

硬 X 線光電子分光法による ゲルマニウムスズ薄膜の深さ方向結合状態評価

白田宏治 1, 高石理一郎 1, 吉木昌彦 1, 須田耕平 2, 小椋厚志 2, 富田充裕 1

1 東芝研開センター, 2 明治大

GeSn 結晶薄膜は、Si に代わる高ホール移動度チャネル、ひずみストレッサー、或いはバンド構造変調による光学素子材料として多様な応用が期待される。しかしながら、Sn の固溶限界は 1 atomic% オーダとされ、表面偏析を抑えた高品質・高 Sn 濃度 GeSn 薄膜の実現には、表面偏析を抑制しつつ薄膜中 Sn 濃度を % オーダで制御する必要がある。ここに、XPS と比べてより深い検出深度が得られる硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) は、上記表面情報と bulk 情報とを一括かつ分離して解析が可能と期待される。そこで本稿では、HAXPES による異なる Sn 濃度の GeSn 薄膜結晶の深さ方向化学結合状態評価を試みたので報告する。測定は、SPring-8 の SUNBEAM、BL16XU 設置の HAXPES 装置 (励起エネルギー: 7943.95 eV、電子アナライザー: SCIENTA R4000) で行った。比較用 XPS 測定には、Kratos 社 AXIS-ULTRA、モノクロ Al K α (1486.7 eV) を用いた。GeSn 薄膜試料は、(001) Ge 基板の上に、低温 (360 度以下) かつ低残留 C 濃度成長が可能な新開発有機原料[1]を採用した MOCVD 成長法 (Sn 濃度: 2 及び 3 atomic% 狙い) で形成した。図 1 に、この Sn 濃度 2% 狙い (黒線) と 3% 狙い (赤線) の GeSn 試料の HAXPES (Sn3d_{5/2}) スペクトル比較結果を示す。Sn 濃度が 2% 狙いの GeSn 試料 (黒線) では単一の Sn ピークが観測される。一方、3% 狙い試料では明確な Sn ピークの分裂 (M1 と M2) を観測した。更に、2% 狙い試料のピーク位置は、3% 狙い試料の M1 ピーク位置と一致することから、上記 M2 ピークのピーク位置は、低結合エネルギー側に位置することも、確認できた。そこで、この 2 本の光電子ピークの起源を検討する為、高強度 X 線源の特徴を生かした全反射モード HAXPES (TR-HAXPES) 測定を、3% 狙い試料に対して行った。結果、HAXPES 法に比べて表面感度が高い TR-HAXPES 測定で得られた全反射ピーク (青線) は、単一で、かつ上記 M2 ピーク位置と良く一致することが確かめられた。結果、HAXPES で観測された 3% 狙い試料の M2 ピークと M1 ピークは、それぞれ最表面に析出した Sn 層とその直下の GeSn 層起因の重畳ピークであると考えられる。尚、本稿では示さないが、従来の XPS 測定では、3% 狙い試料のピーク分裂は非常に弱く、かつ全反射測定も難しいため、図 1 の結果を得る事は容易ではない。即ち、HAXPES と TR-HAXPES を組み合わせる事で、% オーダの Sn 濃度変化に起因する GeSn 薄膜中深さ方向化学状態変化を、非破壊かつ詳細に評価可能と期待できる。

【文献】 [1] K. Suda et al., ECS J. Solid State Sci. Technol., 4 (5) (2015) 152.

