

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-531889

(P2004-531889A)

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int. Cl.⁷

H 0 1 L 21/205

C 3 0 B 25/18

C 3 0 B 29/08

F I

H 0 1 L 21/205

C 3 0 B 25/18

C 3 0 B 29/08

テーマコード (参考)

4 G O 7 7

5 F O 4 5

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2002-587677 (P2002-587677)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月30日 (2002. 4. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月7日 (2003. 11. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2002/001980
 (87) 国際公開番号 W02002/090625
 (87) 国際公開日 平成14年11月14日 (2002. 11. 14)
 (31) 優先権主張番号 0111207.7
 (32) 優先日 平成13年5月8日 (2001. 5. 8)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 500431508
 ビーティージー・インターナショナル・リミテッド
 イギリス国ロンドン E C 4 M・7 S B, ライムバーナー・レイン, フリート・プレイス 1 O 番
 (74) 代理人 100077919
 弁理士 井上 義雄
 (72) 発明者 セイフェルト、ウェルナー
 スウェーデン、エス-223 51 ルンド、マグレ リッラ キュルコガタ 5
 Fターム(参考) 4G077 AA03 BA05 DB04 ED02 ED06
 EE05 HA06 TA04 TB02 TK04
 TK06 TK13

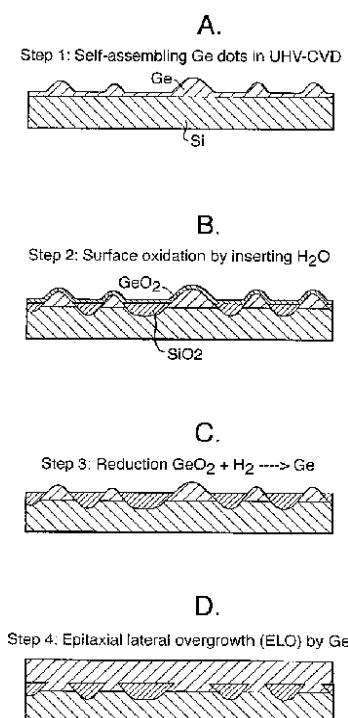
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲルマニウム層を形成する方法

(57) 【要約】

シリコン基板上にきわめて広いゲルマニウム層を形成する方法であって、シリコン基板上にゲルマニウムの初期層を形成し、その際に格子の不整合によって丸いS-K隆起が形成される。酸化によって諸隆起間に二酸化シリコンを形成し、それに続く還元ステップによって隆起の頂上を露出させる。頂上部はほとんど完全に解放されて歪みが存在しないので、これらの頂上部は続いて行われるゲルマニウムの最終層の成長の核形成サイトとなり、ゲルマニウムの最終層は核形成サイトからそれぞれ延在する単結晶として形成される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所望の物質の層を形成する方法であって、前記方法は、

- a) 前記所望の物質とは異なる格子定数を有するシリコン基板を準備し、前記所望の物質を前記基板上に丸形の複数の隆起が生成されるように堆積することと、
 - b) 前記隆起の間の領域を非結晶物質で満たすことと、
 - c) 前記丸形の複数の隆起を成長サイトとして前記所望の物質を再び堆積させ、前記物質の層を形成することと、
- を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記方法は、ステップ a) において前記物質の層を前記基板上に堆積させ、その際に前記物質層は十分に成長して前記丸形の複数の隆起が前記層内に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記物質の層は前記丸形の複数の隆起のみが形成され、ピラミッド形の複数の隆起の形成は抑制されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記物質の層は、前記基板上に化学気相堆積法による一連の段階的堆積によって形成され、形成された前記複数の隆起は均一なサイズ分布を有することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記複数の隆起はその基部において下の前記基板物質の格子定数に相当する格子定数を有し、かつその頂上において、前記所望の物質の格子定数に相当する格子定数を有することを特徴とする請求項 2 または 3 または 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

ステップ b) において、酸化によってアモルファス二酸化シリコンの領域が前記複数の隆起の間に形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記酸化プロセスは大気中、かつ室温で行われることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記所望の物質は高められた温度で水素を適用することで還元され、それにより前記二酸化シリコンの領域によって分離された前記丸形の複数の隆起の頂部が露出されることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記所望の物質は化学気相堆積法プロセスによって堆積され、その際第 1 の段階では 1 つ以上の構成物質を所定圧力で供給し、かつ、成長中断期間を経た後、第 2 の段階において前記構成物質の圧力を引き下げることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

前記化学気相堆積法プロセスにおいて用いられる前記構成物質はシランとゲルマンであり、および前記第 2 の段階ではゲルマンの圧力を引き下げることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記プロセスの温度はおよそ 600℃であり、前記第 1 の段階はおよそ 1 分間であり、前記成長中断期間はおよそ 1 分間であり、前記第 2 の段階はおよそ 4 分の 1 分間であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記所望の物質はゲルマニウムを含むことを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記複数の隆起上に形成される前記所望の物質の層は各隆起からエピタキシャル成長によ

10

20

30

40

50

って単結晶として広がり、前記基板全体に延在する連続的な層を形成することを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記複数の隆起上の前記層の成長は均一な厚さの層が形成されるまで継続されることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

シリコン以外の物質の基板を用いるように変更されていることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

太陽電池のゲルマニウム基板を製造するために請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法を使用すること。 10

【請求項 17】

シリコン基板と、前記基板表面に形成された所望の物質の複数の隆起と、前記隆起は丸形の形状を有し、かつ前記所望の物質は前記シリコンの格子定数とは異なる格子定数を有し、前記隆起の間に形成された非結晶物質の層と、前記丸形の隆起の上にそれらと接触して形成された前記所望の物質の層と、を含む半導体構造体。

【請求項 18】

前記所望の物質はゲルマニウムであることを特徴とする請求項 17 に記載の構造体。

【請求項 19】

前記所望の物質の層は、それぞれのまたは少なくとも大部分の前記隆起からエピタキシャルに形成されることを特徴とする請求項 17 または 18 に記載の構造体。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はゲルマニウムその他の材料の層を、主にシリコン基板上に形成する方法に関わるものである。

【背景技術】

【0002】

マイクロエレクトロニクスの開拓期の製品はゲルマニウムベースであったが（1947年の最初のトランジスタ参照）、シリコンの諸利点（低コスト、自然絶縁酸化膜(native isolating oxide)、技術の発展）により、今日シリコンが支配的地位を得るに至った。現在ではゲルマニウム基板を用いた製品は数が少ないが、その例としてはGaInP/GaAs/Ge型の高効率太陽電池がある。ゲルマニウム基板が高価であることがこのような太陽電池を現実的に利用することの妨げとなっている（Compound Semiconductor 1999, 5(9), page 40 and 2001, 7(1), page 82）。 30

【0003】

しかしながら、ゲルマニウムにもいくつかの利点があり、特にシリコンに比べて高いキャリア移動度(carrier mobility)を有するという利点がある。このことにより、基板表面に $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ で表されるSiGe層を形成することにより電子デバイス用のシリコン基板を改良する研究が多くなされてきた。シリコンとゲルマニウムには格子定数に4.2%の差がある。これにより、シリコン基板上に相対的に厚いSiGe層を形成しようとするれば、歪誘導転移(strain-induced dislocation)が避けられない。第1段階としてGeが漸増する勾配層(gradient layer)を成長させることで、こうした不整合転移(misfit dislocation)をこの勾配層に集中させることができる。そして第2段階における一定組成のGeSi層のさらなる成長は、より低い転移集中度で継続することができる。一般的にこの方法は μm オーダー厚さの中に、勾配のあるSiGeおよび一定のSiGeを堆積させることが必要である。Si基板上にGeを堆積させる方法は、例えば米国特許第5,286,334号公報および米国特許第6,117,750号公報に開示されている。 40

