

平成 16 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (S)) 研究状況報告書

ふりがな		なかじま かずお					
研究代表者氏名		中嶋 一雄		所属研究機関・部局・職		東北大学・金属材料研究所・教授	
研究課題名	和文	SiGe 基板単結晶の低欠陥化と歪みを制御した機能性ヘテロ構造の創製					
	英文	Growth of SiGe bulk single crystals with low defect density and creation of functional heterostructures					
研究経費	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計	
16年度以降は内約額 金額単位：千円	45,400	26,600	6,600	7,100	7,900	93,600	
研究組織 (研究代表者及び研究分担者)							
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担 (研究実施計画に対する分担事項)			
中嶋 一雄	東北大学・金属材料研究所・教授		結晶成長物理学	研究代表者、研究総括、成長技術の立案			
宇佐美 徳隆	東北大学・金属材料研究所・助教授		応用物性・結晶工学	原料用結晶の作製、エピタキシャル成長、機能性ヘテロ構造の創製、新物性の探索・評価			
穴戸 統悦	東北大学・金属材料研究所・助教授		結晶工学	フローティングゾーン法によるバルク単結晶の低欠陥化			
宇田 聡	東北大学・金属材料研究所・教授		結晶工学	結晶成長機構の解明			
宇治原 徹	名古屋大学大学院・工学系研究科・助教授		結晶成長物理学・材料工学	結晶成長機構の解明、新物性の探索・評価			
当初の研究目的 (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)							
<p>近年デバイス用材料の研究範囲が広がり、良質な基板が無いために、目的とするデバイス特性を実現できないケースが極めて多い。この問題の確実な解決方法は、均一組成の多元系バルク単結晶を成長できる技術を開発し、基板とすることである。</p> <p>我々は、これまで成長界面の温度と位置を in situ モニターできる技術を考案し、界面温度の定点保持により結晶組成の均一制御を可能にした。この技術に、独自の溶質元素補給成長法を組み合わせ、極めて均一な組成を有する SiGe バルク単結晶を実現した。しかし、より高度に歪みを制御した機能性ヘテロ構造を創製するためには、結晶欠陥の一層の低減が要求されている。</p> <p>そこで本研究ではこれまでに開発した、溶質元素補給成長法、成長界面温度・位置の in situ モニター技術により作製する高均一組成の SiGe 結晶の低欠陥化を推進する。高均一組成 SiGe 結晶を原料として、坩堝を使わない低欠陥化成長技術であるフローティングゾーン法に適用するなど、均一組成を有しかつ低欠陥の SiGe バルク単結晶を実現できる新成長技術を開発する。</p> <p>更に、この結晶を基板として SiGe 薄膜をエピタキシャル成長する。これにより、歪み量を精密に制御してバンド構造を人工的に操作し、新たな機能性デバイスの基盤となるヘテロ構造を創製することを研究の目的とする。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

本研究では、組成が均一で、かつ高品質な SiGe バルク単結晶を成長可能な結晶成長技術を確立し、得られた SiGe を基板として、機能性ヘテロ構造を創製し、高性能デバイスを実現できる基本物性を得ることを目的として研究を遂行している。

我々は、これまでに、結晶引き下げ速度のフィードバック制御機構を備えた結晶成長システムを独自に開発し、このシステムを利用して、組成均一性の極めて優れた SiGe バルク結晶の成長に成功していた。しかしながら、**多結晶化を抑制し、単結晶を得るための手法の確立、および低欠陥化が課題**となっていた。この課題の解決法として、**種結晶方位を優先成長方位に設定すれば**、坩堝壁や、融液中で、種結晶方位と異なる方位を有する結晶核が発生しても、その成長を抑制できる可能性があることに着想し、実際に結晶成長への応用を試みた。そのためには、**結晶の優先成長方位を探索する手法が不可欠**であるが、我々は、図 1 に示すように、ランダムな方位を有するチャンク状の多数の種結晶から一方向成長を行い、多結晶粒同士を競合成長させ、最終的に生き残った結晶粒の方位を解析するという極めて簡便な手法により、**優先方位を決定する新たな手法を考案**した。

