

# 液状酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いた 無転位・酸素添加ゲルマニウム結晶の育成

太子敏則\* 米永一郎\*\*

## 1. はじめに

ゲルマニウム(Ge)は典型的な元素半導体であり、すぐに「世界初のトランジスタ材料」を連想されるであろう。1947年に米国ベル研究所でGeを使った点接触型トランジスタが発明された<sup>(1)</sup>。しかし現在、電子材料と言えば“Sister”であるGeではなく、その“Brother”のシリコン(Si)である<sup>(2)</sup>。Siは結晶の原料となる酸化ケイ素が地殻に豊富に存在し、かつ相補型金属酸化膜半導体(Complementary Metal Oxide Semiconductor: CMOS)の作製に不可欠な絶縁膜が酸化膜(二酸化シリコン: SiO<sub>2</sub>)として安定的に形成される。一方、二酸化ゲルマニウム(GeO<sub>2</sub>)は特に水に対する溶解性などその化学的不安定性が強く懸念された。また、Siのバンドギャップ(1.12 eV)がGe(0.65 eV)の2倍弱であり、高速動作したときの発熱による電流のリークが200°C程度まで生じない<sup>(3)</sup>。これらの理由からGeの研究はトランジスタの開発後の1950年代前半には多くなされたものの、1960年代に入って衰退し、Siに電子デバイス材料の主役の地位を奪われた。

このような経緯で電子材料としてはその表舞台を降りたGeであったが、近年再び脚光を浴びている。新しい用途の一つに次世代超微細高速電子デバイス材料が挙げられる<sup>(4)(5)</sup>。現在の王者であるSi、それを用いたULSIはいわゆるMooreの法則にしたがって微細化を重ね、すでに線幅20-30 nmの時代に突入している。ただ、そのさらなる微細化はごく最近の3次元化成功の報<sup>(6)</sup>もあるが、物理的境界に達しているのではないかと指摘されて久しい。CMOSは低電圧で動作させることが求められるが、微細化ではなく駆

動電流を有効に維持する方策として、①高誘電率(high- $k$ )のゲート酸化膜の適用、②高移動度材料のチャンネル部への適用が指向されている<sup>(5)</sup>。これまで、ゲート酸化膜にはベースのSiを熱酸化させて容易に形成されかつ安定なSiO<sub>2</sub>が用いられてきたが、近年はHfO<sub>2</sub>などのhigh- $k$ 膜<sup>(7)</sup>が検討されている。また、移動度を高めるためにチャンネル部にシリコンゲルマニウムやひずみSiの適用<sup>(8)</sup>も検討されたが、high- $k$ 膜を用いるのであればSiベースのチャンネルにこだわる必要はない。そのようなSiの限界に対して、基本物性値として電子および正孔の移動度がSiのよりもそれぞれ2.5倍、4倍速いGeがチャンネル材料の候補として引き摺りだされた。そして、GeOI(Ge on insulator)上への①、②の適用により、線幅が40 nm以下の超微細高速デバイスの可能となった<sup>(9)</sup>。

一方で、GeはGaAsなどのIII-V族化合物半導体と格子定数が近いこと、エピタキシャル成長時にミスフィット転位の発生を抑制することができる。この性質を活かして、近年Geを下地基板としたGaAs太陽電池<sup>(10)</sup>、もしくはGeをボトムセルとした3接合型太陽電池の開発が進んでいる<sup>(11)(12)</sup>。特に後者は、Geの優れた耐放射線特性もあり、宇宙空間での人工衛星の電源供給用太陽電池として実用化されている<sup>(11)</sup>。3接合型太陽電池は3種類のバンドギャップの異なる化合物半導体をトンネル接合で直列に縦型に配し、各層にて異なる波長領域の太陽光を吸収する。開放電圧および太陽電池変換効率は各層の和となるため、結晶系Siなどの汎用太陽電池に比べると約2倍の変換効率が得られる。実際に、InGaP/InGaAs/Geの3接合型太陽電池では集光下で41.1%の変換効率が報告された<sup>(12)</sup>。このようにGeは次世代の半導体材料として復活を遂げている。まさにルネッサンスであろう。ただ、Geが王者であるSiに取って代わるので

\* 信州大学助教；カーボン科学研究所(〒380-8553 長野市若里4-17-1)

\*\* 東北大学教授；金属材料研究所

Growth of Ge Crystals with Low Dislocation Density and High Oxygen Concentration Using B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Liquid Glass; Toshinori Taishi\*, Ichiro Yonenaga\*\* (\*Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, Nagano. \*\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: germanium, Czochralski crystal growth, boron oxide, dislocations, interstitial oxygen

2011年5月9日受理

はなく、Brother-Sister<sup>(2)</sup>として、Siを補完し、かつGeの優れた固有特性に即した分野で活躍する、すなわち共生することになる。

我々は上記のような再度の発展が期待されるGeについて、その実現に不可欠な高品質、特にデバイスの電気光学特性を左右する転位を含まないバルク結晶の回転引き上げ(Czochralski, CZ)法による開発を進めている。そして、育成時に転位の発生中心となるGeO<sub>2</sub>の発生を抑制することで無転位結晶の育成に成功した。さらに酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)による融液表面の被覆により融液中からの酸素の蒸発を抑制し、結晶中の酸素濃度を6×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>と高濃度化することでの結晶の強化法を開拓した。本稿では、このGe結晶のバルク成長に関する最新の成果を紹介する。

