

GHF 炉による半導体混晶育成

木下恭一¹、植田稔晃¹、足立 聡¹、荒井康智¹、吉崎 泉¹、宮田浩旭²、田中涼太²、村松祐治²、依田眞一¹

¹宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部、
²(株)エイ・イー・エス

Growth of alloy semiconductors using GHF

Kyoichi Kinoshita¹, Toshiaki Ueda¹, Satoshi Adachi¹, Yasutomo Arai¹, Izumi Y'oshizaki¹, Hiroaki Miyata², Ryota Tanaka², Yuji Muramatsu², and Shinichi Yoda¹

¹Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 2-1-1, Sengen, Tsukuba, 305-8505

²Advanced Engineering Services Co. Ltd. Takezono, Tsukuba, 305-

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

Abstract: We are preparing for crystal growth experiments in microgravity using gradient heating furnace (GHF). The one-dimensional traveling liquidus-zone (TLZ) growth model is limited by the radial temperature gradient, convection in a melt and so on. Such factors affecting one-dimensionality are studied experimentally and theoretically. Reaction between the melt and cartridge materials is being investigated for analyzing safety requirements and for designing flight cartridges. Here, achievements in the present preparatory stage are reported.

Key words; Crystal growth, TLZ Method, Alloy semiconductors, GHF, Microgravity

1. はじめに

私達は残留重力の影響を受け難く、微小重力環境下で均一組成の混晶育成を可能とする新しい結晶成長方法Traveling Liquidus-Zone 法(略称TLZ法)を考案し、宇宙実験の準備を進めてきた^{1) - 4)}。温度勾配炉(GHF)の打ち上げが本決まりになりそうな情勢なので、これまでの準備状況をまとめて報告したい。

2. 実験目的とその達成に向けての準備状況

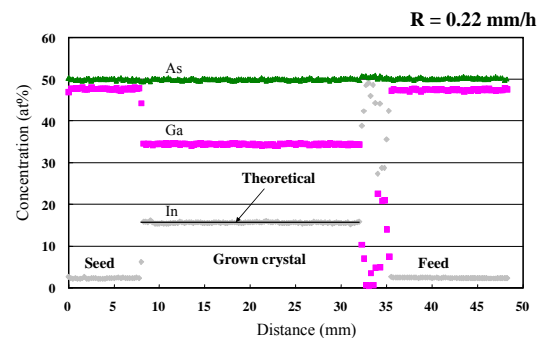
国際公募で提案した宇宙実験の目的は次の2つである。

- 1: TLZ法一次元モデルの実証
- 2: TLZ法適用限界の明確化

目的の1に関しては、一次元モデル式で結晶の自発凝固速度 R が

$$-R = \frac{D}{(C_{L0} - C_{S0})} \left(\frac{\partial C_L}{\partial Z} \right)_{Z=0} = \frac{D}{(C_{L0} - C_{S0})} \left(\frac{\partial C_L}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_{Z=0} \quad \text{----- (1)}$$

で表されるとする我々の提案を実証することである。ここで Z は界面から原料方向への距離、 D は拡散係数、 C_{L0} は成長界面における溶質の液相濃度、 C_{S0} は同じく固相濃度、 $(C_L/Z)_{Z=0}$ は成長界面における溶質の濃度勾配を表す。このモデル式に関しては、直径2mmの細い試料で地上でも融液中の対流を抑制することに成功し、予測通りの移動速度で均一組成の結晶が得られたことから、モデル式の正しさが実証できた⁴⁾。しかし、TLZ法を実際に役に立つ結晶成長方法にまで高度化するためには、2番目の目的が大変重要になってくる。



モデル式により計算される均一組成結晶成長速度と実験値の一致

Fig. 1 Compositionally uniform $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ crystal grown by the TLZ method.

