

国際宇宙ステーション内の微小重力環境下における混晶半導体結晶成長

早川泰弘（静岡大電子研），稲富裕光（ISAS/JAXA），阪田薫穂（ISAS/JAXA），
石川毅彦（ISAS/JAXA），高柳昌弘（ISAS/JAXA），上垣内茂樹（HSSUMD/JAXA），
M.Arivanandhan（静岡大電子研），V.Nirmal Kumar（静岡大電子研），G.Rajesh（静岡大電子研），
小山忠信（静岡大電子研），百瀬与志美（静岡大電子研），小澤哲夫（静岡理科大学），
岡野泰則（大阪大学）

Growth of Alloy Semiconductor Crystals under Microgravity at the International Space Station

Yasuhiro Hayakawa ¹⁾, Yuko Inatomi ²⁾, Kaoruho Sakata ²⁾, Takehiko Ishikawa ²⁾,
Shigeki Kamigaichi ³⁾, Mukannan Arivanandhan ¹⁾, Velu Nirmal Kumar ¹⁾, Govindasamy Rajesh ¹⁾,
Tadanobu Koyama ¹⁾, Yoshimi Momose ¹⁾, Tetsuo Ozawa ⁴⁾, Yasunori Okano ⁵⁾

- 1) Reseach Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8011
- 2) ISAS/JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5210
- 3) HSSUMD/JAXA, 2-1-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-8505
- 4) Department of Electrical Engineering, Shizuoka Institute of Science and Technology, 2200-2 Toyosawa, Fukuroi, Shizuoka 437-8555
- 5) Graduate school of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machiganeyama, Osaka 560-8531

*E-Mail: royhaya@ipc.shizuoka.ac.jp

Abstract: InGaSb is a potential material for thermo photovoltaic and IR detector applications since lattice parameter and wavelength are controlled 6.096 ~ 6.479 Å and 1.7 ~ 6.8 μm. In_xGa_{1-x}Sb crystals were grown at the International Space Station (ISS) under microgravity conditions and a similar experiment was conducted under terrestrial conditions to understand the growth process of alloy semiconductors. This paper introduces the concept and some results obtained from 1st experiment. The effect of gravity on the growth process was made clear.

Key words: Space experiment, International space station, Alloy semiconductor, InGaSb

1. はじめに

Si_xGe_{1-x}、In_xGa_{1-x}As、In_xGa_{1-x}Sb、Cd_xZn_{1-x}Te 等に代表される混晶半導体は、その組成比を制御することで禁制帯幅や格子定数を連続的に変化させることができるため、光・電子デバイス材料として有望である。これら混晶半導体は Si や GaAs 等の基板上に気相成長法等により形成されるが、基板と薄膜層間の格子不整合により高品質な薄膜を得ることは難しい。基板そのものが混晶半導体で供給できれば本質的な改善となり、より高品質な薄膜が得られ、デバイス性能の向上も期待できる。しかし混晶半導体の基板作製は極めて困難であり、基板と薄膜層間に緩衝層を導入したり、基板上に部分的にマスクをして選択成長をするなどして品質の向上を図っているのが現状である。

混晶半導体バルク結晶の成長に影響を与える要素として、(1) 重力(溶質と熱の輸送)、(2) 偏析現象(成長の間の組成変化)、(3) 結晶の面方位、等が挙げられる。地上実験では溶液中に対流が発生するために、溶質輸送には拡散と対流が寄与する。対流が極めて抑制された

微小重力実験を行うことで、(1) 組成変動のさらに小さな均一組成の混晶半導体結晶成長、(2) 対流や拡散による溶質輸送が混晶半導体結晶成長に及ぼす効果の解明、(3) 種結晶の面方位の相違が結晶成長速度や均一組成結晶に及ぼす効果を調べ、結晶成長界面におけるカイネティクスと結晶成長速度や結晶品質との関係を明らかにできることが期待される。