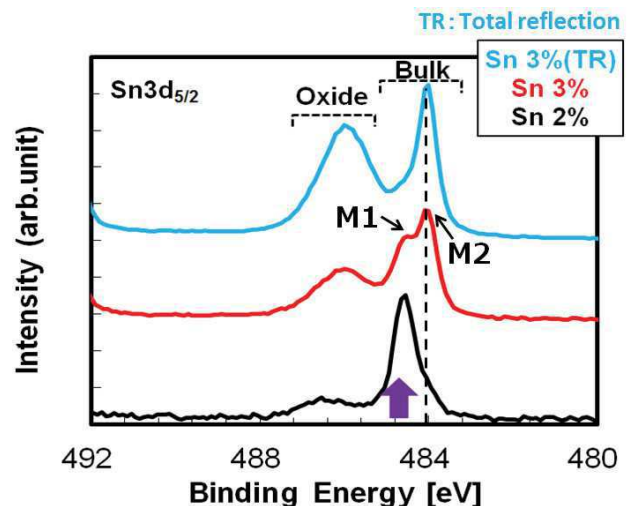


図 1 GeSn 試料の HAXPES 測定結果

TOSHIBA
Leading Innovation >>>

第10回九州シンクロtron光研究センター
研究成果報告会

明治大学
MEIJI UNIVERSITY

2016年8月3日 サンメッセ鳥栖

**硬X線光電子分光法による
ゲルマニウムスズ薄膜の深さ方向結合状態評価**

(株)東芝研究開発センター 白田宏治、吉木昌彦、高石理一郎、富田充祐
明治大学 須田耕平、小椋厚志

課題番号 2014A5060, 2014B5060, 2015A5060 @BL16XU

eco スタイル
このグループは、持続可能な
地球の未来に貢献します。

© 2013 Toshiba Corporation

アウトライン

- 背景
- 実験
HAXPES vs XPS
試料
- 結果
HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS
- 纏め

TOSHIBA Leading Innovation >>>

© 2013 Toshiba Corporation 2

GeSnのバンド構造

Sn content < 10%

Indirect transition type

Sn content > 10%

Direct transition type

Technology Evolution for Silicon Nanoelectronics Postscaling Technology, S.Zaima
Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 030001

- GeSn中Sn濃度が凡そ10%を超えると、間接遷移から直接遷移型半導体へと変化する
- GeSn中Sn濃度制御で、半導体デバイスや光学素子への応用が拓ける

TOSHIBA Leading Innovation >>>

© 2013 Toshiba Corporation 3

1st Si-based Direct Bandgap GeSn Microdisk Lasers at 2.5 μm for Monolithic Integration on Si-Platform
S. Wirths et al., Forschungszentrum Juelich, 2015 IEDM (2.6)

Compressively strained GeSn layers (Sn ~ 12at.%) were grown on Ge-buffered Si(001) using reduced pressure (RP)-CVD (340-350°C)

Results of strain-dependent k-p band structure calculations for GeSn(Sn:12.5%)

Power dependent PL spectra of an 8 μm diameter GeSn(Sn:12.5%) at 50 K

TOSHIBA Leading Innovation >>>

© 2013 Toshiba Corporation 4

GeSn素子候補例

「高移動度チャネル」

- 移動度20%up (Geに対して) [S. Gupta et al., IEDM, 398, (2011).]
- 微細channel [M.Kurosawa et al., APL 101,091905(2012).]

GeSn channel MOSFETs

「Stressor」

- 移動度向上 [B. Vincent et al., Microelectron. Eng. 88, 342 (2011).]

Anisotropically strained Ge channel MOSFETs

「高機能デバイス」

- トランジスタと光学素子 (光センサー、受光素子、導波路、発光素子) とを融合 [S.Zaima et al., JJAP, 52, 030001 (2013).]

TOSHIBA Leading Innovation >>>

© 2013 Toshiba Corporation 5

動機と課題

- GeSnデバイス: Siに代わる次世代デバイス候補 > SiGe, Ge, III-Vなどと共に注目されている
- GeSn: 全率固溶体ではない (共晶型) > Sn組成によっては、複数の相から構成される
- Sn固溶限: 低く、正確な値が不明 (1,2,或いは3%?) > GeSn中Snの構造情報は、材料設計に非常に重要
- 従来のGeSn成長: MBEが主流 > 産業利用 (製造プロセス) には不利
- 実用化に向けた2つの課題
LSI製造に適したGeSn結晶成長法と構造解析手法が必須

