



Title	Ge蒸着膜の結晶成長と電気的特性について
Author(s)	但木, 守; Tadaki, Mamoru; 小川, 吉彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 229-236
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40960">https://hdl.handle.net/2115/40960</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_229-236.pdf



# Ge 蒸着膜の結晶成長と電気的特性について

但木 守\* 小川吉彦\*  
常盤野和男\* 黒部貞一\*

(昭和44年4月30日受理)

## Crystal Growth and Electrical Characteristics of Vacuum-Deposited Germanium Films

Mamoru TADAKI, Yoshihiko OGAWA, Kazuo TOKIWANO  
and Teiichi KUROBE

(Received April 30, 1969)

### Abstract

The effects of formation conditions on the crystalline quality of thin Ge films, vacuum evaporated onto a mica substrate were investigated. The crystalline quality was found to depend markedly upon the substrate temperature. Amorphous films formed on the substrate in a temperature range of 20~300°C while polycrystalline films were formed in a temperature range of 400~700°C. It was also noted that several orientations were obtained depending on varied substrate temperatures. At temperatures above 650°C the films with large particle sizes were obtained, indicating a very strong [110] texture in electron-diffraction patterns.

In addition, an experiment on the temperature dependence of the conductivity and the Hall effect was performed. Further, it was shown that evaporated Ge films have inductive properties. The relaxation time for hole trapping was computed in terms of the inductance.

## 1. Ge 蒸着膜の結晶成長

### 1.1 試料の製作

試料は  $50 \Omega \cdot \text{cm}$  比抵抗をもつ真性 Ge を用いた。この Ge の洗浄は次のようにして行なわれた。Ge を弗化水素酸 1 容, 硝酸 3 容のエッチング液に浸して約 2 分間熱し, そのあと蒸留水で洗浄して赤外線電球で乾燥した。基板には金雲母を用いた。あらかじめ約 400°C で熱して乾燥した金雲母をへき開したものを基板支持台に取りつけ, これを Ge とともにすみやかに真

\* 電子工学科 電子回路講座

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering Hokkaido University, Sapporo, Japan.

空装置の中に入れて、真空中に引き、真空度約  $10^{-7}$  mmHg で蒸着した。真空系は油回転ポンプ、サブリーションポンプ、イオンポンプから成っている。

## 1.2 蒸着条件

蒸着条件は半導体の結晶の性質にきわめて大きな影響を与えるので再現性のある膜を製作するためにはすべての蒸着条件を制御する方法が確立されなければならない。そのためにはいろいろな蒸着条件が膜に与える影響について調べる必要があるが、当研究室では膜の結晶構造に非常に大きく影響すると思われる基板温度に重点をおいて調べた。基板温度は室温～700°Cを選んだ。基板加熱用ヒーターは図-1に示した。又、他の蒸着条件としては真空度、蒸着速度、膜厚、蒸発源、さらに蒸発方法があるがこれらはすべて図-2にまとめて示してある。

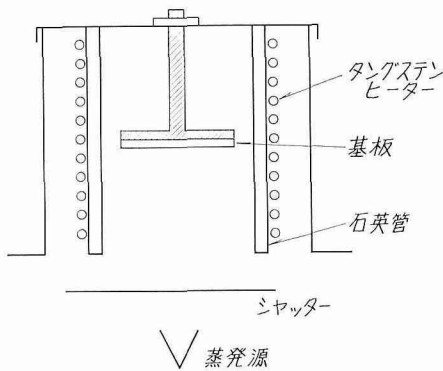


図-1 基板加熱用ヒーター

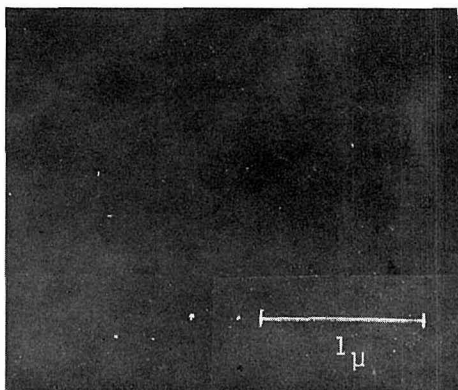
図-2にまとめて示してある。

真空度	$10^{-7} \sim 10^{-6}$ mmHg
蒸着速度	300～1,000 Å/min
基板	金雲母
基板温度	室温～700°C
膜厚	1,000～3,000 Å
蒸発源	アルミナコーティング W バスケット
使用蒸着装置	NEC 製超高真空蒸着装置

