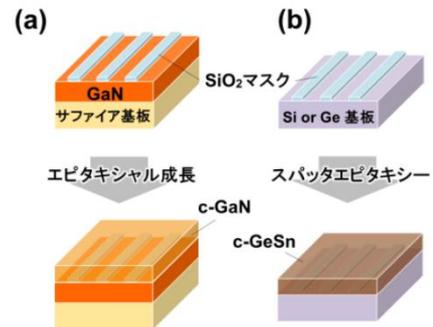


図 5. (a)ELO 技術を用いた GaN 結晶成長の基本的な構造 (b)本研究で検討した ELO 構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Shimura, R. Yamaguchi, N. Tabuchi, M. Kondoh, M. Kuniyoshi, T. Hosoi, T. Kobayashi and H. Watanabe	4. 巻 62
2. 論文標題 Controllability of luminescence wavelength from GeSn wires fabricated by laser-induced local liquid phase crystallization on quartz substrates	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SC1083 ~ SC1083
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acb9a2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 國吉 望月, 安部 和弥, 田中 信敬, 星原 雅生, 小林 拓真, 志村 考功, 渡部 平司
2. 発表標題 スパッタ成膜法によるGe(100)基板上的GeSnエピタキシャル成長
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 信敬, 安部 和弥, 星原 雅生, 國吉 望月, 小林 拓真, 志村 考功, 渡部 平司
2. 発表標題 Ge(100)基板上にスパッタ成膜したエピタキシャルGeSn層の評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Shimura, R. Yamaguchi, N. Tabuchi, M. Kondo, M. Kuniyoshi, T. Hosoi, T. Kobayashi, H. Watanabe
2. 発表標題 Controllability of Luminescence Wavelength from GeSn Wires Fabricated by Laser Zone Melting on Quartz Substrates
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤 優聖, 田淵 直人, 國吉 望月, 小林 拓真, 志村 考功, 渡部 平司
2. 発表標題 Si基板上GeSn細線のレーザー溶融結晶化と光学特性評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 信敬, 國吉 望月, 安部 和弥, 星原 雅生, 小林 拓真, 志村 志功, 渡部 平司
2. 発表標題 スパッタ成膜によるGe(100)基板上への高品質単結晶GeSn層のエピタキシャル成長
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会 - 材料・プロセス・デバイス特性の物理 - (第28回研究会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田淵 直人, 國吉 望月, 細井 卓治, 小林 拓真, 志村 考功, 渡部 平司
2. 発表標題 石英基板上GeSn細線のレーザー溶融結晶化における光吸収層の検討
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田淵 直人, 山口 凌雅, 近藤 雅斗, 國吉 望月, 細井 卓治, 小林 拓真, 志村 考功, 渡部 平司
2. 発表標題 光吸収層を有する石英基板上GeSn細線のレーザー溶融結晶化
3. 学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会 - 材料・プロセス・デバイス特性の物理 - (第27回研究会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	渡部 平司 (Watanabe Heiji) (90379115)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	志村 孝功 (Shimura Takayoshi) (90252600)	大阪大学・大学院工学研究科・准教授 (32689)	
研究 協力者	細井 卓治 (Hosoi Takuji) (90452466)	関西学院大学・工学部・准教授 (34504)	
研究 協力者	小林 拓真 (Kobayashi Takuma) (20827711)	大阪大学・大学院工学研究科・助教 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------