

TOSHIBA

Leading Innovation >>>

SPring-8 次世代先端デバイス研究会(第3回)

- 先端半導体デバイスの開発状況と放射光利用事例 -



2016年3月18日 日本化学会 化学会館

硬X線光電子分光法 (HAXPES) による ゲルマニウムスズ薄膜の深さ方向化学結合状態評価

(株)東芝研究開発センター
明治大学

臼田宏治、吉木昌彦、高石理一郎、富田充祐
須田耕平、小椋厚志

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



東芝グループは、持続可能な
地球の未来に貢献します。

アウトライン

- **動機**

- **実験**

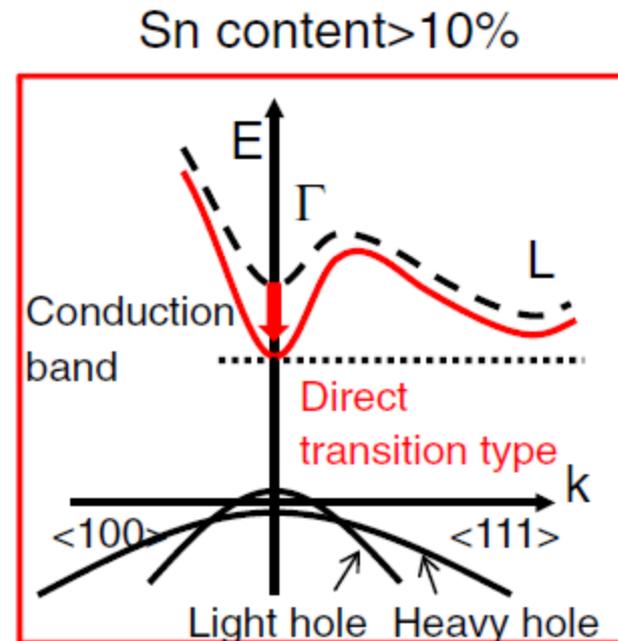
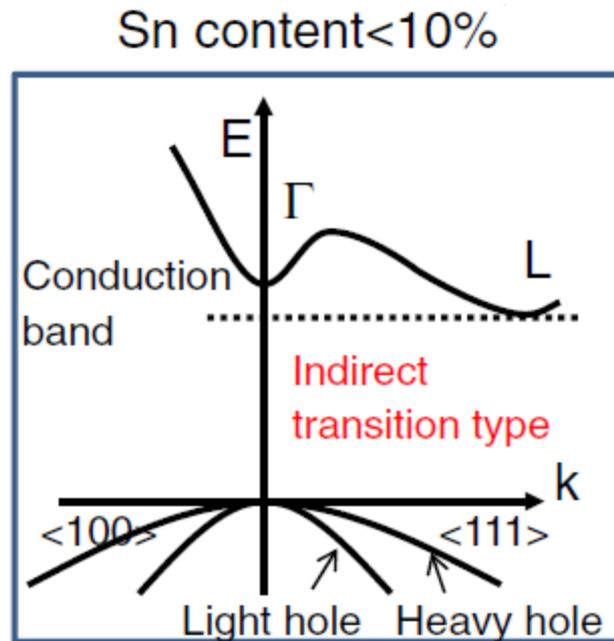
HAXPES vs XPS
試料

