

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-144875

(P2014-144875A)

(43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/52 (2006.01)	C30B 29/52	4G077
H01L 21/205 (2006.01)	H01L 21/205	4K030
C23C 16/42 (2006.01)	C23C 16/42	5F045
C30B 29/08 (2006.01)	C30B 29/08	5F151
C30B 25/02 (2006.01)	C30B 25/02 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-115630 (P2011-115630)
 (22) 出願日 平成23年5月24日 (2011.5.24)

(出願人による申告) 平成22年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「新エネルギー技術研究開発 革新的太陽光発電技術研究開発 (革新型太陽電池国際研究拠点整備事業) 高度秩序構造を有する薄膜多接合太陽電池の研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (71) 出願人 509088686
 コーニングホールディングジャパン合同会社
 東京都港区赤坂1丁目11番44号 赤坂
 インターシティ6階
 (74) 代理人 100116517
 弁理士 小林 邦雄
 (72) 発明者 永井 武彦
 茨城県つくば市東1-1-1
 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

最終頁に続く

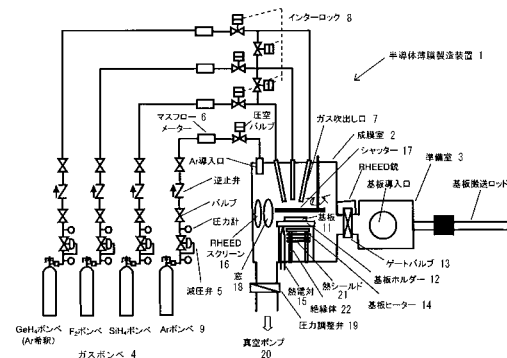
(54) 【発明の名称】 半導体薄膜結晶の製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】従来技術によれば、300 程度の低温でSiGeやGeの薄膜を堆積できるが、これらの膜はアモルファスであるため、少数キャリア寿命が短く、かつキャリアの移動度が低く、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。また、他の従来例においては、原料ガスとしてGeF₄を用いているため、成膜するSiGeの構成要素であるゲルマニウム原料とSi₂H₆の酸化剤であるフッ素の比率が固定されてしまい、SiGe膜の組成を広範囲に、特に長波長の太陽電池等に有用なGe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。

【解決手段】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)を用いて、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。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【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 0.005 以上 1 以下とし、基板温度を摂氏 350 以上 650 度以下とし、圧力を 0.1 Torr 以上 10 Torr 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。

10

【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。

20

【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、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 0.005 以上 1 以下とし、基板温度を摂氏 350 度以上 650 度以下とし、圧力を 0.1 Torr 以上 10 Torr 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装置。

30

【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。

【発明の詳細な説明】**【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。

40

【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】

50

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 (SiH_4)、モノゲルマン (GeH_4) 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800 mTorrに保つと、基板温度300 で石英基板上に2時間で厚さ約2 μm 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。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800 mTorrに保つと、基板温度300 で石英基板上に2時間で厚さ約1.5 μm 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】

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 ~ 450 の間で加熱することにより、基板表面にSi組成が80%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1 Torr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) 流量を0.9 ~ 2.7 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 ~ 95%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 ~ 500 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Si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SiGe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SiGe膜の形成時の圧力が10 ~ 20 Torrの範囲内の一定圧力であり、前記多結晶SiGe膜のSi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

10

20

30

40

50

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、 $\text{GeF}_4 / \text{Si}_2\text{H}_6$ 流量比 0.02 ~ 0.5 で、Ge 組成が 73 ~ 99 % の SiGe 多結晶膜を得ている。成膜速度は最大で 2.8 nm / sec 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、比較的に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 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 GeF_4 を用いているため、成膜する SiGe の構成要素であるゲルマニウム原料と Si_2H_6 の酸化剤であるフッ素の比率が固定されてしまい、SiGe 膜の組成を広範囲に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、 GeF_4 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】

特許文献 1 に開示されている技術によれば、300 程度の低温で SiGe や Ge の薄膜を堆積できるが、これらの膜はアモルファスであるため、少数キャリア寿命が短く、かつキャリアの移動度が低く、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。

【0017】

一方、特許文献 2 あるいは 3 に開示されている方法によれば、450 以下の低温で、比較的に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 多結晶薄膜を堆積することができる。

【0018】

しかしながら、これらの方法は、原料ガスとして GeF_4 を用いているため、成膜する SiGe の構成要素であるゲルマニウム原料と Si_2H_6 の酸化剤であるフッ素の比率が固定されてしまい、SiGe 膜の組成を広範囲に、特に長波長の太陽電池等に有用な Ge 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。