TOSHIBA Leading Innovation >>>

© 2013 Toshiba Corporation 6

解決方法と、その狙い

- **SUNBEAM、BL16XUにて、HAXPES装置の供用開始**
 > 産業用BLで強力なツールが稼働開始！(2014年7月)

- **新MO-CVD法でGeSn薄膜成長に成功:明治大、小椋研**
 > LSI製造に適した新結晶成長法が確立！(2014年)
 > 工業的に有利、安全、高純度エビが可能！



- Sn濃度を変えた**GeSn薄膜**試料を入手し、その物理的・化学的構造（結合状態）を、**光電子分光法（HAXPES&XPS）**で検討。

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 7

アウトライン

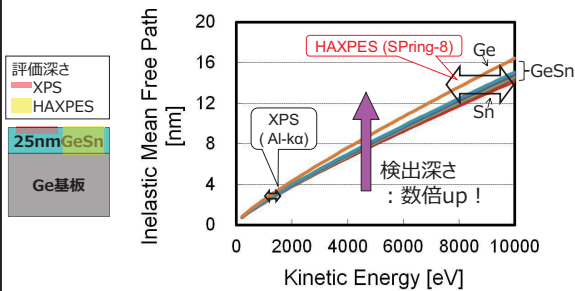
- 背景
- 実験
HAXPES vs XPS
試料
- 結果
HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS
- 纏め

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 8

IMFP* (Inelastic Mean Free Path) for GeSn (Sn:0-100%)

* Tanuma, Powell & Penn, Surface Interface Anal. 21 (1994) 165

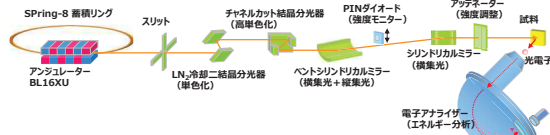


HAXPES: 表面(数nm)+Bulk情報の同時取得が可能

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 9

HAXPES@SPring-8, BL16XU



ビームライン : SPring-8 BL16XU (サンビームID)
 励起エネルギー : 7943.95 eV
 ビームサイズ : H0.05×W0.03 mm@試料位置
 光電子検出角 : ~ 89.5°(X線視射角 ~ 0.5°)
 パスエネルギー : 200 eV
 電子アナライザー : SCIENTA R4000 Lens1 10keV
 分析領域 : 約 H0.05×W4 mm (ライン状)



TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 10

XPS@Toshiba



装置 : Kratos社、AXIS-ULTRA
 線源 : モノクロ Al-Kα (1486.7 eV)
 パスエネルギー : 40 eV (wideは160eV)
 光電子検出角度 (TOA) : 90度
 分析エリア : 約0.6×0.9mm²
 測定条件 : Hybrid (磁場併用) モード

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 11

Samples

成長方法 有機金属化学気相成長 (MO-CVD) 法* 明治大、小椋研
 * K. Suda et al., ECS Trans. 64 (6), (2014) 697.

Ge原料 : t-C₄H₉GeH₃, Sn原料 : (C₂H₅)₄Sn
 基板温度 : 320 °C
 成膜圧力 : 30 Torr
 成膜時間 : 120分
 原料供給量 : 1.4E-04 mol/min. (GeおよびSn)
 キャリアガス : N₂

試料構造

GeSn	Sample #1	Sample #2
(001)Ge基板	Sn濃度 2%狙い	3%狙い

試料膜厚 : 2%狙い試料(50-100nm)、3%狙い試料(25nm)

謝辞 : 明治大、小椋研、須田さまに試料を作成頂いた。

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 12

アウトライン

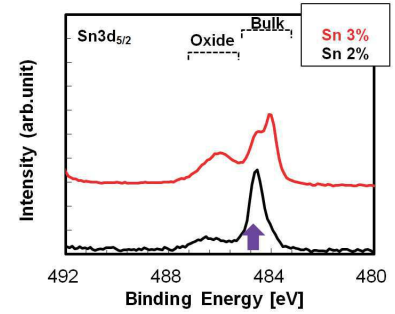
- 背景
- 実験
HAXPES vs XPS
試料
- 結果
HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS
- 纏め

