

浮遊帯域溶融法による化合物半導体 InSb単結晶の育成

代表研究者： 中谷 功 (科学技術庁金属材料技術研究所)
 共同研究者： 高橋 總 (科学技術庁金属材料技術研究所)
 共同研究者： 小澤 清 (科学技術庁金属材料技術研究所)
 共同研究者： 西田 勲夫 (科学技術庁金属材料技術研究所)

要 旨

微小重力下での融液からの結晶成長の特徴を明確にするために、1992年9月スペースシャトルエンタープライズ号(STS47)に搭載した赤外線イメージ炉を用いてインジウムアンチモン(InSb)の浮遊帯域溶融法結晶成長実験を行った。その結果、直径20mm、長さ100mmのInSb単結晶を作ること成功した。この実験は微小重力環境で浮遊帯域溶融法で化合物半導体の育成を行った最初の実験であり、その単結晶の大きさは過去のすべての宇宙での結晶成長実験の中で最も大きいものである。この実験により宇宙空間の微小重力環境が大型の単結晶の作製に適していることが実証され、また浮遊帯域溶融法が微重力環境において、過去の宇宙実験でなされたシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)と同様に化合物半導体にも有効であることが証明された。結晶成長中浮遊帯表面は酸化インジウム(In_2O_3)の薄い皮膜で様に覆われ、自由表面が存在しなかった。すなわち、結晶成長は薄い酸化皮膜に拘束された状態で進んでいった。

得られた単結晶の転位密度は $8.2 \times 10^2 / \text{cm}^2$ であり、種結晶として用いた地上でフローティング法で作成したInSb単結晶の転位密度が $2.2 \times 10^3 / \text{cm}^2$ であるのに比べて、著しく低くなった。また真性温度領域でのキャリア濃度については得られた単結晶のそれは $4.6 \times 10^{19} / \text{m}^3$ であり、種結晶のそれが $1.7 \times 10^{20} / \text{m}^3$ であるのに対して、著しく減少した。すなわち、結晶学的にもまた電気的にも微小重力環境で作製したものは地上で作製したものより高品位であることが分かった。

微小重力下では融液に重力誘起の熱対流がないことに加え、融液が薄い酸化皮膜に覆われたことにより、表面張力誘起流が起こらず、融液はほとんど流動しない状態で結晶成長が進んだものと考えられる。また薄い酸化皮膜は柔軟であり、成長結晶に対して応力や歪を与えることなく、同時に結晶の構成元素で構成されているため成長結晶に汚染をおよぼさない。このように酸化皮膜は融液に対する理想的な容器の役割をなすものと考えられる。微小重力環境で得られた結晶が高品位であった理由はこのような理由によっている。

I. 序 論

浮遊帯域溶融法は、棒状試料の中間部を帯状に溶融させ、その溶融部分重力に抗して、融液自身がつもつ表面張力により支えながら、試料の長さ方向に移動させることにより材料の精製を行ったり、あるいは試料支持ツボの一端に種結晶を付けて、チヨクラスキ法と類似の方法により単結晶の育成を行う方法である。浮遊帯域溶融法は融液に対して容器を用いないため、容器に起因する汚染がないことが特徴であり、古く Kechにより半導体吸Si単結晶の作成に対して初めて行われた⁽¹⁾。現在でも Si に対して最もよく用いられ織り、無転位 Si がこの方法により工業的規模で生産されている。また浮遊帯域溶融法は W, Mo, Nbなどのように適当なルツボ材料のない高融点材料、さらにLaB6, TiC, TaC, YFeO3, YIG, MgFe2O4 などルツボに対して反応性の強い材料の単結晶育成の分野で利用されている。加熱方法としては高周波誘導加熱法、赤外線加熱法、電子ビーム加熱法などがあり、それぞれ対象物質により使い分けられる。

