

平成 22 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860003
 研究課題名（和文）Si バルク結晶の粒界制御成長による双晶超格子の創生と新機能発現
 研究課題名（英文）Formation of twin superlattice in bulk silicon crystal by crystal growth with controlled grain boundary configuration

研究代表者
 沓掛 健太郎（KUTSUKAKE KENTARO）
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号：00463795

研究成果の概要（和文）：本研究では、同一 Si 基板上の多機能デバイスの実現を目指し、Si バルク結晶中に双晶超格子を作製する方法として、複合種結晶を用いて結晶成長を行う方法を提案した。さらに、結晶成長過程における双晶形成機構として、双晶関係からの傾角ずれおよび結晶成長速度の変化が重要であることを見出した。一方、双晶超格子の電気的特性評価では、双晶周囲の転位が特性を大きく低下させることを示した。転位密度の低減が今後の課題である。

研究成果の概要（英文）：We proposed crystal growth using seed crystals with controlled configuration as a new method to form twin superlattice in a bulk Si crystal. We found that tilt deviation from the twin configuration and change in the growth rate are important factor in the twin formation. Reduction in dislocation density around the twins is an issue in the future.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：結晶成長物理学・結晶欠陥物理学

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：シリコン、双晶、超格子、結晶成長、結晶粒界、結晶欠陥

1. 研究開始当初の背景

半導体結晶中に nm スケールで異なる物質を配置して作られる超格子や量子ドットといった微細構造は、バルク結晶とは異なる特性を示し、さまざまなデバイスに応用されている。しかし、異種材料を用いたヘテロ構造は、異種半導体間の格子定数差に起因する歪

みによる、欠陥の導入、材料選択の制限、膜厚の制限などの問題を本質的に抱えている。この異種半導体材料間の歪みの問題を解決するためには、単一の半導体のみで構成される微細構造が唯一の解決策である。

双晶超格子は、結晶中に双晶を周期的に形成したものであるが、単一の半導体で形成で

きるため、歪みの問題は無い。さらに、双晶超格子のエネルギーバンド分散は、バルク結晶のエネルギーバンド分散を、逆格子空間の双晶間隔に対応する逆格子点で折り返した分散をとる (Ikonic et al., Phys. Rev. B, 52 (1995) 14078.)。これにより、長波長領域での吸収係数の飛躍的な増加や、双晶面方向の偏光光に対する選択的応答など、バルク結晶とは異なる新機能の発現が予測される。もし、この双晶超格子を Si 結晶中に制御して形成することができれば、光信号の送受信など、これまで他の半導体材料によってなされていた機能を、演算回路を形成した Si 基板と同一の基板上に組み込むことが可能となり、半導体デバイスの飛躍的な小型化、高性能化が図られる。

これまで、Si 結晶中に双晶超格子を形成する試みは、日比野らにより、Si 基板上の Si 薄膜の成長中に、ボロンによる表面修飾と熱処理を繰り返す方法が提案されている (H. Hibino et al., Thin Solid Films, 369 (2000) 5.)。しかし、高濃度のボロンは多数の欠陥を発生させてしまい、双晶超格子の形成は狭い領域に留まっている。また、Si 以外の半導体材料では、組成の異なる AlGaAs 薄膜の成長中に、歪みによって多重双晶が形成されることと、その発光特性が報告されている (Y. Ohno, Phys. Rev. B 72 (2005) 121307.)。しかし、双晶形成のための歪みは、ミスフィット転位などの欠陥を数多く導入してしまう。

それに対し我々は、従来の薄膜成長法を用いた微細構造作製法とは全く異なる発想による、バルク結晶中に双晶超格子を形成する新たな方法を発案した。我々は、複合種結晶を用いて Si 結晶中に人工的に粒界を形成し、結晶成長過程での粒界構造の変化を研究してきた。その中で、双晶関係を有する複合種結晶からの成長において、結晶成長にしたがって多重双晶が形成されることを発見した (N. Usami et al., J. Cryst. Growth, 280 (2005) 419.)。

この方法を用いて、バルク結晶中に制御して双晶超格子を形成することができれば、双晶超格子をあらかじめ内包した Si 基板を作製することが可能となり、すでに確立されている Si 半導体加工技術と組み合わせることで、同一 Si 基板上の多機能デバイスが実現できる。そのためには、結晶成長過程での双晶形成メカニズムを明らかにし、それに基づき、双晶超格子の作製法を確立するとともに、Si 双晶超格子の基礎物性を明らかにしなければならない。