早稲田大学の平田、九州大学の今石、静岡大学の熊川、早川、岡野らのグループは、InGaSb 系の材料を用いて、スペースシャトル、中国回収衛星、落下塔を利用した微小重力環境下実験を行なった。スペースシャトルを利用した微小重力環境下実験は、多元系化合物半導体の均一分散混合に対する拡散とマランゴニ対流の効果を調べた^{1,2)}。試料は In-Sb 構造及び In-GaSb-Sb サンドイッチ構造をしており、実験には自由表面の有無の相違による計 6 種類の試料を用いた。微小重力環境下では、試料の周囲に自由表面が存在すると In_{0.5}Ga_{0.5}Sb 試料の一部に突起部が形成されたが、形状はほぼ球形となった。In 濃度が高い突起部を除いては均一な濃度分布となった。

これは、マランゴニ対流が混合に寄与した可能性を示していた。一方、地上実験試料では、重力偏析のため、重力方向の上部ほど密度の小さい Ga 濃度が高くなり、密度の大きい In 濃度が低くなっていた。また、自由表面の無い試料を用いた微小重力環境下実験の In 濃度分布から、見かけの拡散係数が得られた。中国回収衛星を利用して InSb 融液への GaSb 溶解と InGaSb 結晶成長実験を行い、重力効果を調べた³⁾。微小重力環境下実験と地上の 1G 環境下実験の結果から、(1) 1G 環境下では重力偏析のために、重力方向の組成が不均一であるのに対して、微小重力環境下では結晶径方向の組成分布が均一になることや、(2) 固液界面形状が 1G 環境下では重力方向に末広がりになるのに対して、微小重力環境下ではほぼ平行になることが明らかとなった。さらに、重力レベルを変数とした自然対流計算やマランゴニ対流数値解析から、溶液内部の濃度差対流やマランゴニ対流が組成分布や固液界面形状へ大きな影響を及ぼすことがわかった^{4,6)}。

現在、国際宇宙ステーション「きぼう」内の微小重力環境下において $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶半導体の結晶成長実験を行っている。本研究の目的は、地上実験結果と比較することにより、(1) 混晶半導体バルク結晶の溶解過程や成長過程に対する重力の効果を明らかにすること、(2) 濃度差対流や拡散が均一組成の混晶半導体結晶成長に及ぼす効果を調べること、及び(3) 混晶半導体の溶解や成長過程の面方位依存性を明らかにすることである。現在、5本のサンプル(うち1本は温度設定用)中の1本のサンプルを回収し、地上参照実験との比較実験を実施した。

本報告では、(1) 均一組成混晶半導体バルク結晶成長、(2) 微小重力実験と地上予備実験、及び(3) 微小重力実験と地上参照実験の比較について紹介する。

2. 均一組成混晶半導体バルク結晶成長

均一組成の混晶半導体結晶を成長させるためには、液相の組成及び固液界面温度を一定に保つ必要がある。つまり、液相組成を一定に保つために原料を連続的に供給する事、及び固液界面温度の制御が容易であるシステム構成である事が重要である。これらの条件に適合する結晶成長法として温度差徐冷法が挙げられる。Fig.1 に示すように GaSb 種結晶、InSb 溶液形成結晶、GaSb 原料供給結晶の構成とした場合を例として、温度差徐冷法について説明する。

(a) 試料は下から GaSb 種結晶、InSb 溶液形成結晶、GaSb 原料供給結晶から構成されており、下部が低温、上部が高温となる一方向温度勾配下に設置する。

(b) 温度勾配を保持したまま全体の温度を上昇させることで、始めに融点の低い InSb 溶液形成結晶が溶

融する。

(c) さらに温度を上昇させることで GaSb 種結晶及び GaSb 原料供給結晶が InSb 融液に溶解して In-Ga-Sb 溶液を形成する。このとき、GaSb は高温なほど InSb 融液に多く溶解するため、GaSb 濃度は In-Ga-Sb 溶液上部で高く、下部で低くなる。

(d) 溶液上部の GaSb が拡散や対流により溶液下部の結晶成長界面側に輸送され、GaSb が溶液下部で過飽和、上部で未飽和となる。

(e) 溶液下部の結晶成長界面で In-Ga-Sb 結晶が成長し、溶液上部の原料供給結晶側からの GaSb の溶解が進行する。

(f) 電気炉内の温度勾配のため、結晶成長につれて成長界面が高温側に移動する結果、InGaSb 成長結晶の In 組成が低下する。そこで成長界面温度が一定になるように、最適な速度で冷却する。冷却速度は結晶成長速度と温度勾配の積で与えられる。一定時間間隔で熱パルスを経営成長系に印加することで意図的に形成した不純物濃度濃淡縞の間隔から結晶成長速度を測定する。また、溶液中の温度勾配は成長結晶の組成分布を固相線を用いて温度分布に変換し見積もる。