【0004】

PCT国際出願W099/19456号公報には、成長スレディング転移の無いヘテロエピタキシー(50

growing threading dislocation-free heteroepitaxy)の理論的研究が開示されている。そこで提案された方法は、シリコン基板上に異なる格子定数を有する材料の層を形成する工程を含んでいる。これにより歪みに起因する層の座屈から生じる、ストランスキークラスタノフ・アイランド(Stranski-Krastanov islands)として知られる複数の隆起が形成される。複数の隆起周辺の転移は除去され、さらなるアイランドの欠陥のない成長を許容し、最終的に連続的な層を形成する。これは本質的に理論的な分析であって、この方法がこれまで実行されたかあるいは実行可能であるかに付いての証拠はない。なぜなら得られた構造において、異なる格子定数を有する2つの物質の間には界面(interface)があるからである。結果として、その界面において大きな歪みが生じており、その歪みを解放する手段はない。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、大きな面積のゲルマニウムその他の層を形成する改良された方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明はその第1の態様において、所望の物質の層を形成する方法であって、前記方法は、

- a) 前記所望の物質とは異なる格子定数を有するシリコン基板を準備し、前記所望の物質を前記基板上に丸形の複数の隆起が生成されるように堆積することと、
- b) 前記隆起の間の領域を非結晶物質で満たすことと、及び、
- c) 前記丸形の複数の隆起を成長サイトとして前記所望の物質を再び堆積させ、前記物質の層を形成することと、を含む方法を提供する。

20

【0007】

本発明はその第2の態様において、シリコン基板と、前記基板表面に形成された所望の物質の複数の隆起であって、前記隆起は丸形の形状を有し、かつ前記所望の物質は前記シリコンの格子定数とは異なる格子定数を有し、前記隆起の間に形成された非結晶物質の層と、前記丸形の隆起の上にそれらと接触して形成された前記所望の物質の層と、を含む半導体構造体を提供する。

30

【0008】

物質の層は、ステップc)において各隆起から延在する単結晶として本質的に形成される。用途によっては、結晶はある程度連続的な層を形成するように延在してもよいし、あるいは均一の厚さの層ができるように成長を継続してもよい。

【0009】

複数の隆起は、基板上に所望の方法で形成して良い。例えばリソグラフィーやその他の方法(たとえば、我々の同時係属出願であるPCT国際出願W0 01/84238号公報に記載のもの)によって所望の物質が堆積されるサイトを形成するように基板を準備してもよい。しかし、該物質の初期層を基板上に均一に成長させることが好適であり、これによって、層がある厚さを越えると周知の仕方で複数のストランスキ・クラスタノフ(SK)のピラミッド形隆起が歪み状態にある層の座屈によって形成される。本発明によれば、これらのピラミッド形隆起はドーム形の丸い形となるまでサイズを拡大される。本発明では、初期層の成長は、後に詳しく述べるように、所定の持続時間で段階的に行われ、丸形の複数の隆起のみが残って、ほぼすべてのピラミッド形隆起はなくなる。大きな丸形の複数の隆起を利用することの利点は、隆起の頂上部における格子間隔が所望の物質の格子間隔とほぼ同等となり、そのため隆起の頂上部の格子構造では歪みが実質的に解放される。

40

【0010】

本発明によれば、物質は好適にはゲルマニウムを含んでいる。別の例では、ゲルマニウムをゲルマニウムとシリコンの合金 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ に置き換えても良い。

【0011】

50

ゲルマニウム層をその上に形成する基板はシリコンであり、これはシリコンが大変安価であることと、幅12インチ近くのウエハを作成することができることによる。本発明のひとつの変型としてシリコン以外の基板を用いてもよい。

【発明の効果】

【0012】

以上のように、本発明によればシリコンウエハの幅と同等の非常に広いゲルマニウム層を形成することができ、それに応じて、ゲルマニウム層上に電子デバイスを形成するコストを低減することができる。従って本発明はGe/GaAs/GaInPからなる複合太陽電池での利用に大変適している。太陽電池においては、ゲルマニウム層で単結晶の形成は要求されない、即ちゲルマニウム層の純粋なエピタキシャル成長は要求されない。太陽電池は多結晶成長であっても、即ちゲルマニウム層の全長にわたって横方向に流れる電流が中断されるような層であっても十分完全に機能する。とはいえ、本発明によりゲルマニウム層をエピタキシャル成長させることも可能である。これを実現するためには、後に詳しく説明するように、上記隆起の表面がシリコンなどの物質に汚染されないようにする必要があり、そうしないと汚染物質が個々の隆起のエピタキシャル成長を妨げることになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の好適な実施形態を添付図面を参照して説明する。

【0014】

少なくとも好適な実施形態において、UHV-CVDでSi基板上に自己組織化した複数のGeドット (self-assembled Ge-dots) が形成され、これらドット間の領域に安定した酸化膜(SiO_2)マスクが形成され、Geドット上の GeO_2 が H_2 によって還元されて、最終的に複数のGeドットはGeによる SiO_2 上のエピタキシャル横方向過大成長 (ELO) の種子として用いられる。プロセス全体は自己組織化に基づいており、特別な処理ステップは必要としない。得られるものはSi上のGe (または $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$) 構造体である。形成されたGe層は薄くともよく、さらなる堆積の基礎としてもよく、例えばGaAs/GaInPをその上に堆積してもよい。

【0015】

ここで図1および図2を参照すると、ゲルマニウムの薄層が、 $\langle 001 \rangle$ 面上に表面を有するシリコン基板上に、超高真空状態で化学気相堆積 (chemical vapor deposition) プロセスによって形成される。これらの状態で自己組織化したSKピラミッド形ドット14がゲルマニウム層内に4nmから6nmの間の高さで形成される。継続する成長において、これらのドットは丸い形状を獲得し、高さが12~20nm、幅が60~100nmとなる。単一様式 (unimodal) のドーム形アイランドの集団が、 $T=620^\circ$ における超高真空化学気相堆積法 (UHV-CVD) によって成長される自己組織化Ge/Si(001)ドットにより達成される。短期間の成長中断を間に挟む2つのGe堆積ステップからなる段階的成長モードが適用される。第1の段階では、ピラミッドとドームを含む「基本構造」が成長し、第2の段階では減圧された状態で追加のGeが供給される。ピラミッドおよびピラミッドがドームに変化したものについてのみ選択的な「供与 (feeding)」が発生する。

【0016】

SK効果においては、3つの異なるアイランド形状があり、これらは「ピラミッド」、「ドーム」、「スーパードーム」と呼ばれる (S.A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, and D.J. Smith, J. Appl. Phys. 87, (2000) 2245; G. Medeiros-Ribeiro, T.I. Kamins, D.A.A. Ohlberg, and R.S. Williams, Phys. Rev. B 58 (1998) 3533)。複数のピラミッドは小さな体積のアイランドであって、シリコン (001) 基板に対して 11° の接触角をなす4つの等しい $\{105\}$ ファセット (facets) で境界づけられている。複数のドームはより大きな体積のアイランドであり、接触角 25° 程度のより急峻な複数の $\{113\}$ ファセットおよびその他の様々なファセットで境界づけられたマルチファセット (multifaceted) 構造体である。複数のピラミッドおよび複数のドームは両者ともコヒーレントな (即ち転移の無い (dislocation-free)) アイランドである。複数のスーパードームは最大のアイランドで、これらはもはやコヒーレントではなく、基板との境界に