2. 研究の目的

本研究では、Si バルク結晶中の双晶超格子による新機能の発現と、同一 Si 基板上の多

機能デバイスの実現を目指し、複合種結晶を用いて結晶成長を行い、バルク結晶中に多重双晶を形成する手法を基礎として、1. Si バルク結晶の成長過程における双晶形成メカニズムを明らかにする。2. 形成メカニズムに基づき、間隔が制御された双晶超格子を作製する。3. 双晶超格子の基礎物性を明らかにし、受光・発光デバイスを試作する。ことを目的にしている。

3. 研究の方法

図 1 の様な双晶の幾何学的配置から意図的に与えた微小ずれ (α, β) を有する複合種結晶から、フローティングゾーン (FZ) 成長法およびブリッジマン (BM) 成長法を用いて Si 結晶を成長させることで、成長した結晶中に多重双晶を形成することを試みた。さらに、微小ずれの向きや大きさ、結晶成長速度を系統的に変化させた実験を行い、形成される双晶の量および間隔がどのように変化するかを調べた。また、種結晶を用いない通常の Si 結晶の成長において、結晶が凝固する様子をその場観察し、結晶成長のどのような場所・条件において双晶が形成されるかを調べた。

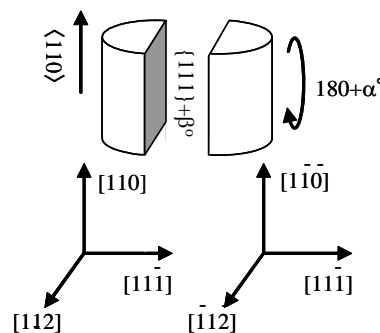


図 1 複合種結晶の幾何学配置模式図

また、双晶超格子の電気的特性評価として、多重双晶を一部に含む p 型の Si 結晶の試料表面近傍にリン拡散により pn 接合を形成し、可視光を照射した際に誘起される光電流の位置依存性を調べた。

4. 研究成果

まず、双晶形成メカニズムの解明について 0.1° 以下の傾角ずれおよび、ねじれずれを有する複合種結晶を用いて、人工的に粒界を形成した Si バルク結晶の成長を行った。さらに、成長後の結晶を成長方向に水平な断面で切断した後、SEM-EBSP 法および X 線回折法を用いて方位解析を行い、双晶を含む欠陥の分布を調べた。図 2 に断面の結晶方位解析結果の一例 (傾角ずれ) を示す。中央に種結晶で形成した双晶関係の結晶粒界が 1 本存在するが、その周囲に多数の双晶が存在している

ことが確認できる。

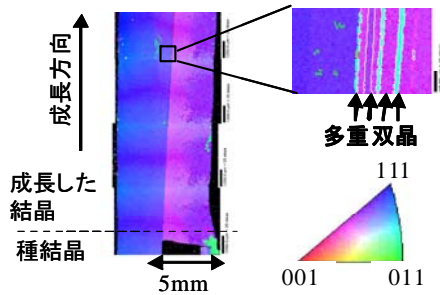


図2. 傾角ずれを有する種結晶から成長した結晶の方位解析結果。

さまざまなずれ角を有する結晶の成長および結晶方位解析を行った結果、傾角ずれを有する粒界の周囲には、多数の双晶が平行に並んだ多重双晶が観察された(図2)。一方、ねじれずれを有する粒界の周囲では、双晶はほとんど観察されず、転位や転位が集合した亜粒界の顕著な発生が観察された(図3)。これらのことは、傾角ずれが双晶形成に必要な要素であることを示している。また、複合種結晶で与えたずれ角は、結晶成長に伴う双晶や転位の発生とともに変化していたが、両者の関係を明らかにするには、ずれ角をパラメータとしたより体系的な実験を行う必要があり、現時点では課題として残されている。

