

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/161265 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/52 (2006.01) C30B 29/08 (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C30B 25/02 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063352
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-115630 2011 年 5 月 24 日(24.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). コーニングホールディングジャパン合同会社(Corning Holding Japan G.K.) [JP/JP]; 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 1 番 4 号 赤坂インターシティ 6 階 Tokyo (JP).

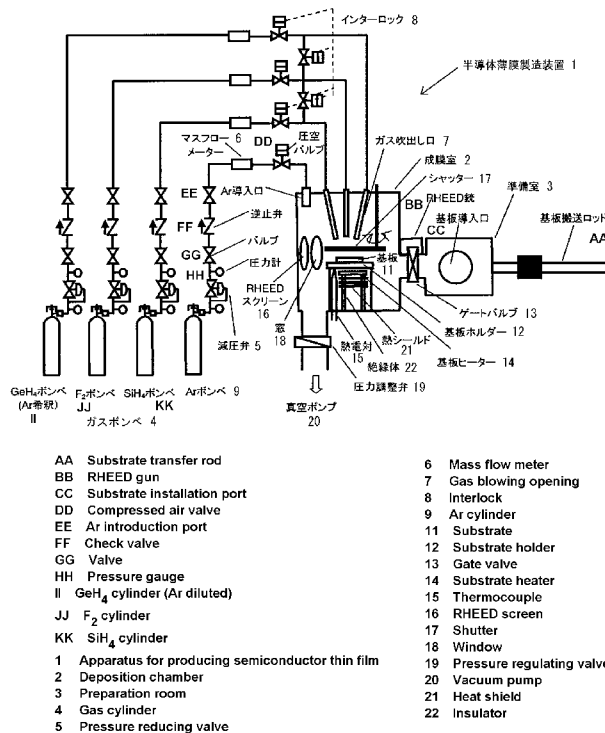
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永井 武彦(NAGAI, Takehiko) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 近藤 道雄(KONDO, Michio) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 野毛 宏(NOGE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 1 番 4 号 赤坂インターシティ 6 階 コーニングホールディングジャパン合同会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR THIN FILM CRYSTAL

(54) 発明の名称: 半導体薄膜結晶の製造方法および装置

[図1]



(57) Abstract: A method for producing a semiconductor thin film crystal which forms a semiconductor thin film by supplying gas onto a substrate, the method characterized by depositing an SiGe or Ge single crystal or polycrystal on the substrate using as a supply gas monosilane (SiH₄), monogermene (GeH₄) and fluorine (F₂), and an inert gas that dilutes them, wherein the volume flow ratio of the monogermene relative to the monosilane is 0.005-1, the flow ratio of the fluorine is 0.5-4 in a volume flow ratio, the substrate temperature is 350-650°C, and the pressure is 13.3 Pa-1.33 kPa.

(57) 要約: 基板上にガスを供給して半導体薄膜を形成する半導体薄膜結晶の製造方法であって、供給ガスとしてモノシラン(SiH₄)、モノゲルマン(GeH₄)およびフッ素(F₂)並びにそれらを希釈する不活性ガスを用いて、該モノシランに対する該モノゲルマンの体積流量比を0.005以上1以下、フッ素の流量比を体積流量比で0.5~4とし、基板温度を摂氏350度以上650度以下とし、圧力を13.3 Pa以上1.33 kPa以下とし、基板上にSiGe又はGeの単結晶又は多結晶を成膜することを特徴とする。



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体薄膜結晶の製造方法および装置

技術分野

[0001] 本発明は、半導体集積回路あるいは太陽電池等に利用可能な半導体薄膜結晶の製造方法および装置に関する。

背景技術

[0002] 既に広く普及している半導体であるシリコン結晶に比べて、シリコンゲルマニウム（SiGe）やゲルマニウム（Ge）の結晶は、バンドギャップが小さいため、特に赤外光領域における高効率の太陽電池や赤外光検出素子としての応用が期待されている。

[0003] また、これらの結晶は、シリコン結晶に比べてキャリアの移動度が高いので、超高速の集積回路にも応用が期待される。

[0004] シリコンゲルマニウム（SiGe）やゲルマニウム（Ge）の薄膜結晶の製造方法としては、モノシラン（SiH₄）、モノゲルマン（GeH₄）の熱分解によって基板上に薄膜の堆積を行う熱CVD（化学気相成長）法が一般に知られているが、通常、基板温度は、SiGeの場合で650℃以上、Geの場合でも500℃以上と高く、安価なガラスを主成分とする基板を用いることが困難であり、基板との熱膨張の違いから特に太陽電池に適した厚さ1 μm以上の良質の結晶膜を成長させることが困難であった。

[0005] 一方、SiGeやGeの薄膜を300℃程度の低温で堆積する方法が知られている（例えば、下記特許文献1参照）。この方法は、堆積膜形成用の気体原料物質（直鎖状シラン化合物、直鎖状ゲルマン化合物等）と、該原料物質に酸化作用をする性質を有する気体状ハロゲン酸化剤（フッ素等）とを、反応室空間内に導入して化学的に接触させることにより励起状態の前駆体を含む複数の前駆体を生成し、これらの前駆体のうち少なくとも1つの前駆体を堆積膜構成要素の供給源として成膜空間内にある基体上に堆積膜を形成する堆積膜形成法である。