- **結果**

HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS

- **纏め**

GeSnのバンド構造



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



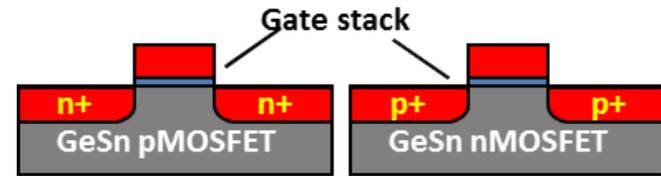
- GeSn中Sn濃度制御で、半導体デバイスや光学素子への応用が拓ける

GeSn素子候補例

「高移動度チャネル」

- 移動度向上

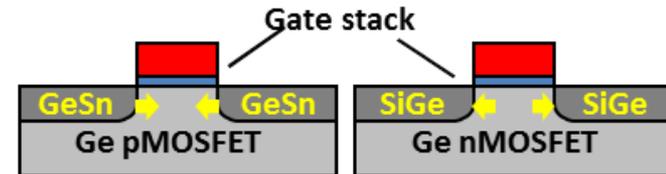
「S. Gupta *et al.*, IEDM, 398, (2011).」



「Stressor」

移動度向上

「B. Vincent *et al.*, Microelectron. Eng. 88, 342 (2011).」



「高機能デバイス」

トランジスタと光学素子とを融合

「S.Zaima *et al.*, JJAP, 52, 030001 (2013).」

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固溶限：低く、正確な値が不明**
＞ 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**
＞ 産業利用の観点で代替手法の検討が重要



- **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

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）
 - ＞ 工業的に有利な、安全で均一なエピ成長法として注目



