

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月11日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22686002

研究課題名（和文） 酸化ホウ素で覆われた融液からのゲルマニウム結晶成長における酸素の輸送機構の解明

研究課題名（英文） Mechanism of oxygen transportation in Czochralski Ge crystal growth from the melt covered by B₂O₃

研究代表者

太子 敏則 (TAISHI TOSHINORI)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：90397307

研究成果の概要（和文）：

無転位（高品質）かつ高酸素濃度（高強度）を実現できる酸化ホウ素（B₂O₃）で覆われたゲルマニウム（Ge）融液からの Ge 単結晶成長における、酸素の輸送（溶解、蒸発、偏析）現象を解明するとともに、⑤酸素含有 Ge 結晶の強度評価と転位運動についても解明することを目的とする。B₂O₃ で全面を覆った融液から直径 1 インチ Ge 結晶育成を行い、最大酸素濃度 6x10¹⁷cm⁻³ の高酸素濃度 Ge 単結晶を得た。このとき、融液表面を覆っている B₂O₃ が GeO₂ を分解するものの、結晶中への混入には関与しないことを実証した。結晶育成中の反応による酸素の溶解、蒸発、偏析などの輸送メカニズムを解明できた。

研究成果の概要（英文）：

Mechanism of oxygen transportation in Czochralski germanium (Ge) crystal growth from the melt covered by B₂O₃ was investigated. Ge crystals with high oxygen concentration up to were successfully grown from the melt fully covered by B₂O₃. In such growth, GeO₂ particles is decomposed by B₂O₃, however, few B and Si atoms were contaminated in the Ge melt and the grown crystal. Dissolution, evaporation and segregation of oxygen in the present growth were also discussed, finally, transportation of oxygen during the growth was clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2011 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2012 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	20,300,000	6,090,000	26,390,000

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：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

ゲルマニウム (Ge) は、Si よりも早いキャリア移動度（電子で 2.4 倍、正孔で 4 倍）をもつことから次世代高速電子デバイス材料として、またガリウムヒ素 (GaAs) との格子整合がよい（格子ひずみ 0.12%）ことから、

宇宙用高効率 III-V 族太陽電池用基板としての応用が期待されている。特に、後者用途にて、Ge そのものを 3 接合型太陽電池のボトムセルとして用いることにより、太陽電池変換効率が 40% を超える素子を実現でき、関連の研究が盛んになっている。しかし、Ge は Si

と比較して機械的強度が弱く、高温プロセスにおいて転位が発生しやすいことが知られている。

Geは、主としてシリコン(Si)と同様に引き上げ(チョクラスキー:CZ)法で成長されるが、Siと比較して無転位の結晶を成長することが大変困難である。その原因として、結晶成長中に炉内の残留酸素に起因して酸化ゲルマニウム(GeO₂)が形成されて融液表面に浮き、成長結晶に接触してその部分から転位が発生してしまうためである。一般的なGe結晶の転位密度は、10³cm⁻²以上である。太陽電池材料において転位の存在は、少数キャリアキラーサイトとして作用するため、太陽電池変換効率を著しく低下させる。よって、無転位であることが望ましい。また、Siは基板の強度を増すために、結晶成長中に石英るつぼから融液および結晶中に混入する酸素(結晶中では格子間位置に存在)を意図的に活用しているが、Ge結晶成長においては逆に極力酸素を含まない系(カーボンるつぼ使用、高真空下での成長)が採用されている。

申請代表者の太子は、H20~21年度採択の科学研究補助金若手研究(B)(課題番号:20760003)の一環で無転位Ge結晶成長を試み、B₂O₃で融液の一部を覆うことによりGeO₂が捕捉されることを見出し、結果的に無転位のGe結晶成長に成功した(T. Taishi et al., J. Cryst. Growth **311** (2009) 4615-4618.)。このとき、B₂O₃からのB原子の混入はSIMSの検出下限以下であったが、O原子は20ppmほど混入し格子間酸素としてドナー化していることがわかった。この成果は、結晶の品質を向上(無転位化)させつつ酸素を積極的に混入させることにより高強度化もできる可能性を秘めており、二重の効果を示唆している。

