結晶成長におけるミクロ分散構造生成機構の研究

名大理 上羽牧夫, 慶大理工 齋藤幸夫, 東北大金研 中嶋一雄

1. はじめに

結晶成長では無欠陥単結晶が目的とされるが,近年,意識的に多結晶構造をつくりその特性を活用することが試みられている.このような構造を制御するには核生成や拡散を含む多結晶生成の機構を深く理解することが不可欠である.ここでは特に Si 系を中心に,その構造形成の基礎的なメカニズムを理論的に解明することを目標にした.

2. 研究経過

関連したテーマをふくめて,Si系での各種の実験を意識しながら,次のような理論的研究が進められた.

- Si で融液を冷却すると、多結晶が柱状に成長する.このときの成長方位と成長速度の関係を調べ、結晶粒界 面のシフトによって優先方位ができる機構を解明することが求められる.ファセットのある場合の一方向凝 固の問題はほとんど研究されていないので、<111 > 方向と<001 > 方向の種結晶からの成長に対応する簡 単なモデルを作り、シミュレーションによって実験と成長集の結晶形態を比較することを開始した.
- 2. 線形弾性バネをつないだ格子モデルを 3 次元に拡張し,柔らかない基板上におけるステップ間相互作用をホ モおよびヘテロエピタキシャル成長の場合に調べた.
- 3. ヘテロエピタキシャル系でのミスフィット転位のエネルギーについて十分満足のいく理論はない.そこで転位 を含む線形弾性バネのモデルを作り,まずホモエピタキシャル系についてエネルギーの計算をはじめた.
- 4.7×7↔1×1構造相転位温度近くのSi(111) 微斜面上で,異なる表面がテラス上に共存するときの成長中に よるステップ・バンチングについてモンテカルロ・シミュレーションによる研究を行った.
- 5. Si(001) 微斜面上で,拡散異方性がテラスごとに交代する表面での通電加熱によるステップ・ダイナミクスに ついて,蒸発や成長の影響を調べるためのモンテカルロ・シミュレーションによる研究を行った.

3. 研究成果

上記のことに対応して次のような成果が得られた.

- 1. < 001 > 方向に成長する結晶は (001) 面が消失し (111) 面からなる段丘構造が現れる.これを頂点の前進速度 がその位置の過冷却で決まるとしたモデルで計算し,段丘構造の粗大化が再現できた.しかし、実験では粗 大化の飽和現象が見られるので,この原因を検討中である.
- 2. ホモエピタキシャル系の場合はステップ間には漸近的に逆2乗の相互作用があり, ヘテロでは対数的斥力であることが確認された.これらは連続弾性論の結果と合致するが, 短距離では大きなずれが見つかった.また基板の柔らかさによる相互作用の質的変化も認められた [2,3].
- 3. 表面近くにヘテロ系のミスフィット転位に対応する転位がある場合のエネルギー変化を格子モデルで計算し, それを表現する近似式を得た.転位を含まない場合にはヘテロ系での成長モードを,格子モデルでのエネル ギー計算をもとに格子不整合と自発応力の関数として推定した[4].
- 4.2 相共存の Si(111) 微斜面上で通電加熱によってもステップ・バンチングが起きることが明らかとなった [5].
- 5. Si(001) 微斜面のステップバンチングの時間発展の様子とステップ間の相互作用の関連が見つかり,ステップ 間に対数的ならびに逆2乗ポテンシャルがあるとすると実験を説明できる[1].またステップの蛇行パターン が,蒸発や成長によって対称的なものからステップの前進方向が平坦になった形状に変化することがわかった.

4. まとめ

弾性論やステップダイナミクスの研究では成果が上がったが,多結晶の場合の具体的な研究はやっとスタートした段階である.次年度はここに重点を置いた共同研究プロジェクトを始める予定で申請中である.

5. 発表論文

- "Growth of Step Bunches on a Si(001) Vicinal Face with Drift of Adatoms", M. Sato, T. Mori, M. Uwaha and Y. Hirose, J. Phys. Soc. Jpn., 73, No.7, (2004) 1827-1832.
- [2] "Elastic Lattice Green's Function in the Three Dimensions", Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 1816-1826.
- [3] "Step Interactions on a 3D Elastic Substrate", Y. Saito, J. Cryst. Growth (2005) in press.
- [4] "Growth Modes in Two-Dimensional Heteroepitaxy on an Elastic Substrate", H. Katsuno, H. Uemura, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth (2005) in press.
- [5] "Drift-Induced Step Instabilities Due to The Gap in the Diffusion Coefficient", M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth (2005) in press.