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

アウトライン

- 動機

- 実験

HAXPES vs XPS
試料

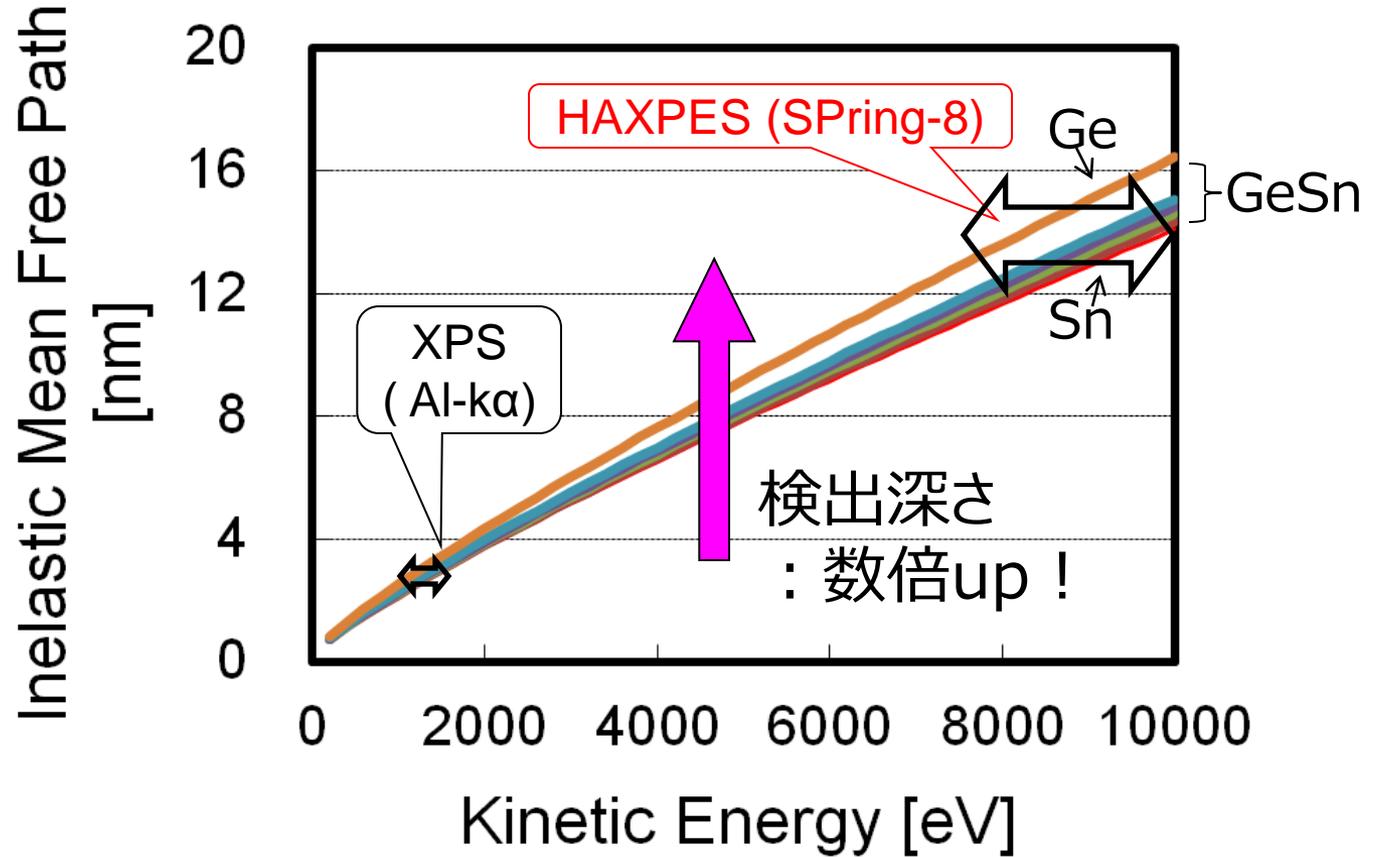
- 結果

HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS

- 纏め

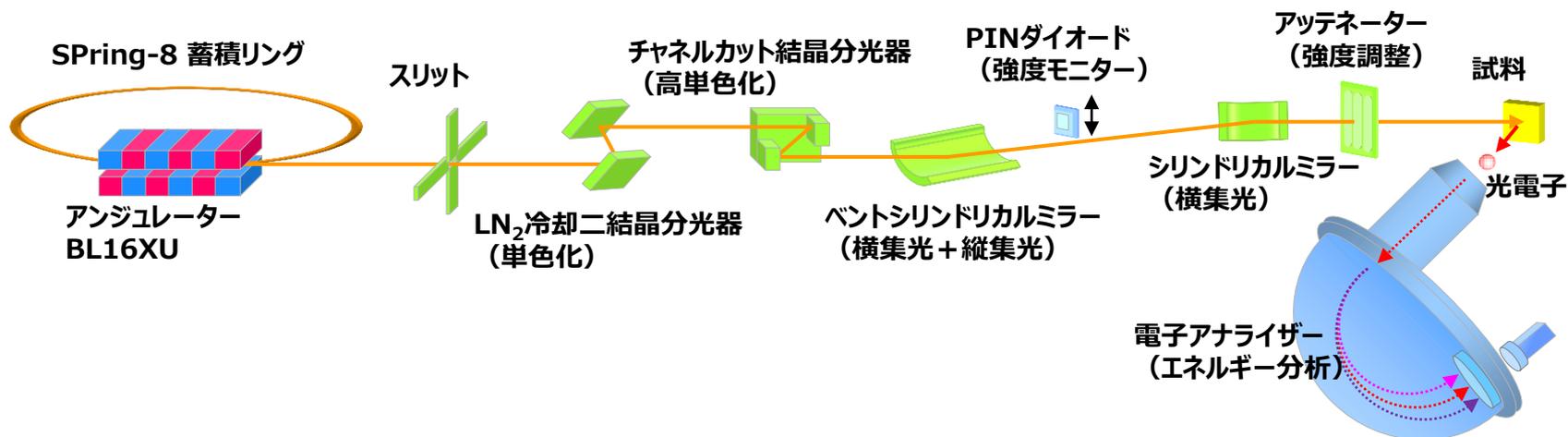
IMFP* (非弾性平均自由行程) GeSn (Sn:0-100%)

