

研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2008 ~ 2009
 課題番号： 20760003
 研究課題名 (和文)
 引き上げ法ゲルマニウム単結晶成長における成長時導入欠陥の形成挙動・機構の解明
 研究課題名 (英文)
 Formation mechanism of grown-in defects in Czochralski germanium crystal growth
 研究代表者
 太子 敏則 (TAISHI TOSHINORI)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号： 90397307

研究成果の概要 (和文)：

次世代高速電子デバイス材料や宇宙用高効率 III-V 族太陽電池のボトムセルとして注目されているゲルマニウム (Ge) について、引き上げ (CZ) 法による結晶成長における転位や析出物、ポイドを始めとする grown-in 欠陥の形成挙動について検討した。

直径 1 インチの Ge 単結晶を成長し、結晶中の欠陥の評価、解析を行った。その結果、従来法では難しかった、ポイド観察に必須な無転位 Ge 単結晶の成長に成功し、その成長技術を新規に提案した。また、B の平衡偏析係数が 6.2 であること、As を 10^{19}cm^{-3} 以上の高濃度で添加した際の GeAs 析出機構についても明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Germanium (Ge) has been expected as materials for high-speed ULSI devices and for the substrate or the bottom cell of III-V-based solar cells. In this study, grown-in defects, such as dislocation, precipitates and void, in Ge crystals grown by the Czochralski (CZ) method were experimentally evaluated and formation mechanisms of such defects were investigated.

As typical results, we succeeded in growing dislocation-free Ge crystals, and the new growth technique was proposed. An equilibrium segregation coefficient of B in Ge was found to be 6.2. When As concentration in a Ge crystal exceeded $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, plate-like GeAs precipitates were formed along {111} plane.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科／細目： 応用物理学・工学基礎／応用物性・結晶工学

キーワード： 結晶成長、結晶評価

1. 研究開始当初の背景

近年、ゲルマニウム (Ge) 単結晶の超微細電子デバイス基板としての応用が注目されている。Ge は 1948 年に世界で初めて作製されたトランジスタに用いられたことは有名であるが、その後安価で優れた特性をもち、絶縁酸化膜 (SiO₂) を容易に形成できるシリコン (Si) にその主役の座を奪われ今日に至っている。Si 基板をベースとした MOSFET を始めとする電子デバイスの集積化は、これまではムーアの法則に従って進められてきたが、技術的に限界と言われる線幅に年々近づいている。しかし、デバイスの更なる高機能化、高速化の動きはとどまることがなく、Si/SiO₂ 系の MOSFET では十分な駆動電流を得るための限界に近づいている。そこで、Si よりも早いキャリア移動度 (電子で 2.4 倍、正孔で 4 倍) をもつ Ge に再びスポットが当てられ、ベルギーの Umicore 社では Si と同径の直径 300mm の Ge 単結晶基板の生産を開始している。

Ge、Si 単結晶は、ともに引き上げ (チョクラルスキー : CZ) 法で成長されるが、Si においては成長条件に依存して平衡濃度の点欠陥 (空孔、格子間原子) が結晶中に混入し、それらが結晶冷却過程において拡散、凝集して成長時導入 (grown-in) 欠陥 (ポイド、転位クラスタ) を形成することが知られている。そして、形成される欠陥種は、成長速度と成長時の結晶/融液界面 (固液界面) に依存することが示されている (V. Voronkov et al., *J. Cryst. Growth* 194 (1998) 76.)。形成されるポイドの大きさは数十~数百 nm であり、これが基板表層に存在するとその上に形成されるデバイスに影響するため、grown-in 欠陥フリーとなる成長条件を用いる、あるいは形成された欠陥をアニールにより消滅もしくは縮小化させることが必須となっている。