[0006] 例えば、直鎖状シラン化合物であるモノシラン (SiH_4) を 20 sccm 、直鎖状ゲルマン化合物であるモノゲルマン (GeH_4) を 5 sccm 、気体状ハロゲン酸化剤である F_2 を 5 sccm 、さらに希釈ガスとして He を 40 sccm 、それぞれ流して、内圧を 107 Pa に保つと、基板温度 300°C で石英基板上に2時間で厚さ約 $2 \mu\text{m}$ の水素およびフッ素を含むアモルファスシリコンゲルマニウム (SiGe) 膜が堆積できる。本明細書における「 sccm 」は standard cc/min の略で標準状態における流量を表す。また、モノゲルマン (GeH_4) を 20 sccm 、 F_2 を 4 sccm 、さらに He を 40 sccm 、それぞれ流して、内圧を 107 Pa に保つと、基板温度 300°C で石英基板上に2時間で厚さ約 $1.5 \mu\text{m}$ の水素およびフッ素を含むアモルファス Ge 膜が堆積できる。

[0007] 特許文献1に開示されている技術によれば、 300°C 程度の低温で SiGe や Ge の薄膜を堆積できる。しかしながら、成膜される膜は、アモルファス膜であって、少数キャリア寿命が短く、かつキャリアの移動度が低いため、必ずしも高効率の太陽電池や高速の集積回路などの応用には適さないという問題があった。

[0008] また、ジシラン (Si_2H_6) とフッ化ゲルマニウム (GeF_4) の体積流量比を $\text{Si}_2\text{H}_6:\text{GeF}_4 = 20:0.9 \sim 40:0.9$ の範囲で供給し、成膜基板を $350 \sim 450^\circ\text{C}$ の間で加熱することにより、基板表面に Si 組成が 80 原子%以上の多結晶シリコンゲルマニウム (SiGe) 薄膜を成膜することも知られている (例えば、下記特許文献2参照)。

[0009] 例えば、圧力を 133 Pa 以下でジシラン (Si_2H_6) 流量 20 sccm に対してフッ化ゲルマニウム (GeF_4) の体積流量を $0.9 \sim 2.7 \text{ sccm}$ の範囲で変化すると、 1.5 nm/sec 程度の成膜速度で Ge 組成が $20 \sim 95$ 原子%のシリコンゲルマニウム (SiGe) 多結晶膜が得られている。

[0010] さらに類似の方法として、シリコン (Si) に対して $200 \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲において化学的エッチング性を有するフッ化ゲルマニウムガスと、シラ

ン系原料ガスと、該シラン系原料ガスの希釈率を上げるキャリアガスの存在下、前記シラン系原料ガスを加熱された基体により熱的に活性化させることにより、前記フッ化ゲルマニウムガスがS i のネットワーク構造の緩和と結晶化を促進させて前記基体上に多結晶S i G e 膜を形成する半導体基材の製造方法であって、前記フッ化ゲルマニウムガスと前記シラン系原料ガスの体積流量比（フッ化ゲルマニウムガス／シラン系原料ガス）が0.07～0.15の範囲内の一定値であり、前記加熱された基体の温度が350～450℃の範囲内の一定温度であり、前記多結晶S i G e 膜の形成時の圧力が1.33～2.67 k P a の範囲内の一定圧力であり、前記多結晶S i G e 膜のS i 組成が80原子%以上である半導体基材の製造方法が開示されている（例えば、下記特許文献3参照）。

[0011] この方法によれば、例えば、G e F₄／S i₂H₆の体積流量比0.02～0.5で、G e 組成が73～99原子%のS i G e 多結晶膜を得ている。成膜速度は最大で2.8 n m／s e c 程度である。

[0012] これら特許文献2および3に記載の方法によれば、450℃以下の低温で、比較的の高いキャリア移動度や長い少数キャリア寿命を有するS i G e 多結晶薄膜を堆積することができる。

[0013] しかしながら、これらの方法は原料ガスとしてG e F₄を用いているため、成膜するS i G e の構成要素であるゲルマニウム原料とS i₂H₆の酸化剤であるフッ素の比率が固定されてしまい、S i G e 膜の組成を広範囲に、特に長波長の太陽電池等に有用なG e を多く含む組成で自由に変えることが容易ではなく、また成膜速度にも限界があった。

[0014] さらに、ガスの吹出し口や成膜チャンバー内にシリコンやシリコンゲルマニウムの微粒子（ダスト）が発生した場合の除去も、G e F₄ではエッチング性が低く困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開昭62—96675号公報