2. 研究の目的

無転位成長を実現できる酸化ホウ素(B₂O₃)で覆われたゲルマニウム(Ge)融液からのGe単結晶成長において、酸素の輸送(①B₂O₃からの溶解、②石英(SiO₂)るつぼからの溶解、③融液表面からの蒸発、④結晶中への偏析)現象を解明するとともに、⑤酸素含有Ge結晶の強度評価と転位運動についても解明することを目的とする。そして、酸素濃度を析出なく強度面でも最適となるように酸素濃度制御技術を確認する。直径2インチの無転位Ge単結晶を試作し、高速電子デバイスおよび高効率太陽電池用途の高強度かつ高品質Ge基板の作製および市場供給への寄与を目指す。

3. 研究の方法

研究期間は平成22~24年度の3年間とし、本研究で購入を検討している結晶成長装置の仕様決定および購入、立ち上げを行った後

に、直径1インチのGe結晶成長およびそれに準ずる予備実験を通じて、Ge融液中の酸素輸送機構の解明を目指す。具体的には、①B₂O₃、②石英るつぼからの酸素の溶解量および溶解速度、③Ge融液表面からの酸素の蒸発、④Ge結晶への酸素の偏析現象および酸素濃度制御技術を明確にする。Ge結晶中の酸素濃度は、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)にてGe結晶中の格子間酸素の非対称伸縮振動モードに対応する吸収ピーク(855cm⁻¹)をもとに測定する。また、成長した結晶について、研究協力者のサポートにより⑤転位の移動速度、機械的強度評価を行う。両者を通じて、目的の用途に応じたGe結晶への酸素濃度制御技術の確立を目指す。そして、実用サイズの直径2インチの酸素濃度制御無転位Ge結晶を試作し、本研究成果が実用的に有効であることを証明する。

【2010年度の検討事項】

- (1) Ge単結晶引き上げ装置の仕様決定、搬入立ち上げ
- (2) 新規装置を用いてのGe結晶の試作、保温堂改造
- (3) B₂O₃の有無での直径1インチCZ-Ge結晶成長
- (4) 石英管を用いてのGe融液への酸素溶解量、溶解速度評価、高温実験、温度依存性の把握
- (5) 試料の加工(切断、研磨、エッチング)
- (6) (3),(4)の試料のFT-IRによる酸素濃度評価

2010年度は、以後の研究の中心として用いる結晶引き上げ装置を購入し、立ち上げ(1)を早急に行い、結晶の試作(2)を経てB₂O₃有無でのGe結晶成長(3)を進める。結晶形状はGe原料が高価であることから、直径1インチ、長さ60mm程度(原料150g)とする。これと同時に進行で、保有装置を用いて石英管もしくは小型石英るつぼ内でのGe融液への酸素の溶解・凝固実験(4)を小回りよく効率的に行う。結晶成長温度(938℃)よりも高温(max1500℃)での実験も試みる。必要に応じて、B₂O₃とともにGeO₂粉末を意図的に加えて酸素の溶解促進効果も調べる。所有の切断機、研磨機、エッチング設備を用いて試料の加工(5)を行う。固化した試料中に溶解した酸素濃度をFT-IRにより評価(6)する。検討項目(3)~(6)は2011年度以降も継続して行う。

研究体制は、申請代表者の太子が結晶成長、試料加工およびFT-IRによる格子間酸素濃度の評価を行う。結晶成長および酸素挙動に関して、Si結晶成長の酸素濃度制御に詳しい信州大学工学部所属の干川圭吾客員教授から助言をいただく。必要に応じて、FT-IRによる評価に申請代表者が所属する研究室の学

