

〈一般研究課題〉 拡散・偏析制御によるゲルマニウム二次元結晶の  
形成に関する研究

助成研究者 名古屋大学 大田 晃生



## 拡散・偏析制御によるゲルマニウム二次元結晶の 形成に関する研究

大田 晃生  
(名古屋大学)

## Study on Ge Two-dimensional Crystals Formation by Controlling Ge Segregation and Diffusion

Akio Ohta  
(Nagoya University)

### Abstract :

Surface modification of the Al/Ge(111) structure with the segregated Ge layer by the O<sub>2</sub> plasma treatment and its wafer bonding to the SiO<sub>2</sub>/Si substrate have been studied to get an insight of a layer transfer technique of the ultrathin Ge layer segregated on the Al/Ge(111) structure toward the device fabrication. The O<sub>2</sub> plasma treatment and the subsequent pure water rinse were found to be effective to form the hydrophilic surface of the Al/Ge(111) structure with a suppression of the segregated Ge layer oxidation. After the surface hydrophilization, the sample was bonded to the SiO<sub>2</sub>/Si substrate, and its bonding strength was enough to perform the Ge thinning by CMP and the wet-chemical etching. Then, device structure was fabricated, and ohmic contact of the segregated Ge/Al stack was achieved by using the remaining p-type Ge substrate as contact pads.

### 1. はじめに

シリセン(Si)やゲルマネン(Ge)は、グラフェン(C)と同様なハニカム構造を有したIV族二次元結晶であり、その優れた物性から近年注目を集めている新規材料である[1]。シリセンとゲルマネンは、グラフェンと同等の高いキャリア移動度( $\sim 10^5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )を持つことに加えて、グラフェンとは異なり、バククル構造かつスピン軌道相互作用が大きいことなどから、垂直電場によるバンドギャップ制御、トポロジカル絶縁性の発現などが予測されており[2-5]、高速動作・低消費電力な電子デバイ

ス材料として期待されている。現在、ゲルマニウムの主流な形成方法として、清浄化した単結晶金属上への微量元素の蒸着が挙げられる[6]。また、金属/Ge(111)積層構造において、熱処理によるGe原子の拡散・偏析を利用した形成も報告されている。

これまでに我々は、Ag/Ge(111)構造およびAl/Ge(111)構造を熱処理し、表面偏析による極薄Ge結晶の形成に取り組んできた[7-14]。AgとAlは、Geと共晶反応を示すことに加えて、表面清浄化したGe(111)基板に真空蒸着することでエピタキシャル成長できるため、偏析した極薄Ge結晶のための良質なテンプレートとなる。Ag/Ge(111)構造をN<sub>2</sub>雰囲気中で450°Cの熱処理を行うと、原子間力顕微鏡(AFM)により、Ag(111)の結晶構造を反映した三回回転対称のAFM表面形状像が得られた。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)像から、Ag薄膜上に2原子層の極薄Ge結晶を形成できることが分かった[8-10]。一方、Al/Ge(111)構造の場合、N<sub>2</sub>雰囲気中もしくは真空中で熱処理を行うと、Agと同様に、Al薄膜上にGeが偏析し、さらにAl酸化膜に覆われていた[12-14]。このAl酸化膜が保護膜として働き、偏析Ge層は300°Cの熱処理に対しても安定であった。また、Al蒸着時に100～150°C程度の基板加熱を行うことで、表面平坦性および偏析Ge層のテンプレートとなるAl薄膜の結晶性の向上に有効であった。

さらに、Al/Ge(111)構造上の偏析Ge層の電気特性評価およびデバイス作製に挑戦するには、偏析Ge層の転写および下地Al層の除去が課題となる。これまでに、Ag(111)/マイカ基板上的エピタキシャルシリセンを転写して作製したバックゲート型シリセントランジスタの動作が報告されている[15]。この手法は、Ag薄膜をマイカ基板から容易に剥離できるという利点を活用している。これに対し、本研究はAl/Ge(111)構造で、基板からのGe拡散と偏析が必須であるため、デバイス構造の作製に向けて、ウェハーボンディングした後に、Ge基板を除去するプロセスが必要となる。また、低温プロセスが偏析Ge層に適していることから、本研究ではプラズマ活性化接合に着目した[16]。表面改質のためのO<sub>2</sub>プラズマ処理によるAl/Ge(111)構造への影響を調べ、Al/Ge(111)構造とSiO<sub>2</sub>/Si基板とのウェハーボンディングを行った。