## 2. Ge 結晶育成

高品質Ge結晶の育成に係る問題点を、Siを参考に述べよう。Si、現在使用されている結晶は大部分CZ法で育成される。その結晶化の第1段階では、種付け時に発生する転位を直径3-4 mmの細長い部分(ダッシュネック)を形成することで結晶外部へ導出し、以後の育成結晶内部が無転位とされる。その後直径が増加され、現在は最大18インチ径クラスであるが、無転位大型結晶として育成され、さらにウェハーとしてデバイス加工されている。これに対し、Geではその無転位化が容易ではない。その理由の第一は結晶育成時のGeO<sub>2</sub>に起因する転位の発生である。第二がGeでは結晶ネック部分で育成時に、またウェハーの熱処理を伴う加工時に、自重のために転位が発生し変形しやすいことである。半導体結晶の降伏応力や硬度は温度に対して、結晶によらない、いわゆるHomology則に従うことが明らかにされている<sup>(13)(14)</sup>。Geの密度はSiの2.3倍であり、Geの比強度はSiに比べて小さい。そのため、結晶中の転位の運動をSi以上に抑制し、高強度まで無転位状態を維持することが必要である。以下に、それらの理由について説明する。

Ge単結晶も一般的にCZ法により育成されるが、グラフィット製のつぼを用いて、高真空中ないしArやN<sub>2</sub>の不活性ガス雰囲気(1気圧)で行われる<sup>(4)(15)</sup>。Umicore社(ベルギー)はGe単結晶製造においてシェア世界一であり、直径300 mmの無転位結晶の育成を報告している<sup>(15)</sup>。ただ、この方法における問題は育成過程で、**図1(a)**に示すようなGe融液表面を浮遊する異物粒子が発生することである。この浮遊物はGe素材の表面酸化膜や結晶成長炉内の残留酸素に起因するGeO<sub>2</sub>である。GeO<sub>2</sub>の融点は1115°Cで、Ge(938°C)よりも高いため、結晶成長条件下では溶解せず、逆に成長する。融液表面で浮遊するこれらの粒子が**図1(b)**のように育成中の結晶に付着すると、そこを起点として転位が発生する。したがって、それら粒子を有効に除去することが無転位結晶育成に不可欠な条件である。ただ、工業的にはその浮遊物はエレガントとは言い難い機械的方法で除去されている。

上記の現象は結晶中に固溶する酸素不純物に関して見ると

興味深い。すなわち、Ge単結晶中には酸素原子がほとんど含まれないことを示唆し、実際そうである。Si結晶は電気的に中性な格子間酸素を1×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>程度固溶する。そのような酸素原子は転位を固着し、その運動を阻止することで<sup>(16)</sup>スリップの発生を抑え、結晶の強化に寄与する<sup>(17)</sup>。この固溶酸素は結晶化で混入する不純物ではあるが、現在の18インチ径にも達する大型Si結晶の無転位育成とウェハー加工技術を支えたと言って過言ではないであろう。したがって、酸素を固溶しない一般的なGeではSiのようにこの効果を利用した結晶強化は期待できない。Ge結晶中に酸素を導入する方法は酸素含有雰囲気での育成であり<sup>(18)-(20)</sup>、7×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>程度の固溶酸素濃度が実現されたとの報告がある。ただ、これまでのところそのような結晶では転位密度が高く、さらに石英のつぼを用いるとSi原子が混入<sup>(20)(21)</sup>するため、結晶の品質は良くない。

## 3. 融液表面をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で覆ったCZ-Ge結晶育成

### (1) ボロン添加によるp型Ge結晶の育成の試み

一般的にp型のバルクSi結晶はBをドーパントとして添加することによって作られるが、GeではGaが添加される。GeではBのイオン注入による1×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>以上の高濃度添加が報告されているが<sup>(22)</sup>、バルク結晶成長ではそのような濃度のB添加は難しい。これまでに報告されているBの平衡偏析係数 $k_0$ は12~21<sup>(23)-(25)</sup>と大きく分散している。また $k_0$ が1より遙かに大きいという特徴はBが結晶頭部のみに集中し、以降は融液中のBが枯渇するために結晶中の濃度が低下することを意味する。すなわち、均一な濃度分布を実現することが非常に困難である。

本研究では、最初に石英のつぼ中のGe融液に粒状Bを添加した結晶育成を試みたが、B粒塊はGe融液にほとんど溶解せず、融液表面に浮遊した。そこで、この残留したBを結晶頭部に意図的に接触させて回収し、それ以降浮遊物のない融液から結晶を育成した。ただ、その結晶はグレイン数の少ない多結晶であった。成長速度を10と30 mm/hで育成した結果、平衡偏析係数 $k_0$ は6.2と見積もられた。またB濃度の最大値は3±0.5×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>であった<sup>(26)(27)</sup>。次に、あらかじめB濃度が2.5×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>のGeブロックを準備し、それを融液に溶解して結晶育成を行ったが、その結晶のB濃度は偏析係数から見積もられる値より大幅に下回った。そして結晶側面には**図2**に示すような白色の膜が付着し、それはGeO<sub>2</sub>ではなく、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。この結果から、B原子がGe融液中に過剰にあっても、融液中もしくは炉内の残存酸素と反応してB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成するため、Bは結晶中には固溶しないことが示唆された。

上記のように、B粒塊をGe融液に溶解する方法ではイオン注入で報告されているような高いB濃度を実現できなかった。そこで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をGe融液に加えてBの溶解を促進することで、B濃度を高くする結晶育成法を試みた。この実験ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の投入量が少なかったため融液の全表面を覆うこ