(g) 最適な速度で冷却することで、均一組成の InGaSb 結晶を成長させる。

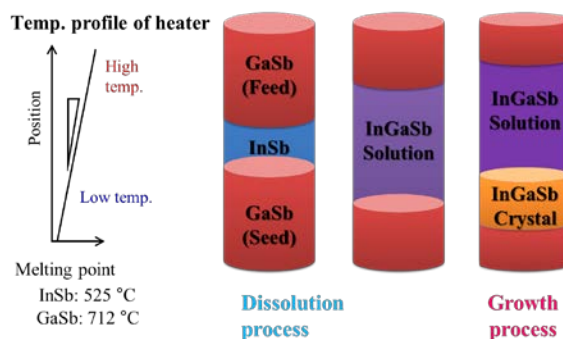


Fig.1 Temperature gradient method.

3. 微小重力実験と地上実験

国際宇宙ステーション「きぼう」内の微小重力環境を利用して、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶半導体の結晶成長実験を行っている。温度条件設定実験と 4 種類の結晶成長実験のために、面方位の異なる GaSb 種結晶と GaSb 原料供給結晶を使用して 5 本のサンプルを用意した。使用した GaSb 結晶の面方位は、{111}A、{111}B、{100}、{110}である。InSb 結晶には成長結晶に熱パルスによる成長縞を生じさせるため、 10^{19} atoms/cm³ の濃度で Te をドーピングした。GaSb 結晶は両方共に 23 mm、InSb 結晶は 4 mm の長さにした。サンプルは GaSb 種結晶、InSb 結晶、GaSb 原料供給結晶、BN サポート、BN 管、カーボンシート、石英管で構成した。

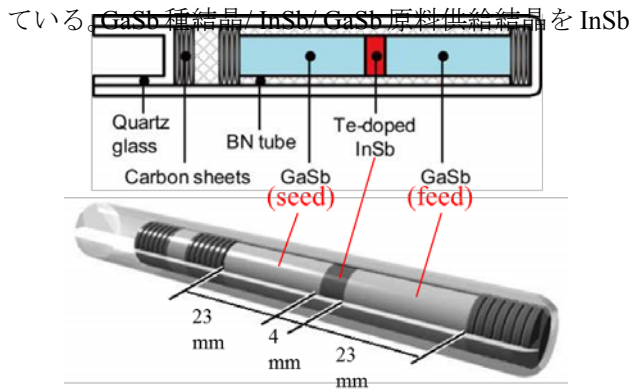


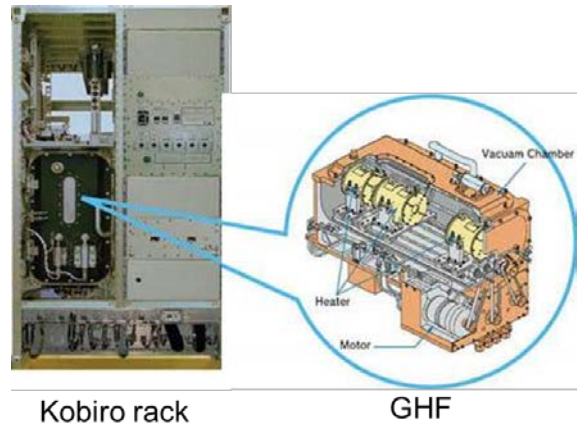
Fig.2 Schematic diagram of ampoule

結晶を挟むように BN 管に挿入し、その BN 管とカーボンシート、BN サポートを石英管にパッキングし、その後石英管をガスバーナーで封切りした。パッキングは窒素大気中で行い、封切は高真空中で行った。Fig.2 にアンブールの模式図を示す。作成したアンブールをカートリッジに挿入し、その後 Kobairo rack に搭載した温度勾配炉(GHF) に設置した。「きぼう」に搭載された GHF は自動でサンプルを交換する機構を持つ真空炉である。GHF は位置と温度を独立して調整可能な 3 つの加熱帯があり、それぞれの加熱帯の温度プロファイルに従って自動的に動作する。Fig.3 に Kobairo rack の外観写真と GHF の模式図を載せる。