複数の {1 1 1} ファセットおよびその他のファセットを有している。成長が進むにつれて、システムの自由エネルギーを最小とすべく、複数のアイランドはピラミッドからドームへ、またはドームからスーパードームへと形状の移行を経ていく。広い範囲の成長条件にわたって、自発的に形成された複数の3次元(3D)アイランドは二峰性(bimodal)のサイズ分布を示し、アニール時間が長い場合でさえもピラミッドとドームが共存して含まれている。SK効果においては、形成された複数のドットはシリコン基板においてシリコンに相当する格子定数を有するが、ゲルマニウムが基板から離れて伸びるにつれてゲルマニウム格子の歪みは次第に解放され、ドットの頂上において格子定数はゲルマニウムの格子定数に近づく。このようにして、その後続くゲルマニウム層がドットの上に形成される際に、これら上層の格子寸法が歪みなしに本来のゲルマニウムの格子定数と等しくなる。従って転移が生ずることがない。

10

【0017】

図2に示すように、複数の隆起は二峰性のサイズ分布を有し、相対的に小さい複数の隆起は概ねピラミッド形の形状で6nmまでの高さに成長する。丸い複数の隆起はより高く成長する。すべてのピラミッド形隆起を除去することが望ましい。一つの好適な方法によれば、複数のピラミッド形隆起は第2のゲルマニウム堆積ステップで拡大される。その場合ゲルマニウムは57秒間という短い間、圧力 2×10^{-4} mbarで堆積され、その後圧力 1.1×10^{-4} mbarで8秒間堆積される。図3は複数のピラミッドの密度がより低い二峰性分布の別の図である。

20

【0018】

複数の隆起の段階的な成長方法は、実際的な目的のために小さな複数のピラミッド形隆起を排除するのに有効である。図4は実質的に複数のピラミッド形が除去された複数の隆起を示す図である。

【0019】

図1(B)を参照すると、ステップ2においては、基板とゲルマニウム層を水で飽和した窒素ガスを温度500℃で0.5時間適用することによって酸化する。これによりゲルマニウム層を酸化して二酸化ゲルマニウムを生成し、かつその下のシリコン基板を複数の隆起の合間の領域において酸化して二酸化シリコンを生成する。二酸化シリコンは膨張するので、得られる構造は図1に示すように、ドット14の間の二酸化シリコンで満たされた領域20とその上の二酸化ゲルマニウム層22を含む。ゲルマニウムは表面にわずかな数分子層分の厚さの湿潤層(wetting layer)を形成するにすぎないので、ゲルマニウムの酸化効果は小さい。

30

【0020】

ステップ3においては、還元プロセスを行い、二酸化ゲルマニウムに水素を適用して還元する。その結果、図1(C)に示すように、アモルファス二酸化シリコン30で囲まれた二酸化ゲルマニウムの複数のドット即ち隆起14が生成される。二酸化シリコン層は相対的に高い熱化学安定性を有するので、温度800℃以下で行われる水素による還元によって二酸化シリコン層が損傷されることはない。これらのアモルファス領域30はゲルマニウムと整合する(register)格子構造を提供しないので、図1Dのステップ4に示すようなMOCVDによるさらなるゲルマニウム堆積プロセスによって、ゲルマニウム隆起14に核形成(nucleat)しかつ隆起間に広がるゲルマニウムを生成して、完全に結晶性のゲルマニウムの層40を形成する。

40

【0021】

この好適な実施形態はゲルマニウムの生成を参照して述べたが、本方法はシリコンとゲルマニウムの複合層の形成に適用することもできる。

【0022】

ここで図1のプロセスの具体的な実施例を述べる。

【実施例】

【0023】

ステップ1、 自己組織化する複数のGeドット： 図1(A)のステップ1に従って、シ

50

リコン (001) 上でほとんど一様なドーム形の複数のGeアイランドの成長が、超高真空化学気相堆積法 (UHV-CVD) を用いて二段階成長処理により実行された。ソース物質としてシラン (SiH_4) およびゲルマン (H_2 中に 10% 希釈した GeH_4) を用いた。(001) 配向の n ドープシリコンウエハから劈開された基板を用いた。最初にサンプルを有機溶剤で洗浄し、超音波浴槽内で超音波処理した。 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ の 3 : 1 混合液中で 5 分間ピラニアエッチング (Piranha etching) を行った後、基板を希釈 HF (5%) 中で 45 秒間処理して自然酸化膜を除去し、表面を水素不動態化 (hydrogen-passivate) した。その後ウエハを 450 °C の反応器に入れ、Ge 堆積温度 620 °C まで上昇させる間に、厚さ 45 nm の Si バッファ層が成長した。15 秒の成長中断期間の後、第 1 の Ge 量を GeH_4 圧力 2×10^{-5} mbar において 72 秒間堆積した。原子間力顕微鏡 (AFM) 測定により、一段階だけの成長を行ったサンプルでは小さい複数のピラミッドと大きい複数のドームの Ge ドットの典型的な二峰性サイズ分布 (図 2) であることが確認された。

【0024】

新たな核形成サイトを生成することなくすべてのピラミッドを選択的にドームに変えるために、二段階成長プロセスを用い、このプロセスでは第 2 の段階において、1 分間の成長中断期間の後に、新たな 3D アイランドの形成を抑制するように制御された追加 Ge 量を 2×10^{-6} mbar というより低い GeH_4 圧力で (より低い過飽和状態) で 14 秒間選択的にピラミッドに「供与」した。段階的成長の結果は図 3 に示されている。一般的にほとんどすべてのピラミッドをドーム形アイランドに変えることができる。この形態のサンプルはその後に引き続く図 1 のステップ 2、3、及び 4 により酸化/還元および成長実験に用いられた。

【0025】

ステップ 2、表面酸化：このステップ (図 1 (B)) は非常に穏やかな条件下で行う。サンプルを反応セルから取り出し、室温で 60 分間空気にさらした後に反応器に返すことで最良の結果が得られた。このような条件下で表面に成長する自然酸化膜はおよそ 2 nm の厚さである。酸化膜は Ge ドットをも覆うが、ドットには Si が不純物として含まれているので、形成された酸化物は GeO_x と SiO_x の混合物である。

【0026】

ステップ 3、選択的還元：このステップ (図 1 (C) のステップ 3) は UHV 反応器セル内に H_2 を満たし、温度 600 °C で 60 分間にわたって行う。還元プロセスは H_2 圧力 0 から開始し、還元プロセスの終了時における 600 Torr まで直線的に上昇させた。その後、 H_2 を排気した。

【0027】

ステップ 4、エピタキシャル横方向過大成長：このステップ (図 1 のステップ 4) はステップ 3 が終了して H_2 を圧力が 1×10^{-6} Torr 以下になるまで反応器セルから排気した後、直ちに行った。その後、 GeH_4 を導入し、Ge ドット上への Ge の核形成を開始した。単結晶の Ge 相 (single-crystalline Ge phases) が種子となり得る領域のみに Ge の核形成 (nucleation) を限定するために、堆積の最初の 10 分間の GeH_4 圧力は、 2×10^{-6} mbar という低い値に保った。より厚い層を堆積するために、その後の 50 分間に GeH_4 圧力は最終的に 6.8×10^{-4} mbar まで上昇させた。これらの条件下で、図 5、6 に示すように約 400 nm の Ge が層として堆積された。図 5 は劈開面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像である。明部層 50 が Ge である。図 6 は同様の領域の透過電子顕微鏡 (TEM) 画像である。暗部層 60 が Ge である。Si 表面近くの暗線部 62 (Ge からおよそ 45 nm 離れている) は、堆積の初期ににおいてある程度の Ge 混入によって引き起こされたものである (以前のプロセスのメモリー効果)。