特許文献2：特開平 10-83964 号公報

特許文献3：特許 4372211 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、結晶基板上に、幅広い組成自由度で、かつ高いキャリア移動度や長い少数キャリア寿命を有する SiGe または Ge 結晶薄膜を高い成膜速度で成膜する半導体薄膜結晶の製造方法及び製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明は、上記課題を解決するために、次の特徴を有するものである。
- [0018] 本発明による半導体薄膜結晶の製造方法は、供給ガスとしてモノシラン (SiH_4)、モノゲルマン (GeH_4) 及びフッ素 (F_2) 並びにそれらを希釈する不活性ガスを用い、該モノシランに対する該モノゲルマンの流量比を体積流量比で 0.005 以上 1 以下、フッ素の流量比を体積流量比で 0.5 ~ 4 とし、基板温度を摂氏 350 度以上 650 度以下とし、圧力を 13.3 Pa 以上 1.33 kPa 以下とし、基板上に SiGe 又は Ge の単結晶又は多結晶の薄膜を形成することを特徴とする。
- [0019] 上記シリコンゲルマニウム単結晶薄膜又はゲルマニウム単結晶薄膜を形成するための基板は、シリコン、シリコンゲルマニウム又はゲルマニウムのバルク単結晶基板であることが好ましい。
- [0020] あるいは、ガラス板上にシリコン、シリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの単結晶薄膜を接合した基板であることが好ましい。
- [0021] 上記シリコンゲルマニウム多結晶薄膜又はゲルマニウム多結晶薄膜を形成するための基板は、ガラス又は金属であることが好ましい。
- [0022] あるいは、ガラス板又は金属板上にシリコン、シリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの多結晶薄膜を形成した基板であることが好ましい。
- [0023] また、本発明による半導体薄膜結晶の製造装置は、基板上にガスを供給して半導体薄膜を形成する半導体薄膜結晶の製造装置であって、原料ガスが供

給されて基板上に薄膜が成膜される成膜室を備え、前記成膜室内に、前記原料ガスとしてモノシラン、モノゲルマン及びフッ素並びにそれらを希釈する不活性ガスを供給するガス吹き出し口と、前記基板を摂氏350度以上650度以下に加熱する基板ヒーターとを有し、前記原料ガスのモノシランに対するモノゲルマンの流量比を体積流量比で0.005以上1以下、フッ素の流量比を体積流量比で0.5～4に調整して前記成膜室内に前記原料ガスを供給するマスフローコントローラーと、前記成膜室内の圧力を13.3Pa以上1.33kPa以下に調整する真空ポンプとを備え、前記基板上にシリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの単結晶又は多結晶の薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜結晶の製造装置である。

[0024] この場合、モノシランガス及びモノゲルマンガスの流路にフッ素ガスを供給する分岐を設けたことを特徴とする半導体薄膜結晶の製造装置である。

発明の効果

[0025] 本発明による半導体薄膜結晶の製造方法においては、供給ガスとしてモノシラン (SiH_4)、モノゲルマン (GeH_4) 及びフッ素 (F_2) 並びにそれらを希釈するアルゴン (Ar) 又はヘリウム (He) 等の不活性ガスを用い、モノシランの流量に対するモノゲルマンの流量比を体積流量比で0.005～1.0、フッ素の流量比を体積流量比で0.5～4、基板温度を350～650℃、圧力を13.3Pa～1.33kPaの範囲において成膜を行うことにより、結晶基板上に、幅広い組成自由度で、かつ高いキャリア移動度や長い少数キャリア寿命を有するGe組成をモル比で0.1～1.0のSiGeまたはGe結晶薄膜を供給ガス流量に応じた高い成膜速度で成膜することができる。

ここでフッ素は、モノシラン及びモノゲルマンを分解して水素を取り除くために必要である。また、副次的効果として、成膜室のクリーニング作用も行うものである。

[0026] また、SiGe又はGe単結晶薄膜を成長させるための基板としては、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)又はシリコンゲルマニウム(SiGe)の

バルク単結晶基板を用いると、成長したエピタキシャル膜は、バルク単結晶と同等の良好な結晶性を有するものができる。あるいは、ガラス板上にSi、Ge又はSiGeの単結晶薄膜を接合した基板を用いることで、安価なガラスを主体とすることができる。

[0027] また、SiGeまたはGe多結晶薄膜を成長させるための基板としては、ガラス又は金属を用いるとよく、特にガラス基板を用いるとコストを低くできる。あるいは、ガラス板又は金属板上に結晶粒径が大きく配向性の高いSi、Ge又はSiGeの多結晶薄膜を形成した基板を用いることにより、下地の結晶粒径や配向性を反映した良質のSiGeまたはGeの多結晶薄膜を厚く成長させることができる。

[0028] 本発明による半導体薄膜結晶の製造装置は、供給ガスとしてモノシラン(SiH_4)、モノゲルマン(GeH_4)及びフッ素(F_2)並びに必要に応じてそれらを希釈するアルゴン(Ar)又はヘリウム(He)等の不活性ガスを用い、 SiH_4 流量に対する GeH_4 の流量比を体積流量比で0.005~1.0、 F_2 の流量比を体積流量比で0.5~4、基板温度を350~650℃、圧力を13.3Pa~1.33kPaの範囲とすることにより、幅広い組成自由度で、かつ高いキャリア移動度や長い少数キャリア寿命を有するGe組成をモル比で0.1~1.0のSiGeまたはGe結晶薄膜を供給ガス流量に応じて高い成膜速度で成膜することができる。

[0029] また、前記半導体薄膜結晶の製造装置に、モノシラン(SiH_4)及びモノゲルマン(GeH_4)ガスの流路にフッ素(F_2)ガスも供給できる分岐を設けたことにより、成膜終了後、 SiH_4 および GeH_4 ガスの流路に F_2 ガスを流すことにより、ガスの吹出し口及び基板ホルダー周辺に付着したSi、Ge及びSiGeの微粒子をエッチングにより除去し、成膜時のこれら微粒子の薄膜中への取り込みを抑止することができる。