図-2 蒸着条件

## 1.3 蒸着膜の結晶成長

上記の種々の蒸着条件で蒸着された Ge 膜について、その結晶性を電子顕微鏡と電子線回折を用いて調べた。電子顕微鏡用試料は 3,000 Å 以下の膜厚にして観察した。基板温度は 200, 300, 400, 500, 600, 650, 700°C の 7 種を選んだ。700°C 以上の基板温度では雲母内に含まれる

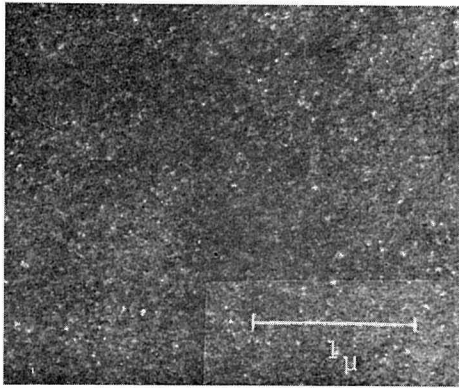


a)

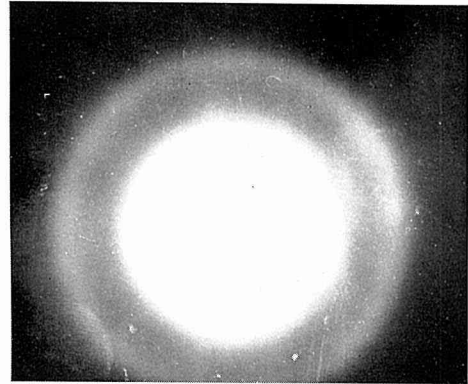


b)

写真-1 Ge 薄膜の電子顕微鏡写真と電子回折写真  
基板温度 200°C

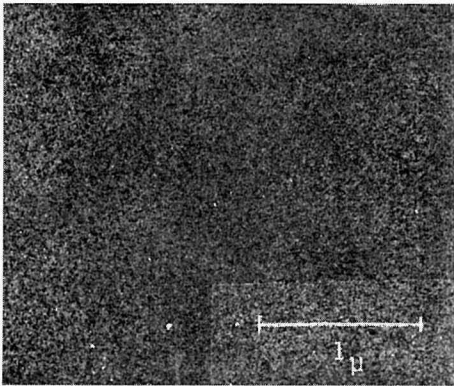


a)

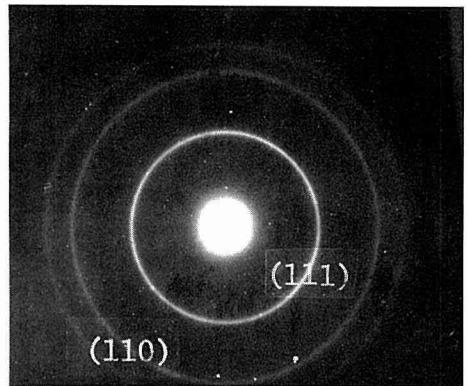


b)

写真-2 基板温度 300°C

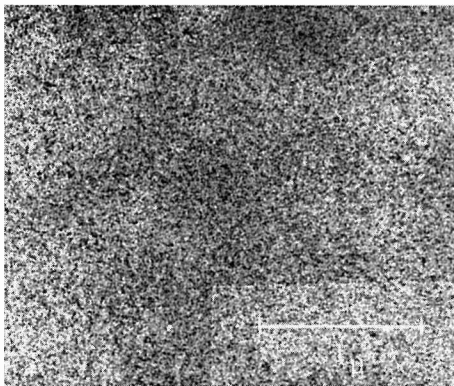


a)