【0028】

図 7 は酸化/還元/過大成長された Ge ドット 72 上の Ge の単結晶堆積 70 を示している。核形成は円 74 で示す領域で開始された。酸化物 76 の横方向過大成長はこの点から始まって生じた。酸化物は Ge ドットの Si 汚染から生じ、即ちそれは主に H_2 雰囲気内で還元しない SiO_x である。従って以前の Ge ドットおよび堆積した Ge のエピタキシャル情報 (epitaxia

l information)は以前のドットの頂上近くまで伝達される。ここで単結晶Geリッチ物質70の格子面は酸化物層76に貫通する。

【0029】

図8には本発明の第2の実施形態を示し、この実施形態のステップ1、2、及び3は実質的に図1のものと同一である。

【0030】

しかしながら、ステップ4においてはゲルマニウムがエピタキシャル横方向過大成長によって丸いドームの上に成長する。各ドームサイトから延在する堆積したゲルマニウムの領域は単結晶を形成する。ゲルマニウム層は太陽電池に使うことを意図しているので、諸層間のゲルマニウム層内における電子の垂直方向の運動のみが重要となる。従って太陽電池が適切に動作するためには、各ドームサイトから単結晶が伸びて隣接するドームサイトからの結晶と融合する必要はない。従って、この実施形態ではゲルマニウムの上層は基板のおよそ全体を覆って層をなす単一諸セルの諸領域からなる。図8(E)は第2実施形態を取り入れた完成した太陽電池を図式的に示している。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の第1の実施形態にかかるゲルマニウム層形成の4つの連続するステップを図式的に示す図である。

【図2】図1のステップ1において形成される丸形の複数の隆起を示す図である。

【図3】図1のステップ1において形成される丸形の複数の隆起を示す図である。

20

【図4】図1のステップ1において形成される丸形の複数の隆起を示す図である。

【図5】図1のプロセスによりシリコン基板上に形成されたゲルマニウム層の断面図である。

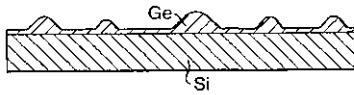
【図6】図1のプロセスによりシリコン基板上に形成されたゲルマニウム層の断面図である。

【図7】ゲルマニウム隆起とその上にエピタキシャル成長したゲルマニウム層を示す拡大図である。

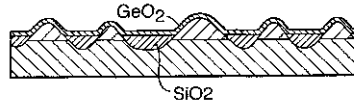
【図8】本発明の第2の実施形態にかかるゲルマニウム層形成の4つの連続するステップを図式的に示す図である。

【図 1】

(A) ステップ1:
UHV-CVDにおける自己組織化する複数のGeドット



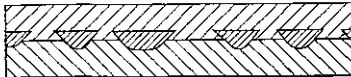
(B) ステップ2: H₂Oの導入による表面酸化



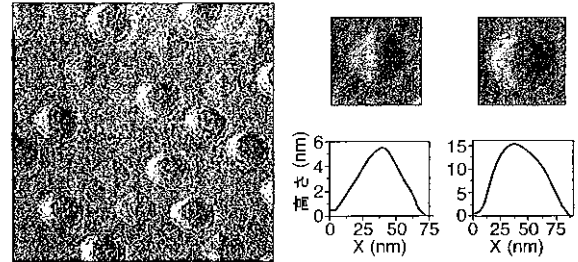
(C) ステップ3: 還元 $\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge}$



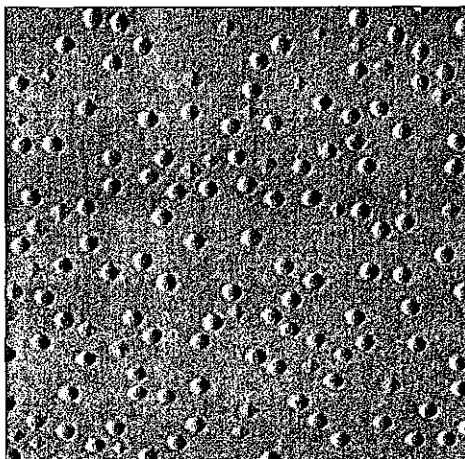
(D) ステップ4:
Geによるエピタキシャル横方向過大成長(ELO)



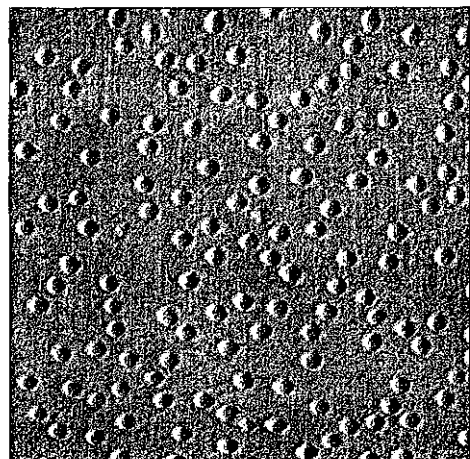
【図 2】



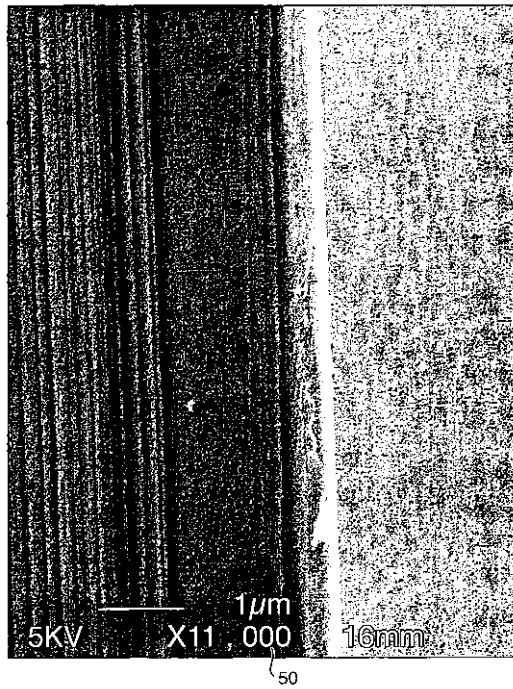
【図 3】



【図 4】



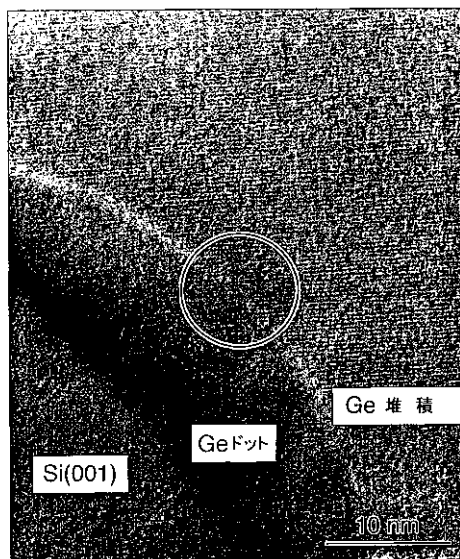
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

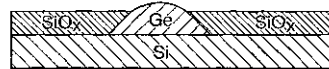
(A) ステップ1:
UHV-CVDにおける自己組織化する核数のGeドット



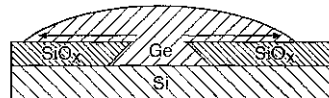
(B) ステップ2: 表面酸化



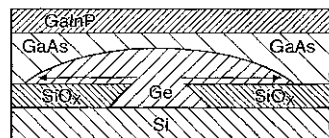
(C) ステップ3: 還元 $\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge}$



(D) ステップ4:
Geによるエピタキシャル横方向過大成長 (ELO)



(E)



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 November 2002 (14.11.2002)

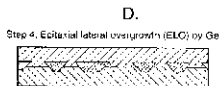
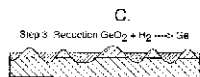
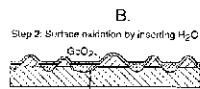
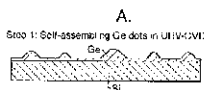
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/090625 A1

- (51) International Patent Classification: C30B 25/02, 25/20, 24/02, H01L 21/205
- (21) International Application Number: PCT/GB02/01980
- (22) International Filing Date: 30 April 2002 (30.04.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0114207.7 8 May 2001 (08.05.2001) GB
- (71) Applicant for all designated States except US: BTG INTERNATIONAL, LIMITED (GB/GB); 10 Fleet Place, Limeburner Lane, London EC4M 7SB (GB).
- (72) Inventor: and
(73) Inventor/Applicant for US only: SEIFERT, Werner (DE/DE); Magle 1 illa Kyrkogata S, S-233 51 Lund (SE).
- (74) Agent: KIDD, Piers, Burgess, Big International Limited, 10 Fleet Place, Limeburner Lane, London EC4M 7SB (GB).
- (81) Designated States (national): AL, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GM, GR, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (CH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW).