近年、Ge 単結晶中にもポイドが形成されていることが報告された (S. Hens et al., *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 061915)。しかしそのサイズは幅 10 μ m であり、Si に比べて約 100 倍大きく、この空洞中に何百個もの CMOS が埋没するほどの大きさである。将来 Ge 単結晶基板を実用化するにあたり、このポイド形成の抑制は必須であり、同時に欠陥形成条件やそのメカニズムを検討することは避けて通れない重要課題である。しかしながら、Ge 単結晶中の grown-in 欠陥形成に関する理論計算は行われているが、結晶成長を通じてその挙動を明らかにする実験的な試みおよび解析は、国内はおろか国外においてもほとんど研究が行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、CZ 法による Ge 単結晶成長における転位や析出物、ポイドを始めとする grown-in 欠陥の形成挙動について、結晶成長条件を変えて実験的に調べ、(a)欠陥種とその実態、(b)欠陥形成温度、(c)欠陥形成機構を明らかにすることを目的とする。研究期間は平成 20 年、21 年度の 2 年間とし、期間内に以下の検討を行う。

- (1) 結晶成長条件を変えた直径 1 インチ Ge 単結晶の成長と結晶中の grown-in 欠陥評価
- (2) Ge 結晶成長における固液界面の温度勾配の測定と結晶冷却過程における熱履歴の検討
- (3) Ge 結晶中に形成される grown-in 欠陥種、形状、密度と成長速度および固液界面の温度勾配との関連づけ
- (4) Ge 結晶中に添加した p 型不純物 (ボロン (B)、ガリウム (Ga))、n 型不純物 (ヒ素 (As)) と grown-in 欠陥との相互作用、欠陥形成挙動との関連づけ

3. 研究の方法

CZ-Ge 単結晶成長およびその評価にわたって、研究全般は東北大学金属材料研究所で行った。研究代表者が所属する結晶欠陥物性学研究部門では、小型 CZ 単結晶成長装置を所有しており、内周刃切断機、研磨機、エッチングドラフト等の試料加工装置、真空封入試料の作製設備やアニール炉、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X 線トポグラフィ等の評価装置も有しており、実験環境が整っている。本研究遂行にあたって、これらの装置を使用した。以下に平成 20 年、21 年度の主な検討事項を示す。

- (1) 低転位密度無添加 Ge 単結晶の成長 : 結晶引き上げ速度 10mm/h での直径 1 インチ結晶成長
- (2) 不純物添加 Ge 単結晶の成長 : B、Ge、In、As、Sn 添加直径 1 インチ結晶の成長 (引き上げ速度 10mm/h)
- (3) 各結晶中の grown-in 欠陥評価 : エッチング、光学顕微鏡、電子顕微鏡による欠陥形状、分布、密度評価
- (4) 各引き上げ速度における熱履歴の検討 : 固液界面近傍および冷却過程の温度測定
- (5) 欠陥形成挙動と成長条件の関連づけ : 欠陥挙動の引き上げ速度、温度勾配依存性の検討とこれから類推できる欠陥形成機構の検討

Ge 結晶は、石英るつぽに充填された 150g の Ge 原料 (純度 4N) を溶解し、その融液か

ら種子結晶を用いて引き上げて成長した。結晶方位は{111}、結晶直径1インチ、長さ50~60mmとした。炉内はAr雰囲気、1気圧とした。

成長したGe結晶からウェハを切り出し、表面を研磨した。その後、Superexol液もしくはBillig液を用いて選択エッチングを行い、それにより顕在化した結晶中の析出物やエッチピットを光学顕微鏡により観察した。

結晶のキャリア濃度はホール効果測定にて、結晶中の不純物濃度はSIMSおよびFT-IRにより評価した。

4. 研究成果

本研究により得られた代表的な結果を以下に示す。

- (1) grown-in 欠陥観察に必須である無転位 CZ-Ge 結晶成長を試み、原料準備方法および結晶成長条件の改善により、従来成長方法の1割程度の転位密度に低減することに成功した。また、酸化ホウ素 (B_2O_3) を少量添加して融液表面の一部を覆うことによって、転位発生源となる酸化ゲルマニウム (GeO_2) を捕捉、分解し、結果的に転位密度の低減および無転位の Ge 単結晶を得ることに成功した。(図1)