生1名を充てる。

(3)~(6)の実験から、(a)石英るつぼ、および(b)酸化ホウ素からの酸素の溶解量および溶解速度の温度依存性、(c) B_2O_3 、 GeO_2 、 SiO_2 系から Ge 融液への酸素の最大溶解量が明らかになる。また、(c)の融液から Ge 結晶を成長することによって、(d)Ge 結晶中に混入する最大酸素濃度および酸素の偏析係数を見積もることができる。

【2011 年度以降の検討事項】

- (7) Ge 結晶への酸素濃度の均一化の試み
保温効果、回転条件の検討
- (8) Ge 結晶中の酸素の効果の検証 転位移動速度評価、機械的強度評価
- (9) 酸素含有 Ge 結晶中の成長時導入欠陥評価
- (10) Ge 融液への酸素の溶解、輸送、偏析機構の解明、モデル構築
- (11) 直径 2 インチ酸素濃度制御 Ge 単結晶の試作および試供

2011 年度以降は、2010 年度に始める(3)~(6)の検討事項を引き継ぐとともに、結晶中への酸素濃度の均一化 (7) を試みる。Si 結晶成長では、結晶中の酸素濃度分布は炉内の温度条件や結晶およびるつぼ回転速度による融液内の対流を最適化することにより制御することができるため、同様に検討する。また、酸素濃度が異なる Ge 結晶が揃ってから、これらの結晶中の転位移動速度の評価 (8) を行う。東北大学の米永一郎教授のご協力 (I. Yonenaga, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5788.) のもと、結晶試料に意図的にスクラッチを導入し、その試料を高温で3点曲げによる応力を印加することによって、スクラッチからの転位が発生し、すべり面上を移動する。その移動距離を測定し、酸素の有無による転位の移動速度の違いを明確にする。並行して、酸素を取り込むことによって形成される致命的な成長時導入欠陥の有無を評価 (9) する。

2010~2012 年度に実施する課題を総合して、Ge 融液への酸素の溶解、輸送、偏析の各機構を明確にし、モデルの構築 (10) を行い、Ge 結晶中に最適となる酸素濃度を制御する方法を提案する。それをもとに、同じ装置を用いて、一部の保温堂の構造を変更して直径 2 インチの Ge 結晶を試作し、酸素含有高強度かつ無転位の高品質 Ge 結晶基板としてメーカー、Ge 基板を必要とする研究機関等に試供 (11) し評価を依頼する。

4. 研究成果

2010~2012 年度の3年間の研究期間に得られた代表的な成果を以下に列挙する。

- (1) 本研究費で小型結晶引き上げ装置を選定後に購入し、直径1インチのGe単結晶を育成するための炉内を設計、整備し、環境を

整えた (図1)。その炉を用いて直径1インチ、長さ60mmのGe単結晶を育成できた (図2)。



図1 信州大学工学部に設置したGe単結晶育成炉



図2 図1の炉で育成した直径1インチGe単結晶

- (2) B_2O_3 でGe融液の全面を覆い、かつ酸化ゲルマニウム (GeO_2) 粉末を意図的に融液に加えることによって、結晶中の転位密度を 10^3cm^{-2} 以下に抑えたままGe結晶中の格子間酸素濃度を $6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度まで高めることができることを明らかにした (図3)。

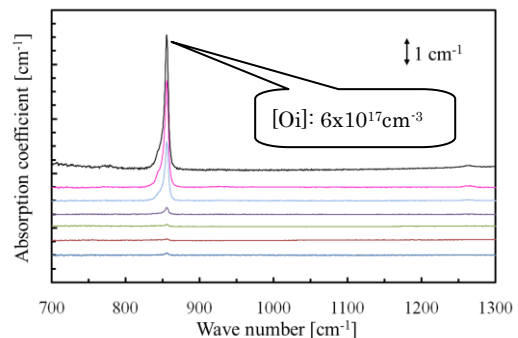


図3 酸素添加 Ge 結晶の赤外吸収スペクトル (855 cm^{-1} のピーク強度が酸素濃度と比例)