炉内の温度勾配は $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ に固定した。参照温度(熱電対で測定)と温度勾配に基づいて、GaSb 種結晶の境界面を決定し制御した。固定した温度勾配下で、炉を最適な加熱速度で参照温度 $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、一定時間その温度で継続して保持した。Te ドープ InSb が完全に溶けると、GaSb 種結晶と原料供給結晶は InSb 溶液内に溶解し始め、In-Ga-Sb 溶液を形成する。種結晶/溶液界面での溶質が過飽和になると、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶は GaSb 種結晶上に自発的に成長する。

結晶の成長速度を調べるために、最適な温度での保持過程の間、様々な熱パルスを導入した。熱パルスは、炉の温度を参照温度から 1 分間で $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上昇させ 2 分間保持し、それから初めの温度まで 10 秒で冷却した。この順序を 2 時間の間隔で繰り返した。また、4 番目と 5 番目のパルス導入間隔を 1 時間とすることで、パルス導入を確認した。熱パルスの適用によって、Te 不純物濃度は分布し、成長結晶内に不純物縞が生じる。成長方向に沿って縞の間の距離を測定することで、結晶の成長速度を測定した。Fig.4 に温度と熱パルスのプロファイルを載せる。

微小重力実験のための地上予備実験として、JAXA と静岡大学で $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶半導体の結晶成長実験を行った。JAXA では GHF を、静岡大学では垂直温度勾



Kobairo rack

GHF

Fig.3 Kobairo rack and GHF

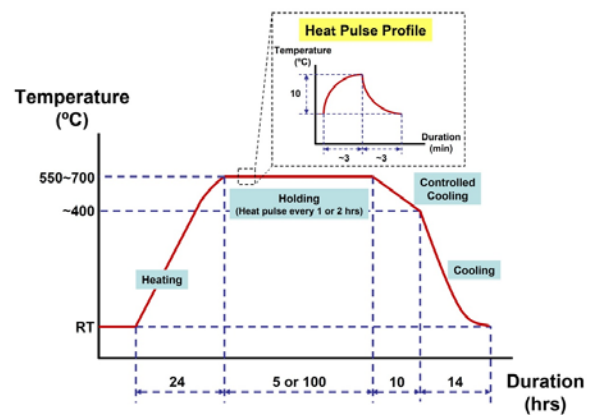


Fig.4 Temperature and heat pulse profile

配炉(VGF) を用いて結晶成長を行った。これまでに合計で 12 回の実験を行っている。

4. 微小重力実験と地上参照実験の比較

国際宇宙ステーション「きぼう」での結晶成長実験を終えて、 $\{111\}A$ の GaSb 結晶を使用したアンブールが回収された。このアンブールの $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶と、地上予備実験で $\{111\}A$ の GaSb 結晶を使用して成長した $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 結晶の比較実験を行った。

石英管から取り出した BN 管を、中の結晶も一緒にダイヤモンドソーで切断し、切断面をアルミナ粉で鏡面研磨した。その後 HF : KMnO_4 : CH_3COOH の 1 : 3 : 1 の溶液内で室温で 30 分間エッチングした。エッチング後の結晶を測定することで、微小重力実験の成長結晶は種結晶の約 2.3 mm と供給原料の約 15 mm が溶解、一方、地上予備実験の成長結晶は種結晶の約 4.9 mm と供給原料の約 11 mm が溶解したことが分かった。結果より、種結晶は 1G 下の方が、供給原料は μG 下の方が溶解する長さが大きいことが分かった。

次に成長結晶に対して、組成プロファイルとマッピング解析を電子線マイクロアナライザ (EPMA) で測定した。加えて、微分干渉光学顕微鏡で成長界面と成長縞について観察した。In 組成マッピング面

像を比較してみると、微小重力実験の結晶では種結晶境界面はほぼ平坦であったが、地上予備実験ではやや下に凸の形状を示した。原料供給結晶境界面では、微小重力実験の結晶ではほぼ平坦であったのに対して、地上予備実験の結晶では下に凸の形状であった。成長縞について比較すると、微小重力実験の結晶はすべての成長縞がはっきりと確認でき、その形状はほぼ平坦であったのに対して、地上予備実験の結晶では最初の2本が成長結晶の端でのみ確認できる状態で、すべての成長縞が下に凸の形状を示した。これは、1G下では種結晶の溶解が促進していることで、成長縞が形成することができなかったこと、また、対流による影響で、成長過程において結晶の中心部と外側で濃度あるいは温度分布が異なっているためと考えられる。

