

国際宇宙ステーションを利用した均一組成 SiGe 結晶の育成

木下 恭一 (JSF, 明大), 荒井 康智 (JAXA), 稲富 裕光 (ISAS/JAXA), 塚田 隆夫 (東北大・院)

Compositionally Uniform SiGe Crystal Growth aboard the International Space Station

Kyoichi Kinoshita*, Yasutomo Arai, Yuko Inatomi, Takao Tsukada

*JSF, 2-1-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

Abstract: Total of four SiGe crystal growth experiments by the traveling liquidus-zone (TLZ) method have successfully been performed aboard the “Kibo” in 2013 and 2014. Results show that the TLZ method is a powerful method for growing compositionally uniform mixed crystals. On the ground, convection in a melt stops crystal growth and long crystals are difficult to be grown, while in microgravity long and large homogeneous crystals are grown in the diffusion limited regime. Step temperature change by 1°C during crystal growth resulted in interface marking and growth rates in the axial and radial directions were measured precisely. Growth conditions for achieving radial uniformity were obtained.

Key words; Crystal growth, International space station, SiGe, Liquidus-zone

1. はじめに

2013年から2014年にかけて合計4回のSiGeバルク結晶成長実験を日本実験棟“きぼう”内に設置された温度勾配炉 (GHF) を利用して行った¹⁻⁶⁾。地上では溶液中の対流により直径2 mm程度の細い結晶か、あるいは10 mm程度に長さ限定された短い結晶しか育成できなかった。そこで、実用に供される大口径の結晶成長においても、TLZ法結晶成長の原理が適用可能か否かを確認すること、および径方向の成長速度を詳細に調べ、二次元結晶成長モデル⁷⁾を評価することを目的とした。実験は4回とも成功し、所期の目的を達成するとともに、宇宙実験で初めての興味深い事象も観察された。ここでは、得られた宇宙実験の成果をまとめて発表する。

2. 実験方法

結晶成長方法はJAXAで新しく開発されたTraveling Liquidus Zone (TLZ)法で、均一組成の混晶育成を可能にする方法である。Si_{0.5}Ge_{0.5}の育成を目標とした。融点の低いGeを溶融帯形成材としてSi種結晶とSi原料の間に挟み、BNルツボ内に挿入し、石英アンブル内に真空封入した。さらに金属製カートリッジに封入し、GHFに挿入し結晶成長実験を行った。試料の直径は10 mmで、実験条件は、最高温度約1250°C、温度勾配9°C/cmおよび18°C/cm、電気炉移動速度0.1および0.2 mm/hであった。合計4回の実験を行った。

3. 実験結果および考察

得られた結晶の一例をFig. 1に示す。反射光の波長の違いから、Si種結晶、SiGe成長結晶、急冷された融液部、Si原料部が区別できる。Si原料の表面に液体が這ったような跡が観察されるが、これはGeリッチな融液がカーボンパネの押圧力により原料側

へ押し出された結果である。これは、カーボンパネが有効に働き、液体の自由表面が防止されたことを示す。よって結晶成長中にマランゴニ対流は発生しなかったと判断される。大きなクラック等は見当たらず、健全な形で地上に戻って来たと言える。この結晶の成長距離は17.2 mmで、4回の実験での成長距離は9.2~17.2 mmであった。

成長結晶の軸方向組成分布の例をFig. 2に示す。3回目と4回目の実験を比較した。温度勾配はそれぞれ9°C/cmと18°C/cmで2倍異なるが、目標組成Ge

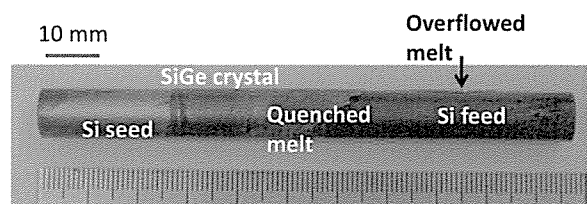


Fig.1 Space-processed sample.

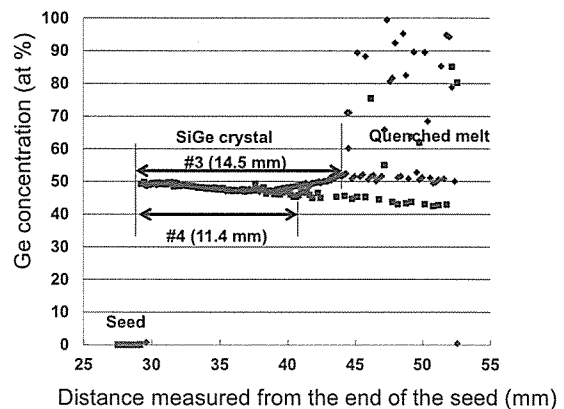


Fig.2 Axial Ge concentration profiles for the sample #3 and #4.