[Continued on next page]

(54) Title: A METHOD TO PRODUCE GERMANIUM LAYERS



(57) Abstract: A method of producing a very large area germanium layer on a silicon substrate, comprises forming an initial layer of germanium on the silicon substrate such that rounded Si-Ge protruberances are produced by lattice mismatch. Oxidation produces silicon dioxide between the protruberances, and a subsequent reduction step exposes the tops of the protruberances. Since the top regions are almost perfectly relaxed and free of stress, these form nucleation sites for the subsequent growth of a final layer of germanium, formed as single crystals with extending from a nucleation site.

WO 02/090625 A1

WO 02/090625 A1



Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM);
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IL, IT, JA, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

*before the expiration of the time limit for amending the
claims, and to be republished in the event of receipt of
amendments*

Published:
with international search report

For inventors' codes and other abbreviations, refer to the "Miscellaneous Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

A Method to Produce Germanium Layers

The present invention relates to a method of producing layers of germanium and other materials, principally on silicon substrates.

5

Whereas the pioneering work in microelectronics was Germanium-based (see the first transistor in 1947) the advantages of Silicon (low cost, native isolating oxide, technology development) led to the dominating position of silicon in modern microelectronics. There are today only a few applications for germanium substrates, for example high efficiency solar cells of the type GaInP/GaAs/Ge. It is the high cost of germanium substrates which prevents the use of such solar cells for terrestrial applications (Compound Semiconductor 1999, 5 (9), page 40 and 2001, 7(1), page 82).

15

Nevertheless there are a few advantages of germanium, too, especially the higher carrier mobility in comparison to silicon. Therefore, there has been considerable research in improving silicon substrates for electronic devices, by applying on the substrate surface a SiGe alloy layer, having the form $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. There is a 4.2% difference in the lattice constants of silicon and germanium. Hence if thicker layers of SiGe on silicon substrates are desired strain-induced dislocations are unavoidable. By growing a gradient layer with increasing Ge in a first step these misfit dislocations can be concentrated within this gradient layer. The further growth of a constant composition GeSi layer in the second step can then be continued with lower concentrations of dislocations. In general, this method needs depositions of gradient SiGe and constant SiGe in the order of μm thickness. Methods of depositing Ge on Si substrates are disclosed for example in US-A-5,286,334 and US-A-6,117,750.

WO-A-99/19456 discloses theoretical investigations for growing threading dislocation-free heteroepitaxy. The proposed method involves forming on an Si

30

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

substrate a layer of a material with a different lattice constant. This creates bumps in the layer, known as Stranski-Krastanov islands, arising from buckling of the layer under strain. Dislocations around the bumps are removed, allowing further defect-free growth of the islands, eventually to form a continuous layer. This is essentially a theoretical analysis, and there is no evidence that the method has been, or could be, implemented in practice, since the resultant structure has an interface between two materials of different lattice constant. This would result in immense strains set up at the interface, with no means of relieving the strains.

10 **Summary of the Invention**

It is an object of the invention to provide an improved method for producing germanium or other layers of large area.

15 In a first aspect, the present invention provides a method of producing a layer of a desired material, the method comprising:

- a) providing a substrate of silicon, having a different lattice constant from said desired material, and depositing said desired material on the substrate such that rounded protuberances are produced;
- 20 b) filling the areas between the protuberances with a non-crystalline material; and
- c) depositing again said desired material, the rounded protuberances serving as growth sites whereby to produce a layer of said material.

25 In a second aspect, the invention provides a semiconductor structure comprising a substrate of silicon, protuberances of a desired material formed on the substrate surface, said protuberances having a rounded shape, and the desired material having a different lattice constant from that of silicon, a layer of non-crystalline material being formed between the protuberances, and a

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

layer of said desired material being formed on top of, and in contact with, the rounded protuberances.

5 The layer of material is essentially formed in step c) as single crystals extending from each protuberance. Depending on the intended application, the crystals may extend to form a more or less continuous layer; alternatively the growth may continue to form a layer of uniform thickness.

10 The protuberances may be formed on the substrate in any desired way. For example the substrate may be prepared to define sites on which the desired material may be deposited, by lithography or other methods (for example, that described in our copending application WO 01/84238). However it is preferred to grow an initial layer of the material uniformly on the substrate, and this creates in known manner, once the layer exceeds a certain thickness, Stranski Krastanov (SK) pyramidal shaped bumps
15 caused by buckling of the layer under strain. In accordance with the invention, these pyramidal-shaped bumps are increased in size until they become rounded in shape, in the form of a dome. In accordance with the invention the growth of the initial layer is carried out in steps of pre-determined duration, as described in more detail below, so that only rounded bumps remain and substantially all the pyramidal shaped bumps no
20 longer exists. The advantage of using larger rounded bumps is that the lattice spacing at the top of the bump is substantially that of the desired material, since the lattice structure at the top of the bump is substantially relaxed.

25 In accordance with the invention, the material preferably comprises germanium. Alternatively, the germanium may be replaced by a suitable alloy of germanium and silicon, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

The substrate on which the germanium layer is formed is silicon, since silicon is a very cheap material and can be produced in wafers approaching 12 inches wide.
30 In a modification of the invention, substrates other than silicon may be employed.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

Thus it is possible in accordance with the invention to produce a very large area layer of germanium, as wide as that of a silicon wafer, and hence the costs of producing electronic devices on the germanium layer are correspondingly reduced.

5 Thus the present invention is very suitable for use as a compound solar cell comprising Ge/GaAs/GaInP. Solar cells do not require a single crystal formation in the layer of germanium, i.e. pure epitaxial growth of the germanium layer. Solar cells will function perfectly adequately with polycrystalline growth, i.e. a layer in which the current flow laterally over the length of the germanium layer is interrupted.

10 Nevertheless, it is possible in accordance with the invention to achieve epitaxial growth of the germanium layer. In order to do this, it is necessary to prevent, as more fully described below, contamination of the surfaces of said protuberances are free from contamination from substances such as silicon, which would otherwise prevent epitaxial growth from the individual protuberances.

15

Brief Description of the Drawings

Preferred embodiments of the invention will now be described with reference to the accompanying drawings wherein:-

20 Figure 1 shows four sequential steps diagrammatically in the production of a germanium layer in accordance with a first embodiment of the invention; and

Figures 2, 3 and 4 are views of the rounded protuberances formed in step 1 of Figure 1;

25 Figures 5 and 6 are views in cross-section of a germanium layer formed on a silicon substrate by the process of Figure 1;

Figure 7 is an enlarged view of a germanium protuberance with epitaxial growth of a layer of germanium thereon; and

Figure 8 shows four sequential steps diagrammatically in the production of a germanium layer in accordance with a second embodiment of the invention.

