

絶縁基板上的高配向ゲルマニウム・ナノワイヤ 結晶成長とその応用

東京工芸大学 工学部 電気電子コース 小林信一

Growth of Highly Oriented Germanium Wires on Insulating Substrates and Its Applications

Shin-ichi Kobayashi

Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University

絶縁基板上的ゲルマニウム (Ge) ワイヤ構造の形成は、低コストかつ高効率な Si 系太陽電池の実現に向けた重要な鍵であり、その形成制御に大きな期待が寄せられている。我々はプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) を用いた Au を触媒とする Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法により、石英基板上に Ge 薄膜と垂直配向 Ge ワイヤを同時に作製し、両者において結晶化を確認した。また、VLS 成長時の基板温度 (T_{VLS}) に加え、VLS 成長前の水素プラズマ処理温度 ($T_{H-plasma}$) がワイヤ成長に大きく影響することを見出した。さらに、高 $T_{H-plasma}$ かつ低 T_{VLS} が高配向・高密度 Ge ワイヤの成長条件であることを明らかにした。

Ge films and vertically aligned Ge wires were fabricated on quartz substrates via the Au-catalyzed Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth using plasma enhanced chemical vapor deposition. Crystallization was confirmed in both Ge films and wires. Moreover, a lower substrate temperature during VLS growth (T_{VLS}) resulted in improved vertical alignment of the nanowires, while a higher substrate temperature during hydrogen plasma treatment ($T_{H-plasma}$) led to an increased Ge wire density.

1. はじめに

ゲルマニウム (Ge) は、シリコン (Si) に比べてキャリア移動度が高く、バンドギャップが狭いという特長を有し、Si との物理的・化学的整合性にも優れている。このため、既存の高度な Si プロセス技術を活用した新規デバイス開発において、有望な材料とされている。

太陽電池分野において Ge は、多接合化合物半導体太陽電池の最下層ボトムセルとして、上部セルを透過した光を光電変換する結晶基板として利用されている。一方で、最も普及している Si 太陽電池においても、Ge の狭バンドギャップを活用することで、Si では十分に利用できない赤外領域における光励起特性の向上が期待される[1]。さらに、太陽電池への低次元ナノ構造の導入は、変換効率を高める手法として注目されている[2]。

以上を踏まえると、Ge 結晶基板を絶縁基板上的 Ge 薄膜へと置き換え、さらにナノワイヤ構造を形成することで、Si 系太陽電池においても、低コストかつ高効率な太陽電池の実現が期待される。

本研究ではナノサイズの前駆体の金(Au)触媒にプラズマ CVD(Chemical Vapor Deposition)法を用い、気相から Ge 原料を供給する Vapor-Liquid-Solid (VLS)成長により、石英基板上に Ge 結晶膜と基板垂直方向に成長する Ge ワイヤを同時に形成した。Ge 原料の供給に熱 CVD 法を用いる一般的な VLS 成長では、ガラス基板上的ワイヤの成長方向はランダムとなり、さらに膜形成は生じない (図 1) [3]。一方、本研究では、前駆体の反応性が高いプラズマ CVD 法を適用することで、石英基板上で Ge 結晶膜と垂直配向結晶ワイヤの同時形成を実現した (図 2)。長距離秩序を有さない絶縁基板上的において、VLS 成

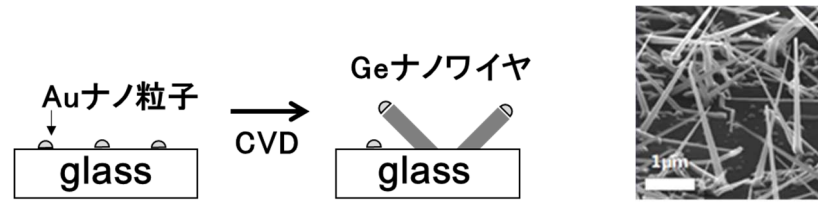


図1 一般的なガラス基板上的のナノワイヤ成長[3]

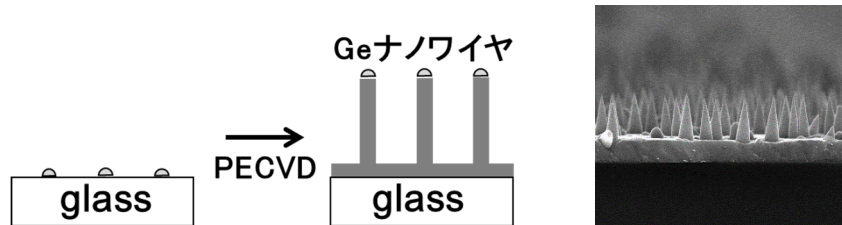


図2 本研究での石英基板上的のナノワイヤ成長

長のみにより垂直配向ワイヤを形成した報告はこれまでなく、本研究はその形成メカニズムの解明に端緒を与えるものである。さらに、Ge 結晶膜と低欠陥な一次元構造である Ge ワイヤの組み合わせにより、キャリアの散乱の抑制と移動度の向上を通じて、高効率太陽電池の実現に寄与することを目的とする。