有機半導体結晶育成に及ぼす磁場効果

徳島大学・工学部 柳谷伸一郎、東北大学・金研 佐崎元、中嶋一雄

1. はじめに

有機半導体の実用化に向けた試みの中で、より高性能なデバイスを作製するための単結晶材料への要求が 年々増加している。しかしながら、異方性をもった有機分子は一般に異方性の強い結晶ができやすく、それを解 決するために無機結晶基板上でエピタキシャル成長させた多結晶グレインをアニーリングなどにより融合させるこ とで、より大型な単結晶を得る試みがなされている。しかしながらその場合でも、結晶学的に等価なエピタキシャル 関係を持ちながらも、それぞれ方位の異なる多結晶結晶グレインが存在し、多結晶グレインの融合を阻害する。 我々は、有機分子のもつ磁化率異方性に着目し、有機半導体結晶グレインの配向制御に及ぼす磁場の有効性 について検討を行うことを目的とする。

2. 研究経過

本研究は、無機基板上に蒸着した有機半導体薄膜を焼鈍することによって成長するナノ結晶(ナノウィスカー) に及ぼす磁場効果、および成長メカニズムを明らかにすることを目的とした研究を行っている。それに対して本年 度は、無磁場下での銅フタロシアニンナノウィスカー(以下、CuPc)の成長、および、コバルトフタロシアニンナノウィ スカー(以下、CoPc)の成長についての研究を行い、以下のような成果を得た。

3. 研究成果

まず、蒸着 - 焼鈍法により育成される CuPc ナノウィスカーの無磁場下での成長メカニズムついての研究では、 CuPc ナノウィスカーの配向制御は蒸着の際の膜厚によりなされることや、繰り返し蒸着 - 焼鈍法を行うことで、配 向制御された CuPc ナノウィスカーの長尺化が可能であることを明らかにした。

また、より磁場の効果を強く受けると考えられるコバルトを中心金属に持った CoPc を KCl(001)基板上で蒸着 -

焼鈍を行ったところ、銅フタロシアニンの様なナノウィスカーが成 長することを明らかにした。しかしながら、そのナノウィスカーは基 板に対して配向していなかった。さらに、蒸着 - 焼鈍により成長 した CuPc ナノウィスカー上に CoPc を蒸着 - 焼鈍を行ったところ、 CuPc ナノウィスカー上にヘテロエピタキシャル成長した CoPc ナノ ウィスカーが育成できることも明らかにした(右図)。



4. まとめ

本年度の研究によって、KCI(001)基板上でエピタキシャル成長するフタロシアニンナノウィスカーについての結 晶成長や、中心金属の異なるフタロシアニンについての知見を得た。今後、これらフタロシアニンナノウィスカーの 磁場効果についての研究を進めていく予定である。

- 5. 発表(投稿)論文
- Shin-ichiro Yanagiya, Hironori Wakamatsu, Osamu Nishikata and Tetsuo Inoue : Growth of Cobalt-Phthalocyanine on KCl (001) Substrate and Copper-Phthalocyanine Whisker, Japanese Journal of Applied Physics, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 11A, pp.7722-7724, 2004.
- Shin-ichiro Yanagiya, Hironori Wakamatsu, Osamu Nishikata, Atsushi Mori, Tetsuo Inoue : Growth of copper-phthalocyanine nano-crystallite epitaxially grown on KCl (001) substrate, Journal of Crystal Growth, to be published.

別紙(作成書式)

グルコースイソメラーゼ結晶表面の超微細構造変化の速度論的研究

徳島大・工鈴木良尚、東北大・金研佐崎元、中嶋一雄

1. はじめに

タンパク質の分子構造解明には結晶構造解析が必要であるが、タンパク質は結晶化が困難な物質であり、新規タンパク質の結晶化はいまだに試行錯誤で行われている。一方、グルコースイソメラーゼ(以下 GI)は高圧力下で顕著に結晶化が進むタンパク質であり、この促進機構の解明は、未結晶化タンパク質の結晶化に役立つと期待される。

我々は H15 年度の共同研究の成果として、「加圧による速度論的な結晶化促進」を明らかにしたが、結晶化の促進 機構をより詳細に議論するためには、結晶表面での分子論的な取り込み機構の解明が必要であることがわかった。そ こで、今年度はより詳細な結晶成長速度測定・解析を行うと共に、原子間力顕微鏡による結晶表面の液中観察(液中 AFM)を用いた、GI 結晶表面の超微細構造の観察とその成長過程の速度論的解析を目的とした。