## 2. 実験方法

p型Ge(111)基板(比抵抗:0.04～0.12 Ω/cm, 厚さ:175 μm)を4.5%希釈HFに浸漬後、真空中で400°Cの熱処理を30分間行い、表面清浄化を行った。その後、抵抗加熱真空蒸着により、150°Cに基板加熱して、厚さ30nmのAl薄膜を堆積した。このときの基板加熱により、Al薄膜上へのGeが偏析する。形成したAl/Ge(111)構造を表面親水化するために、O<sub>2</sub>プラズマ処理を10秒および60秒行った後、超純水で10分リンスした。試料表面の親水性、形状や化学結合状態を、試料表面に滴下した水の形状、AFMとX線光電子分光法(XPS)により評価した。

続いて、Al/Ge(111)構造上に形成した極薄Ge結晶の転写を行った。転写プロセスの概略図を図1に示す。まず、支持基板として熱酸化SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板を用意し、0.1%希釈HF浸漬による化学溶液洗浄を行った。Al/Ge(111)構造とSiO<sub>2</sub>/Si基板を60秒のO<sub>2</sub>プラズマ処理および10分の超純水リンスにより表面親水化を行った後、試料表面同士を密着させ、室温で100kgfの加圧することで、ウェハーボンディングを行った。さらにN<sub>2</sub>雰囲気中300°Cで2時間熱処理を行い、密着力の増強とGe原子の偏析を促進した。次に、化学機械研磨(CMP)により、Ge基板の厚さが残り10 μm以下になるまで研磨した。ここで、Al薄膜の厚さが25nmと薄いことを考慮し、研磨したGe基板の一部を電

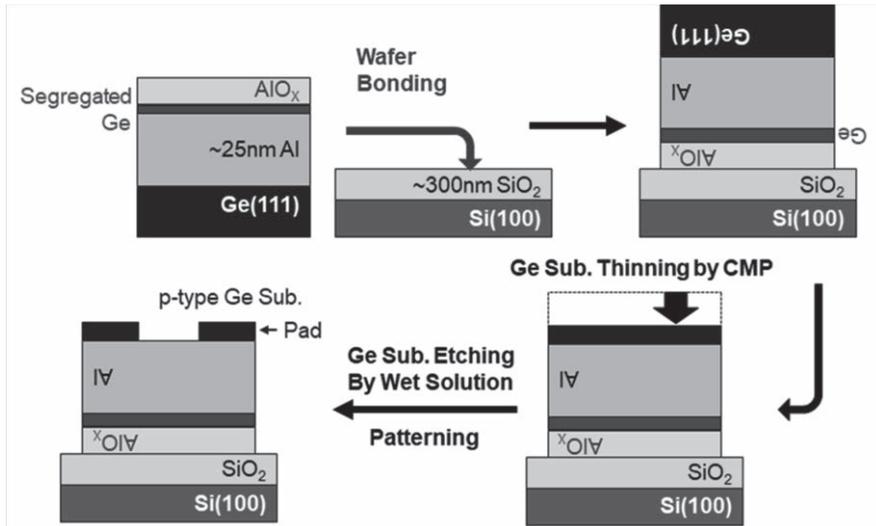


図1. Al/Ge(111)構造上に表面偏析により形成したGe極薄膜の転写プロセスの概略図.

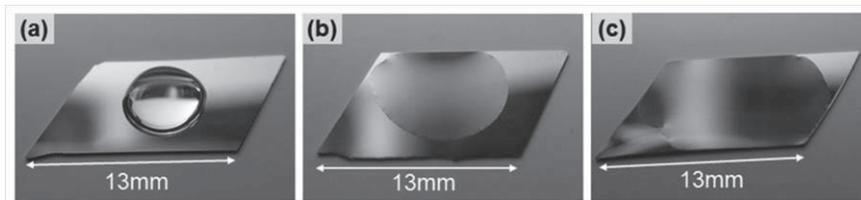


図2. 厚さ25nmのAl/Ge(111)構造((a)表面処理なし、O<sub>2</sub>プラズマ処理(b)10秒および(c)60秒)において、純水を滴下した後の写真

気特性評価の際のコンタクトパッドとして用いることを検討した。リソグラフィーによりパターンニングした後、APM(NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 4 : 20)とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いた2段階の化学溶液によりGe基板を除去し、デバイス構造を形成した。