2. 実験方法

ワイヤ形成の触媒には Au を用いた。まず真空蒸着法により石英ガラス基板上に Au 膜 (1.5 nm) を形成した。次に、試料を容量結合型プラズマ CVD 装置 (図 3) に移した。本装置はマッチング回路にインダクタを用いず、 $\lambda/4$ 同軸線を用いることで、反射・損失電力が少ない条件下で成膜が可能である[4]。またマッチング回路の素子変更が容易であり、励起周波数は 13.56-150 MHz に対応している。

まず、水素プラズマを 10 分間照射し、Au 膜を粒状(直径数 nm, $1000 \mu\text{m}^{-2}$)に凝集した。水素プラズマ時の基板温度 ($T_{\text{H-plasma}}$) は $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 、 H_2 ガス流量は 10 sccm、全圧は 16 Pa、周波数は 150 MHz、投入電力密度は $140 \text{ mW}/\text{cm}^2$ とした。続いてプラズマ CVD 法により Ge 膜及び Ge ワイヤの成長を行った。VLS 成長時の基板温度 (T_{VLS}) は $300 \sim 340^\circ\text{C}$ 、 GeH_4 ガス流量は 1 sccm、 H_2 ガス流量は 9 sccm、全圧は 20 Pa、周波数は 150 MHz、投入電力密度は $280 \text{ mW}/\text{cm}^2$ とし、成長時間は 20 分とした。

3. 結果と考察

3.1 Au の水素プラズマ処理

図 4 に石英基板上に形成した Au の表面 SEM 像を示す。蒸着後の試料(図 4(a))では、Au は島状に成長した。一方、熱処理 (300°C 、10 分) を行うと、形状がより円形に近づく(図 4(b))。これは基板加熱により、Au 原子が基板表面上を移動し、凝集するためである。さらに、熱処理と水素プラズマ処理を同時に行った試料(図 4(c))では、熱処理のみの場合(図 4(b))と比較して、より円形で大きな Au ナノ粒子になった。これは基板加熱に加えて、プラズマ中の原子状水素が基板表面

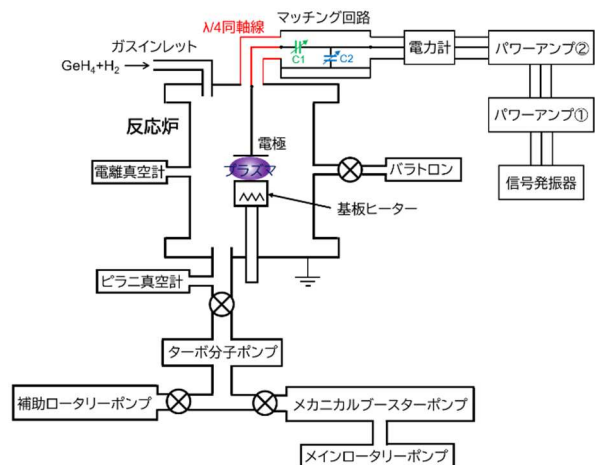


図3 プラズマ CVD 装置

で再結合する際の発熱が、Au 原子の移動および凝集を促進したためと考えられる[5]。

3.2 石英基板上の Ge ワイヤ成長

図 5 に石英基板上に形成した Ge ワイヤ構造($T_{H-plasma}$ 、 $T_{VLS}=320^{\circ}\text{C}$)の断面 SEM 像を示す。石英基板上に Ge 膜が形成し、その上には垂直に配向するテーパー状の Ge ワイヤが成長した。プラズマ CVD を用いたことで反応性の高い前駆体が生成され、図 6 のように Ge 成膜と同時に VLS 成長が起きる。また、ワイヤ側面に吸着する反応前駆体や Ge 膜側から泳動する反応前駆体によるワイヤの横方向成長が進む。透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察では、Ge ワイヤ部に干渉縞が見られ、Ge の結晶化を確認した。加えて Ge 膜でも結晶構造を確認した。