- (3) (2)の結晶はn型であり、FT-IRやSIMSによる分析結果から、結晶中には B_2O_3 からのB原子の混入、石英るつぼからのSi原子の混入が極めて少ないことがわかった。
- (4) (2)の結晶成長系において、酸素は石英るつぼや B_2O_3 そのものの分解によって生じるのではなく、 GeO_2 が B_2O_3 存在下で分解されて生じ、融液表面が B_2O_3 で完全に覆われていない場合には、過剰酸素は融液表面から GeO となって蒸発することを見出した。
- (5) B_2O_3 と石英るつぼを用いたGe融液中の反応解析を行ったところ、結晶育成温度よりも $200^\circ C$ 高い $1200^\circ C$ においてもるつぼからのSiの溶出がないことを明らかにした。さらに、Ge融液中にSiを意図的に添加すると、 B_2O_3 が分解されBが結晶中に混入しp型になることも確認した。これらの結果を総合し、本結晶育成における酸素の反応機構の全容が解明できた(図4)。

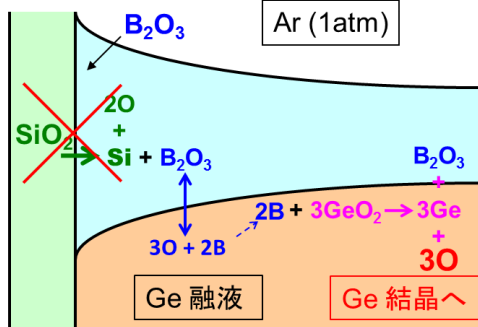


図4 B_2O_3 を用いたCZ-Ge結晶育成中の反応機構とフリーな酸素原子の生成反応

- (6) (2)の結晶成長系での酸素の偏析係数は1~1.5であることを明らかにした。ただし、この値は結晶成長中の酸素の分解、蒸発現象も含んでおり、見かけ上の値であって、真の偏析係数決定には分解、蒸発現象を排除して検討する必要があるという課題を見出した。その後の検討で、結晶育成中の反応(蒸発、溶解等)を考慮すると、酸素の真の偏析係数は1.4~2.2であると見積もられた(図5)。
- (7) 結晶育成後のGe結晶中の酸素原子のうち10%が酸素ドナーを形成しており、このドナーは $550^\circ C$ での熱処理で解消され、一方で $350^\circ C$ の熱処理によって形成が促進された。この酸素ドナーは $325\sim 450^\circ C$ の熱処理で、結晶中の格子間酸素がクラスタ化することによって形成されることを明らかにした。この酸素ドナーはダブルドナーであり、酸素原子16~19個によって形成され安定化することがわかり、Si結晶中の酸素ドナーと類似の形成挙動を示した(図6)。