[0030] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明に係るS i G e 結晶薄膜の成膜装置概略図である。

[図2]本発明に係る単結晶S i G e 薄膜のX線回折スペクトル図である。

[図3]本発明に係る単結晶S i G e 薄膜成長速度のS i H₄ 流量依存性を示す図である。

[図4]本発明に係る単結晶S i G e 薄膜中のG e 組成のG e H₄ / S i H₄ 流量比依存性を示す図である。

[図5]本発明に係る単結晶G e 薄膜のラマン分光スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明による半導体薄膜製造装置の概要を図1に示す。

本発明による半導体薄膜製造装置1は、薄膜の成膜を行う成膜室2と、通常は成膜室2を大気にさらすことなく外部との基板11の出し入れを行うことができる準備室3からなる。

[0033] S i H₄、G e H₄およびF₂ガスは、それぞれのガスボンベ4から減圧弁5で適当な圧力まで減圧した後、マスフローコントローラー（マスフローメーターともいう。）6により所定の流量で成膜室2内に供給される。これらのガスは安全のため、A rやH eなどの不活性ガスで希釈したものを用いてもよい。

[0034] これらの供給ガスは、成膜室2内で基板11表面に対向したガス吹出し口7から放出される。ガス吹出し口7は、図1に示すように、それぞれの原料ガスごとに独立した管でもよいし、S i H₄およびG e H₄を混合して一つの管で供給してもよい。また、多重円筒型の吹出し口からそれぞれのガスを放出してもよいし、シャワーヘッド状に多数の穴のある吹出し口からS i H₄、G e H₄およびF₂を交互に隣り合った穴から放出してもよい。

[0035] ここで、F₂ガスの配管の途中に、S i H₄およびG e H₄の配管の途中へ成膜に用いるF₂ガスを別途エッチング用としても流せる分岐を設けることにより、成膜終了後S i H₄およびG e H₄の代わりにF₂を流して、ガス吹出し口7の周辺に付着したS i、G eおよびS i G eの微粒子をエッチングにより除去し、これら微粒子の膜中への取込みによる欠陥の発生を抑止できる。

- [0036] その際、安全のため、 SiH_4 および GeH_4 と F_2 とが同時に配管に流れて配管内で反応を起こさないよう、 SiH_4 および GeH_4 の供給バルブと F_2 ガスの分岐部のバルブの間にインターロック8を設けることが望ましい。
- [0037] 一方、温度や圧力の調整を容易にし、安全性を向上するため、 Ar ガスも同様にガスボンベ9から減圧弁5、マスフローコントローラー6を介して成膜室2内に供給する。ここで、 Ar に代えて He などの不活性ガスを用いてもよい。
- [0038] 基板11は、基板ホルダー12に固定して準備室3から導入し、真空ポンプ20としてのターボ分子ポンプ等で真空引きした後、ゲートバルブ13を開閉して成膜室2内に移送する。
- [0039] 成膜室2内においては、基板ホルダー12背面にある基板ヒーター14で、基板ホルダー12またはその近傍に設置した熱電対15で温度をモニタしながら、所定の温度まで基板11の加熱を行う。
- [0040] 基板11表面の酸化膜が加熱により除去されたかどうかを確認するため、成膜室2に設置したRHEED銃とRHEEDスクリーン16を有する反射高エネルギー電子線回折(RHEED)装置を用いてもよい。
- [0041] 基板11とガス吹出し口7の間にシャッター17を設けることで、 SiH_4 および GeH_4 と F_2 ガスを流し始めてガス間の反応が安定してから、シャッター17を開けて成膜を開始することができる。
- [0042] 反応の様子は、成膜室2の窓18から発光色を観察することにより、確認できる。成膜室2内の圧力は、圧力調整弁19を介してメカニカルブースターポンプやターボ分子ポンプ等の真空ポンプ20で真空引きすることにより、原料ガスおよび希釈用不活性ガスの流量とのバランスで調整する。
- [0043] 成膜室2内部の部材は、反応性の高い F_2 ガスに対して耐腐食性を有する材料を用いることが望ましい。特に、高温となる基板ホルダー12、シャッター17、ガス吹出し口7、熱シールド21、基板ヒーター14、絶縁体22などの材料は、比較的耐腐食性のある、モネル、モリブデン、炭化珪素、アルミナなどを用いることが望ましい。また、窓材には、サファイヤやフッ

化マグネシウムなどのフッ化物をコートしたガラスを用いることが望ましい。さらに、成膜室2を大気開放する前後は、 F_2 や水分を除去するため、十分にベーキングを行うことが望ましい。

実施例 1

[0044] <SiGe単結晶薄膜の製造>

米国コーニング社製の、300nm程度の薄いSi単結晶膜をガラスに接合したガラス上Si単結晶基板（米国特許第7176528号等参照）を、希釈したフッ酸水溶液に浸漬して自然酸化膜を除去した後、基板ホルダー12に固定し、短時間で前記半導体薄膜製造装置1の準備室3に導入する。

[0045] 準備室3を十分に真空引きした後、基板ホルダー12を成膜室2に移送して約600℃まで加熱し、30分程度放置して、RHEEDスクリーン16で得られるRHEEDパターンで酸化膜が除去されていることを確認する。