### 3. 実験結果および考察

O<sub>2</sub>プラズマ処理前後における試料表面の親水性・疎水性を、表面に滴下した超純水の形状より調べた(図2)。いずれの試料も、ほぼ同量の水滴を同じ高さから滴下した。O<sub>2</sub>プラズマ処理前では、水滴の形状は半球状であり、疎水性表面であった。10秒のO<sub>2</sub>プラズマ処理により、水滴は試料表面に広がり、処理時間が60秒に増えるるとほぼ全体を覆っており、水接触角は小さくなった。以上の結果から、Al/Ge(111)構造はO<sub>2</sub>プラズマ処理することで表面親水化できた。

表面の親水性に加えて、平坦性もウェハーボンディングのために重要であるため、AFMにより表面親水化処理による表面形状変化を調べた(図3)。まず、150°CでAlを堆積した試料では、RMS粗さが0.2 nm程度の平坦な表面が得られた。10秒のO<sub>2</sub>プラズマ処理では表面形状はほとんど変化しなかった。一方、60秒のプラズマ処理とさらに超純水リンスを行った試料では、表面の一部に小さな凹凸が形成された。この凹凸は、プラズマ処理および超純水リンス時に試料表面で化学反応が生じたことに由来すると考えられる。しかしながら、これらの試料はいずれもRMS粗さは0.3nm程度であり、表面親水化処理後においても、表面平坦性が維持されていることがわかった。

表面で生じる酸化反応等を詳しく調べるために、親水化処理前後の試料表面の化学結合状態を

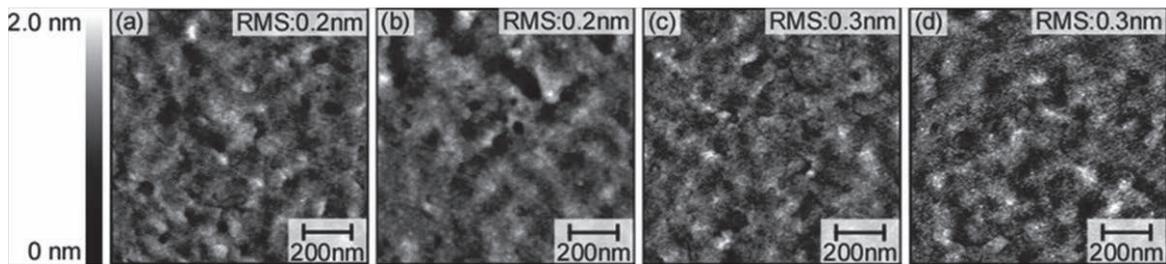


図3. (a)表面親水化処理前およびO<sub>2</sub>プラズマ処理(b)10秒、(c)60秒、(d)60秒+超純水リンス10分後のAl/Ge(111)構造のAFM表面形状像

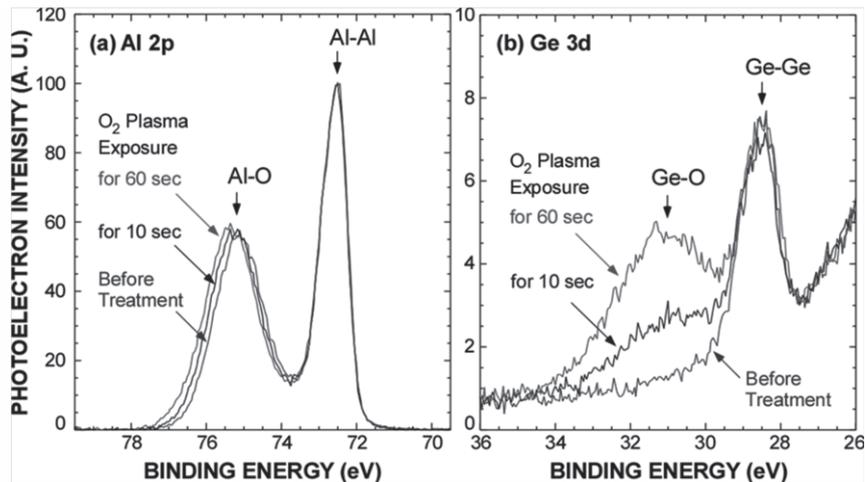


図4. 酸素プラズマ処理前後のAl/Ge(111)構造の(a)Al2pおよび(b)Ge3d内殻光電子スペクトル。光電子脱出角度90°で測定し、信号強度および結合エネルギーは、Al薄膜に相当するAl-Al結合成分で補正した。