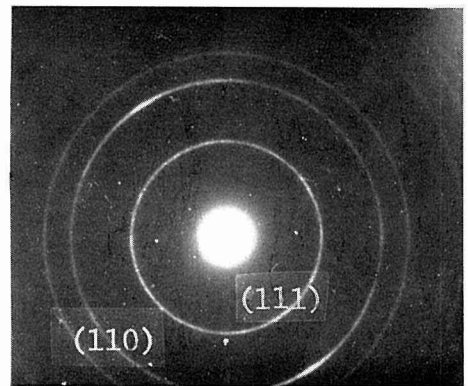


b)

写真-3 基板温度 400°C

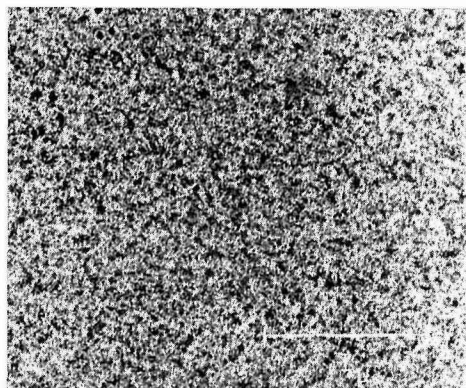


a)

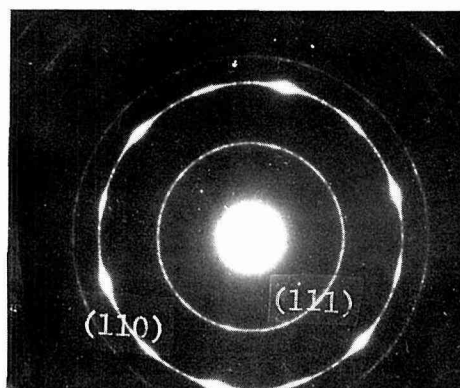


b)

写真-4 基板温度 500°C

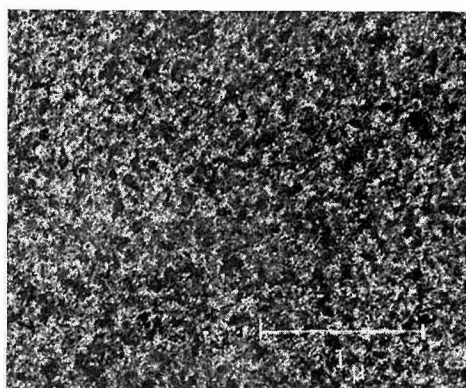


a)

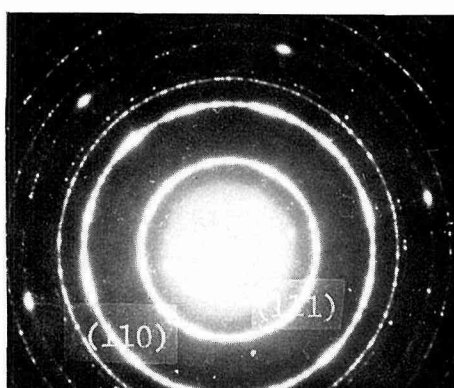


b)

写真-5 基板温度 600°C

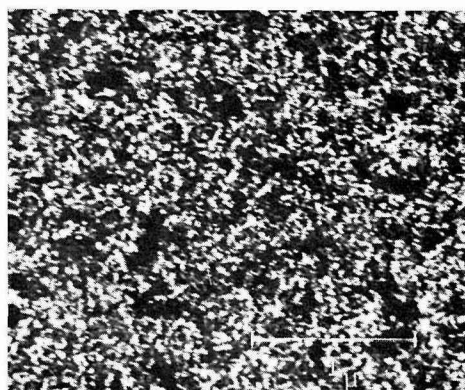


a)