[0046] その後、基板温度を550℃まで下げ、安定したら、マスフローコントローラー6で SiH_4 を15sccm、Arガスで体積流量比10%に希釈した GeH_4 を11.6sccm、 F_2 を10sccm、希釈用のArを170sccm、それぞれ成膜室2内に供給し、圧力調整弁19で約107Paの圧力に調整する。

[0047] 青白い発光反応が安定したら、シャッター17を開け、SiGeの成膜を開始する。30分後にシャッター17を閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。

[0048] このような方法で、ガラス上(100)方位Si単結晶基板の上に厚さ3.9 μm 、Ge組成をモル比で0.44の(100)方位SiGe単結晶をエピタキシャル成長させることができた。

[0049] 図2のX線回折測定結果に示すように、成膜したSiGeは若干のGe組成の分布はあるものの、良好な結晶性を有することが確認された。

[0050] 一般的な SiH_4 と GeH_4 のみを用いた熱CVD法では、通常単結晶SiGeの成膜には基板温度を650℃以上にする必要があるが、本発明による実施例ではガラスを主とする基板11でも全く変質のない550℃という低

温で、単結晶の成膜を実現できた。

[0051] ここで、基板 11 には Si 材料資源の使用量が少なく低コスト化が期待されるガラス上 Si 単結晶基板を用いたが、堆積する SiGe 膜の組成等によって他にガラス上 Ge 単結晶基板やガラス上 SiGe 単結晶基板、そしてより一般的な Si や Ge のバルク単結晶基板を用いてもよい。

[0052] また、ガラス上単結晶基板においてガラスの熱膨張係数を成長する SiGe の熱膨張係数に一致させることで、熱歪による欠陥や基板 11 のそりの発生を抑止することができる。

[0053] 次に、SiH₄に対するGeH₄およびF₂の体積流量比を12 : 1 : 12に固定し、希釈するArの流量と圧力調整弁19を調整して成膜室2内の圧力を約107 Paに保ちながら、SiH₄の流量を9 sccmから20 sccmまで変化させてSiGe単結晶薄膜の成長を行った。Ge組成はモル比でほぼ0.5である。

[0054] その結果、図3に示すように、成長速度は原料ガス流量が多いほど増大し、最大で13.8 μm/h (3.8 μm/sec)と従来のSi₂H₆とGeF₄とを用いた成膜法よりも大きな成膜速度を得ることができた。

[0055] 次に、SiH₄の流量を15 sccm、F₂の流量を20 sccmに固定し、希釈するArの流量と圧力調整弁19を調整して圧力を約107 Paに保ちながら、SiH₄に対するGeH₄の体積流量比を0.007から0.32まで変化させてSiGe単結晶の成膜を行った。ここで、基板温度は体積流量比によって350℃から600℃まで変化させた。

[0056] 成膜したSiGe中のGe組成をラマン分光法およびX線回折法による測定から推定した結果、図4に示すように、GeH₄/SiH₄の体積流量比に応じてGe組成をモル比で0.1～1.0の広い範囲で変えることができた。

[0057] なお、SiGeおよびGe単結晶薄膜の成長を行うGeH₄/SiH₄の体積流量比、基板温度および圧力は上記の条件に限られるものではない。GeH₄/SiH₄の体積流量比は成長するSiGe薄膜の組成に応じて0.00

5～1.0の範囲で変えてもよい。

[0058] また、基板温度は、温度が低すぎると膜がアモルファス化または多結晶化し、高すぎるとGe原子の拡散・偏析によって組成のバラツキが大きくなったり、F₂によるエッチングが顕著になったりするので、350～650℃の範囲とするのが好ましい。また、圧力は低すぎると成膜速度が低下し、高すぎると制御が困難になるので、13.3Pa～1.33kPaの範囲とすることが好ましい。

実施例 2

[0059] <Ge単結晶薄膜の製造>

Geバルク単結晶基板を希釈したフッ酸水溶液、過酸化水素溶液に順次浸漬して表面に酸化膜を形成した後、基板ホルダー12に固定し、短時間で前記半導体薄膜製造装置1の準備室3に導入する。

[0060] 準備室3を十分に真空引きした後、基板ホルダー12を成膜室2に移送して約450℃まで加熱し、30分程度放置して、RHEEDスクリーン16で得られるRHEEDパターンで酸化膜が除去されていることを確認する。

[0061] その後、マスフローコントローラー6でSiH₄を5sccm、Arガスで体積流量比10%に希釈したGeH₄を50sccm、F₂を5sccm、希釈用のArを100sccm、それぞれ成膜室2内に供給し、圧力調整弁19で約107Paの圧力に調整する。青白い発光反応が安定したら、シャッター17を開け、Geの成膜を開始する。20分後にシャッター17を閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。

[0062] このような方法で、(100)方位Geバルク単結晶基板の上に厚さ1.6μmの(100)方位Ge単結晶薄膜をエピタキシャル成長させることができた。図5のラマン分光測定結果に示すように、成長したGeエピタキシャル膜は、バルクGe単結晶と同等の良好な結晶性を有することが確認された。

[0063] 次に他を同じ条件で、SiH₄の体積流量をゼロにした場合とSiH₄およびF₂の体積流量をゼロにした場合について成膜を行ったところ、Geエピタ

キシアル膜の膜厚はそれぞれ、 $0.6\ \mu\text{m}$ および $0.5\ \mu\text{m}$ となり、本発明のように、 SiH_4 および GeH_4 と F_2 を全て同時に用いた場合に比べて小さかった。