3.3 Ge ワイヤ密度、配向性の基板温度依存性

図 7 に Ge ワイヤの表面 SEM 像を示す。縦は水素プラズマ処理時の基板温度($T_{H-plasma}$)の変化、横は Ge 成長時の基板温度(T_{VLS})の変化を示している。基板に垂直なワイヤは白い丸で、斜めのワイヤはテーパー状で観測される。表 1 に Ge ワイヤ密度を示す。表 1 中の(a)~(d)は図 7 の各条件に対応している。左の値(赤色)は基板と $80\text{--}90^{\circ}$ の角度をなす垂直配向ワイヤの密度を示し、右の値(黒色)は全ワイヤ密度を示している。 $T_{VLS}=340^{\circ}\text{C}$ の場合、全ワイヤ密度は $0.30\text{ }\mu\text{m}^{-2}$ 台であり、 $T_{VLS}=300^{\circ}\text{C}$ の場合に比較して高い値を示す。また、 $T_{VLS}=340^{\circ}\text{C}$ では基板に対し斜めに成長するワイヤが多いことがわかる。一方、 $T_{VLS}=300^{\circ}\text{C}$ の場合、 $T_{H-plasma}=300^{\circ}\text{C}$ (a)の全ワイヤ密度は $0.05\text{ }\mu\text{m}^{-2}$ と低い、 $T_{H-plasma}=340^{\circ}\text{C}$ (b)では $0.39\text{ }\mu\text{m}^{-2}$ までに上昇する。さらに、この条件では垂直配向ワイヤの密度も高いことが確認された。

高 T_{VLS} において全ワイヤ密度が増加する要因について、Au と Ge の共晶挙動に基づいて考える。 T_{VLS} が Au-Ge の共晶温度(361°C)未満では、Au および Ge はそれぞれ固相として存在する((Au)+(Ge))。共晶温度に達すると、Ge の原子比が 28%において液相の Au-Ge 合金(Liq.)となる。さらに、Ge の原子比が 28%を超えると液相合金と固相 Ge が共存する