2. 研究経過

まず GI 結晶について、結晶成長速度の詳細な過飽和度依存性を測定し、速度論的に解析した。一方、その過程で ニワトリ卵白リゾチーム単斜晶系(m-HEWL)結晶の結晶成長速度が高圧力下で速度論的に促進されるという現象 も明らかになり、急遽このm-HEWL 結晶についても速度論的解析を行い、圧力効果を比較考察することにした。

液中 AFM による GI 結晶表面の微細構造観察は、チップによる結晶表面の損傷を最小限に食い止めるため、全て tapping mode で行った。

3. 研究成果

GI 結晶の結晶成長速度の過飽和度依存性の測定により、圧力印加によって速度論的に結晶成長速度が増加することが世界で初めて明らかになった¹⁾。更に二次元核成長の多核成長モデルで解析した結果、GI 結晶についてはステップレッジ表面自由エネルギーの減少が加圧に伴う結晶化の促進の原因であることが明らかになった。また、m-HEWL 結晶でも加圧による成長速度の速度論的促進が明らかになった²⁾。GI 結晶と同様に解析した結果、加圧に伴うステップレッジ表面自由エネルギーの減少に加えて、ステップ上のキンク問距離の減少もしくは結晶化の各素過程における活性化エネルギーの減少も加圧による結晶成長速度の速度論的促進の原因であるということがわかった。

液中 AFM による GI 結晶の{101}面の観察では、成長ステップの高さが全て GI の四量体一つ分の高さであり、GI 結晶が四量体単位で結晶成長することが明らかになった。また、マクロボンド(結晶中のタンパク質分子間の結合) 解析の結果とレーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM)による表面観察の結果も、四量体が結晶成長単位である ことを強く支持した。さらに、面成長速度から求められるステップレッジの表面自由エネルギーと、マクロボンドの エネルギーを用いて、四量体間結合部位への水和エネルギーを計算した。この結果は現在投稿準備中である。

4.まとめ

GI 結晶について速度論的解析の結果、加圧に伴い結晶化が促進される原因は表面自由エネルギーの減少にあることが明らかになったが、m-HEWL 結晶では、それ以外に活性化エネルギーの減少やキンク間距離の減少もある可能性が明らかになり、様々な要因の複合で起こることが明らかになった。

AFM による表面ステップ高さの観察により、GI 結晶の成長単位が四量体であることが明らかになった。成長単位の特定により、速度論的解析によって得られた表面自由エネルギーとマクロボンドとを直接議論することができるようになった。

今後は、LCM-DIM を用いて高圧力下におけるステップ成長速度・二次元核生成頻度のその場観察を行い、更に詳細な圧力効果の解明を行う予定である。

5. 発表(投稿)論文

1) "High-Pressure Acceleration of the Growth Kinetics of Glucose Isomerase Crystals", Yoshihisa Suzuki, Gen Sazaki, Takuro Matsui, Kazuo Nakajima, Katsuhiro Tamura, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 3222-3226.

2) "Effects of high pressure on the solubility and growth kinetics of monoclinic lysozyme crystals", Toshitaka Asai, Yoshihisa Suzuki, Gen Sazaki, Katsuhiro Tamura, Tsutomu Sawada, Kazuo Nakajima, Cell. Mol. Biol. 50 (2004) 329-334.

別紙(作成書式)

多形性脂質の結晶化挙動におよぼす磁場印加効果の研究

広島大·生物圈 上野 聡, 佐藤清隆

東北大·金研 佐崎 元

1. はじめに(1から5まで10ポイント)

近年、磁場の印加により、タンパク質の結晶化の促進および結晶の質の向上することが、金属材料 研究所の佐崎らにより明らかにされ、世界的に広く認知されている。しかし、タンパク質と並んで生体 中の主要な成分である脂質に関する磁場の効果に関してはほとんど知られていない。そこで本研究では、 数種類のモデル脂質の結晶化過程に磁場を加えた際の、結晶化開始までの待ち時間・結晶の頻度・結晶 多形の種類などを測定することにより、結晶化速度および結晶多形の制御と磁場との相関関係を調べる ことを目的とした。

2. 研究経過

試料には、モデル脂質として、トリラウリン(脂肪酸鎖長12の単一酸型トリアシルグリセロールの一種)を用いた。試料の融点以上、60℃に温度を上げ融液状態にした後、試料の安定多形および準安定多形の融点以下の 30℃に 冷却後の等温結晶化を行った。冷却後、30℃に到達した直後に磁場をかけ、磁場の強さを0,5,10 テスラと変えて、 それぞれ2回ずつ調べた。測定には、CCD カメラを用いた目視によるその場観察とその様子の画像処理を行った。