とができず、るつぼの中央に  $B_2O_3$  で覆われない Ge 融液が露出した。ただ、この融液部分では先述の  $GeO_2$  浮遊粒子が観察されなかった。また、その浮遊粒子のない融液から育成した結晶は n 型であり、二次イオン質量分析 (SIMS) によっても B がほとんど検出されなかった。そのような結果から、 $B_2O_3$  を用いて  $GeO_2$  浮遊粒子のない Ge 融液を作り、その融液から高品質の Ge 単結晶を育成できる可能性が示唆された。

## (2) $B_2O_3$ で外周を覆った結晶育成<sup>(28)</sup>

前項の発見を元に、直径 2 インチの石英るつぼに Ge 素材 (4N 以上の純度, 50  $\Omega$ cm) 150 g と高純度  $B_2O_3$  塊 (残留水分 100 ppm 以下) 7.5 g を入れて結晶育成を行った。引き上げ方位は [111], 引上げ速度は 10 mm/h, 結晶回転は 6 rpm, るつぼ回転は結晶と逆向きの 1.8 rpm, 炉内圧力は 1 気圧, 雰囲気は Ar 気流中 (流量 1 l/min) とした。図 3 (b) は原料充填時の状況である。加熱開始後、まず 480°C で  $B_2O_3$  が溶解し、その後 938°C で Ge が溶解した。そして、中央部に  $B_2O_3$  で覆われていないクリーンな融液が形成され、 $GeO_2$  浮遊粒子が存在しなかった。これは  $B_2O_3$  と石英るつぼとはぬれ性がよく、一方 Ge 融液はるつぼにぬれないため、図 3 (a) に示すようにるつぼ壁で Ge 融液の凹みが生じ、そこに溶解した  $B_2O_3$  が落ち込む。この Ge- $B_2O_3$ - $SiO_2$  のぬれ性の相互関係によって、るつぼ中央に  $B_2O_3$  に覆われない Ge 融液が実現されたと考えられる。このクリーンな融液部分にシード結晶を浸し、ネック形成後に Ge 結晶を育成した。図 3 (c) は結晶育成中の上方から見た写真である。 $B_2O_3$  の添加量と結晶径を制御することにより、結晶を  $B_2O_3$  に接触させることなく育成させることができる。この方法で育成させた結晶が図 3 (d) (結晶 **b**) である。育成した結晶の側面には 3 回対称で晶癖線が認められ、単結晶であることが確認された。また  $GeO_2$  異物粒子や  $B_2O_3$  の付着も認められなかった。

育成した結晶を輪切りにして (111) ウェハを準備し、その後 Billig 液<sup>(29)</sup> を用いた選択エッチングにより転位の密度を決定した。表 1 は育成した結晶の成長条件と電荷密度、酸素濃度、転位密度を示す。図 4 (a) は  $B_2O_3$  を用いず従来法で育成した結晶 (結晶 **a**)、(b) は今回実施した  $B_2O_3$  で融液の外周のみを覆った融液から育成した結晶 (結晶 **b**) の光学顕微

鏡像である。転位密度はそれぞれ  $3 \times 10^3$  と  $0 \text{ cm}^{-2}$  であった。この結果から、 $B_2O_3$  で外周のみを覆った融液から無転位の Ge 結晶が育成できることが分かる。[001] 方位で育成した結晶についても同様の結果を得た。結晶育成中の直径制御は  $B_2O_3$  の有無の影響をほとんど受けず、 $B_2O_3$  で融液の外周部を覆うだけで無転位結晶が育成できることが明らかになった。

Ge や Si 結晶中に格子間酸素が存在する場合、温度数百°C において数個の酸素原子が集積・クラスタ化し電気的活性なドナーが形成される。これらは酸素ドナーと呼ばれ、結晶の電気抵抗を所望の値とするためにその除去が求められる。Ge 結晶では、350°C の熱処理で酸素ドナーの形成が促進される<sup>(30)</sup>、一方 550°C の熱処理とその後の急冷によって消去させることできる<sup>(19)</sup>。結晶 **b** は n 型であり、そのキャリア濃度は育成直後 (as-grown) で  $6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  であったが、酸素ドナー消去後は n 型のままで  $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  と低下した。SIMS では結晶中の B 濃度は  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  の検出下限以下であった。ここで SIMS による検出下限程度の B が結晶中に含まれるならば結晶は p 型となるが、結晶 **b** は n 型が確認されており、したがって、結晶中に混入した B 濃度はキャリア濃度以下であると判断される。

結晶 **b** の育成において、 $GeO_2$  粒子が  $B_2O_3$  に捕捉されたか、あるいは分解されたかを明確にするために、Ge 素材に対して意図的に高純度  $GeO_2$  粉末 (5N) を 0.04 at% 添加して結晶の育成を行った (結晶 **c**)。成長条件は結晶 **b** と同一にした。その場合、初期段階で融液に浮遊していた  $GeO_2$  粉末は徐々に減少し、結晶育成中に消失した。この現象から、 $GeO_2$  は  $B_2O_3$  によって捕捉されたのではなく、分解ないし蒸発したことが示唆された。なお、育成した結晶 **c** の転位密度は  $5.3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ 、酸素濃度は  $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  と、 $GeO_2$  を意図的に添加していない結晶 **b** での結果と同程度であった。

$B_2O_3$  融液被覆法を用いて Ga を添加した結晶 (Ga 濃度  $1 \times 10^{16}$  ないし  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の育成も試みた。 $B_2O_3$  で覆った場合、転位密度は  $0 \sim 15 \text{ cm}^{-2}$  となった。また Ga の偏析挙動への  $B_2O_3$  被覆の影響は見いだされず、本方法は Ga 添加 Ge 結晶の育成にも有効であると考えられる。

表 1  $B_2O_3$  で融液の外周または全面を覆った Ge 結晶の育成。  
(育成条件と育成結晶のキャリア濃度, 酸素濃度, 転位密度.)

