



東北大学

解禁時間：平成21年9月8日（火）午前0時

平成21年9月7日

報道機関 各位

国立大学法人 東北大学金属材料研究所

高品質ゲルマニウム単結晶の育成に成功
—エレガントな融液表面処理により無転位化を実現—

<概要>

東北大学（総長 井上明久）金属材料研究所（所長 中嶋一雄）の米永一郎教授の研究グループは、半導体ゲルマニウムの結晶成長に斬新な方法を考案し、欠陥のない高品質結晶の育成に成功しました。従来、結晶育成時に融液の表面に酸化ゲルマニウムと呼ばれる異物が発生し、そのため育成した結晶は高密度の転位と呼ばれる欠陥を含んでいました。その問題について、融液での元素反応と物性を厳密に検討し、酸化ホウ素で融液表面の一部を覆うことでその酸化ゲルマニウムを完全除去する非常に簡便でエレガントな方法を考案し、無転位で高品質の結晶を育成しました。

ゲルマニウムは、次世代高速電子デバイスや太陽電池の基板材料として期待されています。今回発見した酸化ホウ素を加えることによる転位の発生を抑制する方法は、長寿命で誤動作のない高速デバイスの生産や太陽電池の高効率エネルギー変換などを支えるゲルマニウム結晶の経済的な育成として、エレクトロニクス及びエネルギー分野の発展に寄与するものです。

本研究は、文部科学省による科学研究費補助金(No. 20760003)の助成を受けて行われました。

今回の研究成果は、Elsevier 出版社発行の英文学術雑誌「Journal of Crystal Growth」（結晶成長学誌）に Priority communication（優先速報）として近日中に公開されます。また、詳細は富山大学で開催される応用物理学会の秋季講演大会（平成21年9月8日～11日）、ならびに名古屋大学で開催される結晶成長国内会議（平成21年11月12日～14日）において発表されます。

《掲載論文》

題名：Reduction of grown-in dislocation density in Ge Czochralski-grown from the B_2O_3 -partially-covered Ge melt
(部分的に酸化ホウ素で覆われたゲルマニウム融液から引き上げ法により育成したゲルマニウムの成長時導入転位密度の減少)

著者：Toshinori Taishi, Yutaka Ohno, Ichiro Yonenaga

ジャーナル名：Journal of Crystal Growth（Elsevier 出版社発行学術雑誌）

発行日：未定（受理済み）

《研究の背景》

ゲルマニウム (Ge) は、シリコン (Si) よりも電子および正孔の移動度が数倍速い (電子 2.5 倍、正孔 4 倍) ことから次世代向け高速電子デバイス材料として、その原子同士の結合間隔 (格子定数として表されます) が化合物半導体のガリウムヒ素 (GaAs) と非常に近い (格子定数差が 0.12%) ことから宇宙用高効率 III-V 族太陽電池の下地基板として、さらに半導体として適度なバンドギャップ (0.66eV) を有することから複接合型 III-V 族太陽電池のボトムセル材料として注目されています。(Si ベースの太陽電池の変換効率: ~20%、Ge をボトムセルとした 3 接合型太陽電池の変換効率: ~40% 超)

一般的に Ge や Si 単結晶は、「引き上げ法」と呼ばれる原料をルツボで溶かした融液から結晶として引き上げて作製する方法 (専門的には「育成」という) で得られます。現在超 LSI 基板に用いられている Si は転位と呼ばれる欠陥が全くない結晶です。しかし、Ge は Si のような無転位の結晶育成が困難でした。その理由は、結晶育成中に炉内の残留酸素により形成された酸化ゲルマニウム (GeO_2) の微粒子が融液表面に浮き、育成中の結晶に付着して転位が発生するためです。 GeO_2 の融点は 1115°C であり、融点 938°C の Ge 融液には溶けずに安定に存在します。

転位は、三次元的に規則正しく原子が並んだ結晶において、異物が接触した際や、応力が印加された際に原子位置の「ずれ」が生じて発生する線状の欠陥です。従って、転位部分にある原子は隣の原子と結合しておらず (ダングリングボンド)、この部分で半導体中の電気伝導を担うキャリアの移動に異常が生じてしまうため、電子デバイスの誤動作を引き起こし、また太陽電池の変換効率を低下させます。一般的な Ge 単結晶中の転位の密度は 1 平方センチメートルあたり 1,000 本程度とされています。転位の少ない結晶を得ることが、デバイスの性能や変換効率の向上に繋がるので、世界中の研究者がその克服に取り組んでいます。