3. 研究成果

磁場をかけない場合の結晶化待ち時間が平均150秒であったのに対し、磁場を10テスラかけた場合の結晶化 待ち時間は、200秒であった。5テスラの場合は、10テスラと同じ結果であった。磁場がかかると、結晶化待ち 時間が長くなることから、磁場は、核形成を遅延させる可能性が示唆された。Fig.1 は、結晶化開始後、30,60, 120,180秒の結晶成長過程を捉えた顕微鏡写真である。(a)は、磁場をかけない場合、(b)は磁場を10テスラ かけた場合の結果である。両者に大きな差異はみられない。すなわち、ひとたび結晶化が始まると、その後の結晶成 長過程について、磁場の有無は影響を及ぼしていない。





4. まとめ

脂質の結晶化において、磁場は、核形成過程を遅延させ、結晶成長過程には影響を及ぼさないことを示唆する結果が得られた。これは、これまでにタンパク質の結晶化で得られている結晶化促進効果と異なる。この原因について は今後比較検討する必要がある。核形成過程を遅延することは、定性的には、磁場により結晶化に必要な脂質分子の 運動が妨げられたことが考えられる。まだ、1種類の試料のみの結果であるので、今後、試料を換えて測定を行い、 脂質一般についての磁場効果を総合的に判断するために、実験を積み重ねていく必要がある。

5. 発表(投稿)論文

現在、投稿準備中

別紙(作成書式)

11-VI 族化合物半導体中の格子欠陥に関する研究

東北大・金研米永一郎宮崎大・工掛野崇、吉野賢二

1. はじめに

半導体デバイスを作成する上で、エピタキシャル成長技術は必要不可欠な技術の1つである。エピタキシャル成長表面には、特徴的な形状の欠陥がしばしば観察され、それらの欠陥は、構造的に特定の結晶方位として なんらかの相関を持つことが多い。さらに、エピタキシャル結晶の完全性は、その成長方法と技術および材料 の組み合わせに大きく依存し、評価の対象は、薄膜とヘテロ接合、基板との格子整合の度合いなどであり、そ れぞれに合わせた工夫が必要になる。

本研究では、青・紫色発光素子あるいは光検出器として期待される II-VI 族化合物半導体基板(特に Zn0) において、X線トポグラフにより基板中の転位や積層欠陥を調べ、基板からの発生か新たな発生かを判別し、 良質なエピタキシャル膜の成長の最適化条件を得ることを目的とする。

2. 研究経過

X線トポグラフの測定に用いた試料は、水熱合成法で育成した ZnO 単結晶である。試料は、高抵抗であり、 エッチピット密度は、100 cm 以下である。測定は透過法で、単結晶の(0001)面からX線を照射した。また 本実験では、異常透過現象(ボルマン)効果を利用し、厚さ 5mm の単結晶を測定した。さらに、試料の一部に 歪みをつけて測定し、フォトルミネッセンスとの関係を調べた。

3. 研究成果

図に測定したX線トポグラフの写真を示す。 歪みは、光学顕微鏡で示すように 0.5 mm 間隔で 500g 重のプレスで図のようにつけた。 Zn0 試料において、初めて観察された。 異常透過現象 (ボルマン)効果を利用しているので、転位は黒っぽく観察される。 写真を拡大し、転位密度を見積もると、およそ 100/cm² であった。 この値は、エッチピット密度とほぼ同程度であった。低温でのマクロ的なフォトルミネッセンススペクトルでは、 どちらともドナー性不純物の励起子発光が支配的に観察されているが、 歪みをつけた部分のほうがわずかであるが強度が増加していることが分かる。 この歪みにより、ドナー性不純物の励起子発光の非輻射遷移が減少したと推測される。



高濃度不純物添加シリコン結晶の強度および結晶中の転位挙動評価

信大・教 干川 圭吾、太子 敏則 信大・工 大石 修治、干川 岳志 東北大・金研 米永 一郎、 黄 新明

<u>1. はじめに</u>

近年、Ga 添加 CZ-Si 単結晶が高変換効率の太陽電池基板として注目されている。Ga 添加 CZ-Si 結晶は、一般的 な B 添加 CZ-Si 単結晶に比べて、ドーパントと結晶中の格子間酸素の複合体によるキャリアライフタイムの低下が 少ないことが報告されている。一方、当研究グループではこれまで、高濃度で B や Ge を添加した CZ-Si 結晶中の 転位挙動について検討を行っており、B や Ge が結晶中の酸素とともに転位を固着する効果があることを見い出し ている。本研究では、高濃度 Ga 添加 CZ-Si 結晶の転位固着効果について検討した。