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 13

HAXPES (Sn3d_{5/2})

試料構造



- GeSn(3%) : Snピークが分裂
- GeSn(2%) : Snピークが1本

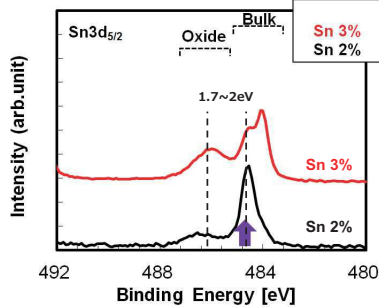
TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 14

HAXPES (Sn3d_{5/2})

Sn : 484.9eV
SnO : 486.9eV
SnO₂ : 486.6eV

試料構造



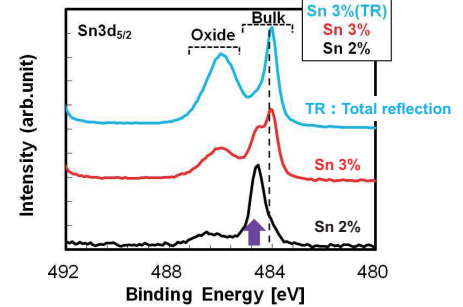
- GeSn(3%狙い)試料で、Snピークが分裂
- 表面酸化(SnO_x)によるchemical shiftは、ピーク分裂幅より大きい
- GeSn(3%狙い)試料の、深さ方向分析が重要

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 15

HAXPES (Sn3d_{5/2})

試料構造



- GeSn(3%狙い) : 分裂ピーク位置は、TR条件の表面ピーク位置と一致
- 低B.E.側Snピークは、表面偏析層の可能性

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 16

結果 (HAXPES)

- HAXPES法の可能性を最大限に活用することで、表面情報とbulk情報の同時・非破壊測定を試みた。
- GeSn薄膜中Sn濃度の増加で、GeSn薄膜のSn(Sn3d)ピーク分裂を初めて観測した。
- 最表面情報が得られるTR (全反射) 測定との併用で、Sn表面偏析GeSn層 (低B.E.側) と、bulk-GeSn層 (高B.E.側) とに、分裂ピークをアサインできる可能性が有る

TOSHIBA
Leading Innovation

© 2013 Toshiba Corporation 17

試料 (追加)

成長方法

有機金属化学気相成長 (MOCVD) 法* 明治大、小椋研
* K. Suda et al., ECS Trans. 64 (6), (2014) 697.

Ge原料 : t-C₄H₉GeH₃、Sn原料 : (C₂H₅)₄Sn
基板温度 : 320 °C
成膜圧力 : 30 Torr
成膜時間 : 120分
原料供給量 : 1.4E-04 mol/min. (GeおよびSn)
キャリアガス : N₂