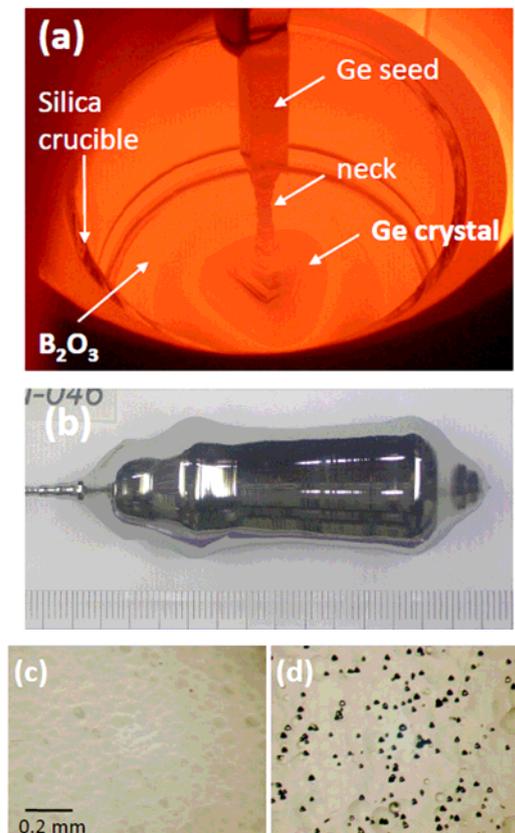


図1 B_2O_3 を用いた CZ-Ge 結晶成長 (a)成長中の写真、(b)成長した結晶、(c)この方法で成長した結晶のエッチピット分布、(d)従来法で成長した結晶のエッチピット分布

- (2) (1)の方法で成長した結晶中へのBの混入はSIMSの下限以下であり、酸素は数十ppm程度混入していることがわかった。また、この系にGaを添加したとき、Gaは B_2O_3 なしのときと同様の偏析現象を示し、Ga起因の析出物を形成することなく低転位密度のGe結晶が得られることを見いだした。(図2)

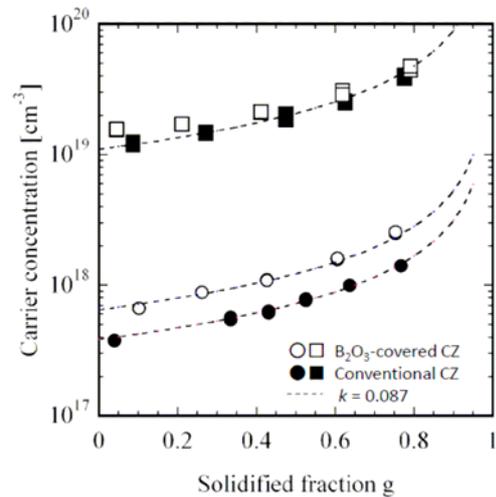


図2 B_2O_3 の有無で成長したGe添加Ge結晶のキャリア濃度の固化率依存性

- (3) 高濃度p型Ge結晶を得るためにB添加Ge結晶成長を行い、Bの平衡偏析係数について従来報告値の $k_0=17$ 等よりもはるかに小さい $k_0=6.2$ を得た。また、Ge融点近傍のBの固溶限は $2\sim 4\times 10^{18}cm^{-3}$ であることを見いだした。これよりも高いキャリア濃度の結晶を得るには、BではなくGaを添加する必要があることがわかった。(図3)