50at%に対して、#3 試料は、Ge の平均濃度は 49.4 at%、標準偏差 2.0 at%で、#4 試料は 47.9±1.9 at%であった。どちらの試料においても、種結晶の Ge 濃度 0 at%からいきなり目標の Ge 濃度約 50 at%が得られており、途中で濃度の遷移領域が無いのが TLZ 法の特長である。これは、TLZ 法では温度により濃度が制御でき、結晶成長の開始から融液中の Ge 濃度を拡散律速定常状態の濃度に設定できるからである。実験結果は、温度勾配が 2 倍違ってても組成の均一性にはほとんど影響がないことを示している。なお、#3 および#4 試料ともに成長につれて Ge 濃度がやや減少している。これは成長界面温度が上昇したことが原因である。カートリッジ表面が酸化されて黒色に変化することによって放射率が增加し、カートリッジ内の温度が上昇することが解析により明らかになっている⁵⁾。

Figure 3 に#3 試料における結晶成長界面のマーキング結果を示す^{3,6)}。白い縞がマーキングによる界面形状を示している。界面形状は種結晶周囲への融液のもぐり込みを反映して結晶成長初期では融液側に凸の形状をしている。結晶成長が進むにつれて形状は平坦に近づいている。白い成長縞上は周囲に比べ Ge 濃度が約 0.2 at%高くなっている。これは、状態図から読み取った 1°C の温度上昇に伴う Ge 濃度変化に対応している。即ち、図で示された成長縞は従来観察されてきた不純物縞と異なり、結晶組成の変化に対応して見えるようになった縞である。このような結晶組成を変化させたことによる成長界面のマーキングは世界初と言える。

なお、地上育成の場合は、融液内の対流による温度のフラツキにより、特にマーキングしなくても成長縞が観察された。その結果を Fig. 4 に示す。融液側へ向かって大きく凹形状となっている。Figure 3 の宇宙実験結果と比較して、界面形状の湾曲度の大きさが分る。湾曲した界面は径方向組成均一性を悪化させるため、宇宙実験試料に比べ均一性は大幅に劣っていた。例えば宇宙実験#3 試料において 5 mm 成長した位置では平均 Ge 濃度 48.11 at%、標準偏差 0.16 at%であったが、地上育成の場合はこの 3 倍以上の標準偏差であった。

今回形成された成長縞は、成長速度の正確な測定だけでなく、融液内の径方向の温度勾配の測定も可能にする。何故ならば、成長組成から固化温度を読み取ることが出来る上、界面上は同一時刻位置でもあることから、成長縞上に 2 点を取り、その間の軸方向距離と径方向距離を測れば、軸方向温度勾配は成長速度に比例して定まるので、径方向温度勾配が求まるからである。界面形状と併せれば、径方向成長速度が計算でき、TLZ 法二次元成長モデルを評価することが可能となる。解析結果は、結晶成長初期では二次元 TLZ モデル式に良く合うが、3 mm 以上

成長した所から合わなくなってくるのが判明している(Fig. 5)。これは融液の径方向の端はルツボ壁であるのに対し、軸方向の端は Si 原料であるという違いに起因していると判断している。

結晶成長初期に微小重力下実験で不安定成長が観察された^{3,6)}。Fig. 3 で Si 種結晶の上方に白っぽい煙のように立ち上がるモヤモヤがそれである。白っぽい部分では Ge 濃度がややリッチになっている。また、この初期領域で成長速度が約 4 倍になっていることが成長縞解析により判明した。成長速度が 4 倍にもなっているので、不安定成長もむべなるかなである。

対流による溶液の攪拌は、Ge 融液が固体 Si を溶かす時に生じる濃度ムラを解消する効果がある。この実験では Ge 融液が形成されてから約 20 時間の慣らし時間を取ってから結晶成長を開始しているにも関わらず、不安定成長が解消されていない。地上実験では全く観察されなかった事象である。この不安定成長がどの程度慣らし時間を取れば解消されるの

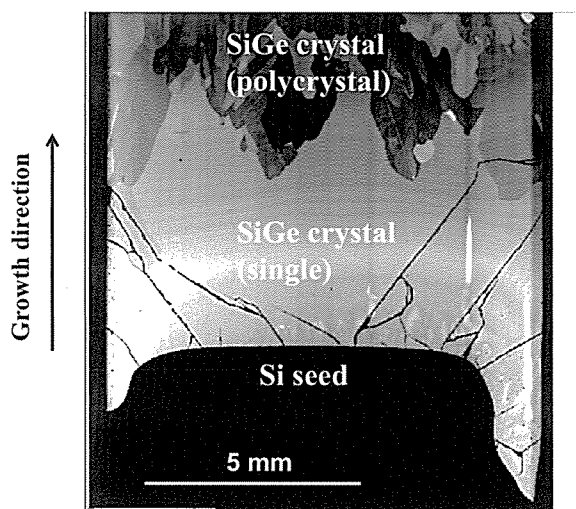


Fig.3 Results of interface marking induced by 1°C step temperature change during crystal growth.