Crystal No.	$B_2O_3$ covering	$GeO_2$ addition (at%)	Carrier conc. ( $\text{cm}^{-3}$ )	Oxygen conc. ( $\text{cm}^{-3}$ )	Dislocation density ( $\text{cm}^{-2}$ )
<b>a</b>	—	—	n: $1.6 \times 10^{14}$	$8.5 \times 10^{15}$	$4.0 \times 10^3$
<b>b</b>	partial	—	n: $2.0 \times 10^{14}$	$1.6 \times 10^{16}$	0
<b>c</b>	partial	0.04	n: $3.3 \times 10^{15}$	$2.3 \times 10^{16}$	$5.3 \times 10^2$
<b>d</b>	full	—	n: $3.3 \times 10^{15}$	$1.7 \times 10^{16}$	$1.0 \times 10^3$
<b>e</b>	full	0.04	n: $3.3 \times 10^{15}$	$2.2 \times 10^{17}$	$1.3 \times 10^3$
<b>f</b>	full	0.08		$3.8 \times 10^{17}$	
<b>g</b>	full	0.20		$5.0 \times 10^{17}$	$5.0 \times 10^2$
<b>h</b>	full	0.42	n: $2.0 \times 10^{16}$	$5.5 \times 10^{17}$	$3.0 \times 10^3$

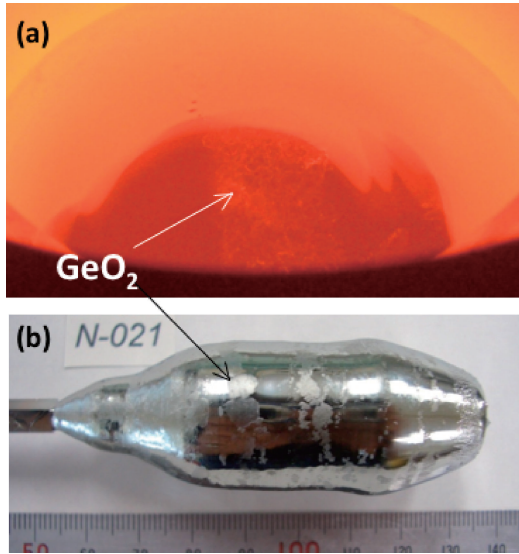


図1 一般的な方法でのCZ-Ge結晶の育成. (a) 結晶育成前の融液(表面に白色の浮遊物), (b) 育成結晶(表面にGeO<sub>2</sub>が付着).

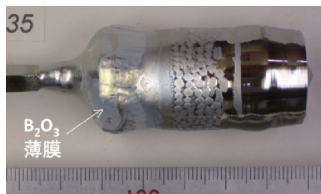


図2 高濃度B添加Ge結晶(表面にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が付着).

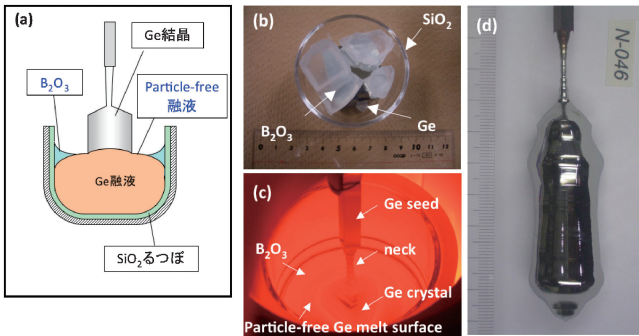


図3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でGe融液外周を覆った結晶育成. (a) 育成の模式図, (b) 原料充填時, (c) 上方から見た育成時の状況, (d) 育成結晶 **b**.

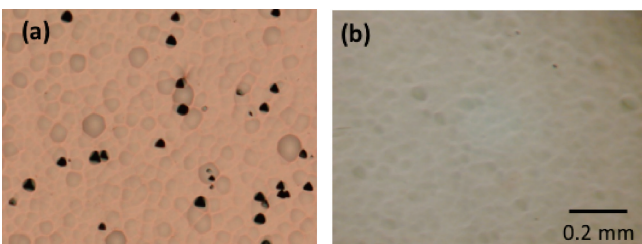


図4 Billig液による転位選択エッチング後の(111)表面. (a) 結晶 **a**, (b) 結晶 **b**.

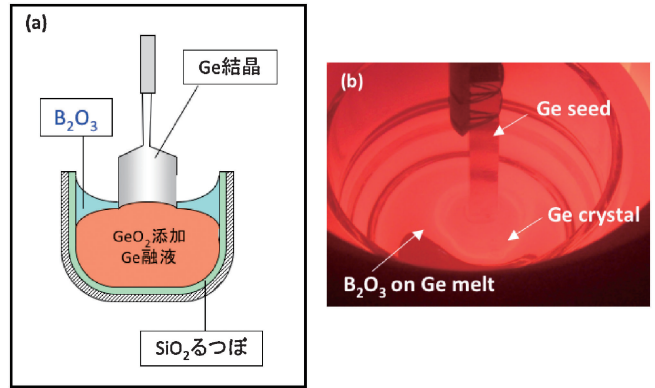


図5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でGe融液全面を覆った結晶育成. (a) 育成の模式図, (b) 上方から見た育成時の状況.