XPSにより評価した。図4に、O<sub>2</sub>プラズマ処理前後の試料のAl2pおよびGe3dスペクトルを示す。これらのスペクトルは、光電子脱出角度90°で測定し、信号強度および結合エネルギーの補正はAl薄膜に相当するAl-Al結合成分によって行った。まず、プラズマ処理時間の増加に伴い、Al-O結合成分が高結合エネルギー側にシフトし、その信号強度もわずかに増加する。これらの変化より、プラズマ処理によるAl酸化膜中の正の固定電荷の生成およびチャンバー内の残留水素もしくは大気との反応による表面-OH基の形成が示唆される。また、すべての試料で、Ge-Ge結合に起因するGe3d信号が観測され、Ge3d光電子の脱出深さがおおよそ3nm程度であることを考慮すると、このGe-Ge結合成分は表面偏析したGe層に相当すると考えられる。O<sub>2</sub>プラズマ処理後では、Ge-O結合成分が観測され、処理時間と共に増加するものの、Ge-Ge結合成分はほぼ一定である。この結果は、偏析Ge層が酸化したのではなく、O<sub>2</sub>プラズマ処理中にGe基板などからGe酸化物が脱離し、試料表面に付着したと考えられる。

また、試料上に付着したGe酸化物を除去するために、60秒間のO<sub>2</sub>プラズマ処理した試料を、超純水で10分間リンスし、再度XPS測定を行った(図5)。超純水リンスにより、Ge3d信号のGe-O結合成分が著しく減少し、付着したGe酸化物をほとんど除去できた。一方、偏析Ge層に起因するGe-Ge結合成分はほとんど変化しない。これらの結果から、偏析Ge層はAl酸化膜に覆われており、このAl酸化膜が保護層として機能することで、偏析Geを酸化から保護していると考えられる。また、超純水リンス後において、Al2p信号のAl-O結合成分はわずかに増加する。これは表面-OH基の増加および表面に吸着したH<sub>2</sub>O分子によるものであると考えられる。また、同時にAl-O結合成分

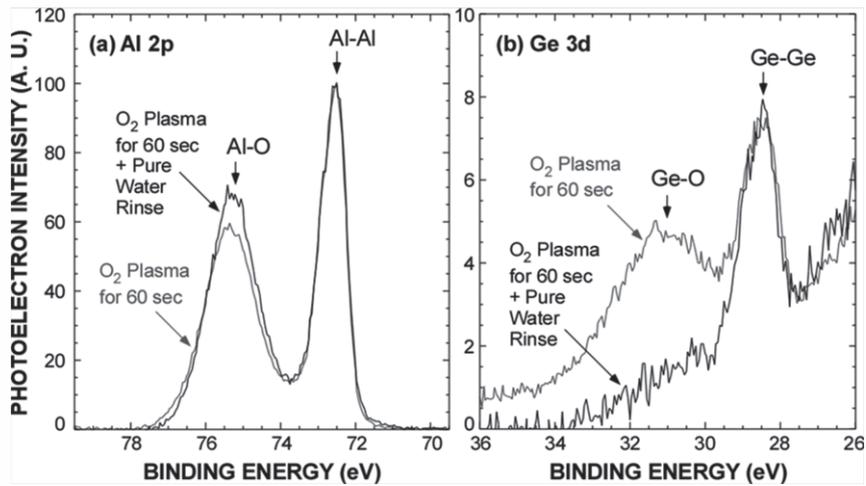


図5. 酸素プラズマ処理60秒後、超純水リンス10分を行ったAl/Ge(111)構造の(a)Al2pおよび(b)Ge3d内殻光電子スペクトル。光電子脱出角度90°で測定し、信号強度および結合エネルギーは、Al薄膜に相当するAl-Al 結合成分で補正した。