<u>2.研究経過</u>

まず、Ga 濃度 10¹⁵~10¹⁸atoms/cm³の<100>方位の Si 単結晶を引き上げ速度 1mm/min で CZ 法により育成した。最も高濃度で育成できた単結晶から種子結晶を切り出し、これを用いて同じ Ga 濃度の Si 結晶を育成した。得られた結晶を成長方向に沿って切断し、種子づけ界面の熱ショック転位挙動をX線トポグラフィによって評価した。

<u>3.研究成果</u>

図1に結晶肩部のGa濃度1x10¹⁸atoms/cm³のCZ-Si結晶の X線トポグラフを示す。結晶中のGa濃度が3×10¹⁸atoms/cm³ となった矢印の部分から組成的過冷却起因のセル成長が発生し、 最終的に多結晶化している。この濃度における組成的過冷却の発 生は、Ga の偏析係数、結晶育成炉内の温度勾配、実施した引き 上げ速度等から理論的に説明できる。このGa 高濃度結晶を種子 として同じ Ga 濃度の結晶を育成したとき、種子づけ界面近傍に は図 2 のように熱ショック転位が観察され、種子側および成長 結晶側に伝播していることがわかった。この結果は、高濃度 Ga 添加 CZ-Si 結晶には、高濃度 B 添加結晶とは異なり、転位を固 着する効果が少ないことを意味している。B は CZ-Si 結晶中の 酸素と複合体を形成し、それがキャリアライフタイムを低下させ ること、そして転位を固着することが明らかにされている。それ らを考慮すると、Ga はキャリアライフタイムの低下を引き起こ さないことから、Ga と酸素の複合体が形成されにくく、またそ のため転位の固着が起こらないと推察することができる。



<u>4. まとめ</u>

高濃度 Ga 添加 CZ-Si 結晶の転位固着効果について調べた結果、一般的な結晶育成条件下で育成できる Ga 濃度 範囲内で転位の固着効果は確認されなかった。Ga と格子間酸素が転位固着に寄与する複合体を形成しにくいことが 示唆された。

<u>5. 発表論文</u>

- (1) "Behavior of the edge dislocation propagating along the growth direction in Czochralski Si crystal growth", T. Taishi, X. Huang, I. Yonenaga and K. Hoshikawa, J. Cryst. Growth in printing.
- (2) "Heavily doped silicon crystal: Neckless growth and robust wafers", K. Hoshikawa, X. Huang and T. Taishi, J. Cryst. Growth in printing.
- (3) "Dislocation-impurity interaction in Czochralski growth of Si", I. Yonenaga, T. Taishi, X. Huang and K. Hoshikawa:, J. Cryst. Growth in printing.
- (4) "Dislocation-free CZ-Si crystal growth without the thin Dash-neck", X. Huang, T. Taishi and K. Hoshikawa, Int. J. Materials and Product Technology **22** (2005) 64.

多元・複雑組成系酸化物単結晶の成長機構に関する研究

信大・教 千川 圭吾、太子 敏則 東北大・金研 宇田 聡、黄 新明

<u>1. はじめに</u>

SAW フィルタ材料等に用いられているランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄)はチョクラルスキー(CZ)法により4インチの結晶が工業的に育成されているが、ランガサイトが非コングルエント性を示すことが最近の研究で明らかになり、これが製造時の歩留まり低下を引き起こしている原因とされている。ランガサイトの化学量論組成(La₂O₃: Ga₂O₃: SiO₂=30:50:20)近傍の組成における初晶については報告されているが、本研究では化学量論組成に近いランガサイトの凝固過程における条件(融解温度、固化速度)が晶出する化合物に与える影響について検討した。

<u>2.研究経過</u>

La₂O₃: Ga₂O₃: SiO₂=30.0: 50.2: 19.8 (ランガサイトの擬似一致溶融組成とされる)の組成比のランガサイト 粉末を準備し、先尖型の白金るつぼに充填後に大気中で 1470~1530℃の温度で融解し、2 時間保持後に 2~5℃h で冷却し固化させた。固化した試料を固化方向に沿って切断し、EPMA により晶出した化合物の組成を分析した。

<u>3. 研究成果</u>

図1に融解温度および固化速度が異なる試料の写真を示す。図1(a)は融解温度1514℃、固化速度5℃hの試料であり、セラミックス状となった。この結晶の固化初期部は、化学量論組成でのランガサイトの初晶とされる Ga を含んだ lanthanum silicate (La₁₄Ga_xSi_{9x}O_{392x})および Ga₂O₃に富んでおり、矢印の部分を境にランガサイトおよび Ga₂O₃に富む領域に変化している。この結果は、報告されている化学量論組成のランガサイトの晶出過程と矛盾