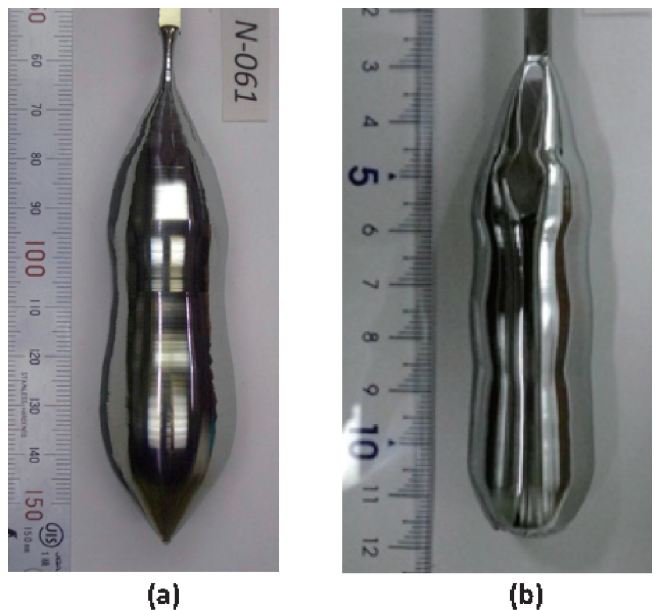


図6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でGe融液の全面を覆って育成した結晶. (a) 結晶 **d**, (b) 結晶 **g** (GeO<sub>2</sub>粉末を0.20 at%添加).

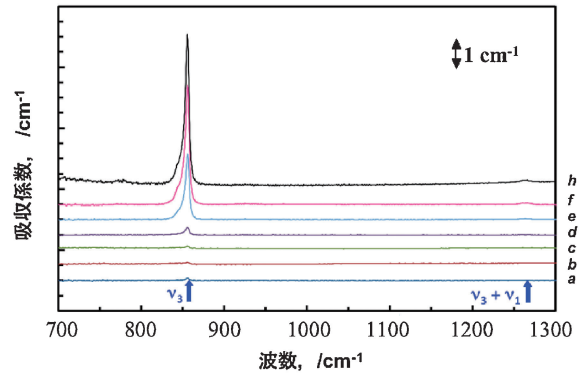


図7 育成した結晶の赤外吸収スペクトル. (図中の記号 **a**~**h** は表1を参照)

### (3) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で融液全面を覆った結晶育成<sup>(31)</sup>

前項で示した結果を元に、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で融液全面を覆い酸素の蒸発を抑制して結晶の酸素濃度を高くすることを試みた。Ge 素材 150 g に対し B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 塊 20 g を石英るつぼに入れ、さらに GeO<sub>2</sub> 粉末を 0~0.42 at% の範囲で添加して結晶の育成を行った。その他の育成条件は前項と同一にした。表 1 に融液の被覆状況と GeO<sub>2</sub> 添加量および育成結晶のキャリア濃度、酸素濃度、転位密度を示す。図 5(a) は融液の全面を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で覆った場合の結晶育成の模式図、(b) は上部から見た様子である。育成ではまず種結晶を B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の下にある Ge 融液に接触させてシーディングし、その後結晶部分を一定速度で引き上げた。その Ge 結晶は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を突き抜けて成長するが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とはぬれ性が悪いため、相互作用することなく雰囲気へ出た。図 6(a) は育成した結晶 **d**、(b) は結晶 **g** の写真である。結晶表面はなめらかであったが、一部晶癖線の凸凹部分に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が残留していた。

育成した各結晶の頭部から、試料を切り出し、両面を鏡面研磨した後、それら各試料中の固溶格子間酸素濃度をフーリエ変換赤外分光装置(日本分光 FT-IR 610)により室温で測定した。Ge 中の格子間酸素は Ge-O<sub>i</sub>-Ge 準分子の非対称伸縮振動( $\nu_3$ )により 855 cm<sup>-1</sup> 付近に吸収ピークを生じるので、そのピーク強度から酸素濃度を求めることができる。その測定にあたり高純度 Ge を参照試料として、最近報告されたピーク強度-濃度の換算係数  $1.05 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> を用いた<sup>(20)</sup>。各結晶の赤外吸収スペクトルを図 9 に示す。855 cm<sup>-1</sup> のピーク強度は、GeO<sub>2</sub> の添加量に強く依存し、それら結晶での格子間酸素濃度 [O<sub>i</sub>] は  $1.7 \times 10^{16} \sim 5.5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> であった。さらに、結晶 **h** について、酸素ドナー消去の熱処理を施したところ、[O<sub>i</sub>] は  $6.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> に増加した。その値は SIMS 分析で得られた酸素濃度  $6.5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> に近くなった。一方、Ge 関連の酸素析出物(GeO<sub>x</sub>)に関連する 880 cm<sup>-1</sup> 付近では吸収ピークは見られず、当該析出物は極めて少ないと判断された。これらの結果から、結晶中のほぼすべての酸素が格子間原子として存在していると考えることができる。

これらの育成実験から、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で Ge 融液の全面を覆い、さらに GeO<sub>2</sub> 粉末を添加することで Ge 結晶中に高濃度の酸素を固溶させることができること、同時に GeO<sub>2</sub> 粉末の添加量によりその濃度を制御できることが確認された。

一方、図 7 のスペクトルに示すように、1106, 1225 cm<sup>-1</sup> 付近にはピークが全く見いだされない。これらの振動は Si-O<sub>i</sub>-Si 準分子の  $\nu_3$  と Si の酸素析出物(SiO<sub>2</sub>)に起因するが、この結果は育成した Ge 結晶中には石英るつぼからの Si 原子の混入が極めて少ないことを示す。Si は後述するように Ge よりも酸化物を形成しやすく<sup>(32)</sup>、育成した結晶中に Si 原子があれば、酸素と反応し、上記の振動数の位置にそれぞれピークを生起するであろう。したがって、従来報告されている酸素添加 Ge 結晶とは異なり<sup>(20)</sup>、今回のような B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いる方式ではるつぼが石英であっても Si の混入のない Ge