試料構造

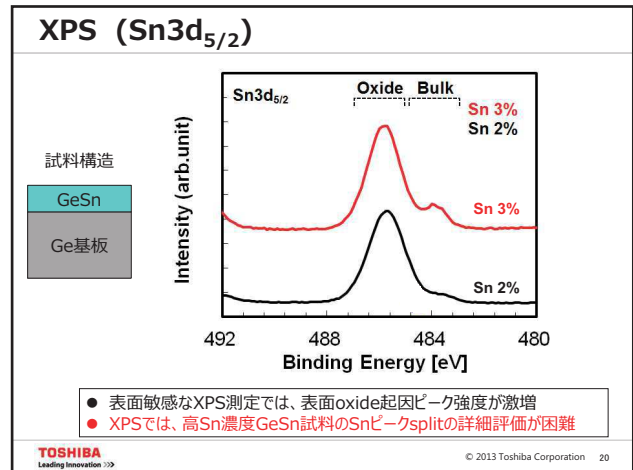
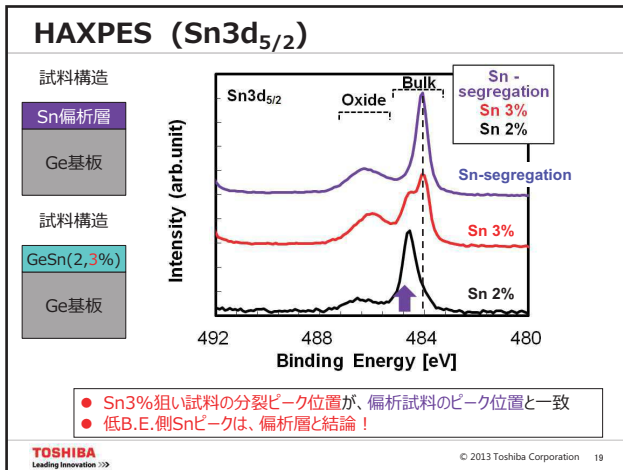
GeSn	Sn	Sample	#1	#2	#3
(001)Ge基板	(001)Ge基板	Sn濃度	2%狙い	3%狙い	偏析

試料 : 2%狙い試料(50-100nm厚)、3%狙い試料(25nm厚)、偏析狙い試料

謝辞 : 明治大、小椋研、須田さまに試料を作成頂いた。

TOSHIBA
Leading Innovation

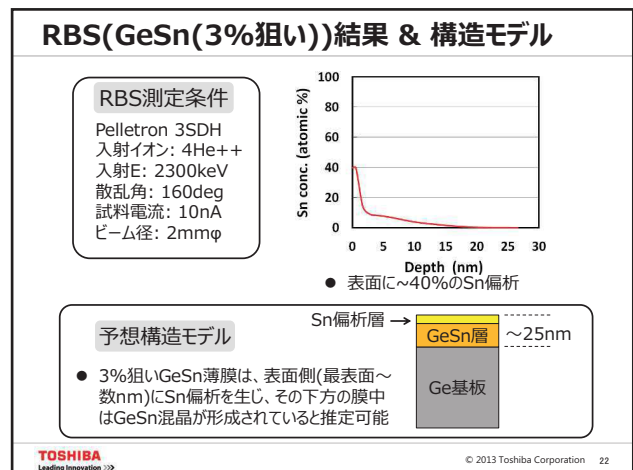
© 2013 Toshiba Corporation 18



結果

- HAXPES法の可能性を最大限に活用することで、表面情報とbulk情報の同時・非破壊測定を試みた。
- GeSn薄膜中Sn濃度の増加で、GeSn薄膜のSn(Sn3d)ピーク分裂を初めて観測した。
- 最表面情報が得られるTR (全反射) 測定と、Sn偏析試料の追加で、Sn表面偏析GeSn層 (低B.E.側) と、bulk-GeSn層 (高B.E.側) とに、分裂ピークをアサインできる
= HAXPESは深さ方向組成解析に有効である。

TOSHIBA Leading Innovation 2013 Toshiba Corporation 21



纏め

SUNBEAM、BL16XUに設置の硬X線光電子分光装置(HAXPES)を用い、Siに代わる次世代半導体材料として注目されるGeSn薄膜の化学結合状態評価を実施。

1. 深さ方向に組成分布があるGeSn薄膜で、Sn3d_{5/2}ピークの分裂：化学結合状態変化を初めて観測。
2. 表面敏感な全反射測定を追加適用することで、Sn3d_{5/2}ピークの分裂が、薄膜表面のSn偏析由来と帰結。

↓

薄膜中の表面情報とバルク情報とを、同時・非破壊分析可能なHAXPESは、実験室系評価法では得難い深さ方向化学状態(組成分布)解析に有効である。

TOSHIBA Leading Innovation 2013 Toshiba Corporation 23