【0019】

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、 GeF_4 ではエッチング性が低く困難であった。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、上記目的を達成するために、次の特徴を有するものである。

【0021】

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 ）およびフッ素（ F_2 ）並びに必要なに応じ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て、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。ここでフッ素は、モノシラン及びモノ

10

20

30

40

50

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。

【0022】

このとき、流量比 $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$ は $0.005 \sim 1.0$ 、基板温度は $350 \sim 650$ 、圧力は、 $0.1 \sim 10 \text{ Torr}$ の範囲であることが好ましい。

【0023】

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。

【0024】

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。

【0025】

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。

【0026】

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。

【0027】

また、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、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 0.005 以上 1 以下とし、基板温度を 350 以上 650 以下とし、圧力を 0.1 Torr 以上 10 Torr 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装置である。

【0028】

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】

【0029】

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の比を $0.005 \sim 1.0$ 、基板温度を $350 \sim 650$ 、圧力を $0.1 \sim 10 \text{ Torr}$ 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 $0.1 \sim 1.0$ 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。

【0030】

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よい。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、高価なバルク単結晶でなく、安価なガラスを主体とすることができる。

【0031】

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い。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。

【0032】

10

20

30

40

50

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のそりを抑制することができる。

【0033】

本発明による半導体薄膜結晶の製造装置においては、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)並びに必要なに応じてそれらを希釈するアルゴン(Ar)又はヘリウム(He)等の不活性ガスをを用い、 SiH_4 流量に対する GeH_4 の流量の比を0.005~1.0、基板温度を350~650、圧力を0.1~10 Torr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。

10

【0034】

また、前記半導体薄膜結晶の製造装置において、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。

【図面の簡単な説明】

【0035】

20

【図1】本発明に係るSiGe結晶薄膜の成膜装置概略図

【図2】本発明に係る単結晶SiGe薄膜のX線回折スペクトル図

【図3】本発明に係る単結晶SiGe薄膜成長速度の SiH_4 流量依存性を示す図

【図4】本発明に係る単結晶SiGe薄膜中のGe組成の $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4$ 流量比依存性を示す図

【図5】本発明に係る単結晶Ge薄膜のラマン分光スペクトル図

【発明を実施するための形態】

【0036】

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の出し入れを行うことができる準備室3からなる。

30

【0037】

SiH_4 、 GeH_4 および F_2 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6により所定の流量で成膜室内に供給される。これらのガスは安全のため、ArやHeなどの不活性ガスで希釈したものをを用いてもよい。

【0038】

これらの供給ガスは、成膜室内で基板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、 SiH_4 および GeH_4 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 SiH_4 、 GeH_4 および F_2 を交互に隣り合った穴から放出してもよい。

40

【0039】

ここで、 SiH_4 および GeH_4 の配管の途中に成膜に用いる F_2 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 SiH_4 および GeH_4 の代わりに F_2 を流して、ガス吹出し口の周辺に付着したSi、GeおよびSiGe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。

【0040】

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

50

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。

【0041】

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から減圧弁、マスフローコントローラーを介して成膜室内に供給する。ここで、 Ar に代えて He などの不活性ガスを用いてもよい。

【0042】

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、ターボ分子ポンプ 20 等で真空引きした後、ゲートバルブ 13 を介して成膜室 2 内に移送する。

【0043】

成膜室内においては、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。

【0044】

基板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 に設置した反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) 装置 16 を用いてもよい。

【0045】

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。

【0046】

反応の様子は、成膜室 2 の窓から発光色を観察することにより、確認できる。成膜室内の圧力は、圧力調整バルブ 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。

【0047】

成膜室内部の部材は、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、絶縁部 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、十分にベークを行うことが望ましい。

【実施例 1】

【0048】

< 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、短時間で前記製造装置の準備室 3 に導入する。

【0049】

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 パターンで酸化膜が除去されていることを確認する。

【0050】

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で SiH_4 を 15 sccm、 Ar ガスで 10% に希釈した GeH_4 を 11.6 sccm、 F_2 を 10 sccm、希釈用の Ar を 170 sccm、それぞれ成膜室内に供給し、圧力調整バルブで約 0.8 Torr の圧力に調整する。

【0051】

10

20

30

40

50

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。

【0052】

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 $3.9\mu\text{m}$ 、Ge 組成 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。