30

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

Description of the Preferred Embodiments

In at least the preferred embodiment self-assembled Ge-dots are produced on Si(001) substrates in UHV-CVD, a stable oxide mask (SiO_2) will be created in the area between the dots, the GeO_2 on top of the Ge-dots will be reduced by H_2 and finally, the Ge-dots are used as the seeds for epitaxial lateral overgrowth of the SiO_2 with Ge. The whole process is based on self-organisation, i.e. no special processing steps will be necessary. The result will be a structure of Ge (or $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$) on Si. The formed Ge-layer can be thin and can be a base for further deposition of, for instance, GaAs/GaN/P on top of it.

Referring now to Figures 1 and 2 a thin layer of germanium is formed on a silicon substrate having a face on the $\langle 001 \rangle$ plane under ultrahigh vacuum conditions by a chemical vapour deposition process. Under these conditions, self-assembled SK pyramidal-shaped dots 14 are formed in the germanium layer, between 4 and 6 nanometers high. Upon continued growth, these dots have a rounded form and are between 12 and 20 nanometers high, and between 60 and 100 nanometers wide. A unimodal dome-shaped island population is achieved for the self-assembled Ge/Si(001) dots grown by ultra-high vacuum chemical vapour deposition (UHV-CVD) at $T=620^\circ\text{C}$. A step-wise growth mode is applied, consisting of two Ge deposition steps with a short growth interruption in between. In the first step a "base structure" with pyramids and domes is grown while in the second one an additional Ge amount at reduced pressure is supplied. Selective "feeding" of only the pyramids and their conversion into domes occurs

In the SK effect, there are three distinct island shapes that are named "pyramids", "domes" and "superdomes" (S. A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, and D. J. Smith, J. Appl. Phys. 87, (2000) 2245; G. Medeiros-Ribeiro, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, and R. S. Williams, Phys. Rev. B 58 (1998) 3533). Pyramids are small volume islands that are bounded by four equal $\{105\}$ facets forming a contact

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

angle of 11° with the Si(001) substrate. Domes, larger volume islands, are multifaceted structures bounded by steeper {113} facets and other various facets with contact angle near 25° . Both, pyramids and domes are coherent (i.e. dislocation free) islands. Superdomes are the largest, no longer coherent islands, that have {111} facets and other facets in addition at the boundary with the substrate. As growth proceeds, searching for minimization of the free energy of the system, the islands go through shape transitions from pyramids to domes or domes to superdomes. Over a wide range of growth conditions the spontaneously formed 3-dimensional (3D) islands show a bimodal size distribution, containing pyramids and domes coexisting even for long times of annealing. In the SK effect, the dots produced have a lattice constant at the silicon substrate corresponding to that of silicon, but as the germanium extends away from the substrate, the strain in the germanium lattice gradually relaxes so that at the top of the dots, the lattice constant approaches that of germanium. Thus when a subsequent layer of germanium is formed on the top of the dots, the lattice dimensions of the top layer are equal to that of the natural lattice constant of germanium without strain. Therefore no dislocations are produced.

As shown in Figure 2, the protuberances have a bimodal size distribution, with smaller protuberances having a generally pyramid profile and growing to a height of up to 6 nanometers. The rounded protuberances grow to a greater height. It is desired to ensure that all the pyramid-shape protuberances are removed. In accordance with a preferred method, the pyramid protuberances are enlarged in a second step of germanium deposition wherein germanium is deposited for a short time period of 57 seconds at a pressure of 2×10^{-4} mbar, then followed by deposition at 1.1×10^{-4} mbar for a time period of 8 seconds. Figure 3 is a further view of the bimodal distribution, with a lower density of pyramids.

This step-wise method of growth of protuberances is effective in eliminating, for practical purposes, the small pyramid-shaped projections. Figure 4 is a view of the protuberances, with the pyramids essentially removed.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

Referring to Figure 1B, in step 2 the substrate and germanium layer are oxidised by applying a nitrogen gas saturated with water at a temperature of 500°C for 0.5 hours. This oxidises the germanium layer to produce germanium dioxide, and also oxidises the underlying silicon substrate in the regions between the protuberances to produce silicon dioxide. Since the silicon dioxide expands, the resultant structure as shown in Figure 1 has regions 20 full of silicon dioxide between the dots 14 and an overlying layer of germanium dioxide 22. The oxidation effect of germanium is small since germanium forms a wetting layer at the surface with a thickness of only a few monolayers

In step 3, a reduction process is carried out wherein the germanium dioxide is reduced by application of hydrogen. The result as shown in Figure 1C is to produce germanium dots or protuberances 14 surrounded by islands of amorphous silicon dioxide 30. Reduction by hydrogen at temperatures below 800°C does not attack the silicon dioxide layer because of the higher thermo chemical stability of silicon dioxide. Since these amorphous regions 30 do not provide a lattice construction to which germanium will register, a further deposition process of germanium by MOCVD, as shown in Figure 1D, step 4, will produce germanium nucleating on the germanium protuberances 14 and extending between protuberances to produce a layer of germanium 40 of perfect crystallinity.

Although this preferred embodiment has been described with reference to the production of germanium, the method is also applicable to producing compound layers of silicon and germanium.

A specific example of the process of Figure 1 will now be given:

EXAMPLE

Step 1, self-assembling Ge-dots: The growth of almost uniform dome-shaped Ge-islands on Si(001) according to figure 1A, step 1, was performed by a two-step

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

growth procedure using ultra-high-vacuum chemical vapor deposition (UHV-CVD). Silane (SiH_4) and germane (GeH_4 , 10% diluted in H_2) were used as source materials. We used substrates cleaved from (001) oriented n-doped Si wafers. First the samples were cleaned in organic solvents and sonicated in ultrasound bath. After Piranha etching in a 3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ mixture for 5 min, the substrates were treated in a solution of diluted HF (5%) for 45s to remove the native oxide and hydrogen-passivate the surface. The wafers were then inserted into the reactor at 450°C and a 45 nm thick Si buffer layer was grown during ramping up to the Ge deposition temperature of 620°C. After a growth interruption of 15 s the first Ge amount was deposited during a time of 72 sec at a GeH_4 pressure of 2×10^{-5} mbar. Atomic force microscopy (AFM) measurements show for samples grown with only one deposition step the typical bimodal size distribution of Ge-dots with smaller pyramids and larger domes (figure 2).

In order to selectively convert all the pyramids into domes, without creating new nucleation sites, we have used a two-step growth process, where in the second step, after a period of 1 minute of growth interruption, for 14 sec a controlled additional amount of Ge is supplied at a lower GeH_4 pressure of 2×10^{-6} mbar (lower supersaturation) to selectively "feed" the pyramids and to suppress the formation of new 3-D islands. The results of the step-wise growth are shown in figure 3. Typically almost all the pyramids can be converted into dome-shaped islands. Samples of this morphology were then used for the further oxidation/reduction and overgrowth experiments according to steps 2, 3 and 4 in figure 1.

Step 2, surface oxidation: This step (figure 1B) is to perform under very gentle conditions. The best results were obtained by taking off the sample from the reactor cell, exposing it to air at room-temperature for 60 min and putting it back to the reactor. The native oxide which grows under such conditions on the surface is about 2 nm thick. It covers also the Ge-dots, whereby due to the incorporation of Si as an impurity into the dots the formed oxide is a mixture of GeO_x and SiO_x .

Step 3, selective reduction: This step (step 3 in figure 1C) was done in the UHV-reactor cell at a temperature of 600 °C by filling the cell with H_2 over a time of

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

60 min. The reduction process started with a H_2 -pressure of 0 and was then linearly ramped up to 600 Torr at the end of the reduction process. Subsequently, the H_2 was pumped away.