しない。一方、図1(b)は融解温 度1476℃、固化速度2℃hの試 料である。晶出した化合物はほ ぼ全域においてランガサイトの みであり、試料外観は単結晶に 類似している。同一組成のラン ガサイトから晶出する化合物の 違いには、融解後の融液の状態 や固化時における過冷却度の違 い等が影響しているものと考え られる。今後、追加実験を行い、 ランガサイトの晶出機構につい て検討を行う。



(a) 融解温度1514℃、固化速度5℃/h (b) 融解温度1476℃、固化速度2℃/h

図1 同一組成のランガサイトを固化させた試料の外観と反射電子像 A: La₁₄Ga_xSi_{9-x}O_{39-2/x}、B: Ga₂O₃、C: La₃Ga₅SiO₁₄

<u>4. まとめ</u>

非コングルエント化合物であるランガサイトにおいて、同一組成でも融解および凝固条件の違いでの晶出過程が 異なることがわかった。今後は、ランガサイトのみが晶出する融解および凝固条件を明確にする。得られる知見は、 非コングルエント化合物の結晶成長における成長条件の提案や、工業的な歩留まり向上に寄与する。

<u>5. 発表論文</u>

- (1) "Reaction at the interface between Si melt and a Ba-doped silica crucible", X. Huang, S. Koh, K. Wu, M. Chen, T. Hoshikawa, K. Hoshikawa and S. Uda, J. Cryst. Growth in printing.
- (2) "Robust silicon wafer", X. Huang, T. Sato, M. Nakanishi, T. Taishi, K. Hoshikawa and S. Uda, J. Cryst. Growth in printing.
- (3) "Dislocation-free CZ-Si crystal growth without the thin Dash-neck", X. Huang, T. Taishi and K. Hoshikawa, Int. J. Materials and Product Technology 22 (2005) 64-83.
- (4) "Growth of langasite via Bridgman technique along [0001], [2110] and [0111] for piezoelectric applications", S. Uda, H. Inaba, J. Harada and K. Hoshikawa, J. Cryst. Growth 271 (2004) 229-237.

シリコン貼り合せウエハおよびシリコン系材料における粒界・界面の観察と評価

物材機構(NIMS) 関口隆史、袁 暁利、新妻潤一 東北大金研 伊藤 俊、高田九二雄

1.はじめに

シリコンウエハの直接貼り合わせ技術を使って、急峻なp-n接合やp⁺-p層など、拡散技術では実現できなかったデバイス構造が実現されつつある。このようななかで、貼り合せ界面の品質向上が急務である。本研究では、今後発展する半導体貼り合せ技術を確立するため、各種の直接貼り合せシリコンウエハを作製し、その貼り合せ界面の結晶構造、電気的性質、光学的性質を評価して、貼り合せ条件の最適化を図る。また、これらの界面と現実のシリコン結晶中に存在する粒界の比較検討を行い、粒界の機能を左右する因子を明らかにする。

また、歪 Si/SiGe 薄膜などのシリコン基ヘテロ構造における界面の機能を評価し、ホモとヘテロの粒界の違いを検討する。

2.研究経過

直接貼り合せウエハでは、貼り合せ界面を Er で修飾した試料を作製し、貼り合せ状態を評価するとともに、赤外発 光を観察した。

東北大金研では、透過電子顕微鏡(TEM)によって界面の結晶構造を評価し、物質・材料研究機構では、電子線誘起電流法(EBIC)やカソードルミネッセンス(CL)によって界面上の欠陥の電気的・光学的作用を明らかにした。歪Si/SiGe薄膜では、エッチングと原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、ミスフィット転位の分布と表面の凹凸を評価した。

3 . 研究成果

(1) 直接貼り合せ Si ウエハ / Er による界面の修飾

Er による界面の修飾は、貼り合せ前の1枚のウエハに、Er (NO₃)₃水溶液をスピンコートすることで行った。Er 濃度 や貼り合せ温度を変えて、貼り合せの最適条件を見出した。良好なウエハは、超音波顕微鏡観察でボイドフリーであ ることが確認された。貼り合せ強度は、ノンドープに比べて劣るものの、実験には影響ないまでに接合されていた。 このウエハの断面を切り出し、20 K で CL スペクトルを観察したが、1.55µm の Er に関連した発光は、Er をスピンコ ートし、乾燥後熱処理した Si ウエハ表面の発光と同程度であった。実験前の予想では、規則的に並ぶ転位を Er で修 飾することで、転位だけ、あるいは Er だけの場合よりも、強い発光が出るのではないかと考えていたが、期待してい たような赤外発光の増強効果は観察されなかった。Er は 3 価で 1.55µm の発光を示すが、界面上の Er は必ずしも 3 価 になっていないことが、増強効果が見られない原因なのかもしれない。