* 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

HAXPES@SPring-8、BL16XU

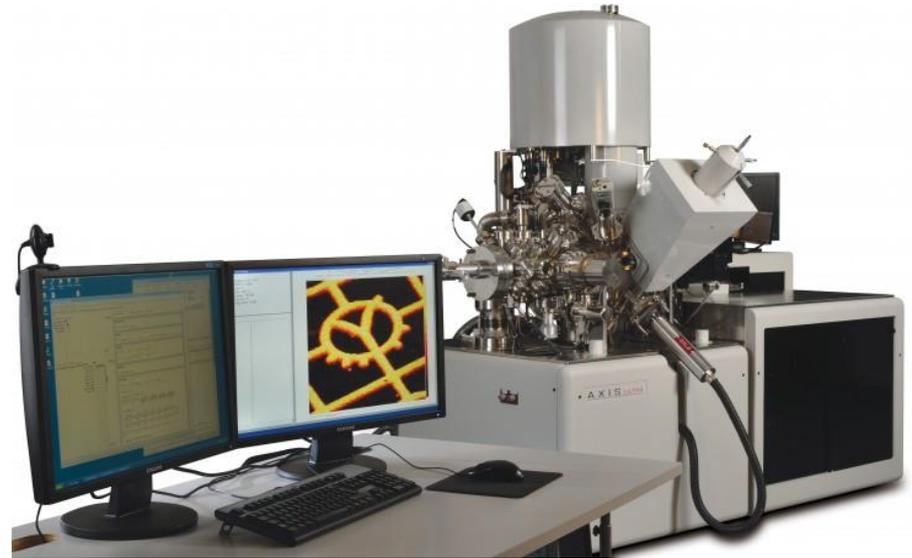


ビームライン : SPring-8 BL16XU (サンビームID)
励起エネルギー : 7943.95 eV
ビームサイズ : H0.05×W0.03 mm @試料位置
光電子検出角 : ~ 89.5° (X線視射角 ~ 0.5°)
パスエネルギー : 200 eV (スリット curved 0.5 mm)
電子アナライザー : SCIENTA R4000 Lens1 10keV
分析領域 : 約 H0.05×W4 mm (ライン状)

サンビーム HAXPES装置



XPS@Toshiba



装置：Kratos社、AXIS-ULTRA
線源：モノクロ Al-K α (1486.7 eV)
パスエネルギー：40 eV
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

試料

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 : $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{GeH}_3$ 、Sn原料 : $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$

基板温度 : 320 °C

成膜圧力 : 30 Torr

成膜時間 : 120分

原料供給量 : $1.4\text{E-}04$ mol/min. (GeおよびSn)