【0053】

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。

【0054】

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。

【0055】

ここで、基板には 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。

【0056】

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のそりの発生を抑止することができる。

【0057】

次に、 SiH_4 に対する GeH_4 および F_2 の流量比を 12 : 1 : 12 に固定し、希釈する Ar の流量と圧力調整バルブを調整して成膜室内の圧力を約 8 Torr に保ちながら、 SiH_4 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 組成はほぼ 0.5 である。

【0058】

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 $13.8\mu\text{m/h}$ ($3.8\mu\text{m/sec}$) と従来の Si_2H_6 と GeF_4 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。

【0059】

次に、 SiH_4 の流量を 15 sccm、 F_2 の流量を 20 sccm に固定し、希釈する Ar の流量と圧力調整バルブを調整して圧力を約 0.8 Torr に保ちながら、 SiH_4 に対する GeH_4 の流量比を 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、基板温度は流量比によって 350 から 600 まで変化させた。

【0060】

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、 $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$ の流量比に応じて Ge 組成を 0.1 ~ 1.0 の広い範囲で変えることができた。

【0061】

なお、SiGe および Ge 単結晶薄膜の成長を行う $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$ の流量比、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。 $\text{GeH}_4 / \text{SiH}_4$ の流量比は成長する SiGe 薄膜の組成に応じて 0.005 ~ 1.0 の範囲で変えてもよい。

【0062】

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、 F_2 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、0.1 ~ 10 Torr の範囲とすることが好ましい。

【実施例 2】

10

20

30

40

50

【0063】

< 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、基板ホルダーに固定し、短時間で前記製造装置の準備室に導入する。

【0064】

準備室を十分に真空引きした後、基板ホルダーを成膜室に移送して約450℃まで加熱し、30分程度放置して、RHEEDパターンで酸化膜が除去されていることを確認する。

【0065】

その後、マスフローコントローラーでSiH₄を5sccm、Arガスで10%に希釈したGeH₄を50sccm、F₂を5sccm、希釈用のArを100sccm、それぞれ成膜室内に供給し、圧力調整バルブで約0.8Torrの圧力に調整する。青白い発光反応が安定したら、シャッターを開け、Geの成膜を開始する。20分後にシャッターを閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。

【0066】

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。

【0067】

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エピタキシャル膜の膜厚はそれぞれ、0.6μmおよび0.5μm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。

【0068】

これは、単独のGeH₄熱分解反応やGeH₄とF₂のみ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成長速度の向上に寄与しているものと考えられる。

【0069】

また、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成長速度が得られた。

【0070】

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(B₂H₆)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】

【0071】

< 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420~450℃の温度で20~200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。

【0072】

本実施例では、A I C法でG e組成0.5、膜厚200nmのガラス上S i G e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、基板ホルダーに固定し、短時間で前記製造装置の準備室に導入する。

【0073】

準備室を十分に真空引きした後、基板ホルダーを成膜室に移送して約550℃まで加熱し、30分程度放置して、R H E E Dで酸化膜が除去されていることを確認する。

【0074】

その後、マスフローコントローラーでS i H₄を15sccm、Arガスで10%に希釈したG e H₄を11.6sccm、F₂を10sccm、希釈用のArを170sccm、それぞれ成膜室内に供給し、圧力調整バルブで約0.8Torrの圧力に調整する。

10

【0075】

青白い発光反応が安定したら、シャッターを開け、S i G eの成膜を開始する。30分後にシャッターを閉め、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、ガラス上S i G e多結晶基板の上に厚さ1.5μm、G e組成0.5の下地基板と同様に配向した粒径の大きなS i G e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S i G e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のそりの発生を抑止することができる。

【0077】

ここで、基板には粒径が大きく格子不整合のないガラス上S i G e多結晶基板を用いたが、ガラス上多結晶S iやガラス上多結晶G e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。

20

【0078】

なお、S i G eおよびG e多結晶薄膜の成長を行うG e H₄/S i H₄の流量比、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。G e H₄/S i H₄の流量比は成長するS i G e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G e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、0.1~10Torrの範囲とすることが好ましい。

30

【実施例4】

【0079】

< G e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、基板ホルダーに固定し、前記製造装置の準備室に導入する。準備室を十分に真空引きした後、基板ホルダーを成膜室に移送して約450℃まで加熱し、20分程度放置した後、マスフローメーターでS i H₄を5sccm、Arガスで10%に希釈したG e H₄を50sccm、F₂を5sccm、希釈用のArを100sccm、それぞれ成膜室内に供給し、圧力調整バルブで約0.8Torrの圧力に調整する。青白い発光反応が安定したら、シャッターを開け、G eの成膜を開始する。30分後にシャッターを閉め、各ガスの供給と基板加熱を停止する。