結晶が得られる。

赤外吸収スペクトルを詳細に見ると、1264 cm<sup>-1</sup> 付近に小さな吸収ピークが認められる。これは格子間酸素の対称伸縮振動( $\nu_1$ )と  $\nu_3$  との連成振動( $\nu_1 + \nu_3$ )により生じる。このピーク強度( $\alpha_{1264}$ )は  $\nu_3$  振動(855 cm<sup>-1</sup>)の強度( $\alpha_{855}$ )に比例し、それらのピークの強度比  $\alpha_{855}/\alpha_{1264}$  は 91 と<sup>(33)</sup> なった。その結果を用いると、 $\alpha_{1264}$  ピークの強度からも酸素濃度を見積もることができ、その換算係数は  $1.15 \times 10^{19}$  cm<sup>-2</sup> である<sup>(33)</sup>。なお、酸素濃度が高い結晶 **f** と **h** において 780 cm<sup>-1</sup> 付近に微小な吸収ピークが存在するが、詳細は後述する。

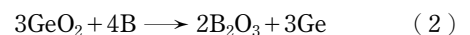
育成した結晶はそのままの状態(as-grown)では全て n 型であった。結晶のキャリア濃度は結晶育成中の酸素ドナーが形成されて変化した可能性があるが、ドナー消去処理後も n 型であることが確認された。例えば、結晶 **g** は as-grown 状態でキャリア濃度が  $5.5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> であり、酸素ドナー消去後も n 型で  $1.4 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> であった。この結果は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で融液全面を完全に覆っても、育成結晶中への B 原子の混入が極めて少ないことを示唆する。

結晶育成時に無転位化のためのいわゆるダッシュネック処理を行った結晶は無転位であることが X 線トポグラフィにより確認されたが、そのダッシュネック処理を行わなかった結晶においても、その転位密度は低く、 $10^3$  cm<sup>-2</sup> オーダーであった。転位密度と固溶酸素濃度や GeO<sub>2</sub> 粉末の添加量との間に明確な関係は見出していない。従来報告されている酸素含有雰囲気中で育成した結晶では転位密度が高く、その結晶性は良くない。それらと比較して、本研究で得られた結晶では、例えば結晶 **g** の酸素濃度は  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>、転位密度は  $5 \times 10^2$  cm<sup>-2</sup> と低い。このように、今回の結晶育成方法は高酸素濃度と低転位密度を同時に実現することが明らかになった。

高酸素濃度の Ge 結晶における転位の挙動について、Si 結晶と同様の酸素不純物による転位の固着効果が見出されている。その詳細に関しては別報を参照されたい<sup>(34)</sup>。

### (4) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた Ge 結晶育成系における反応機構

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による GeO<sub>2</sub> の分解は、Ge の融点での両者の標準生成ギブス自由エネルギーの比較で説明することができる。図 8 は今回の実験に関与する各種酸化物の標準生成ギブス自由エネルギーの温度に対する依存性<sup>(32)</sup>を示すが、Ge の融点において、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は GeO<sub>2</sub> よりも熱力学的に安定であることがわかる。図 2 に示す結晶に付着した B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は融液中の遊離した B と酸素との、次に示す反応(1)により生成され、同時に融液表面の酸化ゲルマニウム GeO<sub>2</sub> も遊離 B によって分解されたと考えられる。



ここで、上記(2)の反応ではフリーな酸素原子は生成されない。表 1 に示すように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で融液を被覆しただけでは酸素濃度の増加は少ない。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で融液の全面を被覆し、さらに GeO<sub>2</sub> を添加すると、その GeO<sub>2</sub> の添加量に依存して

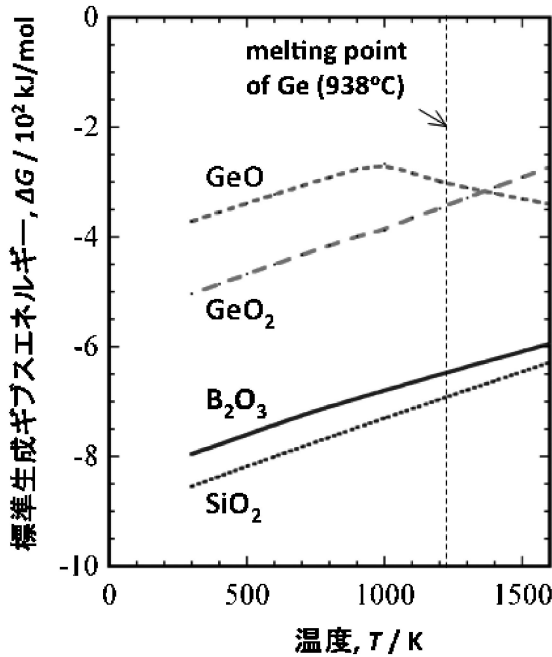
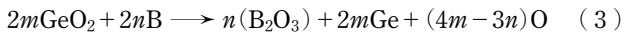


図8 Ge結晶育成に関連する酸化物の標準生成ギブスエネルギーの温度依存性<sup>(31)</sup>.