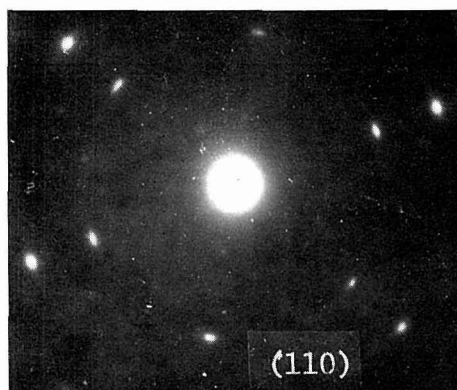


b)

写真-6 基板温度 650°C



a)



b)

写真-7 基板温度 700°C

結晶水が失なわれて基板が風化されてしまい、さらに Ge の再蒸発のために試料の作成が不可能であった。各種基板温度における蒸着膜の電子顕微鏡写真と電子回折写真を写真-1 から写真-7 に示す。a) は電子顕微鏡写真、b) は電子回折写真である。

### 1.3 結果と考察

写真-1 の回折像はハローパターンを示し、非晶質膜であることを表わしている。電子顕微鏡写真もほとんどなめらかでこの程度の倍率では粒子らしきものは見られない。写真-2 もまだ非晶質膜性が強いが、電子顕微鏡写真からもわかるようにいくらか微粒子が現われはじめている。写真-3 は基板温度が  $400^{\circ}\text{C}$  であるが、この程度の基板温度になるとかなり鮮明な回折環が観測される。この状態では膜は多結晶膜である。相対的に (111) 面の方が強く現われていることに注意しよう。写真-4 になると回折環はいっそう鮮明になり、しかも環がわずかに切れかかっている。このことは結晶面がある程度そろっていることを表わしている。電子顕微鏡写真で見られるように粒子は以前よりも大きくなっている。

次に写真-5 の基板温度  $600^{\circ}\text{C}$  では回折像はやはり (111) 面と (110) 面とが現われているが、(111) 面はかなり弱くなっている。一方、(110) 面は斑点が明瞭になりはじめていることから、かなり結晶面の整ってきていることがわかる。これがさらに成長したのが写真-6 の場合である。(110) 面は強い優先配向を示し、また電子顕微鏡像からもわかるように粒子もかなり大きくなり、 $1,000 \text{ \AA}$  程度の微結晶になっている。写真-7 は基板温度をさらに上昇させて  $700^{\circ}\text{C}$  で蒸着した膜についての回折像と顕微鏡像である。回折像は規則正しい斑点が現われ、非常に結晶面のそろった (111) 面だけの膜になっている。この程度になると微結晶の大きさは  $2,000 \text{ \AA}$  程度になる。これほど結晶面のそろった真空蒸着 Ge 膜は他に例をみない。以上、種々の基板温度で蒸着された膜についてその結晶性及び、結晶粒の大きさについて述べてきたが、その結果を要約すると次のようになる。

(1) 基板温度  $300^{\circ}\text{C}$  以下で蒸着された膜は非晶質膜であり、 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$  以上で蒸着された膜は多結晶膜となる。すなわち  $350\sim 400^{\circ}\text{C}$  付近にエピタキシャル温度が存在するものと思われる。さらに  $600^{\circ}\text{C}$  以上の基板温度で蒸着された膜はかなり結晶面の整ったものとなる。

(2)  $500^{\circ}\text{C}$  以下で蒸着された膜は (111) 面が優先配向を示しており、 $600^{\circ}\text{C}$  以上になると (110) 面の方が優先配向を示す。この結果は Baralis 等が報告した結果<sup>1)</sup> と反対の結果を示している。すなわち彼等の報告では、 $450^{\circ}\text{C}$  以下の基板温度では非晶質または (110) 面が優先配向を示し、 $500^{\circ}\text{C}$  以上の基板温度では (111) 面が強く現われているのである。

## 2. 蒸着膜の電気的特性

### 2.1 比抵抗の温度特性

基板温度をパラメーターとして比抵抗の温度特性を測定した。その結果を図-3 に示す。蒸着条件は図-2 に示した条件と同じであるが、膜厚は  $1,000\sim 1,500 \text{ \AA}$  である。この温度特性