[0064] これは、単独の GeH_4 熱分解反応や GeH_4 と F_2 のみの反応による分解反応に対し、 SiH_4 を加えることで GeH_4 の分解がより加速され、 Ge 成長速度の向上に寄与しているものと考えられる。

[0065] また、本発明により、 SiH_4 および GeH_4 と F_2 を同時に用いた場合には、基板温度 300°C でも 450°C と同程度の Ge 成長速度が得られた。

[0066] 本実施例において、例えば n 型の Ge バルク単結晶基板を用い、エピタキシャル成長時に Ar 等で希釈したジボラン(B_2H_6)ガスを同時に供給することで p 型の Ge 単結晶薄膜の成長を行えば、ドーピング密度の均質な pn 接合が形成でき、赤外光領域用の太陽電池等に応用することができる。

なお、本実施例において、基板11には Ge 単結晶薄膜と格子整合する Ge バルク単結晶を用いたが、安価な Si バルク単結晶基板やガラス板上に Si 又は SiGe 又は Ge の単結晶薄膜を接合した基板であってもよい。

実施例 3

[0067] < SiGe 多結晶薄膜の製造>

ガラス板上に SiGe の多結晶薄膜を形成したガラス上 SiGe 多結晶基板を、アルミニウム誘起層交換成長(AIC)法と呼ばれる方法で用意する。これはガラス板にアルミニウム(Al)膜をスパッタ等で堆積し、表面を自然酸化した後、所定の組成のアモルファス SiGe をスパッタ等でさらに堆積した後、窒素等の不活性ガス中で $420\sim 450^\circ\text{C}$ の温度で $20\sim 200$ 時間熱処理して SiGe を多結晶化し、希塩酸などで表面に析出した Al をエッチングして作製するものである。

[0068] 本実施例では、 AIC 法で Ge 組成がモル比で 0.5 、膜厚 200nm のガラス上 SiGe 多結晶基板を作製し、それを希釈したフッ酸水溶液、過酸化水素溶液に順次浸漬して表面に酸化膜を形成した後、基板ホルダー12に固定し、短時間で前記半導体薄膜製造装置1の準備室3に導入する。

- [0069] 準備室3を十分に真空引きした後、基板ホルダー12を成膜室2に移送して約550℃まで加熱し、30分程度放置して、RHEEDスクリーン16で得られるRHEEDパターンで酸化膜が除去されていることを確認する。
- [0070] その後、マスフローコントローラー6でSiH₄を15sccm、Arガスで体積流量比10%に希釈したGeH₄を11.6sccm、F₂を10sccm、希釈用のArを170sccm、それぞれ成膜室2内に供給し、圧力調整弁19で約107Paの圧力に調整する。
- [0071] 青白い発光反応が安定したら、シャッター17を開け、SiGeの成膜を開始する。30分後にシャッター17を閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。
- [0072] このような方法で、ガラス上SiGe多結晶基板の上に厚さ1.5μm、Ge組成0.5の下地基板と同様に配向した粒径の大きなSiGe多結晶薄膜を成長させることができた。ここで、ガラス上多結晶基板のガラスの熱膨張係数を成長するSiGeの熱膨張係数に一致させることで、熱歪による欠陥や基板11のそりの発生を抑止することができる。
- [0073] ここで、基板11には粒径が大きく格子不整合のないガラス上SiGe多結晶基板を用いたが、ガラス上多結晶Si基板やガラス上多結晶Ge基板、さらには安価なガラス基板や金属基板を用いてもよい。
- [0074] なお、SiGeおよびGe多結晶薄膜の成長を行うGeH₄/SiH₄の体積流量比、基板温度および圧力は上記の条件に限られるものではない。GeH₄/SiH₄の体積流量比は成長するSiGe薄膜の組成に応じて0.005～1.0の範囲で変えてもよい。また、基板温度は、温度が低すぎると膜がアモルファス化し、高すぎるとGe原子の拡散・偏析によって組成のバラツキが大きくなったり、F₂によるエッチングが顕著になったりするので、350～650℃の範囲とするのが好ましい。また、圧力は低すぎると成膜速度が低下し、高すぎると制御が困難になるので、13.3Pa～1.33kPaの範囲とすることが好ましい。

実施例 4

[0075] <Ge多結晶薄膜の製造>

無アルカリ系のガラス基板を有機洗浄した後、基板ホルダー12に固定し、前記半導体薄膜製造装置1の準備室3に導入する。準備室3を十分に真空引きした後、基板ホルダー12を成膜室2に移送して約450℃まで加熱し、20分程度放置した後、マスフローメーター6でSiH₄を5sccm、Arガスで体積流量比10%に希釈したGeH₄を50sccm、F₂を5sccm、希釈用のArを100sccm、それぞれ成膜室2内に供給し、圧力調整弁19で約107Paの圧力に調整する。青白い発光反応が安定したら、シャッター17を開け、Geの成膜を開始する。30分後にシャッター17を閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。