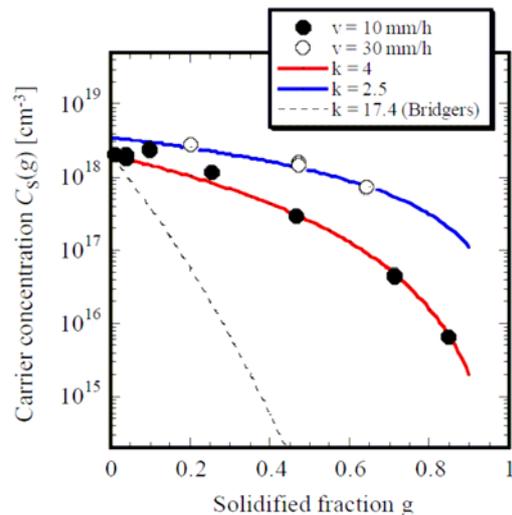


図3 B添加結晶中のキャリア濃度の固化率依存性、この結果から $k_0=6.2$ を算出

- (4) 高濃度 n 型 Ge 結晶を得るために As 添加 Ge 結晶成長を行い、結晶中の As 濃度が $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ を超えると結晶中に GeAs が {111} 面に沿って板状に析出することがわかった。この析出物は成長時に形成される。組成的過冷却起因で結晶中に As 高濃度の液滴が取り込まれ、その中で As の濃縮が起こり 754°C で GeAs として析出していることを明らかにした。その際に液滴下部のファセット成長、および GeAs の Ge に沿った液相エピタキシャル成長が起こっていることが示唆された。(図 4)

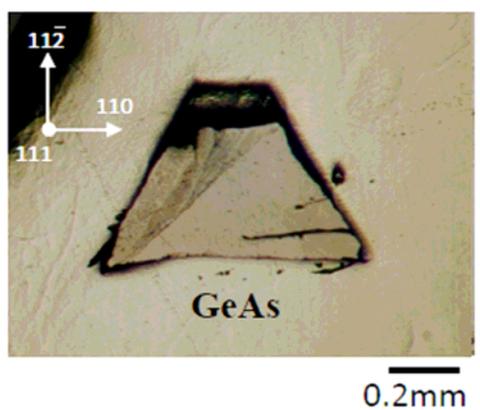


図 4 As 添加 Ge 結晶中の GeAs 析出物の光学顕微鏡写真

- (5) grown-in 欠陥形成温度の把握のため、CZ-Ge 結晶成長における固液界面の温度勾配を熱電対を使って直接測定し、本実験環境下では約 $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ であることがわかった。
- (6) Ge に Ga, In, B, As, Sn を高濃度で添加した結晶を成長し、組成的過冷却の発生条件について検討した。その結果、発生するときの各不純物濃度は、従来から知られている Tiller の組成的過冷却発生の理論式ではなく、Hurle により提唱された式に従うことを見いだした。(図 5)
- (7) (1)、(2)で得られた結晶を選択エッチングしたところ、直径数 μm のボイドが観察された。ボイド密度やサイズ、分布等については、今後分析、評価する。

これらの研究成果は、今後期待される高品質 Ge 結晶を製造する上で大変重要である。特に、(1)、(2)の成果は、これまで難しいとされてきた Ge の無転位成長を可能にする画期的なものであり、特許の出願につながった。結晶学的にも新規結晶成長法を提案でき、学術面でも貢献できた。当初の目的であったボイドなどの grown-in 欠陥の詳細な評価までは至らなかったが、本研究で多くの貴重な知見が得られた。今後は、本研究を継続して、ボイド等の評価や形成機構の解明を行う予定である。