TLZ法で均一組成が得られるのは(1)式で表される自発凝固速度に合わせて試料を移動させる場合である点は先に述べた通りであるが、この試料移動速度はTillerらの解析によれば、図2に示すように組成的過冷却を防止できるギリギリの境界の速度である⁵⁾。すなわちTLZ法は組成的過冷却と隣り合わせの結晶成長方法ということになり、組成的過冷却を防止する条件を明確にすることは、TLZ法で単結晶を育成するために解決しておかなければならない必須の課題である。また、別な観点から組成的過冷却に関する研究の重要性を指摘したい。それは、組成的過冷却に関しては50年以上前のTillerらの研究からほとんど進展をしておらず、発生メカニズムはおろか、発生形態なども良く分かっていない点である。組成的過冷却が発生するか否かの境界で単結晶を育成するのはTLZ

法だけであるので、この特徴を活かして積極的に組成的過冷却を発生させ、組成的過冷却の発生形態やメカニズムなどを明らかにする。Tillerらは界面不安定性にともなうセル成長も組成的過冷却に分類しているが、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 混晶系ではセル成長は生じず、組成的過冷却が発生すると融液中に固体（結晶）部分が生じる（図3）。図3の結果は、直径2mmの細管での育成例であるので、多結晶化が壁面から生じたのか、成長界面の中央部から生じたのかは判定できない。太い径の試料で組成的過冷却を発生させ、多結晶化の起こる状況を観察することは、組成的過冷却に伴う多結晶化が均質核生成により結晶の中心部から起こるのか、あるいは組成的過冷却がルツボ壁面などに不均質核生成を生じさせ、それにより多結晶化するのか、あるいは組成的過冷却度が大きくなる前に界面過冷却が増大して多結晶化が起こるのかなどのメカニズム究明が容易になる。微小重力下では、以上述べたように融液中の対流抑制により大口径均一組成の単結晶育成と意図的な組成的過冷却発生を制御して行うことができるので、組成的過冷却そのものの研究面においても大きな成果が得られると期待される。

組成的過冷却を発生させるには、温度勾配を小さくするか成長速度を速くするかさせれば良い。宇宙実験では制御の容易な、試料移動速度によって組成的過冷却度を変化させる予定である。

大口径化の場合、径方向の温度分布の影響が大きくなり一次元性が保てなくなる点も考慮しておかなければならない。直径2, 5, 10 mmの $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (x:約0.3)の結晶をTLZ法で育成し、径方向温度分布が固液界面形状と組成分布に及ぼす影響を実験と数値解析の両面から調べた。径方向の温度分布の影響は図4に示すように、直径2mmで既に認められるが、組成分布に関してはほとんど影響は認められない。直径5mmの場合、固液界面の湾曲はルツボとの壁面近傍だけで中心部分はほぼ平坦になっているように見える。しかし、組成分布を見ると中心部と周辺部で明らかな差が見られる。すなわち、中心部でInAs濃度が高くなっている。これは、固液界面が融液側に凹になっているために中心部の凝固が遅れるためと思われる。直径10mmでは径方向組成不均一性はさらに大きくなる。数値解析によれば、大口径試料での固液界面の湾曲は融液内対流の影響も大きく、対流が抑制できれば中心軸付近で界面は平坦になることが判明している。例えば直径10mmでは中心の左右2.5mmは平坦になる。この点においても、微小重力下で対流を抑制する意義は大きい。

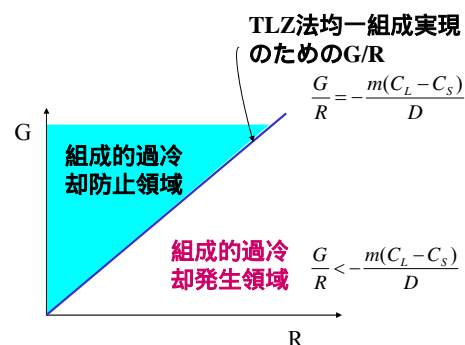


Fig. 2. Schematic illustration showing the region of constitutional supercooling and the condition of compositionally uniform crystal growth by the TLZ.