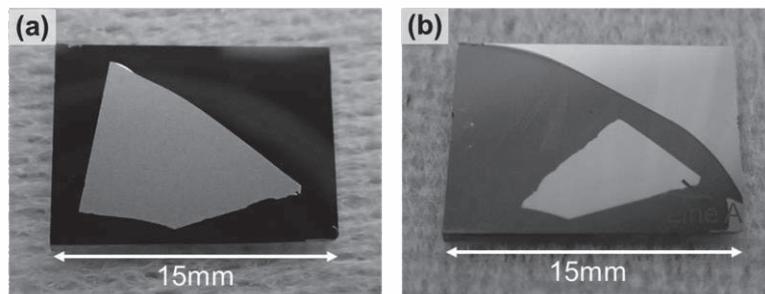


図6. Al/Ge(111)構造をSiO<sub>2</sub>/Si基板とウェハーボンディングした試料の(a)CMP前および(b)CMP後における写真

が低結合エネルギー側にわずかにシフトしており、Al酸化膜中の正の固定電荷が減少したと考えられる。したがって、Al/Ge構造にO<sub>2</sub>プラズマ処理とその後の超純水リンスを行うことで、偏析したGe層の酸化を抑制しながら親水性表面を形成することができることが分かった。

続いて、図1に示す手順に従い、表面親水化したAl/Ge(111)構造と熱酸化SiO<sub>2</sub>/Si基板とのウェハーボンディングと、CMPによるGe基板の研磨を行った。室温100kgfで加圧してウェハー同士を貼り合わせた後、N<sub>2</sub>雰囲気中で300°C熱処理を行った試料の写真を図6(a)に示す。大きなクラックなどが生じることなく、ウェハーボンディングできていることが確認できる。また、図6(b)に示すGe基板を研磨した試料の写真の様に、Al/Ge(111)構造の一部がCMP中に破壊・剥離する傾向がみられており、表面汚染や不均一な加圧などにより、接合強度が部分的に弱い領域があることが示唆される。加えて、SiO<sub>2</sub>/Si基板も部分的に研磨され、右上の領域の様にSi 表面に由来する金属色が観察された。また、CMP後も密着しているAl/Ge(111)構造の厚みを触針式段差計により測定したところ、現状の条件下においても、おおよそ3~4μmまでGe(111)基板を薄膜化できることが分かった。

ウェハーボンディングおよびCMPを行った試料の化学構造や結晶状態を調べるために、断面HAADF-STEM像を観察した(図7)。まずGe原子に由来する明るいコントラストがGe基板だけでなく、AlとAl酸化膜の界面にも観測された。これは、Al堆積時の基板加熱およびその後の熱処理によりGe原子がAl表面に偏析したと考えられる。加えて、ウェハーボンディングしたAl酸化膜と

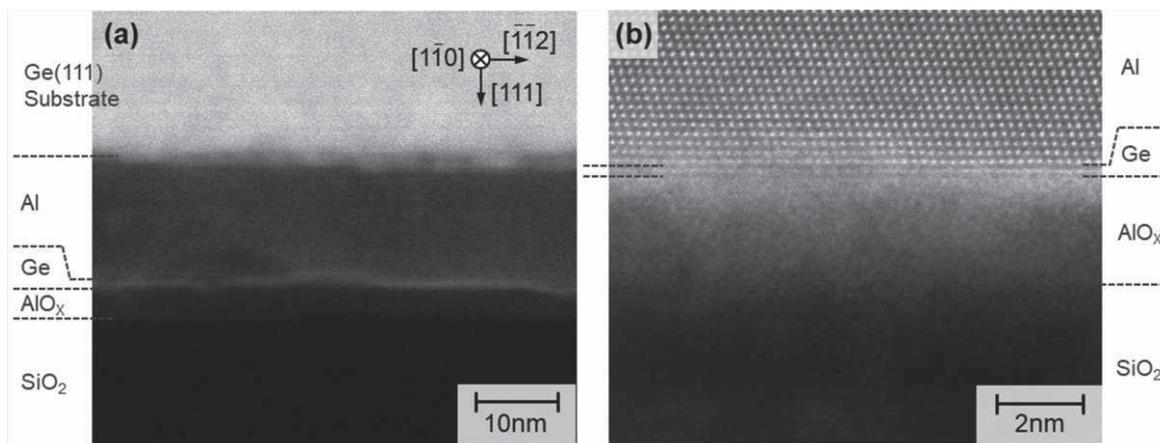


図7. Al/Ge(111)構造をSiO<sub>2</sub>/Si基板とウェハーボンディングし、CMPを行った試料の(a)広範囲および(b)高分解能の断面HAADF-STEM像。(b)高分解能像は、(a)のAl薄膜とAl酸化膜の界面付近の領域に対応する。また、これらの像は、Ge(111)基板に対して、[110]方向から観察した。