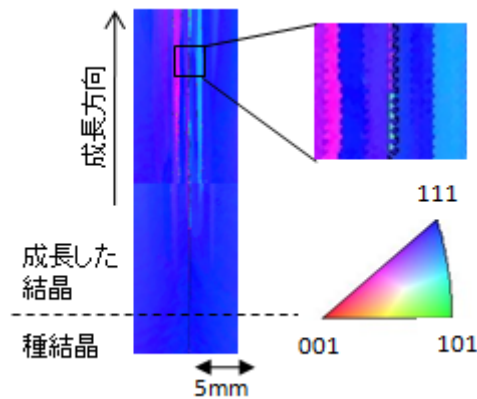


図3. ねじれずれを有する種結晶から成長した結晶の方位解析結果。色の異なる部分の境界は双晶ではなく亜粒界である。

次に、双晶形成に対する結晶成長条件(特に結晶成長速度)の影響を調べるため、結晶成長の過程で意図的に成長速度を変化させた実験を行い、速度変化の位置と双晶形成の位置を比較し検討した。その結果、双晶は結晶成長速度が変化(増加)するときにより顕著に発生することがわかった。重要な点は、双晶形成には成長速度の“大きさ”よりも“変化”が影響を与えることである。この結果は、

長年考えられてきた欠陥形成メカニズムとは異なり、新たなメカニズムの構築につながる重要な発見である。

特性評価としては、多重双晶を一部に含むSi結晶の試料表面近傍にpn接合を形成し、可視光を照射した際の光電流の位置依存性を調べた。その結果、多重双晶の周囲で光電流が減少していた。この原因を調べるため、TEMおよびXRDによる解析を行った結果、多重双晶の周囲に多数の転位が存在していることがわかった。これらの転位は結晶成長距離とともに増殖しており、今後、双晶超格子の特性を向上するためには転位発生の抑制が課題である。

以上のように、本研究ではSiバルク結晶中の双晶超格子作製法として、複合種結晶を用いて結晶成長を行う方法を提案した。さらに、結晶成長過程における双晶形成機構として、双晶関係からの傾角ずれおよび結晶成長速度の変化が重要であることを見出した。一方、双晶超格子の電気的特性評価では、双晶周囲の転位が特性を大きく低下させることを示した。転位密度の低減が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① K. Kutsukake, N. Usami, T. Ohtaniuchi, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Quantitative analysis of sub-grain boundaries in Si multicrystals and their impact on electrical properties and solar cell performance”, J. Appl. Phys. 105 (2009) 044909. 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 阿部 匠朗, 査掛 健太朗, 藤原 航三, 宇佐美 徳隆, 中嶋 一雄, 「シリコンバルク多結晶の結晶成長過程における欠陥発生機構の解明」、第57回応用物理学関係連合講演会、2010年3月18日、平塚。
- ② 査掛 健太朗, 宇佐美 徳隆, 藤原 航三, 森下 浩平, 中嶋 一雄, 「材料科学からの結晶シリコン太陽電池の高効率化へのアプローチ」、日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部学術討論会、2010年2月23日、名古屋。
- ③ 査掛 健太朗, 高橋 勲, 宇佐美 徳隆, 藤原 航三, 中嶋 一雄, 「太陽電池用バルク多結晶シリコンの結晶成長過程における欠陥発生」、第39回結晶成長国内会議(NCCG-39)、2009年11月14日、名古屋。

- ④ K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara and K. Nakajima, “Quantitative Analysis of Defects and Microstructures in Si Multicrystals Using X-ray Diffraction”, 19th International Photovoltaic Science and Engineering Conference and Exhibition (PVSEC19), 9 Nov 2009, Jeju, Korea.
- ⑤ K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Improvement in quantitative analysis of defects and microstructures in Si multicrystals using X-ray diffraction”, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2009), 7 Oct 2009, Sendai, Japan.
- ⑥ K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Comprehensive study of defects in Si Multicrystals Toward High-Efficiency Solar Cells”, 18th International photovoltaic science and engineering conference and exhibition, 20 Jan 2009, Kolkata, India.
- ⑦ K. Kutsukake, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “On the generation mechanism of sub-grain boundaries during directional growth of Si bulk multicrystal”, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 3 Sep 2008, Valencia, Spain.
- ⑧ 沓掛健太朗, 大谷内毅, 宇佐美徳隆, 藤原航三, 中嶋一雄, 「結晶Si太陽電池の高効率化へ向けたSiバルク多結晶中亜粒界の総合研究」, 第5回次世代の太陽光発電シンポジウム, 2008年6月26日, 宮崎市.
- ⑨ K. Kutsukake, T. Ohtaniuchi, N. Usami, K. Fujiwara, and K. Nakajima, “Comprehensive research of sub-grain boundaries in Si bulk multicrystal for solar cells”, The Fourth Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), 22 May 2008, Sendai, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沓掛 健太朗 (KUTSUKAKE KENTARO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：00463795