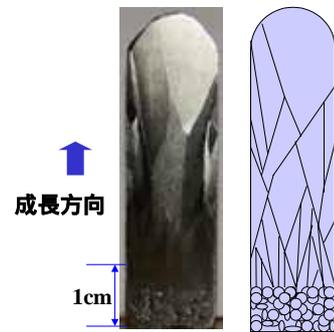


図 1 優先成長方位の簡便な探索手法：ランダムな方位を有する多数の結晶から一方向成長させ、結晶の方位解析結果より決定する。

この手法により、我々が用いている成長条件下における SiGe の優先成長方位が $\langle 110 \rangle$ であり、非優先成長方位が $\langle 111 \rangle$ であることを明らかとした。そこで、優先成長方位を有する Ge(110) 単結晶と、非優先方位の Ge(111) 単結晶を種結晶として、SiGe 結晶を成長し、結晶の方位分布の比較を行った。図 2 に示すように、(111) 種結晶の場合は、成長初期において坩堝壁から核形成が起こり、初めに存在していた(111)面は他の面を有する結晶粒に駆逐され、次第に(110)面の割合が増加していくことがわかった。一方、(110)種結晶上に成長を行った場合は、他の方位を有する結晶粒の存在は確認できず、**種結晶方位を優先成長方位に選定することが、多結晶化の抑制に対して極めて有効**であることが確かめられた。この効果は、再現性もあり、全率固溶型状態図を有する多元系のバルク単結晶成長には極めて有効であるものと思われる。

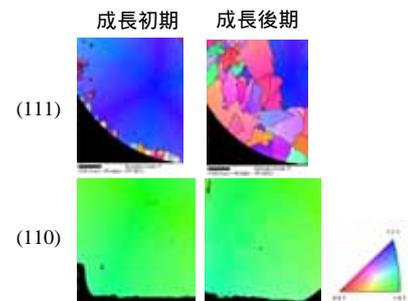


図 2 優先成長方位を有する Ge(110) 種結晶と非優先成長方位である Ge(111) 種結晶上に SiGe を成長した場合の方位分布の比較

また、新たに導入した半導体レーザを主加熱源とする高性能フローティングゾーン装置の基本データとして、補助加熱用抵抗加熱ヒータの線材の最適化、設定温度と温度分布の関係など基本データを取得した。原料用の SiGe 結晶の作製手法として、Si と Ge の粉体を加圧成型、焼結する条件を確立し、レーザの照射により均質に融解可能であることを確認した。実際に、フローティングゾーン法により成長した SiGe 結晶に対して、フォトルミネッセンス測定を行ったところ、図 3 に示すように深い準位からの発光は観測されず、バンド端に相当する発光が明瞭に観測された。よって、非発光中心・欠陥密度の少ない良質な結晶が作製できたことを確認した。

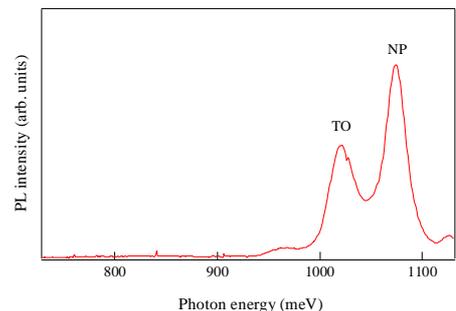


図 3 フローティングゾーン成長法によって成長した SiGe バルク結晶の低温(10K)フォトルミネッセンススペクトル。明瞭なバンド端発光が観測され良好な光学特性を有していることがわかる。