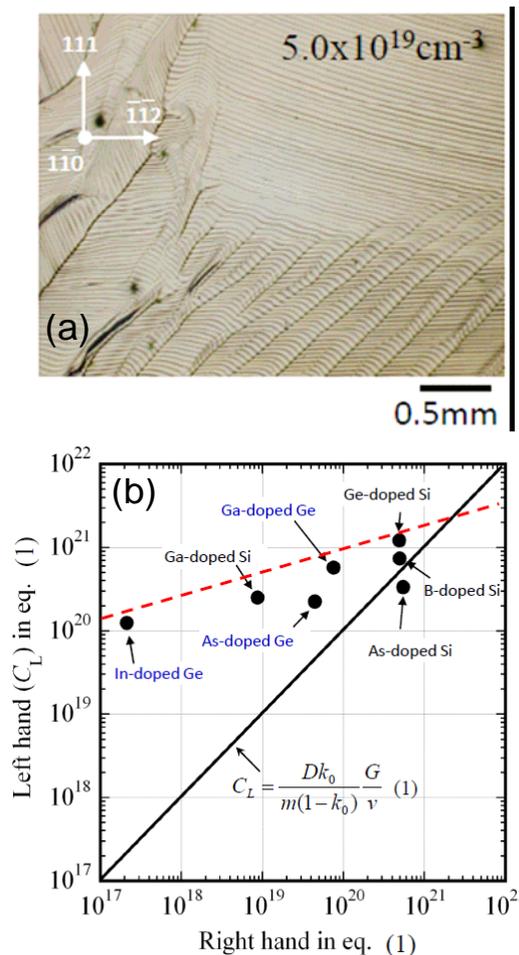


図 5 (a) Ga 添加 Ge 結晶の組成的過冷却発生点の光学顕微鏡写真、(b) 各不純物添加結晶における組成的過冷却発生点における Tiller の理論式 (式(1)、図中直線) による検証結果 実験結果 (Si 結晶成長の結果も含む) が Hurle の式 (点線) に沿っていることがわかる

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- (1) T. Taishi, Y. Murao, Y. Ohno, I. Yonenaga, Segregation of boron in germanium, Journal of Crystal Growth **311** (2008) 59-61. (査読有)
- (2) T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, Reduction of grown-in dislocation density in Ge Czochralski-grown from the B_2O_3 -partially-covered melt, Journal of Crystal Growth **311** (2009) 4615-4618. (査読有)
- (3) T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, Equilibrium segregation coefficient and solid solubility of B in Czochralski Ge crystal growth, Thin Solid Films **518** (2010) 2409-2412. (査読有)

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) 太子敏則, 村尾優, 大野裕, 米永一郎, 引き上げ法Ge結晶成長におけるBの偏析と固溶限, 第 37 回結晶成長国内会議, 05aA09, 平成 20 年 11 月 5 日, 仙台.
- (2) 太子敏則, 村尾優, 大野裕, 米永一郎, 高濃度As添加CZ-Ge結晶成長におけるGeAs析出挙動の解明, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 1p-E-11, 平成 21 年 4 月 1 日, つくば.
- (3) T. Taishi, Y. Murao, Y. Ohno, I. Yonenaga, Characteristics of Czochralski-grown B-doped Ge crystal, European Materials Research Society 2009 Spring Meeting, 2009年6月8日, Strasbourg, France.
- (4) T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, Relationship between morphological features of the growth interface and growth conditions in heavily-impurity doped Si and Ge crystal growth, The 17th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2009年8月13日, Lake Geneva, USA.
- (5) 太子敏則, 伊勢秀彰, 大野裕, 米永一郎, B₂O₃被覆Ge融液からの低転位密度CZ-Ge結晶成長, 第70回応用物理学学会学術講演会, 8p-N-13, 2009年9月8日, 富山.
- (6) 太子敏則, 伊勢秀彰, 大野裕, 徳本有紀, 米永一郎, B₂O₃被覆融液からの無転位Ge単結晶成長と評価, 第39回結晶成長国内会議, 12PS37, 2009年11月12日, 名古屋.
- (7) 太子敏則, 伊勢秀彰, 大澤隆亨, 徳本有紀, 米永一郎, CZ-Ge 結晶成長における酸素の混入と偏析現象, 第57回応用物理学関係連合講演会, 17p-TV-14, 平成22年3月17日, 平塚.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 低転位密度ゲルマニウム単結晶の製造方法

発明者: 米永一郎, 太子敏則

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-109980

出願年月日: 2009 年 4 月 28 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

東北大学のホームページにて掲載

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2009/09/press2>

0090908.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太子 敏則 (TAISHI TOSHINORI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 90397307

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

米永 一郎 (YONENAGA ICHIRO)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 20134041

大野 裕 (OHNO YUTAKA)

東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 80243129

徳本 有紀 (TOKUMOTO YUKI)

東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 20546866

村尾 優 (MURAO YU)

東北大学大学院・理学部・修士課程 2 年

伊勢 秀彰 (ISE HIDEAKI)

東北大学・理学部・4 年

大澤 隆亨 (OHSAWA TAKAYUKI)

東北大学・理学部・4 年