40

【0080】

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G e多結晶を成長させることができた。

【0081】

次に他を同じ条件で、S i H₄の流量をゼロにした場合とS i H₄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、G e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、S i H₄およびG e H₄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G e H₄熱分解反応やG e H₄とF₂の反応による分解反応に対し、S i H₄を加えることでG e H₄の分解がより加速され、

50

Ge 膜堆積速度の向上に寄与しているものと考えられる。

【0082】

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。

【産業上の利用可能性】

【0083】

10

本発明による半導体薄膜単結晶および多結晶の製造方法および半導体結晶の製造装置によれば、安価な基板を用いて欠陥の少ない SiGe または Ge 結晶薄膜を低温で形成でき、特に赤外光領域に高い効率を有する高エネルギー変換効率の太陽電池や高感度の赤外受光素子、さらに高速で動作する集積回路などに利用できる。

【符号の説明】

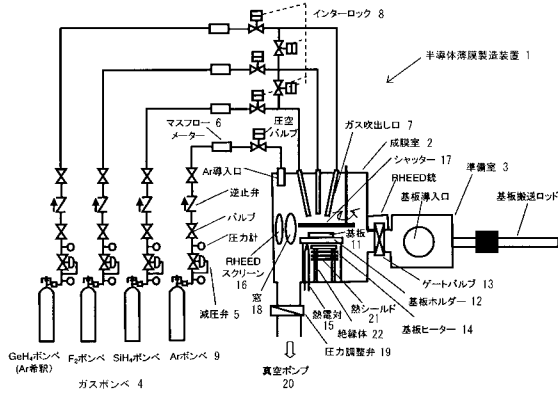
【0084】

- 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

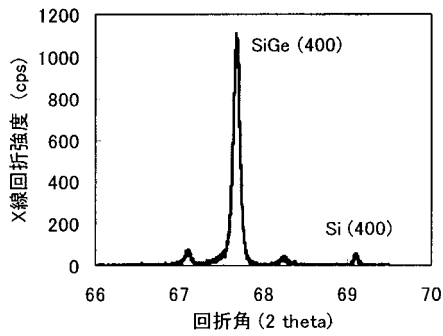
20

30

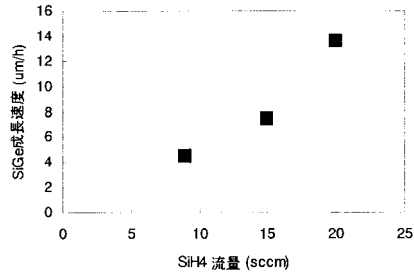
【図 1】



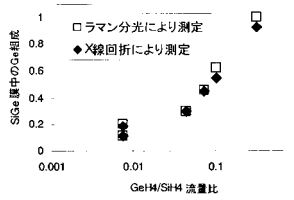
【図 2】



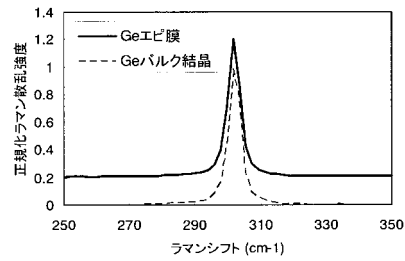
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/04 (2014.01) H 0 1 L 31/04 X

(72)発明者 近藤 道雄
 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所
 つくばセンター内

(72)発明者 野毛 宏
 東京都港区赤坂 1 丁目 1 1 番 4 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

F ターム(参考) 4G077 AA03 BA05 BE05 DB04 DB11 EA02 EA05 EA06 EC09 ED06
 EE05 EE06 EG22 HA01 HA05 HA06 HA12 TA04 TA07 TA11
 TB02 TC01 TC03 TC05 TC06 TC08 TH06 TK01 TK08
 4K030 AA01 AA05 AA06 AA16 BA09 BA29 BA48 BB02 BB03 CA02
 CA04 CA06 EA01 FA10 JA06 JA09 JA10 LA15 LA16
 5F045 AA06 AB01 AB05 AC01 AC16 AC19 AD08 AD09 AE19 AF02
 AF03 AF07 BB08 BB09 CA13 DP03 DQ10 EB08 EB14 EE12
 EF02 EF14 EK07 GB01
 5F151 AA02 AA03 CB12 CB29 GA03 GA04