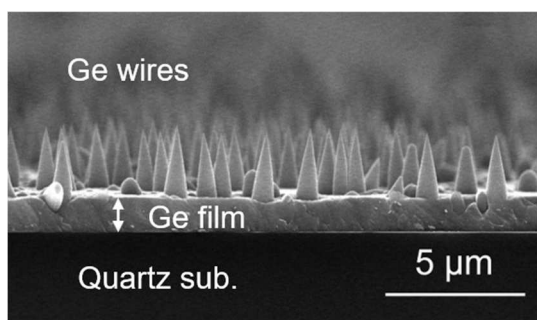


図 5 Ge ワイヤの断面 SEM 像

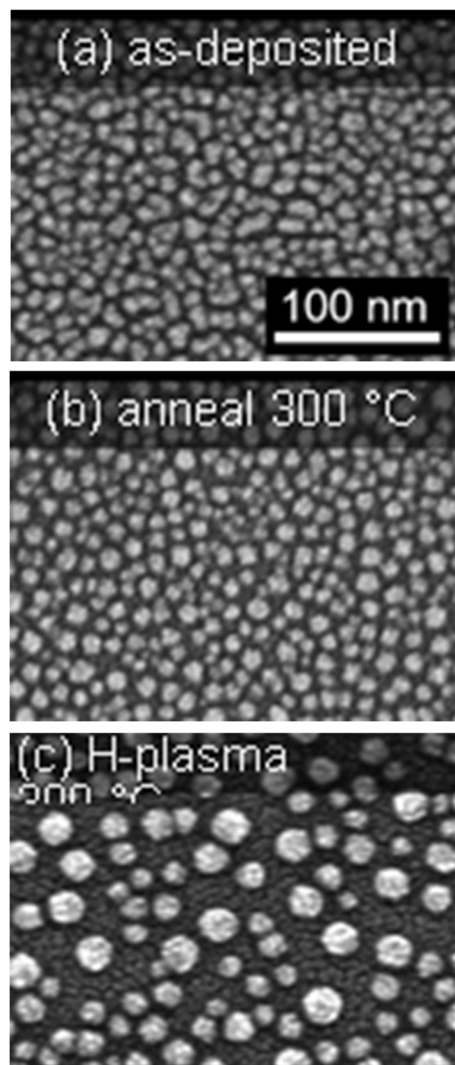


図 4 石英基板上の Au の表面 SEM 像
(a)蒸着後、(b)熱処理後、(c)水素プラズマ処理後

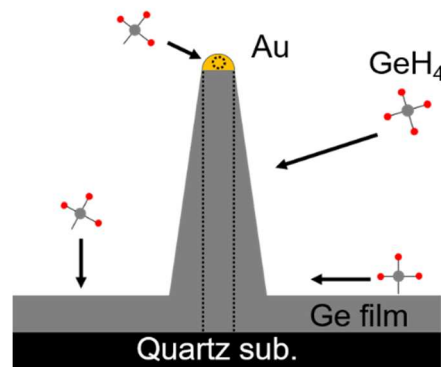


図 6 Ge ワイヤ成長の模式図

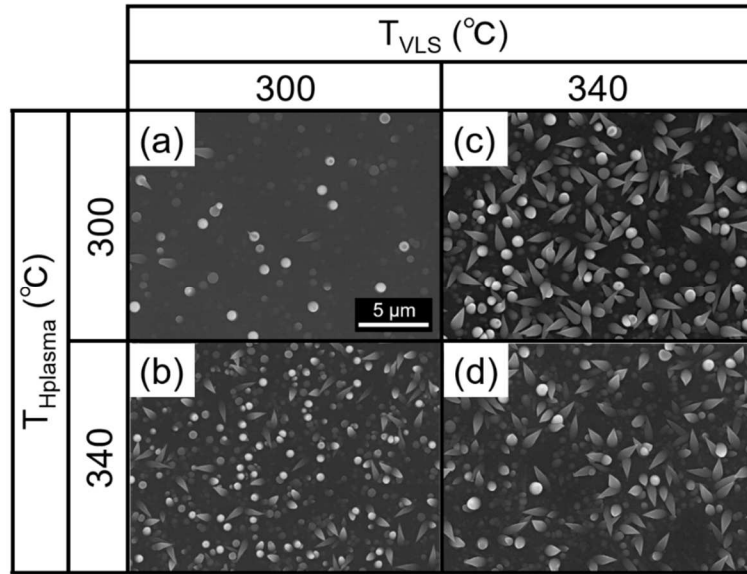


図7 Ge ワイヤの表面 SEM 像

表1 Ge ワイヤ密度

T_{VLS} (°C)		300	340	
$T_{H-plasma}$ (°C)	300	(a) 0.04/0.05	(c) 0.12/0.39	(μm^{-2})
	340	(b) 0.16/0.39	(d) 0.05/0.32	

(Liq.+(Ge))状態となり、Ge が析出する。一般に温度上昇に伴い、液相形成に必要な条件が緩和され、Ge の原子比が 28%未満でも Au-Ge の液相合金(Liq.)が形成される。この結果、Ge の液滴への取り込みが促進され、過飽和状態に達した液滴からの Ge 析出も活発になる。以上より、 T_{VLS} の上昇により Ge の核形成頻度が増加し、結果としてワイヤ密度が高くなったと考えられる。

なお、 $T_{H-plasma}$ がワイヤの配向性に与える影響については、現在詳細な検討を進めている。

4. まとめ

絶縁基板上での Ge 膜と Ge ワイヤの同時成長技術確立すべく、プラズマ CVD 法を用いた VLS 成長による高配向 Ge ワイヤの形成を検討した。Ge 原料の供給に前駆体の反応性が高いプラズマ CVD 法を適用することで、石英基板上で Ge 結晶膜と垂直配向結晶ワイヤの同時形成を実現した。また、VLS 成長時の基板温度 T_{VLS} に加えて水素プラズマ処理時の基板温度 $T_{H-plasma}$ がワイヤ成長に大きく影響することを明らかにし、高 $T_{H-plasma}$ かつ低 T_{VLS} が高配向・高密度 Ge ワイヤの形成に適した条件であることを示した。高 T_{VLS} では、Ge の核形成が促進されワイヤ密度が高くなる。これらの成果により低次元ナノ構造を導入した低コストかつ高効率な Si 系太陽電池の実現に向けた有望な指針が得られた。

5. 謝辞

本研究は令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝します。

6. 参考文献

1. Y. Wang, A. Gerger, A. Lochtefeld, L. Wang, C. Kerestes, R. Opila and A. Barnett, Solar Energy Materials and Solar Cells, 108 (2013) 146-155.
2. P.V. Tumram, R. Nafdey, P.R. Kautkar, S.V. Agnihotri, R.A. Khaparde, S.P. Wankhede and S.V. Moharil, Materials Science and Engineering B 307 (2007) 117504.
3. K. Toko, M. Nakata, W. Jevasuwan, N. Fukata, T. Suemasu, ACS Applied Materials and Interfaces 7 (2015) 18120-18124.
4. S. Kobayashi, N. Ohrui, Y.C. Chao, T. Aoki, H. Kobayashi and T. Asakawa, J. Materials Science: Materials in Electronics, 18 (2007) S29-S32.
5. H. Zhang, R. Fukuoka, Y. Kabeya, K. Makihara, S. Miyazaki, Advanced Materials Research 750-752 (2013) 1011-1015.