キャリアガス : N_2

試料構造



Sample	#1	#2	#3
Sn濃度	2%	3%	偏析

試料 : 2%試料(50-100nm厚)、3%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。

アウトライン

- 動機

- 実験

HAXPES vs XPS
試料

- 結果

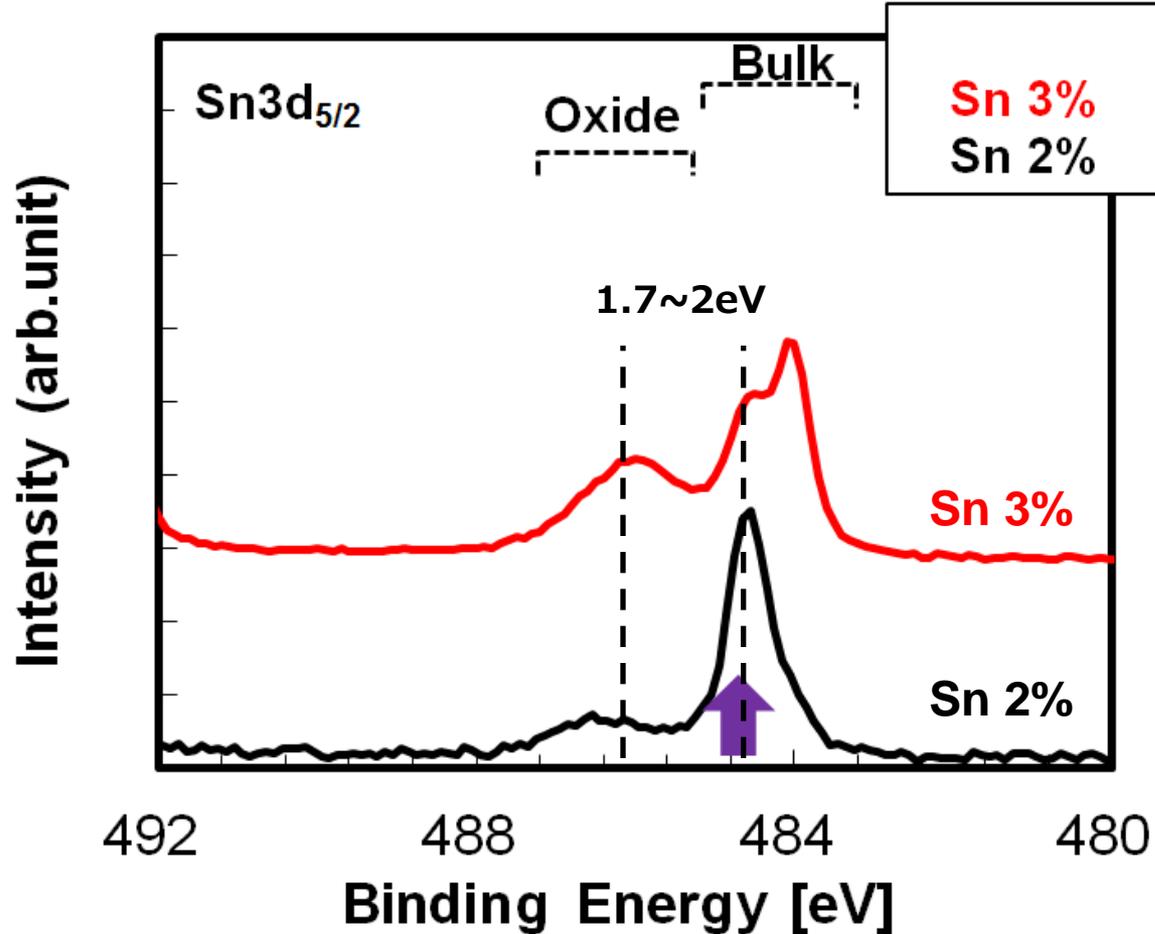
HAXPES_ (Sn3d)
XPS_ (Sn3d)
RBS

- 纏め

HAXPES (Sn3d_{5/2})