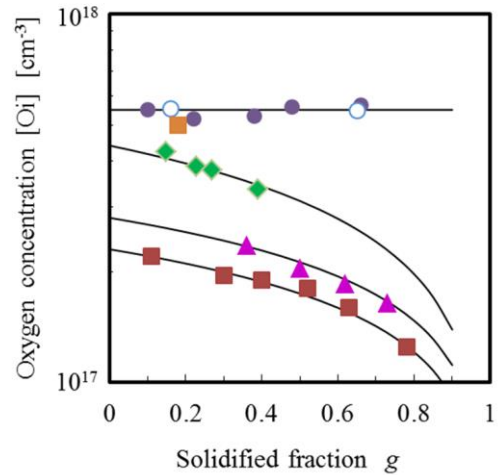


図5 Ge結晶中の酸素濃度の固化率依存性

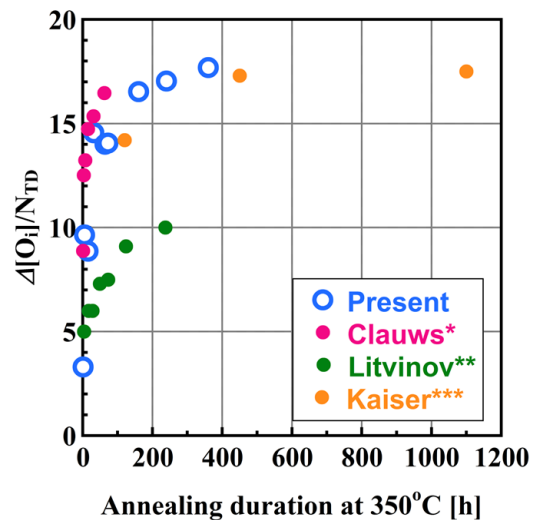


図6 $350^\circ C$ の熱処理による酸素ドナー1分子に関わる酸素原子個数 ($\Delta [O_i] / N_{Td}$)

- (8) 結晶の高温三点曲げ試験により、高濃度で酸素を含むGe結晶は酸素を含まない無添加Ge結晶よりも転位発生の臨界せん断応力が大きいことがわかった。すなわち、Ge結晶中の酸素はSi中の酸素と同様に転位を固着する効果があることがわかった。
- (9) 直径1インチのGe単結晶育成での課題が多かったため、当初目標としていた直径2インチの高酸素濃度Ge結晶育成には至らなかった。これに関しては今後の課題としたい。

高品質・高強度のGe単結晶を得るために B_2O_3 で覆われた融液から結晶育成を行う試みは、世界を見渡しても研究代表者の太子以外に検討している研究者がいない。ゆえに、今回の科研費採択期間の研究成果は、いずれも世界に先駆けて得られたものであり、研究期

間内に2件の招待講演を受けている。

今後、集光型太陽電池や高速電子デバイス用途で高品質で高強度なGe単結晶が必要になる場合、今回得られた研究成果や知見を活かした大形化、実用化に発展することが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

- [1] K. Inoue, T. Taishi, Y. Tokumoto, Y. Murao, K. Kutsukake, Y. Ohno, M. Suezawa, I. Yonenaga, Interstitial oxygen behavior for thermal double donor formation in germanium: Infrared absorption studies, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 073501 (1-5). (査読有) doi:10.1063/1.4792061
- [2] T. Taishi, Y. Murao, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Characteristics of germanium crystals doped with boron-related compounds, The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, 2012, 71-74. (査読無)
- [3] I. Yonenaga, T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, K. Inoue, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, Y. Hashimoto, Oxygen in Ge crystals grown by the B₂O₃ encapsulated Czochralski method, *Physica B* **407** (2012) 2932-2934. (査読有) doi:10.1016/j.physb.2011.08.038
- [4] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, I. Yonenaga, Czochralski growth techniques of germanium crystals grown from a melt covered partially or fully by liquid B₂O₃, *J. Cryst. Growth* **360** (2012) 47-51. (査読有) doi:10.1016/j.jcrysgro.2011.11.051
- [5] 太子敏則, 米永一郎, 液状酸化ホウ素 (B₂O₃) を用いた無転位・酸素添加ゲルマニウム結晶の育成, *まてりあ* **50** (2011) 431-438. (査読有)
- [6] Y. Murao, T. Taishi, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Impurity effects on the generation and velocity of dislocations in Ge, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 113502 (1-5). (査読有) doi:10.1063/1.3592226
- [7] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Behavior of oxygen-related thermal donors in Ge crystals Czochralski-grown from the melt covered fully by B₂O₃, *J. Phys. Conf. Ser.* **281** (2011) 012011(1-6). (査読有) doi:10.1088/1742-6596/281/1/012011
- [8] T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Oxygen doped Ge crystals Czochralski-grown from the B₂O₃-fully-covered melt, *Miroelectro. Eng.* **88** (2011) 496-498. (査読有) doi:10.1016/ j.mee.2010.10.015

- [9] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Evaluations of oxygen impurities in Ge crystals Czochralski-grown from melts partially or fully covered by B₂O₃ liquid, *Proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010*, 28-33. (査読無)
- [10] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Czochralski growth of Ge crystal from the melt partially covered by B₂O₃ liquid for reduction of dislocation density, *Proc. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010*, 426-432. (査読無)
- [11] T. Taishi, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, M. Suezawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, K. Hoshikawa, I. Yonenaga, Czochralski-growth of germanium crystals containing high concentrations of oxygen impurities, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 2783-2787. (査読有) doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.05.045