(2) 歪 Si/SiGe 薄膜 / 欠陥発生のメカニズム

TEMの断面観察(基板側から歪Siまでの転位のつながり方を評価) AFMの表面観察(転位の導入による表面の凹凸の評価) エッチング(歪Si/SiGe界面のミスフィット転位と貫通転位の観察) EBIC 観察(表面側、基板側の転位分 布評価)を行い、転位の導入による歪緩和のメカニズムを明らかにした。

4.まとめと今後の課題

直接貼り合せSiウエハでは、貼り合せ界面をErで修飾することには成功したが、増強させた1.55µmの赤外発光を 得ることはできなかった。Erの価数制御を行い、発光機能を増幅させることが、今後の課題である。

歪 Si/SiGe 薄膜では、ミスフィット転位の発生のメカニズムを議論し、欠陥の低減化には、転位密度が均一な組成 傾斜層を成長させることが大事であることを提唱した。

5.謝辞

材料の作製に協力していただいた、直江津電子(貼り合せ Si)ならびに三菱住友シリコン(歪 Si/SiGe 薄膜)に感謝いたします。

6. 発表論文

"Comparison of Grain Boundaries in Poly Silicon Ingot and Artificial Grain Boundaries in Bonded Silicon Wafers"

R G Xie, T Sekiguchi, J Chen, X L Yuan, D R Yang and S Ito, Proceeding of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (Ed. M.Tajima and K. Kakimoto) 424 - 428.

"Electron-beam-induced current analysis of dislocations in strained Si/Si_{0.8}Ge_{0.2}"

X L Yuan, T Sekiguchi, SG. Ri and S Ito, Proceeding of the 4th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (Ed. M.Tajima and K. Kakimoto) 144 - 151.

液相エピタキシャル成長法による多結晶太陽電池の作製

名大工 宇治原徹、東北大金研 佐藤祐輔、中嶋一雄

1. はじめに

シリコン基板から太陽電池を作製するときには、pn 接合形成や電極形成の際に、~900℃程度の高温プロセス を経る。しかし、シリコン基板をその温度で熱処理すると、多くの場合、キャリア寿命の低下が見られ、明らか に基板の結晶性の劣化が見られる。我々はこれまで、多結晶基板上への高品質 Si 結晶層の形成を目的として、 液相エピタキシャル(LPE)成長法による Si 層結晶成長の研究を行ってきた。液相エピタキシャル成長法とは、溶 液成長法の一種であり、平衡状態に近いプロセスであることから、良質な結晶成長が期待される。この成長も、 しばしば高温で行う。しかし、LPE 成長後に基板のキャリア寿命を測定しても、熱処理時に見られるような劣化 はなく、逆に向上する場合もある。つまり、同じような高温処理を経ているにも関わらず、LPE 成長をしている ものでは、全く逆の結果を与えるのである。

そこで本研究では、多結晶シリコンにおける熱劣化現象を解明するともに、様々な特徴を持つ溶媒を用いた LPE 成長実験を行い、まず熱劣化抑制効果がよく現れる最適溶媒の選定を第一の目的とした。また、それぞれの 溶媒についての熱劣化しない温度範囲の特定を行った。さらに、太陽電池を作製し分光感度測定を行ない、熱劣 化やキャリア寿命向上の原因の考察を行った。