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

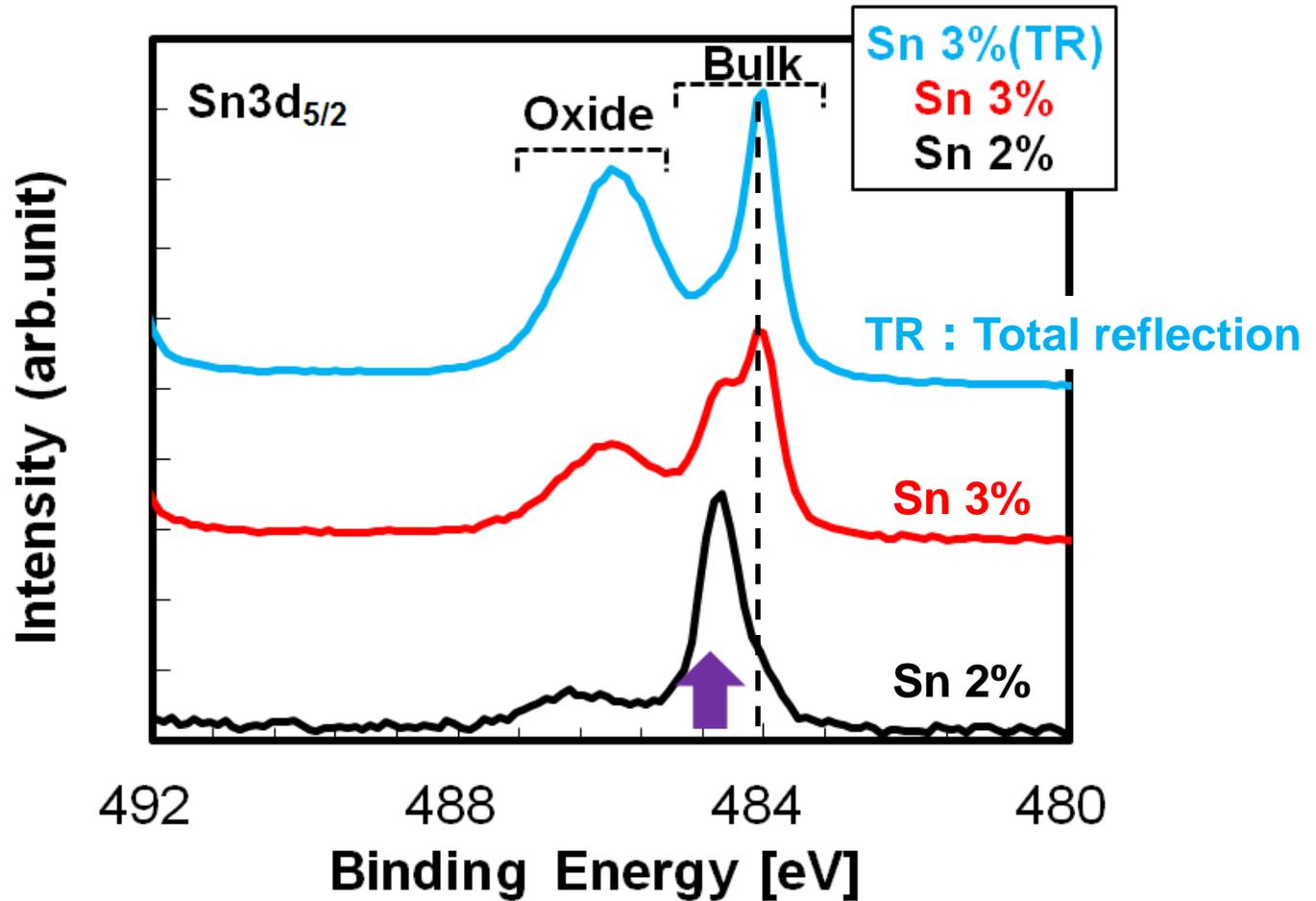
試料構造



- GeSn(3%) : 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%)試料の、深さ方向分析が重要