育成結晶中の固溶酸素濃度が増加する。これは融液中にフリーな酸素原子が存在したことを示す。ただ、GeO<sub>2</sub>の添加量が多くなった場合、遊離Bの不足ないし供給遅れの間にフリーな酸素原子が生成されるであろう。実際、3.2項で述べたようにGeO<sub>2</sub>粉末は徐々に消費されることが観察された。その過程は、次のように表される。



この結果、融液中に留まった酸素原子は育成中にGe結晶中に偏析すると考えられる。

GeO<sub>2</sub>量が同じでもGe融液を覆うB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量に依存して酸素濃度が異なる。例えば、外周のみを覆った結晶cの中の酸素濃度はGeO<sub>2</sub>を添加していない結晶bの値と同程度である。これは、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によってGeO<sub>2</sub>から分解したO原子がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で覆われていないつば中央のGe融液表面から蒸発することを意味する。従来、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はGaAs等の揮発性化合物結晶の育成において、As等の揮発性元素成分の蒸発を抑制するための液体封止剤として利用されている<sup>(35)</sup>。これに対し、本研究のGe結晶育成において、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3(2)項で示したようにGeO<sub>2</sub>を分解する作用と、分解・生成された酸素原子の蒸発を抑制する機能を有する。なお、3(3)項で述べたつば材として石英を用いても育成結晶中にSiが混入しない結果は、図8で見られるように、この育成に関与する酸化物中でSiO<sub>2</sub>が熱力学的に最も安定であることから理解される。

これらの反応の詳細は各反応速度やその温度依存性を定量的に調べることで、解明することができるであろう。また、つば材をグラファイトないしpBNとした場合の結晶中の酸素濃度やその反応機構についても検討が必要であろう。

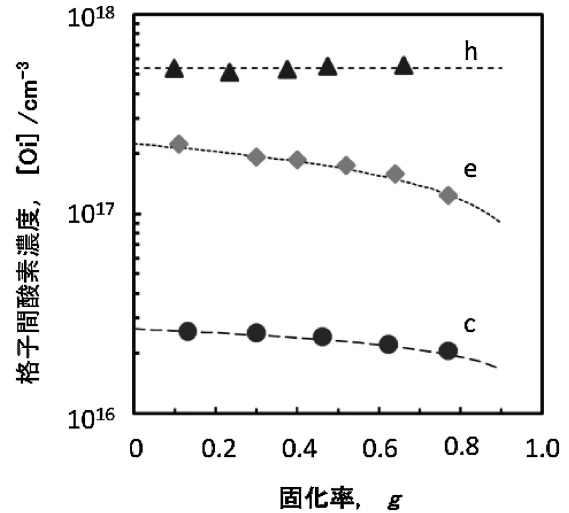


図9 As-grown結晶の格子間酸素の濃度[O<sub>i</sub>]と固化率の関係。

#### 4. 酸素添加Ge結晶を用いた研究

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を利用することで転位密度が低く、かつ酸素濃度の高いGe結晶の育成が可能となったが、それを利用することで従来できなかったGe結晶中の固溶酸素の基礎的特性に関する研究が進展した。ここではその概略を述べる。

##### (1) 酸素の偏析係数と固溶度<sup>(26)</sup>

Ge結晶中の酸素濃度の制御を行うためには、酸素の偏析係数を明らかにする必要がある。結晶c, e, hについて、固化率の異なる位置から試料を切り出し、3(3)項と同様に固溶酸素濃度[O<sub>i</sub>]を測定した。図9は各結晶中の[O<sub>i</sub>]の固化率gに対する依存性を示す。結晶の固化率gにおける[O<sub>i</sub>](g)は実効偏析係数kを用いて以下の式<sup>(36)</sup>で与えられる。

$$[\text{O}_i](g) = [\text{O}_i](0)(1-g)^{k-1} \quad (4)$$

ここで、[O<sub>i</sub>](0)は結晶頭部の固化率g=0での[O<sub>i</sub>]値である。実験結果のフィッティングにより、[O<sub>i</sub>](0)と偏析係数kを求めた。その結果、各結晶におけるkは従来報告されている0.11<sup>(23)</sup>や3~10<sup>(37)</sup>といった値とは異なり、1~1.4となった。一般的に、不純物の偏析はその不純物の蒸発や追加供給がないという条件の下で議論されるが、本実験系では明らかに酸素がGe融液から蒸発、ないしGeO<sub>2</sub>の分解による酸素の供給が起きている。したがって、ここで得られた偏析係数は見掛け上の値であり、正確な偏析係数を決定するためには蒸発および分解現象を排除して議論することが必要であるが、酸素濃度を制御するための指標として参照可能である。

図9に示す結晶hでは、as-grown状態において結晶の頭部から尾部までの固溶酸素濃度[O<sub>i</sub>]は5.5×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>と、ほぼ一定であった。この結晶の育成ではGeO<sub>2</sub>粉末が最も多く添加されている。ドナー消去処理後において[O<sub>i</sub>]は若干増加し、6.2×10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>となった。これは本育成で得られた酸

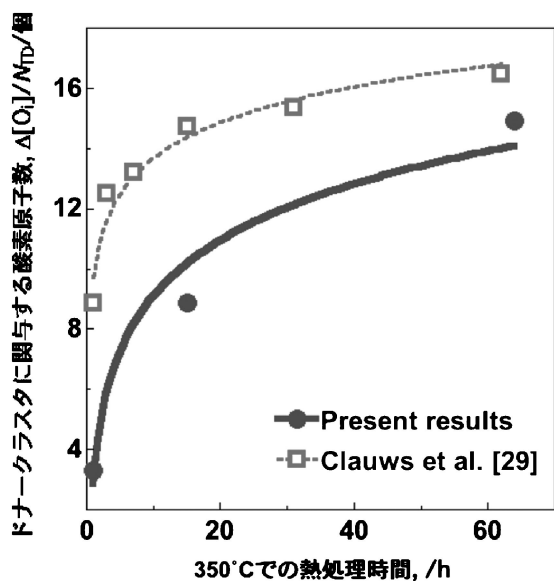


図10 1個のドナークラスタに関与する酸素原子数( $\Delta[O_i]/N_{TD}$ )と350°Cでの熱処理時間との関係(結晶  $h$ ).