5 **Step 4, epitaxial lateral overgrowth:** This step (step 4 in figure 1) was done immediately after step 3 had finished and the H_2 was pumped out of the reactor cell down to a pressure of $<1 \times 10^{-6}$ mbar. After this the GeH_4 was switched on and the nucleation of Ge on top of the former Ge-dots started. In order to restrict the Ge-nucleation to only areas where single-crystalline Ge phases can act as the seeds the GeH_4 -pressure for the first 10 min of deposition was kept on a low value of 2×10^{-6} mbar. In order to deposit thicker layers the GeH_4 -pressure was finally increased to 6.8×10^{-4} mbar for further 50 min of deposition. Under these conditions about 400 nm of Ge could be deposited as a layer, as shown in figures 5 and 6. Fig. 5 is a Scanning Electron Micrograph (SEM) image of the cleavage plane. The bright layer 50 is Ge. Fig. 6 is a Transmission Electron Micrograph (TEM) image of a similar area. The dark layer 60 is Ge. The dark stripe 62 close to the Si-surface (about 45 nm away from the Ge) is caused by some Ge incorporation at the beginning of deposition (a memory effect from previous runs).

15 Figure 7 shows, a single-crystalline deposition 70 of Ge on top of an oxidized/reduced/overgrown Ge-dot 72. The nucleation started in the area marked with a circle 74. Starting from this point lateral overgrowth of the oxide 76 occurs. The oxide comes from the contamination of Ge-dots with Si_3 , i.e. it is mainly SiO_x which does not reduce in the H_2 -atmosphere. Thus the epitaxial information between the former Ge-dot and the deposited Ge is transferred close to the top of the former dot. Here the lattice planes of the single-crystalline Ge-rich material 70 penetrate the oxide layer 76.

25 Referring now to figure 8 there is shown a second embodiment of the invention wherein steps 1, 2 and 3 are essentially the same as that for figure 1.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

In step 4 however, germanium is grown on the tops of the rounded domes by epitaxial lateral overgrowth. The area of deposited germanium extending from each dome site forms a single crystal. Since the intended application of the germanium layer is for a solar cell, only vertical movement of the electrons in the germanium layer is of interest between the various layers other solar cell. Therefore it is not necessary for the single crystals extending from each dome site to coalesce with adjacent crystals from adjacent dome sites in order for the solar cell to work properly. Therefore in this embodiment the upper layer of germanium comprises regions of single cells which more or less cover the entire area of the substrate and form a layer.

Figure 5E shows a schematic view of a completed solar cell incorporating the second embodiment.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

CLAIMS

1. A method of producing a layer of a desired material, the method comprising:
 - a) providing a substrate of silicon, having a different lattice constant from said
5 desired material, and depositing said desired material on the substrate such
that rounded protuberances are produced;
 - b) filling the areas between the protuberances with a non-crystalline material;
 - c) depositing again said desired material, the rounded protuberances serving
as growth sites whereby to produce a layer of said material.
- 10 2. A method as claimed in claim 1, the method comprising:
in step a), depositing a layer of said material on the substrate wherein the
material layer is grown sufficiently that rounded shaped protuberances are
produced in the layer.
- 15 3. A method according to claim 2 wherein said layer of said material is deposited
in such a way that only rounded shaped protuberances are produced, and
pyramidal-shaped protuberances are suppressed.
- 20 4. A method according to claim 3, wherein said layer of said material is produced
on the substrate by a series of step depositions by chemical vapour deposition,
so that the protuberances produced are of a uniform size distribution.
- 25 5. A method according to claim 2, 3 or 4, wherein the protuberances have at their
base a lattice constant corresponding to that of the underlying substrate
material, and at their tops, a lattice constant corresponding to that of the
desired material.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

6. A method according to any preceding claim wherein in step (b) areas of amorphous silicon dioxide are produced between the protuberances by oxidation.
- 5 7. A method according to claim 6, wherein the oxidation process is carried out under atmospheric conditions, and at room temperature.
8. A method according to claim 6 or 7, wherein the desired material is reduced by application of hydrogen at an elevated temperature, whereby to expose the
10 top of the rounded protuberances separated by areas of silicon dioxide.
9. A method according to claim 4, wherein said desired material is deposited by a chemical vapour deposition process, wherein in a first stage one or more of the constituent materials is supplied at a predetermined pressure, and, after a
15 period of growth interruption, in a second stage the pressure of said constituent materials is decreased.
10. A method according to claim 9, wherein the constituents of the chemical vapor deposition process are Silane and Germane, and the pressure of Germane is
20 reduced in the second stage.
11. A method according to claim 9 or 10, wherein the temperature of the process is roughly 600°C, the period of the first stage is roughly one minute, the period of growth interruption is roughly one minute, and the period of the second stage is
25 roughly one quarter of a minute.
12. A method according to any preceding claim, wherein said desired material comprises germanium.

WO 02/090625

PCT/GB02/01980

13. A method according to any preceding claim, wherein the layer of desired material formed on said protuberances extends from each protuberance by epitaxial growth as a single crystal, to form a continuous layer extending over the substrate.
- 5 14. A method according to any of claims 1 to 13, wherein the growth of the layer on the protuberances is continued to form a layer of uniform thickness.
15. A method according to any preceding claim, modified in that a substrate of a material other than silicon is employed.
- 10 16. Use of a method according to any preceding claim to produce a germanium substrate in a solar cell.
- 15 17. A semiconductor structure comprising a substrate of silicon, protuberances of a desired material formed on the substrate surface, said protuberances having a rounded shape, and the desired material having a different lattice constant from that of silicon, a layer of non-crystalline material being formed between the protuberances, and a layer of said desired material being formed on top of, and in contact with, the rounded protuberances.
- 20 18. A structure according to claim 17, wherein the desired material is germanium.
- 25 19. A structure according to claim 17 or 18, wherein said layer of desired material is epitaxially formed from each, or at least the greater part of, the protuberances.

WO 02/090625

1/7

PCT/GB02/01980

Fig.1A.

Step 1: Self-assembling Ge dots in UHV-CVD

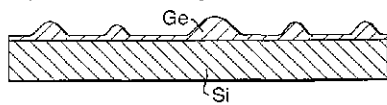


Fig.1B.

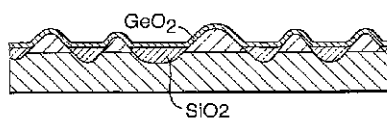
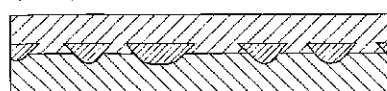
Step 2: Surface oxidation by inserting H₂O

Fig.1C.

Step 3: Reduction $\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge}$ 

Fig.1D.

Step 4: Epitaxial lateral overgrowth (ELO) by Ge



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 02/090625

2/7

PCT/GB02/01980

Fig.2.

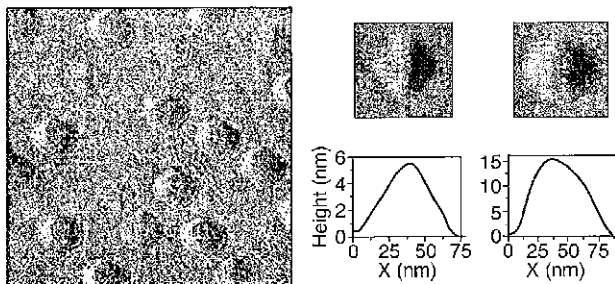
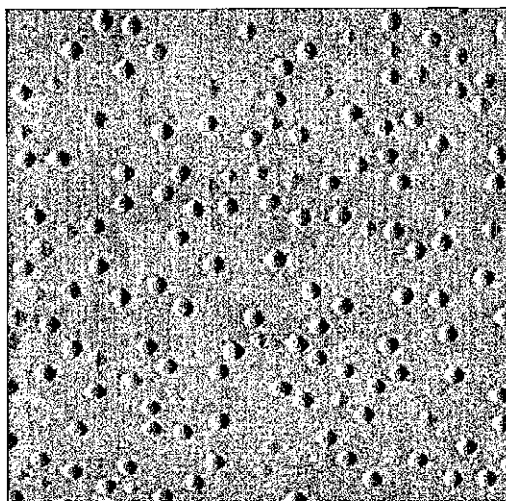


Fig.3.