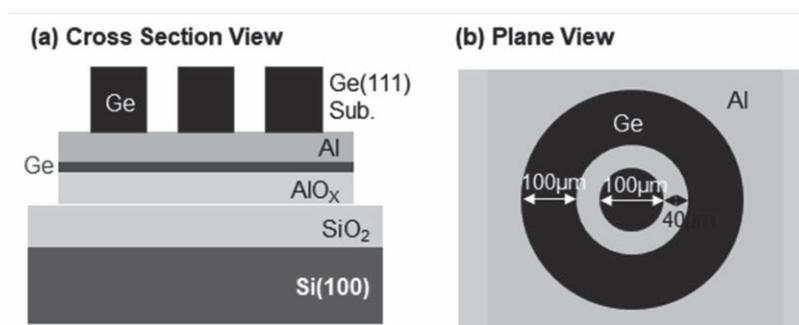


図8. 形成したパターン構造の(a)断面と(b)平面の模式図。

SiO<sub>2</sub>の接合界面において目立った欠陥やボイドなどに起因するコントラストは観測されない。また、図7(b)に示す高分解能像では、Ge基板の上にエピタキシャル成長したAl(111)薄膜に由来するAl原子の周期的な原子配列が観測された。さらに、このAl(111)表面において、一原子層分のライン状のコントラストが確認できるが、これはAl層によるコントラストによるものと明らかに異なっており、他の分析結果を考慮しても偏析したGe原子の極薄結晶に相当する可能性が高い。したがって、ウェハーボンディングやCMPなどのプロセスを行った後においても、極薄Ge結晶が消失することなく、安定に存在することが示唆された。

次に、ウェハーボンディングした試料のGe(111)基板をCMPにより薄膜化した後、図8に示すデバイスパターンを作製するために、APMとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の化学溶液を用いた2段階のエッチングにより、一部のGe基板を除去した。この時、均一な電界を印可するためにリング型のデバイスパターンを採用し、Ge基板の一部をコンタクトパッドとして活用した。形成したデバイス構造のSEM像およびEDSマッピングを図9に示す。SEM像に加えて、GeのEDS信号から、パターンに沿ってGe基板が除去できていることが確認できた。また、Ge基板が除去された領域に、Al薄膜およびSiO<sub>2</sub>/Si基板に相当するAlおよびSiのEDS信号が観測された。このことから、Ge(111)基板とAl薄膜の間でエッチングを制御でき、Al薄膜を残して選択的にGe基板を除去できることが分かった。

続いて、作製したリング型のデバイスパターンの内側と外側のGe基板をコンタクトパッドとしてプローブを接続し、電流-電圧(I-V)特性を測定した(図10)。図中には、厚さ~100nmのAl膜をp型

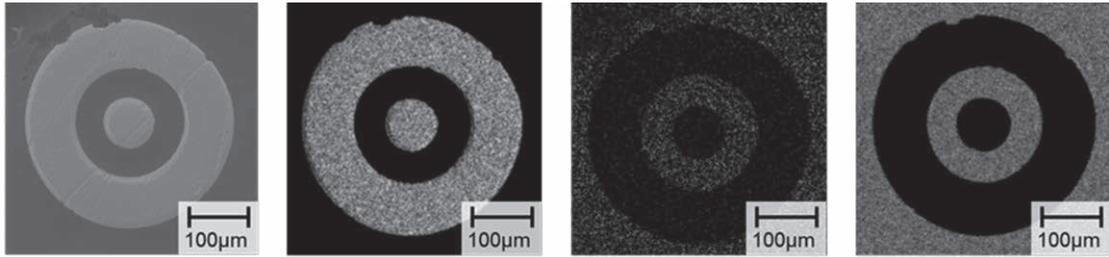


図9. Al/Ge(111)構造をSiO<sub>2</sub>/Si基板とウェハーボンディング後、Ge基板の一部を除去した試料の(a)SEM像および、(b)Ge-L、(c)Al-K、(d)Si-KのEDSマッピング。これらは素子分離のAlエッチング前に測定した。