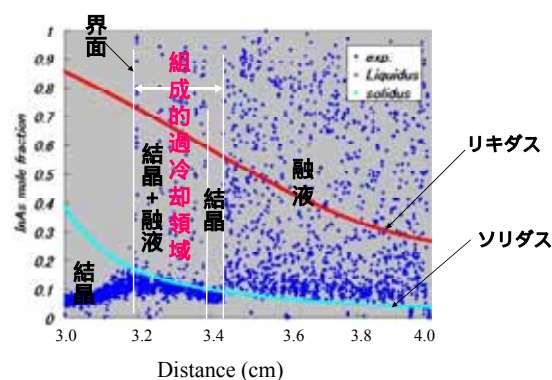
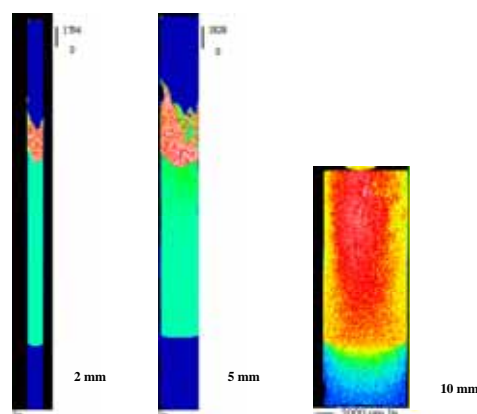


Fig. 3. Example of constitutional supercooling occurred in the $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ melt ahead of the growth interface.



EPMA組成分析結果（固液界面形状観察）

Fig. 4. Growth interface shapes of various diameter TLZ-grown crystals measured by the EPMA.

3. 宇宙実験試料

宇宙実験試料として当初予定していた $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ は毒性の強い砒素蒸気圧が高いため、安全性を保證するのが困難である。その点、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系は、融点での平衡蒸気圧も低く安全確保が容易である。またこれまでの研究から、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ は単結晶化が極めて困難で $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系の方が単結晶化が容易であると分かってきた。以上に加え、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系は高速電子デバイス用基板材料としての期待が高い点を考慮し、宇宙実験試料を $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系に変更したい。TLZ法の原理が $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ 系だけではなく $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系にも適用できることを示すことは、TLZ法の原理の普遍性の実証にもなると判断する。

4. まとめ

国際公募に応募してフライト実験への候補テーマとして選定されている混晶半導体の結晶成長実験準備状況をまとめた。実験目的であるTLZ法の一次元モデルの検証に関しては、ほぼ終了したと考えており、残された課題はTLZ法の適用限界の把握である。組成的過冷却発生や径方向温度分布の影響などがTLZ法の適用限界を決める大きな要因である。これらの要因をきちんと解析するためには大口径試料で融液内の対流の影響を排除する必要があり、その点微小重力下実験が有意義である。今後は、実験条件の詳細を決めるとともに、カートリッジ材と試料との安全解析、供試体の設計・製作などを進めていく予定である。

参考文献

- 1) Kinoshita K., H. Kato, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu, S. Yoda, "Homogeneous $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ crystal growth by the traveling liquidus zone method", *J. Cryst. Growth*, **225**, 59 (2001)
- 2) Kinoshita K., Y. Hanaue, H. Nakamura, S. Yoda, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu, "Growth of homogeneous mixed crystals of $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ by the traveling liquidus-zone method", *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 1859 (2002).
- 3) 木下恭一, 緒方康行, 越川尚清, 足立 聡, 松本 聡, 岩井正行, 鶴 哲也, 村松祐治, 中村裕彦, 前川 透, 依田真一: TLZ (Traveling Liquidus-Zone)法による均一組成 $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 単結晶育成、*日本結晶成長学会誌* **29**, 349 (2002).
- 4) Nakamura H., Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda, "A one-dimensional model to predict the growth conditions of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloy crystals grown by the traveling liquidus-zone method", *J. Cryst. Growth*, **258**, 49 (2003).
- 5) Tiller W. A., K. A. Jackson, J. W. Rutter, and R. Chalmers, "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals", *Acta Metall.*, **1**, 428 (1953).