から次のことが明らかになった。

(1) 蒸着膜の比抵抗は基板温度にきわめて大きく依存し、基板温度が低いほど、すなわち非晶質膜ほど比抵抗が高い。

(2) 温度特性は  $-100^{\circ}\text{C}$  前後で勾配の明らかな変化を示し、 $-100^{\circ}\text{C}$  以下ではほとんど比抵抗は周囲温度に依存しなくなる。

(3) 非晶質膜ほど比抵抗の温度依存性が大きく多結晶膜になるにつれ、ほとんど依存性がなくなる<sup>2)</sup>。

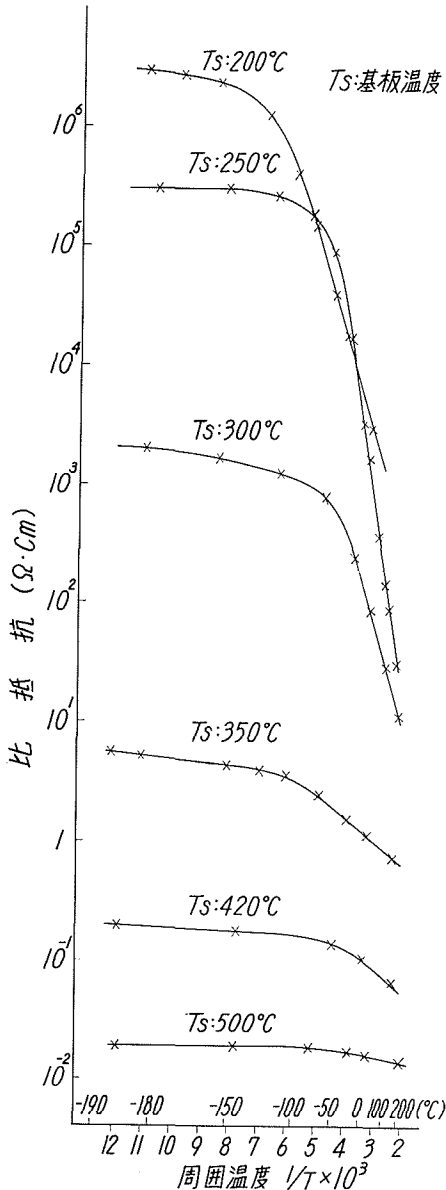


図-3 比抵抗の温度特性

## 2.2 Hall 効果の測定

種々の蒸着条件で蒸着した Ge 薄膜について Hall 効果を測定し、Hall 係数、移動度、キャリア濃度を求めた。また Hall 係数の符号から薄膜が N-型か P-型かを判別した。電極のパターンと測定回路は図-4 のように選んだ。試料の大きさは  $2 \times 8 \text{ mm}^2$ 、膜厚は  $1,500 \sim 2,000 \text{ \AA}$  である。電極には Al を蒸着した。Hall 電圧測定用電極には電極のずれによる誤差をうち消すため、バランス用の電極を入れてある。測定で得られた Hall 電圧を用いて Hall 係数、移動度、キャリア濃度を計算した結果を図-5 に示す。この結果、移動度は非常に小さく、キャリア濃度は  $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  で非常に多い。移動度の値は他の文献<sup>3)</sup>で紹介されている値よりもかなり低い値を示した。これは蒸着装置内の残留ガスの混入、抵抗加熱法による

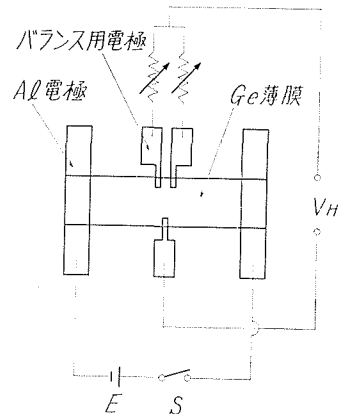


図-4 電極のパターンと測定回路

蒸発源からの不純物の混入，格子欠陥，ディスロケーションの生成などによって膜の中に大量の impurity が存在することが原因と考えられる。このことは電子ビーム加熱法などによってかなり改善されると思われる。また，Hall 係数の符号よりすでに知られているように，蒸着膜はすべて P-型伝導を示すことが確かめ