In組成プロファイル比較すると、種結晶境界面でのIn組成は、地上予備実験の結晶で0.041、微小重力実験の結晶で0.029であった。また、成長界面は地上予備実験の結晶の方が種結晶側へ移動していることが分かった。これは1G環境では種結晶の溶解する長さが大きいと、成長界面が温度の低い種結晶側へ移動しているという数値解析結果と一致した。また、微小重力実験の結晶と比べて地上予備実験の結晶ではIn組成の変動幅が大きいことが分かった。

成長距離に沿った成長速度の比較をすると成長速度は微小重力実験の結晶の方が速い結果となった。これは1G下では対流による影響で成長界面のGaSb濃度が過飽和状態になるのが遅れることが原因として考えられる。

成長結晶のエッチピット密度を測定してみると、地上予備実験の方の密度は $2.72 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であった。微小重力実験の結晶の方の密度は $2.16 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であった。結果から、微小重力実験の方がエッチピット密度が小さく、不純物や欠陥が少なくなっていた。

5. まとめ

国際宇宙ステーション「きぼう」内の微小重力環境を利用して、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶半導体の結晶成長実験を実施している。また、微小重力実験のための地上予備実験をJAXAと静岡大学で行なっている。

GaSb{111}Aの種結晶/InSb/GaSb供給原料を用いた実験試料を用いて、「きぼう」内で実験が行われた。微小重力実験試料と地上予備実験試料の特性を測定した。

エッチング後の結晶の測定結果より、種結晶は地上予備実験の方が、供給原料は微小重力実験の方が溶解する長さが大きいことが分かった。これは、地上予備実験では溶液中のGaSbがInSbより密度が小さいため、対流によって供給原料側に移動することで、種結晶境界面では溶液中のGaSb濃度が下がり、

結果として種結晶からのGaSb溶解が促進されるためであると考えられる。

EPMAで測定したIn組成を比較すると、地上予備実験の結晶よりも微小重力実験の結晶の方がIn組成の変動幅が小さいことが分かった。

成長界面の形状を比較すると、微小重力実験の結晶はほぼ平坦であったのに対して、地上予備実験の結晶はやや下に凸の形状を示した。また、成長界面付近の成長縞を比較すると、微小重力実験の結晶は成長界面の全域から成長しているのに対して、地上予備実験の結晶では最初の2本が成長結晶の端でのみ確認できる状態であった。成長縞の形状を比較すると、微小重力実験の結晶はほぼ平坦であったのに対して、地上予備実験の結晶は下に凸の形状を強く示した。

これらの結果は、重力による対流が結晶の溶解過程と成長過程に大きな影響を与えることを示している。

謝辞：本研究はJAXA、宇宙環境利用センターの多くの皆様のご支援をいただいた。科学研究費基盤研究(B)(No.22360316, 25289270, 25289087)、日本—インド国際共同研究経費、静岡大学電子工学研究所共同利用・共同研究経費を利用した。ここに、感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imaishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3613.
- 2) A. Hirata, K. Okitsu, Y. Hayakawa, Y. Okano, S. Sakai, S. Fujiwara, T. Yamaguchi, N. Imaishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa: Int.J.Applied Electromagnetics and Mechanics **10** [6] (2000) 527.
- 3) Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Hirata, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu, T.Yamaguchi and M.Kumagawa: J. Crystal Growth **213** (2000) 40.
- 4) Y. Okano, S. Umemura, Y. Enomoto, Y. Hayakawa, M. Kumagawa, A. Hirata and S. Dost: J.Crystal Growth **235** (2002) 135.
- 5) Y.Okano, J.Shimizu, Y.Hayakawa, M.Kumagawa, A.Hirata and S.Dost: J.Num.Heat Transfer Part 1, **4** (2003) 31.
- 6) T. Kimura, A. Arafune, K. Balakrishnan, T. Ozawa, N. Murakami, H. Adachi, Y. Hayakawa and M. Kumagawa: J. Crystal Growth **247** (2003) 291.