《研究内容と成果》

今回、東北大学金属材料研究所の米永一郎 (教授)、大野裕 (准教授)、太子敏則 (助教) の研究グループにて、引き上げ法 Ge 結晶育成において酸化ホウ素 (B_2O_3 、融点 480°C) で Ge 融液表面を部分的に覆うことによって、無転位の Ge 単結晶を育成することに成功しました。石英 (SiO_2) ガラス製のルツボを Ge 融液の保持のために用いると、Ge、 SiO_2 、 B_2O_3 の相互のぬれ性 (*1) の差異により液状の B_2O_3 がルツボ壁側に移動し、ルツボ中心に GeO_2 が存在しない Ge 融液が形成されることを発見しました。その融液部分から、Ge 結晶育成を試みたところ、 GeO_2 が付着することなく Ge 単結晶を育成することができました (図 1 参照)。そして、結晶内部を調べたところ転位がない状態、すなわち無転位であることがわかりました (図 2 参照)。

今回見いだした技術は、 B_2O_3 を Ge 融液に少量加え、 B_2O_3 で部分的に覆われた融液から結晶を育成することで転位欠陥の密度を 0 にまで減らすことができ、高品質な Ge 単結晶を得ることができるものであると結論されます。本技術は、Ge 融液に B_2O_3 を加えるのみであり、結晶育成条件を大きく変えることなく、効率よく無転位結晶を得ることができます。この方法で育成した Ge 結晶を高速デバイスや太陽電池材料として用いることによって、転位が原因となるデバイスの誤作動を抑制でき、キャリア再結合サイトとなる転位が存在しないことによる太陽電池の高効率化に繋がり、エレクトロニクス・エネルギー分野の発展に多大に寄与することが期待できます。

ここで、 B_2O_3 は GaAs などの化合物半導体の結晶育成において、蒸発しやすいヒ素

(As) やアンチモン (Sb) の蒸発を抑制するための「液体封止剤」としてよく用いられています。そのような目的では B_2O_3 によって融液の全面を覆いますが、本技術では、 B_2O_3 は GeO_2 の捕捉、分解、還元剤として機能し、融液全面を覆いません。今回の発見は、①Ge、 SiO_2 、 B_2O_3 の相互のぬれ性、② B_2O_3 の融点が Ge の融点より低い、③ B_2O_3 の密度が Ge 融液の密度より小さい、④ B_2O_3 が Ge 融液とほとんど反応せずに安定であることに基づいており、さらに⑤ B_2O_3 により GeO_2 をはじめとする結晶育成に不要な異物を容易に捕捉できるという効果を利用したものです。このような結晶、ルツボ、融液被覆用添加剤の組み合わせは詳細な基礎研究のもとで見出されたものです。

《今後の展開》

本技術で育成した高品質Ge結晶が電子デバイスや太陽エネルギー変換材料として有効であると示されれば、次世代の私達の生活を支える安全で高効率の重要な技術として世界的に広く用いられるようになると考えられます。

* 1 ぬれ性：液体の固体表面への付着特性

(この件に関する問い合わせ先)