素濃度の最高値であるが、これまでに報告されている Ge 中の酸素の固溶度 ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>(38)</sup> に比べると 3分の1程度である。したがって、1950~60年代に報告された Ge 中の酸素については固溶度や偏析係数に関する再検討が必要であろう。

## (2) 酸素関連ドナー

これまで述べたように、固溶酸素は育成したままの結晶においても酸素クラスタを形成し、ドナーとして作用することがある<sup>(39)</sup>。最も固溶酸素濃度 $[O_i]$ が高かった結晶  $h$  から切り出した試料について、まず550°Cで1hの熱処理を施した後に室温まで急冷し、続けて350°Cでの熱処理した。そして、その段階での $[O_i]$ とキャリア濃度を測定した。855  $\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークは as-grown の試料と比較すると550°Cの熱処理で発達するが、350°Cで長時間熱処理により縮小する。一方、キャリア濃度は増加した。550°Cの熱処理後と350°Cの熱処理後の $[O_i]$ の差を $\Delta[O_i]$ とし、そのキャリア濃度 $N_{TD}$ に対する比 $\Delta[O_i]/N_{TD}$ を求めた。図10はその比を350°Cの熱処理時間に対してプロットしたものである。(これまで報告されている酸素含有雰囲気下で育成した Ge 結晶における報告<sup>(30)</sup>と重ね合わせている。)  $\Delta[O_i]/N_{TD}$ は350°Cでの熱処理時間の増加により大きくなり、15に漸近する。これは欠陥構造に関して、平衡状態で1つの酸素ドナーに15個の格子間酸素原子が関与することを示唆する。Siで報告されている酸素ドナーと類似している<sup>(40)</sup>。

## 5. おわりに

ゲルマニウムは「古典的」半導体であるが、近年次世代高速電子デバイス材料や高効率III-V族太陽電池用基板として

注目されている。我々はその実現に向けて結晶材料学的側面から高品質の結晶、特に低転位密度・無転位のバルク結晶を育成することに取り組んだ。その中で、これまで不利とされていたBの偏析挙動に注目することを端緒として、①液状 $B_2O_3$ を利用してゲルマニウム融液に発生する $GeO_2$ 浮遊粒子を分解し転位の発生源を除去することができた。そして、②その分解・生成された酸素を結晶に固溶させ、かつその濃度を高くすることで結晶中の転位密度を低減するという成果を得た。また、ゲルマニウム結晶中に固溶する酸素の偏析現象や光学特性、およびそのクラスタに起因する電気的特性に関する研究が進展したと考える。

今後、これらの成果を基盤として、結晶の大型化を図り、「ルネサンス」ゲルマニウムの発展に寄与すること、また今後の素子の微細化・高集積化に不可欠な低抵抗結晶の実現に向けて、電荷不純物を高濃度に添加した結晶の育成とそれら不純物の転位挙動に対する影響およびその制御に関する研究を進める予定である。加えて、高品質 Ge 結晶を利用した各種基礎物性の解明を進め、Brother-SisterであるSiとの類似性・相違性を比較検討することで、半導体物性に関する統一的な理解の促進を期したいと考えている。

本研究は科学研究費補助金若手研究(B) (20760003)および若手研究(A) (22686002)、東北大学金属材料研究所研究部共同利用研究の補助を受けた。本研究遂行にあたり、結晶育成および電気的特性、酸素濃度測定で協力いただいた東北大学大学院理学研究科の村尾優氏、大澤隆亨氏、理学部の伊勢秀彰氏に感謝する。また本研究をサポートいただいた東北大学金属材料研究所の大野裕准教授、徳本有紀助教、信州大学電気電子工学科の橋本佳男教授にも感謝の意を表す。

## 文 献

- (1) J. Bardeen and W. Brattain: Phys. Rev., **75**(1949), 1208-1225.
- (2) J. Vanhellemont and E. Simoen: J. Electrochem. Soc., **154**(2007), H572-H583.
- (3) A. Bar-Lev: Semiconductor and Electronic Devices, 2nd ed., Prentice-Hall, Engleod Cliffs, New Jersey, (1984).
- (4) B. Depuydt, A. Theuwis and I. Romandic: Mater. Sci. Semicond. Process., **9**(2006), 437-443.
- (5) 鳥海 明: 金属学会セミナーテキスト「非シリコン半導体の現状と展望」, 日本金属学会編, (2006), pp. 31-36.
- (6) インテルプレスリリース: 2011.5.4.
- (7) J. Robertson, J. Appl. Phys., **104**(2008), 124111.
- (8) M. L. Lee, C. W. Leitz, Z. Cheng, A. J. Pitera, T. Langdo, M. T. Currie, G. Taraschi and E. A. Fitzgerald: Appl. Phys. Lett., **79**(2001), 3344-3346.
- (9) C. J. Tracy, P. Fejes, N. D. Theodore, P. Maniar, E. Johnson, A. J. Lamm, A. M. Palar, I. J. Malik and P. Ong: J. Electron. Mater., **22**(2004), 886-892.
- (10) P. A. Iles, Y. M. Yeh, F. H. Ho, C. Chu and C. Cheng: IEEE Electron. Dev. Lett., **11**(1990), 140-142.
- (11) 高本達也: シャープ技報, **100**(2010), 28-31.
- (12) W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A. W. Bett and F. Dimroth: Appl. Phys. Lett., **94**(2009), 223504.
- (13) H. O. K. Kirchner and T. Suzuki: Acta Mater., **46**(1998), 305-