HAXPES (Sn3d_{5/2})

試料構造



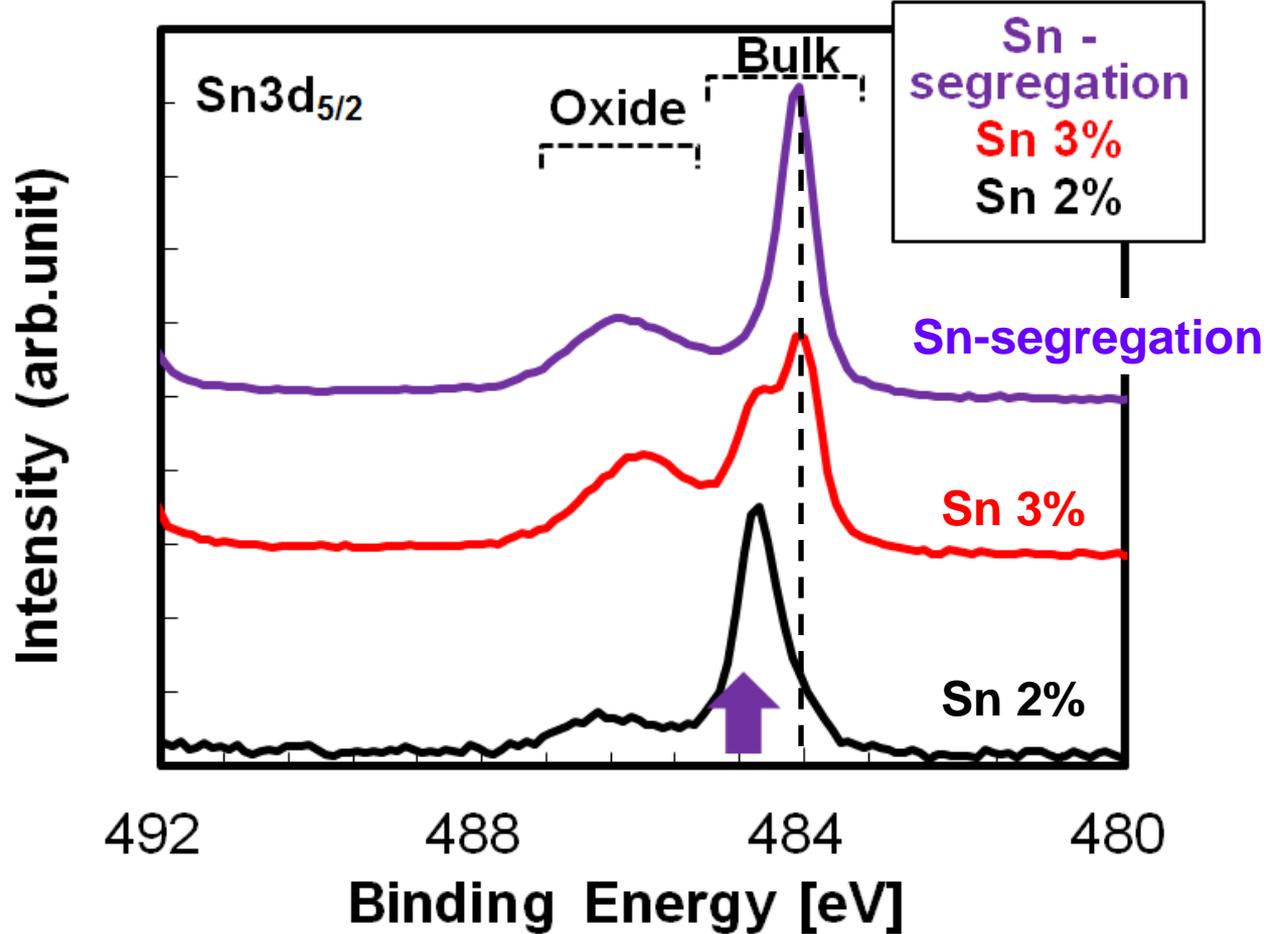
- GeSn(3%) : Snピークが分裂、表面敏感なTR条件ではピークが1本
- Sn分裂ピーク位置は、TR条件の表面ピーク位置と一致