国立大学法人 東北大学金属材料研究所
〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

教授 米永 一郎 (よねなが いちろう)
電話番号：022-215-2042 メール: yonenaga@imr.tohoku.ac.jp

助教 太子 敏則 (たいし としのり)
電話番号：022-215-2044 メール: taishi@imr.tohoku.ac.jp

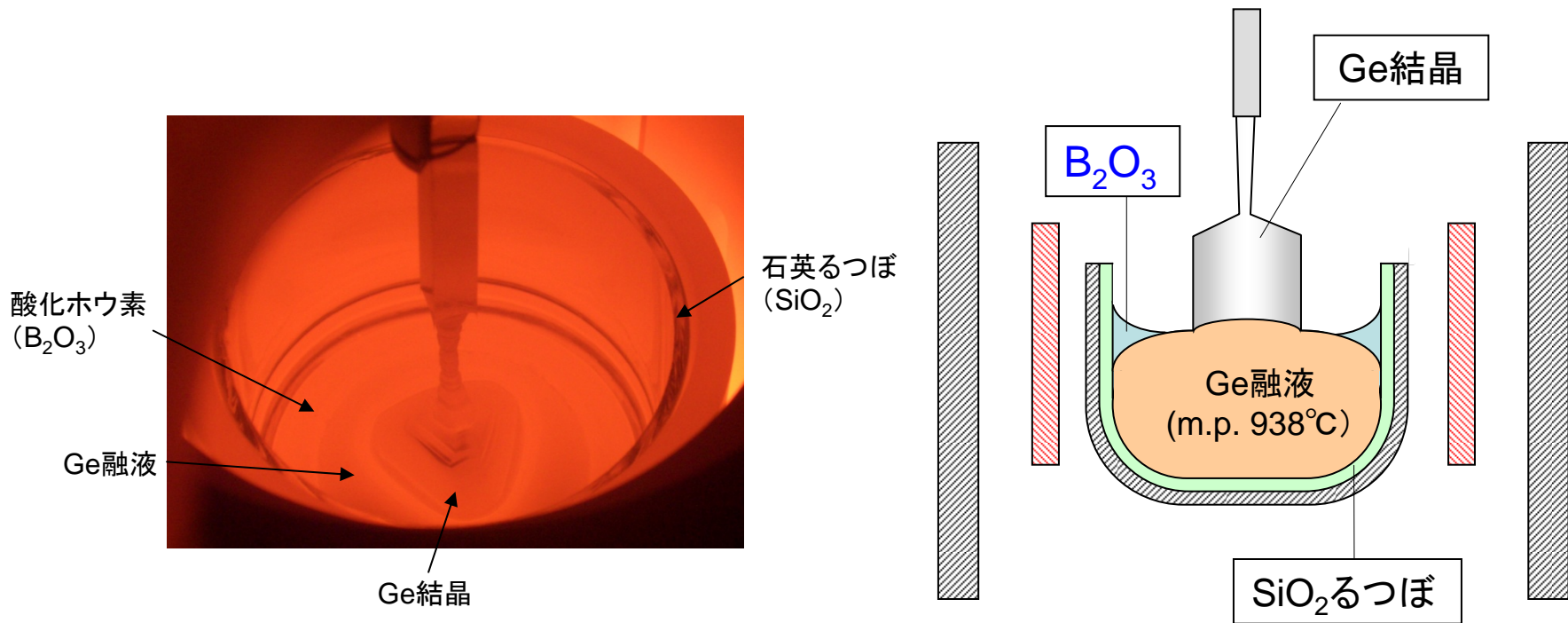
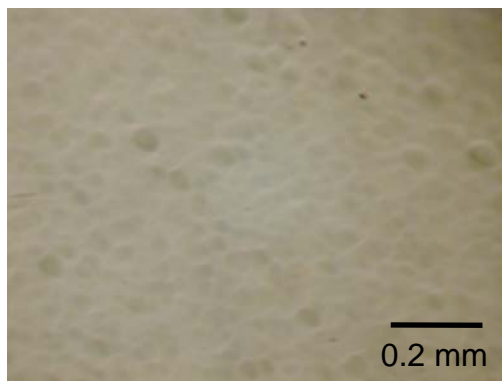
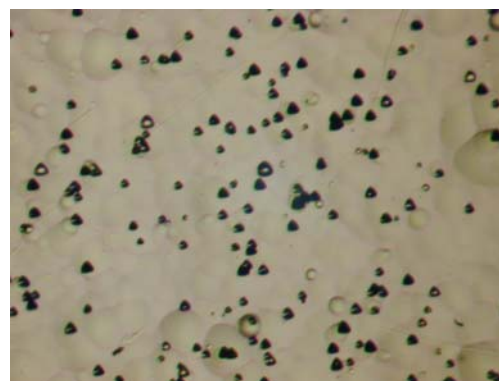


図1 酸化ホウ素で融液の一部を覆うGe結晶育成の写真(模式図)



(a) 新技術



(b) 従来技術

図2 新技術および従来技術で育成したGe結晶中の転位を示す写真
(黒点は、結晶を貫通している転位の痕跡を示す)