特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

我々は、研究代表者が独自に考案した溶質元素補給ゾーン成長法 (K. Nakajima *et al.*, *J. Cryst. Growth* **169**, 217 (1996)) に、CCD を用いた成長界面の温度・位置の「その場観察」に基づく成長界面温度の定点保持技術を融合することにより、成長温度のより精密な制御手法を確立し、均一組成の多元系バルク結晶の実現には成功していた (Y. Azuma *et al.* *J. Cryst. Growth* **250**, 298 (2003))。しかしながら、多元系融液においては、組成的過冷却など、単一元素融液では生じない要因により多結晶化が容易に生じ、単結晶を得ることが極めて困難であった。本研究で提案している SiGe 基板上機能性ヘテロ構造の創製のためには、多結晶化を抑制し、高品質 SiGe バルク単結晶成長技術を確立しなくてはならない。

本研究の遂行過程において、新規性を発展させる特筆すべき成果としては、多結晶化を抑制する手法として、種結晶方位を優先成長方位に設定することが有効であることを予測し、実際に、その有効性を実証したことが挙げられる。

また、種結晶方位を優先成長方位に設定するためには、優先成長方位を簡便に決定する手法が不可欠であるが、我々は、独自に新たな手法として、ランダムな方位を有するチャンク状の多数の種結晶から一方向成長を行い、多結晶粒同士を競合成長させ、最終的に生き残った結晶粒の方位を解析するという簡便な手法を開発した。この手法の開発により、優先成長方位の決定、種結晶方位の適切な選定が短時間で可能となり、単結晶成長のための成長条件の確立への新たな指針を構築した。

これらの手法は、「結晶成長方法、バルク単結晶成長用バルク予備結晶、及びバルク単結晶成長用バルク予備結晶」として、特許出願に至っている (特願 2003-355443、発明者：中嶋 一雄ほか 4 名)。

優先成長方位を探索する過程において得られた新たな知見として、Si、Ge、SiGe のように物理的性質が類似しており、同じ結晶構造を有する物質においても、成長条件によって、優先成長方位が大きく異なることを見出したことが挙げられる。優先成長方位の発現機構としては、古くから知られている面方位による成長速度差に起因する幾何学的選別、結晶構造に起因した表面エネルギーの面方位依存性に加えて、融液中のクラスター構造や、成長界面近傍の歪みなど、さまざまな要因が考えられる。このメカニズム解明は、学術的にも、工業的にも極めて重要な課題であると考えられ、結晶成長過程の「その場観察」を利用することによる実験的アプローチと、理論的なアプローチを組み合わせたメカニズム解明が、新たな学術的課題として本研究過程から派生した。

なお、本研究においては、SiGe を対象材料として結晶成長を行っているが、この手法は、単結晶化が困難な他の材料系においても、極めて有効であることが考えられる。発展型研究として InGaAs など産業上有用であり、これまで渴望されていながら実現されていなかった結晶の実現など、さまざまな展開が期待できる。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文 (発表予定のものを記入することも可能。) の全著者名、論文名、学協会誌名、巻 (号)、最初と最後のページ、発表年 (西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