2. 実験方法

Si 基板には B ドープ p 型(111) 基板(5~10 Ω cm)、もしくは多結晶基板を用いた。また、Si ソースにも同様の ものを使用した。基板は、成長直前にメタノール、アセトン、メタノールの順番で有機洗浄した後に、過酸化水 素水:硫酸=1:1 溶液で 10 分間エッチング後、2%フッ酸で酸化膜を除去した。溶媒には、Au-Bi(4:6)合金、In、 Gaの3種類を用いた。それぞれの溶媒は次のような特徴を持つ。Au-Biは比較的低温でもSiの溶解度が大きく 低温での成長が容易であるが、Auは Si 結晶中では深い不純物準位を形成する。一方、In、Ga は Si 結晶中では 深い進位は形成しないが、溶媒への Si の溶解度は余り大きくない。特に Ga に関しては、別に次のような特徴を 持つ。例えば、非常に酸化しやすい物質であり酸素への影響が期待される。また最近では、Bの代わりにp型の ドーパントとして用いることが提案されている。Bドープシリコンの場合、光照射により酸素化合物が形成され キャリア寿命を劣化させることが知られているが、Ga を用いることで、この光劣化を防ぐことができるためで ある。この際、Ga は酸素との化合物を形成しないのか、また酸化物を形成したとしてもキャリア寿命を劣化さ せないのか、そのメカニズムについては、まだ明らかでない。しかし、いずれにしても、太陽電池特性において ポジティブな効果が期待される溶媒である。成長は次の手順で行なった溶媒を基板とソースで挟み込むように配 置し、その状態で高温保持し、その後-0.5℃/min で。成長開始温度から 100℃低い温度まで冷却した。本実験で は、成長開始温度をパラメータとし、Au-Bi 溶媒の場合は、600~900℃、In 溶媒の場合は 900~1200℃、Ga 溶媒 の場合は 500~900℃とした。これらの成長で、Si 基板上に数十µm の Si 層が形成される。このように LPE 成長 を施した基板について、キャリア寿命測定、太陽電池特性評価を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 に LPE 成長後の基板のキャリア寿命を示す。ここでキャリア寿命は LPE 成長による Si 層だけではなく、 基板と Si 層を合わせたものを測定している。LPE 成長前後の変化を評価するため、縦軸は成長前と成長後の基板 のキャリア寿命の比で表している。1以上の値をとれば、成長前よりもキャリア寿命が増加したことになる。全体 的な傾向として、二つのことがわかる。一つは、温度が低いほど、キャリア寿命の劣化が抑制されているというこ とである。もう一つは、今回の主目的である溶媒選定に関してで、Ga 溶媒が特に効果的であることである。Ga 溶 媒の場合、900℃まではキャリア寿命の劣化は見られない。そのうえ、700℃では4.2 倍のキャリア寿命の改善が見 られる。ほかの溶媒では Au-Bi 溶媒の 700℃での成長以外は、熱処理時と同様に劣化が見られる。

Fig.2にLPE成長後の基板を用いて作製した太陽電池の分光感 度特性を示す。これらは全て Ga 溶媒を用いたものである。全体 的に低温ほど大きな値を示している。一般に、長波長側では光 の侵入深さが長いため、バルクのキャリア寿命の効果が顕れ、 一方、短波長側では、逆に侵入長が短いため表面における再結 合速度が支配的である。これらの効果をより定量的に考える。 Fig.3は理論計算により求めた分光感度のキャリア寿命と表面再 結合速度依存性である。キャリア寿命の増加に伴い、長波長側 の量子効率は増加していく。それに対して、短波長側ではほと んど変化は見られない。いま、高温成長ほどキャリア寿命が短 いことを考慮すると、Fig.2で見られる長波長側の量子効率の変 化は、キャリア寿命に依存したものと考えられる。一方、表面 再結合依存性について、全く逆で長波長側はほとんど変化せず、 短波長側だけ変化する。今、高温成長ほど量子効率は減少する ことを考慮すると、成長温度が高いほど表面再結合速度が大き くなっていると考えられる。つまり、低温での成長はキャリア 寿命、表面再結合速度、いずれにおいても有効であることがわ かった。

これらの効果を多結晶基板においても確認する必要があるが、 現在、表面モフォロジーの点で問題があり、この解決が次の課 題である。

4. 発表論文など

 T. Ujihara et al. "Effects of growth temperature on the surface morphology of silicon thin-film on (111) silicon monocrystalline substrate grown by liquid phase epitaxy", J. Crystal Growth.266, 467(2004)

2. 宇治原 徹,「材料工学からの太陽電池研究」, まてりあ 43, 949(2004)

- T. Ujihara et al., "Excellent Effect of Gallium Solvent on Preparation of High Lifetime Silicon Crystal by LPE Method", 14th PVSEC, 26-30 January (2004) Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand
- T. Ujihara et al., "Low Growth Temperature Avoiding the Degradation of Solar Cell Property on Silicon Crystals by LPE Method", 19th EUPVSEC, 7-11th June (2004) Palece de Congrès, Paris, France
- T. Ujihara et al., "Low growth temperature and proper solvent improving silicon crystals grown by LPE method for photovoltaic materials", 14th International Conference on Crystal Growth, 9-13 August (2004) Alpes Congrès, Grenoble, France
- 6. 五十嵐考俊 ほか「自己検知 AFM プローブを用いた多結晶シ リコン太陽電池の局所光起電力測定」、第52回応用物理学関係 連合講演会、2005 年3月(埼玉大学)



Fig. 1: それぞれの溶媒を用いたときの LPE 成長後のキャリア寿命のブロセス温度依存性。縦軸はプロセス前後のキャリア寿命の比で表している。



Fig. 2: LPE 成長後の基板を用いた 太陽電池の分光感度特性。



Fig. 3: 計算より求めた内部量子効率の(a) キャリア寿命依存性と、
(b) 表面再結合速度依存性。