[0076] このような方法で、ガラス基板の上に厚さ1.2μmの主として(111)方位に配向したGe多結晶を成長させることができた。

[0077] 次に他を同じ条件で、SiH₄の流量をゼロにした場合とSiH₄およびF₂の流量をゼロにした場合について成膜を行ったところ、Ge多結晶膜の膜厚はそれぞれ、0.3μmおよび0.2μmとなり、本発明のように、SiH₄およびGeH₄とF₂を全て同時に用いた場合に比べて小さかった。これは、単独のGeH₄熱分解反応やGeH₄とF₂の反応による分解反応に対し、SiH₄を加えることでGeH₄の分解がより加速され、Ge膜堆積速度の向上に寄与しているものと考えられる。

[0078] 本発明により、SiH₄およびGeH₄とF₂を同時に用いた場合には、基板温度300℃でも450℃と同程度のGe堆積速度が得られた。基板温度を下げることで、熱歪による基板11のそりや欠陥の発生をより低減することができる。

なお、本実施例において、基板11には安価なガラス基板を用いたが、金属基板を用いてもよいし、あるいはSi、SiGe又はGeの多結晶薄膜をガラス板又は金属板上に形成した基板であってもよい。

また、前記ガラス板又は金属板の熱膨張係数を成長するゲルマニウム(Ge)又はシリコンゲルマニウム(SiGe)結晶の熱膨張係数と整合させることに

より、成長結晶薄膜とガラス又は金属との熱膨張の違いに起因する欠陥の発生や基板 11 のそりを抑制することができる。

[0079] 本発明をその実施例とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0080] 本願は、2011年5月24日に日本国で特許出願された特願2011-115630に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0081] 1、半導体薄膜製造装置
- 2、成膜室
 - 3、準備室
 - 4、ガスボンベ
 - 5、減圧弁
 - 6、マスフローコントローラー
 - 7、ガス吹出し口
 - 8、インターロック
 - 9、Arボンベ
 - 11、基板
 - 12、基板ホルダー
 - 13、ゲートバルブ
 - 14、基板ヒーター
 - 15、熱電対
 - 16、RHEEDスクリーン
 - 17、シャッター
 - 18、窓
 - 19、圧力調整弁

20、真空ポンプ

21、熱シールド

22、絶縁体

請求の範囲

- [請求項1] 基板上にガスを供給して半導体薄膜を形成する半導体薄膜結晶の製造方法であって、供給ガスとしてモノシラン、モノゲルマン及びフッ素並びにそれらを希釈する不活性ガスを用い、該モノシランに対する該モノゲルマンの流量比を体積流量比で0.005以上1以下、フッ素の流量比を体積流量比で0.5～4とし、基板温度を摂氏350度以上650度以下とし、圧力を13.3Pa以上1.33kPa以下とし、基板上にシリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの単結晶又は多結晶の薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜結晶の製造方法。
- [請求項2] 上記シリコンゲルマニウム単結晶薄膜又はゲルマニウム単結晶薄膜を形成するための基板は、シリコン、シリコンゲルマニウム又はゲルマニウムのバルク単結晶基板であることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜結晶の製造方法。
- [請求項3] 上記シリコンゲルマニウム単結晶薄膜又はゲルマニウム単結晶薄膜を形成するための基板は、ガラス板上にシリコン、シリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの単結晶薄膜を接合した基板であることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜結晶の製造方法。
- [請求項4] 上記シリコンゲルマニウム多結晶薄膜又はゲルマニウム多結晶薄膜を形成するための基板は、ガラス又は金属であることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜結晶の製造方法。
- [請求項5] 上記シリコンゲルマニウム多結晶薄膜又はゲルマニウム多結晶薄膜を形成するための基板は、ガラス板又は金属板上にシリコン、シリコンゲルマニウム若しくはゲルマニウムの多結晶薄膜を形成した基板であることを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜結晶の製造方法。
- [請求項6] 基板上にガスを供給して半導体薄膜を形成する半導体薄膜結晶の製造装置であって、原料ガスが供給されて基板上に薄膜が成膜される成膜室を備え、前記成膜室内に、前記原料ガスとしてモノシラン、モノ

ゲルマン及びフッ素並びにそれらを希釈する不活性ガスを供給するガス吹き出し口と、前記基板を摂氏350度以上650度以下に加熱する基板ヒーターとを有し、前記原料ガスのモノシランに対するモノゲルマンの流量比を体積流量比で0.005以上1以下、フッ素の流量比を体積流量比で0.5～4に調整して前記成膜室内に前記原料ガスを供給するマスフローコントローラーと、前記成膜室内の圧力を13.3Pa以上1.33kPa以下に調整する真空ポンプとを備え、前記基板上にシリコンゲルマニウム又はゲルマニウムの単結晶又は多結晶の薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜結晶の製造装置。

[請求項7]

モノシランガス及びモノゲルマンガスの流路にフッ素ガスを供給する分岐を設けたことを特徴とする請求項6に記載の半導体薄膜結晶の製造装置。

半導体薄膜製造装置 1

インターロック 8

ガスポンベ 4

GeH₄ボンベ (Ar希釈)