原著論文

- (1) Y. Azuma, Y. Nishijima, K. Nakajima, N. Usami, K. Fujiwara, and T. Ujihara
"Growth of InGaAs single bulk crystal using a seed crystal with preferential orientation specified by the growth with multiple seed crystals", Jpn. J. Appl. Phys. (発表予定)
- (2) Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, K. Nakajima
"A simple approach to determine preferential growth orientation using multiple seed crystals with random orientations and its utilization for seed optimization to restrain polycrystallization of SiGe bulk crystal", J. Cryst. Growth (発表予定)
- (3) N. Usami, W. Pan, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and K. Nakajima
"Relationship between device performance and grain boundary structural configuration in a solar cell based on multicrystalline SiGe", Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L250-L252 (2004).
- (4) K. Fujiwara, Y. Obinata, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki and K. Nakajima
"In-situ observation of melt growth behavior of polycrystalline silicon", J. Cryst. Growth **262**, 124-129 (2004).
- (5) A. Algono, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki
"Effects of spacer thickness on quantum efficiency of the solar cells with embedded Ge islands in the intrinsic layer", Appl. Phys. Lett. **84**, 2802-2804 (2004).
- (6) K. Nakajima, T. Ujihara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, and T. Shishido
"Phase diagram of growth mode for the SiGe/Si heterostructure system with misfit dislocations", J. Crystal Growth **260**, 372-383 (2004).
- (7) N. Usami, T. Ichitsubo, T. Ujihara, T. Takahashi, K. Fujiwara, G. Sazaki, and K. Nakajima
"Influence of the elastic strain on the band structure of ellipsoidal SiGe coherently embedded in Si matrix", J. Appl. Phys. **94**, 916-920 (2003).
- (8) A. Algono, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, Y. Shiraki, and K. Nakajima
"Enhanced quantum efficiency of solar cells with self-assembled Ge dots stacked in multilayer structure", Appl. Phys. Lett. **83**, 1258-1260 (2003).
- (9) N. Usami, A. Algono, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, K. Sawano, and Y. Shiraki
"Stacked Ge islands for photovoltaic applications", Sci. Tech. Adv. Mat., **4**, 367-370 (2003).
- (10) T. Ujihara, K. Obara, N. Usami, K. Fujiwara, G. Sazaki, T. Shishido, K. Nakajima
"High-quality crystalline silicon layer grown by liquid phase epitaxy method at low growth temperature", Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L217 - L219 (2003).
- (11) Y. Azuma, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, Y. Murakami, and K. Nakajima
"Growth of SiGe bulk crystal with uniform composition by utilizing feedback control system of the crystal-melt interface position for precise control of the growth temperature", J. Crystal Growth **250**, 298-304 (2003).
- (12) K. Nakajima, T. Kusunoki, Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido
"Compositional variation in Si-rich SiGe single crystals grown by multi-component zone melting method using Si seed and source crystals", J. Crystal Growth, **240**, 373-381 (2002).

国際会議

- (1) K. Nakajima, K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, T. Ujihara, and T. Shishido,
"Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositiona distribution", 14th International Conference on Crystal Growth and 12th International Conference on vapor growth and epitaxy, Grenoble, France, August 9-13 (2004).
- (2) N. Usami, K. Kutsukake, W. Pan, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Yokoyama, K. Nakajima
"Growth of SiGe-on-insulator and its application as a substrate for epitaxy of strained Si layer", 14th International Conference on Crystal Growth and 12th International Conference on vapor growth and epitaxy, Grenoble, France, August 9-13 (2004).
- (3) K. Nakajima, K. Fujiwara, Y. Azuma, N. Usami, T. Ujihara, and G. Sazaki
"Melt growth of SiGe bulk crystals with uniform composition and SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for new Si/SiGe heterostructural solar cells", in Romanian Conference on Advanced Materials: ROCAM 2003, Constantza, Romania, September 15-18 (2003). (基調講演)
- (4) K. Nakajima, K. Fujiwara, N. Usami, T. Takahashi, T. Ujihara, G. Sazaki, and T. Shishido, "Growth and properties of SiGe multicrystals with microscopic compositional distribution for new Si/SiGe heterostructural solar cells", in Fifteenth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Keystone, Colorado, USA, July 20-24 (2003).
- (5) K. Fujiwara, T. Ujihara, N. Usami, G. Sazaki, and K. Nakajima, "In situ observation of solid-liquid interface during crystal growth from silicon melt", in Fifteenth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, KeystoneColorado, USA, July 20-24 (2003).
- (6) Y. Azuma, N. Usami, K. Fujiwara, T. Ujihara, G. Sazaki, Y. Murakami, and K. Nakajima,
"Observation of geometrical selection of SiGe bulk crystal using EBSD measurement and its utilization for restraining polycrystallization", in Fifteenth American Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Keystone, Colorado, USA, July 20-24 (2003).