〔学会発表〕(計 13 件)

- [1] 太子敏則, 米永一郎, 干川圭吾, B₂O₃で覆われた融液からのCZ-Ge結晶育成における酸素の偏析, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.30, 厚木.
- [2] T. Taishi, Growth and characterization of germanium crystals from B₂O₃-covered melt, 2012 3CG Collaborative Conference on Crystal Growth, 2012.12.10, Orlando, USA. (invited)
- [3] T. Taishi, Y. Murao, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Characteristics of germanium crystals doped with boron-related compounds, The 6th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, 2012.11.21, Cona, Hawaii.
- [4] 太子敏則, 液状B₂O₃で覆った融液から育成したCZ-Ge結晶中の欠陥評価, 第22回格子欠陥フォーラム・励起ナノプロセス研究会・理研シンポジウム合同シンポジウム「材料科学のための欠陥制御・評価」, 2012.9.22, 三浦.
- [5] 太子敏則, 米永一郎, 干川圭吾, B₂O₃で覆われた融液からのCZ-Ge結晶育成におけるB、Si、Oの反応, 第73回応用物理学会学術講演会, 2012.9.14, 松山.
- [6] 太子敏則, 橋本佳男, 伊勢秀彰, 大澤隆亨, 村尾優, 米永一郎, CZ-Ge結晶成長における酸素添加と酸素ドナー挙動, 第41回結晶成長国内会議, 2011.11.3-11.5, つくば.
- [7] T. Taishi, Y. Hashimoto, Y. Murao, T. Ohsawa, I. Yonenaga, Growth of dislocation-free Ga-doped Ge crystals using boron oxide for solar cells, The 7th International Conference

on Silicon Epitaxy and Heterostructure, 2011.8.28-9.1, Leuven, Belgium.

- [8] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, I. Yonenaga, New Czochralski growth techniques of germanium crystals from the melt covered by B₂O₃ liquid, The 5th International Workshop on Crystal Growth and Technology, 2011.6.26-6.30, Berlin, Germany.
- [9] 太子敏則, 橋本佳男, 伊勢秀彰, 大澤隆亨, 米永一郎, B₂O₃ で覆われた融液から成長したCZ-Ge 結晶中の酸素ドナーの挙動, 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月26日, 厚木.
- [10] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Evaluation of oxygen-related defects in Ge crystals grown from the melt covered by B₂O₃, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010, 2010年11月15日, Okayama.
- [11] T. Taishi, Czochralski germanium crystal growth with low dislocation density and oxygen impurities, The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2010, 2010年11月15日, Okayama. (invited)
- [12] 太子敏則, 橋本佳男, 伊勢秀彰, 大澤隆亨, 米永一郎, B₂O₃ で覆われた融液から成長したCZ-Ge 結晶中の酸素の特徴, 第71回応用物理学学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎.
- [13] T. Taishi, Y. Hashimoto, H. Ise, Y. Murao, T. Ohsawa, Y. Tokumoto, Y. Ohno, I. Yonenaga, Dislocation density and oxygen concentration in Czochralski germanium crystals grown using boron oxide, The 16th International Conference on Crystal Growth, 2010.8.9, Beijing, China.

[図書] (計1件)

- [1] T. Taishi, I. Yonenaga, Growth of Ge crystals with extremely low dislocation density, Germanium: Properties, Production and Applications, 2012, 総ページ数 17.

[その他]

ホームページ等

信州大学工学部干川・太子研究室ホームページの一部で紹介

<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/chair/hoshikawa-taishi/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

太子 敏則 (TAISHI TOSHINORI)

信州大学・工学部・准教授

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

干川 圭吾 (HOSHIKAWA KEIGO)

信州大学・工学部・客員教授

研究者番号 : 10231573