F₂ボンベ

SiH₄ボンベ

Arボンベ 9

マスフローメーター 6

逆止弁

バルブ

圧力計

RHEEDスクリーン 16

減圧弁 5

窓 18

真空ポンプ 20

圧力調整弁 19

熱電対 15

熱シールド 21

絶縁体 22

基板ホルダー 12

基板ヒーター 14

ゲートバルブ 13

基板導入口

準備室 3

RHEED銃

シャッター 17

成膜室 2

ガス吹出し口 7

基板搬送ロッド

圧空バルブ

Ar導入口

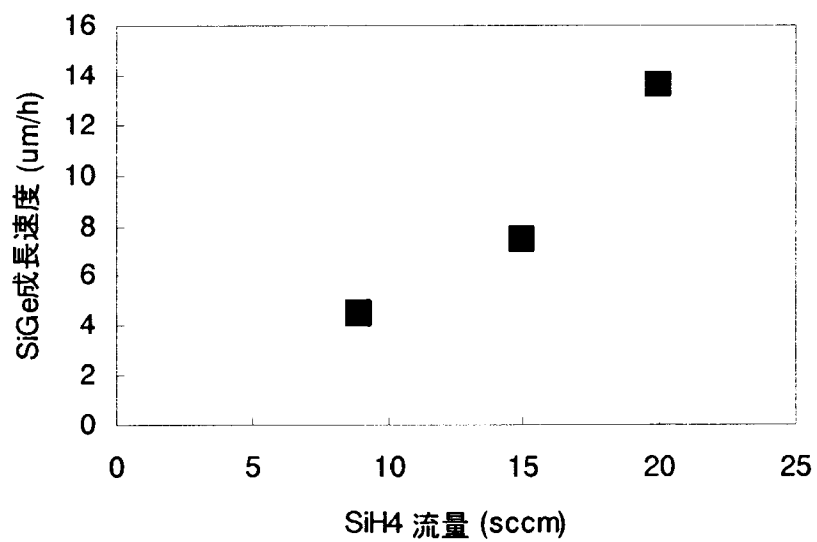
X線回折強度 (cps)

SiGe (400)

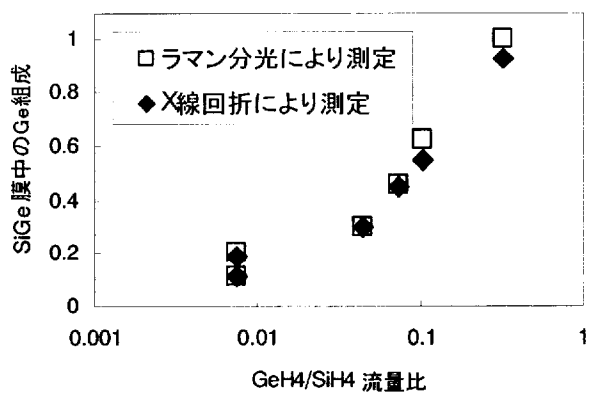
Si (400)

回折角 (2 theta)

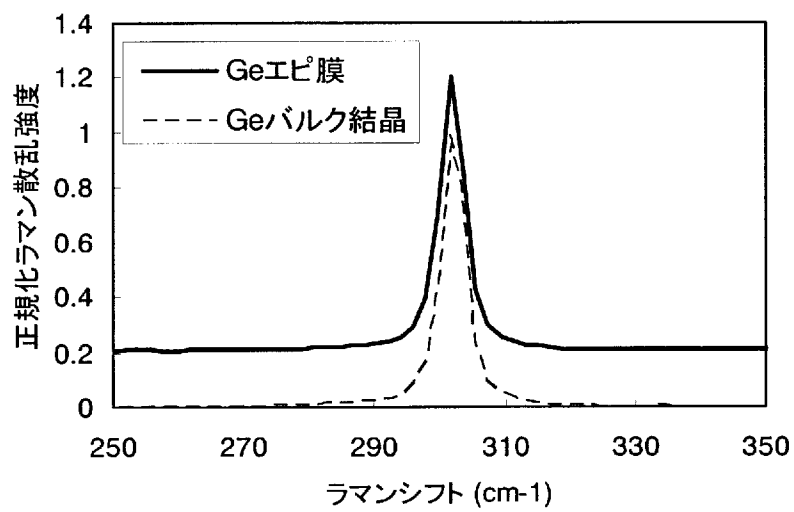
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/52(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C30B25/02(2006.01)i, C30B29/08(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/52, C23C16/42, C30B25/02, C30B29/08, H01L21/205, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-151573 A (Canon Inc.), 06 July 1987 (06.07.1987), entire text & US 4812328 A & EP 0229518 A2	1-7
A	JP 62-158875 A (Canon Inc.), 14 July 1987 (14.07.1987), entire text & US 4818564 A & EP 0234094 A1	1-7
A	JP 8-203847 A (NEC Corp.), 09 August 1996 (09.08.1996), entire text & US 5773357 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2012 (06.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/52(2006.01)i, C23C16/42(2006.01)i, C30B25/02(2006.01)i, C30B29/08(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C30B29/52, C23C16/42, C30B25/02, C30B29/08, H01L21/205, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-151573 A (キヤノン株式会社) 1987.07.06, 全文 & US 4812328 A & EP 0229518 A2	1-7
A	JP 62-158875 A (キヤノン株式会社) 1987.07.14, 全文 & US 4818564 A & EP 0234094 A1	1-7
A	JP 8-203847 A (日本電気株式会社) 1996.08.09, 全文 & US 5773357 A	1-7

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鮎沢 輝万

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 5 5 1