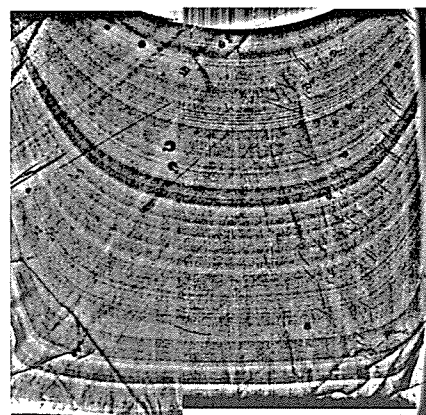


Fig.4 Interface curvature of the terrestrially grown SiGe crystal.

か興味がある。一方でこのような不安定成長にも係わらず、種結晶の方位を引き継いだ単結晶が成長してきている事実に着目すべきである¹⁻⁴⁾。このメカニズムを明らかにすることができれば多結晶化を防止して、より長い結晶を製造することが可能となる。このメカニズム解明と高速成長実現を目指して、平成28年度「きぼう」利用フィジビリティスタディテーマに応募して選定されている⁸⁾。

4. まとめ

合計4回の宇宙実験を通して以下の成果を得た。

- (1) TLZ法成長原理が確認でき、長尺のSiGe結晶製造条件を把握することができた。
- (2) 成長縞から軸方向に加え径方向の成長速度を正確に見積もることができ、二次元成長モデルを評価することができた。
- (3) 対流抑制による成長界面の平坦化が確認でき、大口径結晶製造条件を把握することができた。
- (4) 対流抑制下で結晶成長初期の高速・不安定成長という新しい事象を発見した。

また、地上実験との比較により、完全に対流ゼロの状態より少し対流のある方が単結晶が得やすいことが分ってきた。このことは地上でのTLZ法応用に期待を抱かせるものである。今後は、宇宙実験での成果を地上の大型・高品質SiGe結晶製造に活用し、Si基板に代わる次世代高速電子デバイス用基板製造、赤外線受光素子製造、赤外線用窓材やレンズの製造、高効率熱電変換素子製造等に役立てていきたい。

謝辞

本実験は多くの方々のご協力とご支援・ご尽力により成功裏に終了することができました。ここに関係各位に改めて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, S. Adachi, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Sasaki, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, C. Harada, T. Ito, M. Takayanagi and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **388** (2014) 12.
- 2) K. Kinoshita, Y. Arai, T. Tsukada, Y. Inatomi, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **417** (2015) 31.
- 3) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, T. Ito, N. Nagai, K. Abe, S. Sumioka, M. Takayanagi, S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **419** (2015) 47

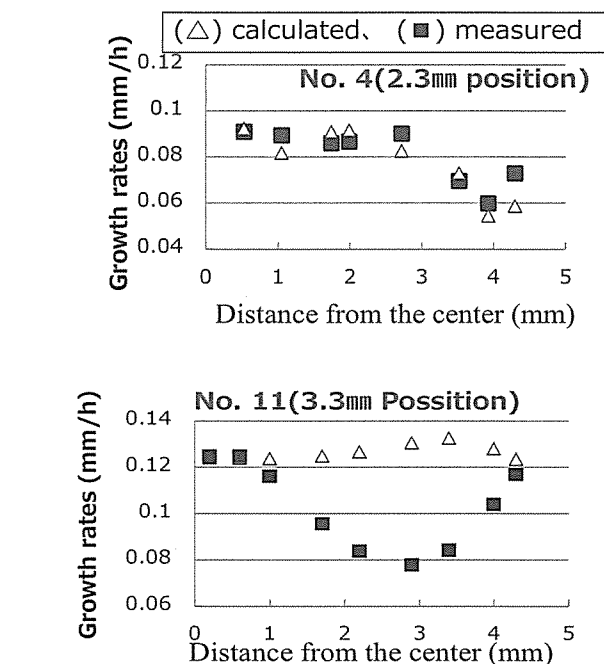


Fig.5 Growth rates determined by measuring intervals of striations and time intervals, and their comparison with calculated values using the 2D TLZ growth model equation using interface shapes and radial temperature gradient.

- 4) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **455** (2016) 49.
- 5) K. Abe, S. Sumioka, K. Sugioka, M. Kubo, T. Tsukada, K. Kinoshita, Y. Arai and Y. Inatomi: *J. Crystal Growth*, **402** (2014) 71.
- 6) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata, R. Tanaka, K. Abe, S. Sumioka, M. Kubo and S. Baba: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.* **33** (2016) 330213-1.
- 7) S. Adachi, K. Kinoshita, M. Takayanagi and H. Miyata: *J. Crystal Growth*, **334** (2011) 67.
- 8) http://isas/jaxa.jp/kiboexp/participation/application/2016_kibo-utilization-theme_select.html