

ノート

イオンビームスパッタ法による Ge 薄膜の作製

中村 勲*

Fabrication of Germanium Films Prepared by Ion Beam Sputtering Method

Isao Nakamura*

キーワード: イオンビームスパッタリング, ゲルマニウム薄膜, 過熱蒸気処理

Keywords: Ion beam sputtering, Germanium film, Superheated steam treatment

1. まえがき

近年、ごみ処理場などの熱利用施設からの廃熱や太陽からの赤外光を有効利用する熱光発電システムが注目されている。熱光発電では熱源から放射された赤外光を吸収し、電気エネルギーに変換するための熱電変換素子が用いられている。このような素子には赤外光のような長波長領域の光を吸収できる材料が必要となるが、従来、研究されている InGaAs 薄膜や GaSb 薄膜などは材料自身が高価であり、MBE 法で作製されるため高コストプロセスとなり、量産性には優れていない。

そこで赤外領域に感度を持ち、比較的安価な Ge 薄膜に注目した。本研究ではイオンビームスパッタ法を用いてアモルファス Ge 薄膜を作製し、Ge 薄膜の微結晶化および高品質化を目的として、過熱蒸気処理の適用を検討した。

2. 実験条件

2.1 成膜条件 Ge 薄膜はイオンビームスパッタ法により、コーニング 7059 ホウケイ酸ガラス上に作製した。スパッタターゲットには Ge(5N)、スパッタガスとして Ar ガスを用いた。Ar のイオン化には ECR イオン源を用い、マイクロ波電力を 100W、Ar⁺イオンビームの加速電圧を 2.5kV とした。60 分のスパッタで約 500nm のアモルファス Ge 薄膜が得られた。

2.2 過熱蒸気処理 過熱蒸気に Ge 薄膜を曝露することにより処理を行った。過熱蒸気の噴出し口温度は約 230℃で、処理時間を 30 分、60 分および 90 分と変化した。

2.3 評価方法 Ge 薄膜の結晶性をラマン分光法、化学結合状態を X 線光電子分光法(XPS)により評価した。電気的特性として二端子法により暗導電率を測定した。光学的特性は、分光光度計を用いて測定した透過率および反射率から算出した吸収係数を評価した⁽¹⁾。

3. 実験結果

3.1 過熱蒸気処理が Ge 薄膜の構造に及ぼす影響 図 1

に過熱蒸気処理時間に対する Ge 薄膜のラマン分光測定結果を示す。未処理および処理時間 30 分では、270cm⁻¹付近を中心にブロードなピークを持つアモルファル状態である。一般的に微結晶 Ge のラマンスペクトルのピークは 285~300cm⁻¹を示すことから⁽²⁾、処理時間 60 分および 90 分で 290cm⁻¹付近に観測されるピークは、結晶性のピークであると考えられる。従って、アモルファス Ge 薄膜は過熱蒸気処理により、微結晶化することが明らかとなった。

XPS で測定した過熱蒸気処理時間に対する Ge2p スペクトルを図 2 に示す。Ar⁺イオンで 12 秒間エッチングを行ったスペクトルである。未処理および過熱蒸気処理した Ge2p スペクトルはいずれも 1217eV 付近にピークを示しており、Ge-Ge の結合状態である⁽³⁾。1220eV にピークを持つ GeO₂ の形成⁽³⁾が見られず、過熱蒸気処理は Ge 薄膜に対して酸化作用は無いと考えられる。

3.2 光学的特性 過熱蒸気処理時間に対する Ge 薄膜の吸収係数を図 3 に示す。比較として単結晶 Ge の吸収係数を示した⁽⁴⁾。過熱蒸気処理 30 分および 60 分の吸収係数は未処理の Ge 薄膜と比較して、1000nm 以上の長波長領域で小さくなった。一方、処理時間 90 分では単結晶 Ge の吸収係