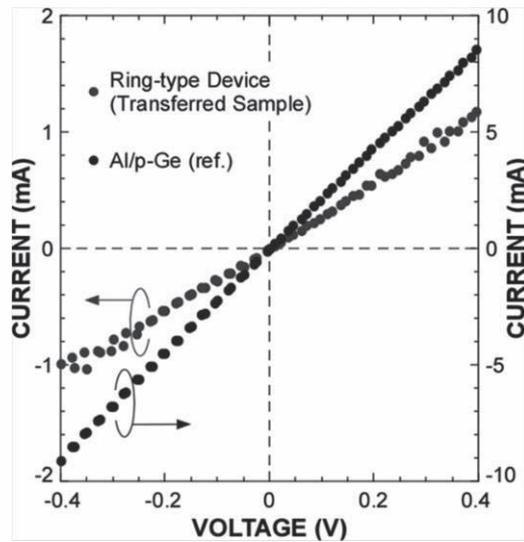


図10. デバイス構造を形成した試料の電流-電圧(I-V)特性。参考として、電極面積が $\sim 0.83 \text{ cm}^2$ であるAl/p-Ge(111)ダイオードのI-V特性も示す。

Ge(111)基板上に形成したダイオードのI-V特性も参考として示す。Al/p-Ge(111)ダイオードでは、印加電圧に対して電流は線形に増加する。これは、金属の実効的な仕事関数がGeの価電子帯近傍に固定されるフェルミレベルピンニング現象により、Al/p-Geダイオードでオーミック伝導が得られたと解釈できる。転写により作製したデバイスでは、p-Geのコンタクトパッドを介してAl薄膜/偏析Ge層に電流が流れると考えられる。比較として示すダイオードと構造の違いにより電流値の大きさは異なるが、転写により作製したデバイスでもオーミック特性が得られた。これより、p型Ge基板をコンタクトパッドとして活用することで、転写プロセスを経た後もAl薄膜/偏析Ge層に対して、オーミックコンタクトを形成できることが分かった。さらに、導電性の高いAl薄膜をエッチングや酸化により除去できれば、偏析した極薄Ge結晶をチャンネルとするバックゲート型の電界効果トランジスタの作製することが期待できる。

#### 4. まとめ

Al/Ge(111)構造上に偏析した極薄Ge結晶のデバイスプロセスの構築に向けて、Al/Ge(111)構造の表面改質およびSiO<sub>2</sub>/Si基板へのウェハーボンディングを行った。O<sub>2</sub>プラズマ処理と超純水リンスにより、Al/Ge(111)構造の平坦性を保ちつつ親水性表面にすることができた。このとき、表面のAl酸化膜により、偏析Ge層の酸化は生じない。表面親水化した試料とSiO<sub>2</sub>/Si基板と対向密着

し、室温での加圧と300°CのN<sub>2</sub>雰囲気中熱処理により、ウェハーボンディングできた。さらに、CMPによりGe基板を裏面から研磨した後も、偏析したGeに相当する極薄結晶が観測された。その後、Ge基板をコンタクトパッドとしたパターンを用いることで、Al薄膜／偏析Ge層に対して、オーミックコンタクトを得ることができた。

#### 参考文献

- [1] K. Takeda et al., Phys. Rev. B, **50**, 14916 (1994).
- [2] M. Ezawa, New J. Phys., **14**, 033003 (2012).
- [3] Z. Shao et al., J. Appl. Phys., **114**, 093712 (2013).
- [4] X. Ye et al., RSC Adv., **4**, 21216 (2014).
- [5] C. C. Liu et al, Phys. Rev. Lett., **107**, 076802 (2011).
- [6] M. Derivaz et al., Nano Lett. **15**, 2510 (2015).
- [7] M. Kurosawa et al., JJAP, **55**, 08NB07 (2016).
- [8] K. Ito et al., JJAP, **57**, 04FJ05 (2018).
- [9] K. Ito, et al., JJAP, **57**, 06HD08 (2018).
- [10] A. Ohta et al., JJAP, **60**, SBBK05 (2021).
- [11] J. Yuhara et al., ACS nano, **12**, 11632 (2018).
- [12] M. Kobayashi et al., JJAP, **59**, SGGK15 (2020).
- [13] A. Ohta et al., JJAP, **61**, SA1014 (2022).
- [14] K. Matsushita et al., JJAP, **61**, SH1012 (2022).
- [15] L. Tao et al., Nature Nanotech. **10**, 227 (2015).
- [16] T. Suni et al, J. Electrochem. Soc., **149**, G348 (2002).