HAXPES (Sn3d_{5/2})

試料構造



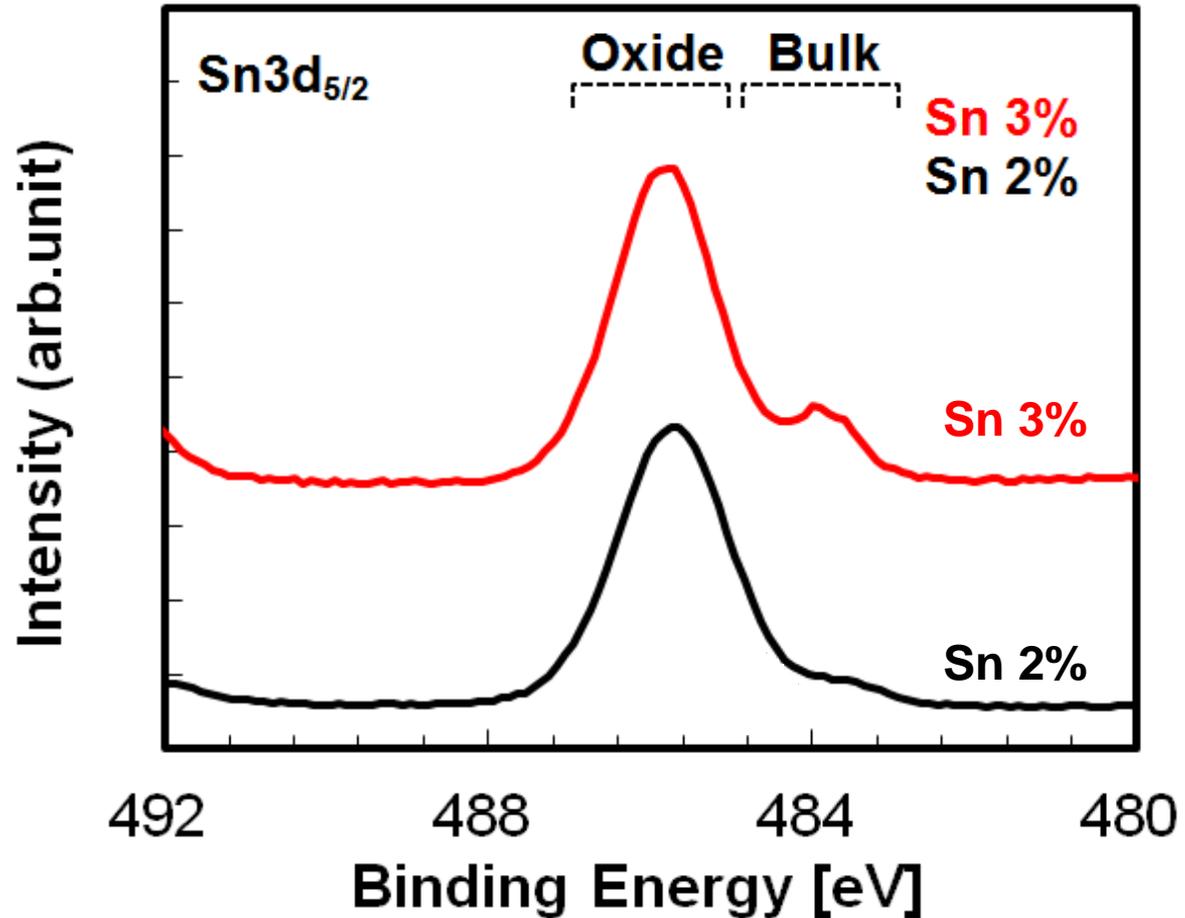
試料構造



- Sn3%試料の分裂ピーク位置が、偏析試料のピーク位置と一致
- 低B.E.側Snピークは、偏析層と結論！

XPS (Sn3d_{5/2})

試料構造

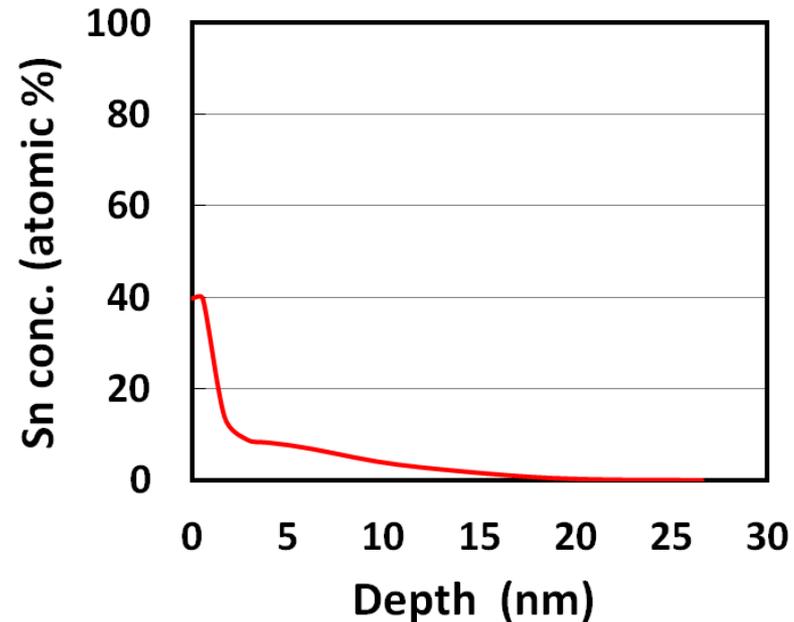


- 表面敏感なXPS測定では、oxide強度が激増。
- XPSでは、高Sn濃度試料のSnピーク分裂の精密な解析が難しい。

RBS(GeSn(3%)) & 構造モデル

RBS測定条件

入射イオン: $^4\text{He}^+$
入射E: 2300keV
散乱角: 160deg
試料電流: 10nA
ビーム径: 2mmφ



- 表面に~40%のSn偏析

予想構造モデル

- 3%GeSn薄膜は、表面側(最表面~数nm)にSn偏析を生じ、その下方の膜中は、GeSn混晶が形成されていると推定可能



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濃度の増加によって、GeSn薄膜のSnピーク分裂を観測した。
- 新たに観測されたSnの分裂ピークのピーク位置は、最表面情報が得られる全反射（TR）測定のSnピーク、および偏析試料のSnピークの各ピーク位置と一致した。
- 2つの分裂ピークはそれぞれ、Sn表面偏析GeSn層（低B.E.側）と、bulk-GeSn層（高B.E.側）に由来する可能性が有る。

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観測。**
- 2.表面敏感な全反射測定と偏析試料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。

御清聴、有難うございました。