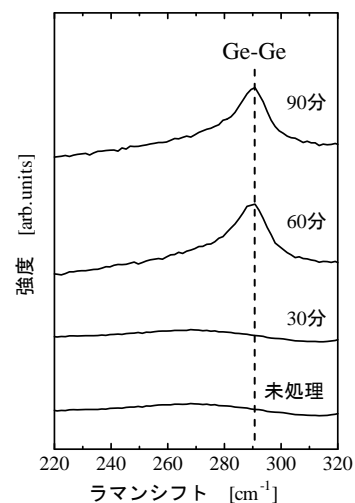


図 1. 過熱蒸気処理時間に対するラマンスペクトル

*城南支所

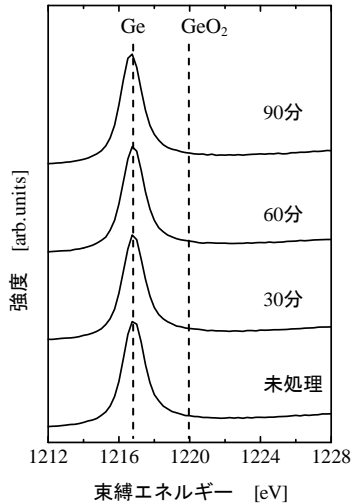


図2. 過熱蒸気処理時間に対する Ge2p スペクトル

数に近いことから、Ge 薄膜の微結晶化を反映しているものと思われる。

3. 3 電気的特性 図4に過熱蒸気時間を変化させたときの暗導電率の変化を示す。微結晶化の際の比較として、マグネトロンスパッタ法を用いて基板温度 400℃で作製した微結晶 Ge 薄膜の暗導電率を示す⁽⁵⁾。未処理の微結晶 Ge 薄膜の暗導電率は 6.37S/cm であり、過熱蒸気処理を施しても暗導電率に変化は見られなかった。一方、未処理のアモルファス Ge 薄膜の暗導電率は 3.79×10^{-3} S/cm でマグネトロンスパッタリング法による微結晶 Ge 薄膜より低い値を示した。さらに、過熱蒸気処理によって微結晶化を生じても暗導電率の上昇は認められなかった。

以上のことから、過熱蒸気処理は 10^{-3} S/cm 台の暗導電率を維持しながら、アモルファス Ge 薄膜を微結晶化することが明らかとなった。

しかしながら、熱光発電素子へ応用するためには更に低い暗導電率 ($10^{-5} \sim 10^{-7}$ S/cm) を有する Ge 薄膜が必要であり、今後、更なる膜質改善のための処理方法を検討する予定である。

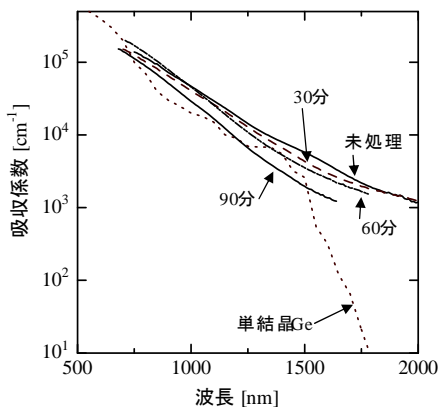


図3. 過熱蒸気処理時間に吸収係数の変化

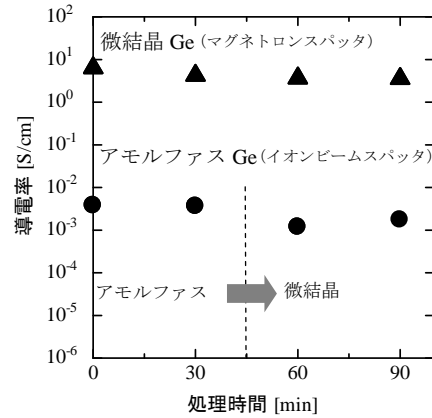


図4. 過熱蒸気処理時間に暗導電率の変化

4. まとめ

イオンビームスパッタ法によりアモルファス Ge 薄膜を作製し、Ge 薄膜の微結晶化および高品質化を目的として過熱蒸気処理の適用を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 過熱蒸気処理によりアモルファス Ge 薄膜を微結晶化することに成功した。
- (2) Ge 薄膜のアモルファスから微結晶化への構造変化に伴い、波長 1500nm までの光吸収係数は単結晶 Ge に近いスペクトルを示した。
- (3) 過熱蒸気処理は 10^{-3} S/cm 台の暗導電率を維持しながら、アモルファス Ge 薄膜を微結晶化した。

謝辞：物性評価にご協力いただきました東海大学 工学部 電気電子工学科 磯村雅夫教授に感謝いたします。過熱蒸気処理に関してご協力およびご助言をいただきました株式会社三愛商会 水島信男博士ならびに奈良春夫様に感謝いたします。

(平成 20 年 7 月 4 日受付, 平成 20 年 9 月 20 日再受付)

文 献

- (1) Y. Hishikawa, N. Namura, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi and Y. Kuwano: "Interference-Free Determination of the Optical Absorption Coefficient and the Optical Gap of Amorphous Silicon Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, pp.1008-1014(1991)
- (2) 市川幸美, 佐々木敏明, 堤井信力: "プラズマ半導体プロセス工学—成膜とエッチング入門—", p.182, 内田老鶴圃(2003)
- (3) Jhon F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bommen: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", p.92, Physical Electronics, Inc., USA
- (4) C. K. Maiti and G. A. Armstrong: "APPLICATION OF SILICON-GERMANIUM HETEROSTRUCTURE DEVICE", Institute of Physical Publishing, p.321, Northern Ireland (2001)
- (5) 星 大輔, 中村 勲, 磯村雅夫: "RF スパッタ法及び固相成長で作製した多結晶 Ge 薄膜の検討", 第 65 回応用物理学学会学術講演会要旨集(2004)