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

Fig.4.

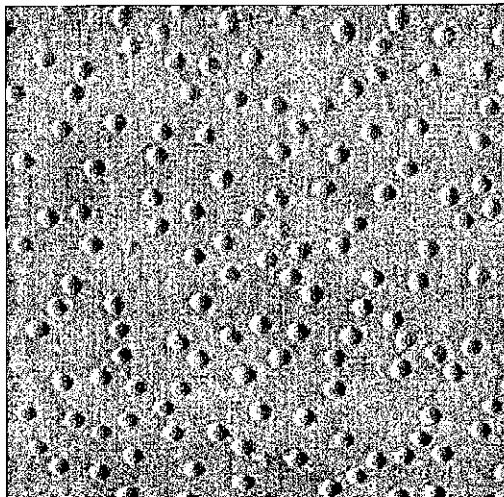


Fig.5.

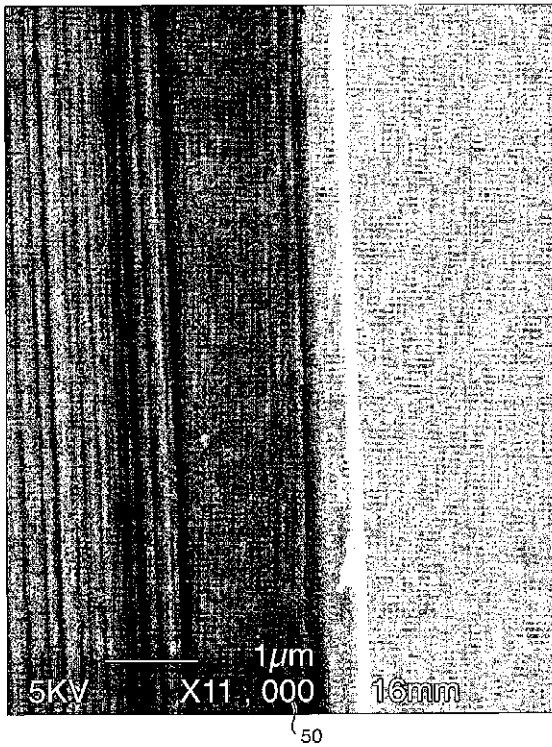


Fig.6.



Fig.7.

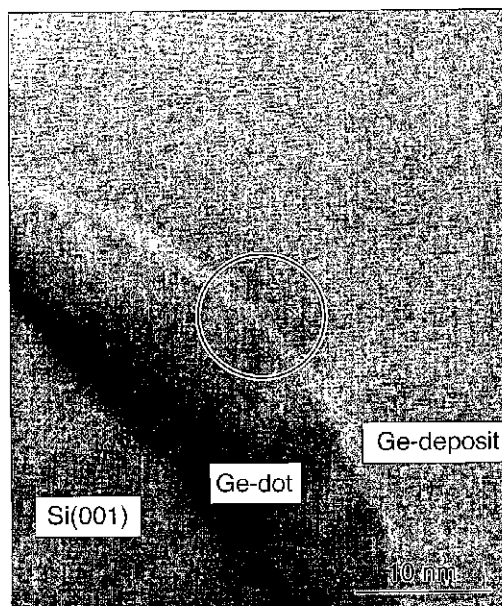


Fig.8A. Step 1 -Self-assembling Ge dots in UHV-CVD:



Fig.8B. Step 2 -Surface oxidation:

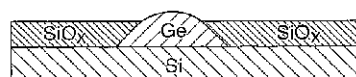
Fig.8C. Step 3 -Reduction $\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge}$:

Fig.8D. Step 4 -Epitaxial lateral overgrowth (ELO) by Ge:

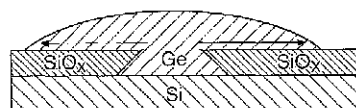
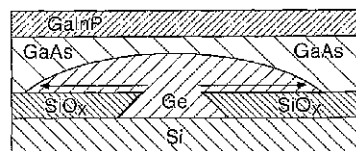


Fig.8E.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PC/T/GB 02/01980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C30B25/02 C30B25/20 C30B23/02 H01L21/205

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documented on searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C30B H01L

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

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

EPO-internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with its title, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 19546 A (CORVALL RES FOUNDATION INC) 22 April 1999 (1999-04-22) cited in the application page 9, line 23 - line 31; figures 5A-B	1,6
A	US 5 245 236 A (HSU LOUIS L ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) column 3, line 39 - column 4, line 21	1,6,12
A	EP 0 518 800 A (IBM) 16 December 1992 (1992-12-16) the whole document	1,12,14
A	DE 195 22 054 C (INST HALBLEITERPHYSIK GMBH) 28 November 1996 (1996-11-28) claim 1	1,12

--/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "X" earlier document but published on or after the international filing date
- * "1" document which may throw doubts on priority claim or which is cited to establish the prior art date of subject matter or other special reason (see Specification)
- * "2" document relating to oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "3" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "4" later document published after the international filing date or priority date but not in conflict with the application but filed to underscore the principle of novelty underlying the invention
- * "5" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step without the disclosure is taken above
- * "6" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step without the disclosure is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "7" document meeting all the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of receipt of the international search report

8 October 2002

16/10/2002

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

Eurocap: Patent Office, P.B. 5815 Palenstein 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 540-5000; Telex: 6155 gpc nl
Fax: (+31-70) 540-5016

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/GB 02/01980
D.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 01, 29 January 1999 (1999-01-29) & JP 10 289996 A (FUJITSU LTD), 27 October 1998 (1998-10-27) abstract ---	
A	FR 2 783 254 A (FRANCE TELECOM) 17 March 2000 (2000-03-17) ---	
A	US 5 405 453 A (HO FRANK F ET AL) 11 April 1995 (1995-04-11) claim 1 ---	1,16
A	US 5 286 334 A (AKBAR SHAHZAD ET AL) 15 February 1994 (1994-02-15) cited in the application ---	
A	US 6 117 750 A (BENSAHEL DANIEL ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) cited in the application ---	

Form PCT/GB 02/01 (cont.) (to be filled in by the applicant)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				PCT/GB 02/01980	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9919546	A	22-04-1999	AU 9674498 A WO 9919546 A1 US 6184144 B1	03-05-1999 22-04-1999 06-02-2001	
US 5245206	A	14-09-1993	JP 6029465 A US 5384152 A	04-02-1994 24-01-1995	
EP 0518800	A	16-12-1992	US 5259918 A DE 69209901 D1 DE 69209901 T2 EP 0518800 A2 JP 2948414 B2 JP 7176485 A	09-11-1993 23-05-1996 24-10-1996 16-12-1992 13-09-1999 14-07-1995	
DE 19522054	C	28-11-1996	DE 19522054 C1	28-11-1996	
JP 10289996	A	27-10-1998	NONE		
FR 2783254	A	17-03-2000	FR 2783254 A1 EP 1115920 A1 WO 0015885 A1 JP 2002525255 T	17-03-2000 18-07-2001 23-03-2000 13-08-2002	
US 5406463	A	11-04-1995	WO 9513626 A1	18-05-1995	
US 5286334	A	15-02-1994	JP 2001387 C JP 5226254 A JP 7015890 B	20-12-1995 03-09-1993 22-02-1995	
US 6117750	A	12-09-2000	FR 2773177 A1 DE 698C7314 D1 EP 0930382 A1 US 6429098 B1	02-07-1999 26-09-2002 21-07-1999 06-08-2002	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 5F045 AA03 AB05 AC01 AD10 AE07 AF03 BB01 DA52