試料番号	基板温度 (°C)	Hall 係数 (cm <sup>3</sup> /C.)	正孔移動度 cm <sup>2</sup> /V.S	キャリア濃度 (cm <sup>-3</sup> )
69	400	1.22	0.51	5.12×10 <sup>18</sup>
27	500	0.24	1.77	2.66×10 <sup>18</sup>
64	560	1.11	4.9	5.68×10 <sup>18</sup>
59	600	0.87	7.1	7.18×10 <sup>18</sup>
73	700	1.05	10.1	5.95×10 <sup>18</sup>

図-5 基板温度に対する Hall 係数の値と，正孔移動度およびキャリア濃度

られた。これは結晶中に作られる不完全さがアクセプタとしてはたらくためと考えられる。

### 2.3 インダクタンスの測定

真空蒸着された Ge 薄膜がインダクタンスを持つということは今まで知られていなかったが実験の結果次のことが判明した。

(1) Ge 薄膜は大きなインダクタンスをもち，その大きさはほぼ試料の抵抗に比例する。このことは定性的に次のように説明される。結晶粒界に存在するトラップによるキャリア捕獲時間のため電圧より電流の位相が遅れ，その結果インダクタンスが発生することになる。さらに電極間の抵抗値が粒界の数に比例し，インダクタンスの大きさも同様であるので，抵抗とインダクタンスがほぼ比例するのである。しかし多結晶膜になると粒界が膜の抵抗に効かなくなりこの関係は薄らいでくる。

(2) インダクタンスの値を用いて捕獲時間  $\tau_t$  を求めることができる。等価回路は抵抗とインダクタンスの直列と考えられるから

$$V = I(R + j\omega L)$$

となり，電流のおくれを  $\theta$  とすれば

$$\tan \theta = \tan(\omega\tau_t) = \frac{\omega L}{R}$$

となる。ここで  $V$  は粒界にかかる電圧， $I$  は粒界をとおって流れる電流である。一例として， $R=100 \text{ K}\Omega$ ， $L=20 \text{ mH}$ ， $f=1,000 \text{ Hz}$  のとき

$$\tan(\omega\tau_t) = \omega \times 2 \times 10^{-7}$$

$$\tau_t = 2 \times 10^{-7}$$

という結果になる。これはかなり長い捕獲時間であり，半導体内のライフタイムは  $10^{-10} \text{ sec}$  程度であるから，非晶質膜かあるいは非常に小さな微結晶粒膜の場合は抵抗値はほとんど粒界のトラップによって決定されていると結論できよう。また，捕獲時間が半導体内のそれより3桁長いということは移動度が薄膜の場合3桁程度小さいという結果と一致している。しかしこのことは今後のくわしい実験を待たなければならない。

(3) 計算された捕獲時間を用いて移動度とキャリア濃度を求めることができる。

$$\mu = \frac{e}{m} \tau_v, \quad P = \frac{1}{e\mu\rho}$$

ここで  $\mu$  は移動度,  $P$  はキャリア濃度,  $\rho$  は電気伝導度である。この式から計算された値は Hall 効果から求めた結果と非常に良い一致を示している。インダクタンスの実験はまだまだ不十分なものであるが、今までなされていなかった興味ある実験として今後が期待される。

おわりに、実験全般にわたって御協力を頂いた電子回路の若松氏、ならびに電子顕微鏡で御世話になった冶金工学科電顕室の桑島氏に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) Baralis: *Applications of Thin Films in Electronic Engineering*. Paper No. 6 (1966).
- 2) 松本太郎: 電子通信学会誌, Vol. 51-C, No. 11 (1968).
- 3) J. Maserjian: *Solid State Electronics*. Vol. 6 (1963), p. 477.