しかしながら、浮遊帯域溶融法では表面張力により重力に抗して支えることのできる浮遊帯の大きさに制限があり、あまり大口径の単結晶を得ることができない。その制限は Heiwang により解析されている⁽²⁾。その結果によると、垂直に保持された充分大きい直径をもつ浮遊帯では、安定に保持される浮遊帯の高さ l は、次のように与えられる。

$$l \leq \kappa \{ \gamma / (\rho \cdot g) \}^{1/2}, \quad (1)$$

ただし、 γ は融液の表面張力、 ρ は融液の密度、 g は重力加速度であり、 κ は無次元も量で約2.83である。一方直径 $2R$ の棒状試料の中心部まで融解させるためには、加熱方法によっても異なるが、浮遊帯の高さ l はおおよそ次式のようなになる。

$$2.4R \leq l \quad (2)$$

その結果、得られる単結晶の最大直径は物質固有の物理量である融液の表面張力 γ とその密度 ρ により制限されることになる。高融点材料は一般に γ が大きく、その意味でも浮遊帯域溶融法の対象に都合のよい材料であるが、大口径のものを得るためには、融液に細いくびれを作り、その周りに誘導コイルを置き、渦電流により融液を重力と反対向きに浮揚して、融液を安定に保持する方法がとられている⁽³⁾。また棒状試料に直接直流電流を流し、同時に電流に対して直角に静磁界をかけてローレンツ力により融液を持ち上げる方法なども試みられている。一方表面張力が小さく、密度が大きい材料（一般に低融点材料であることが多い）では、浮遊帯域溶融法で融液を重力に抗して支えることが困難になり、浮遊帯域溶融法は適用されていない。

著者らは半導体材料の中で最も密度が大きく、また表面張力も小さい物質としていままで浮遊帯域溶融法の対象とされなかったインジウムアンチモン (InSb) を選び、その重力条件下で浮遊帯域溶融法の実験を行い、円柱状試料を用いて、浮遊帯域溶融法の限界を求める研究を行った⁽⁴⁾。なお InSb 融液の密度 ρ は $5.78 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、融点近傍の表

面張力 γ は0.290 N/mである⁽⁴⁾。その結果、直径が約5mm以下のInSb単結晶の成長が地上において育成できるほぼ最大直径であること。同時に浮遊帯域溶融法の利点は失われることなく、他の物質と同様に高純度でかつ結晶完全性の高い単結晶が得られることを確認した⁽⁴⁾。

しかしながら、微小重力環境下での浮遊帯域溶融法では、物質の表面張力や密度に制限されることなく、安定に保持できる直径は理論的には無限大なので⁽⁵⁾、対象物質の種類を問わず大直径の結晶成長が可能であり、また形状の制御も極めて容易になると考えられる。結晶成長にとって融液の流れは、成長界面の温度の揺らぎと結合し、温度の揺らぎを通して、成長結晶中の不純物濃度の揺らぎを引きおこす、その組成の揺らぎは成長縞 (Growth striation) として結晶中に取り込まれ、結晶欠陥の発生を招く。微小重力条件下では重力条件のもとで支配的であった重力誘起の熱対流が存在しないので、融液の擾乱の要素は一つ減るわけであるが、浮遊帯域溶融法のような融液の自由表面が広く存在するような結晶成長系では、それまで重力誘起流の陰に隠れて見えなかった表面張力誘起流があらわになる。

現在までに宇宙空間を利用した浮遊帯域溶融法実験は赤外線イメージ炉を用いて、元素半導体のシリコン (Si)^{(6)~(8)} 及びゲルマニウム (Ge)⁽⁹⁾ についてなされている。それらのサイズはそれぞれ直径が9mm、及び5mmであった。その結果、これらの元素半導体に関して単結晶は得られ、微小重力下での浮遊帯域溶融法が可能であることが立証されたが、これら宇宙空間で育成した単結晶においても、成長縞は地上で育成したものと同じように出現した。このことは微小重力環境においても表面張力誘起流が依然として影響を持ち、融液の流動は止められないことを意味している。このため最近では、宇宙空間で良質の結晶が育成できるという古くからの考えに疑いがもたれるようになった。したがってそれ以後の宇宙実験は石英アンプルに封入し、融液を保持し、自由表面が存在しないようにして結晶成長実験がなされている。しかしながらアンプル壁で拘束した融液結晶成長法は浮遊帯域溶融法の利点を打ち消す方法である。

以上のような背景で、本研究は微小重力環境で初めて浮遊帯域溶融法で化合物半導体を取り上げ、微小重力環境での浮遊帯域溶融法が化合物半導体においても有効であることを検証すると同時に、表面張力が小さく、かつ密度の大きいInSbに対して、今までの宇宙実験の中で最大の直径20mmの単結晶の育成を行い、微小重力環境が材料の表面張力や密度の大きさに係わらず大型単結晶の育成に適していることを立証することを目的として行った。さらに本研究ではInSb融液表面を薄い酸化インジウム (In_2O_3) の皮膜で覆うことにより表面張力誘起流の発生を防ぎ、微小重力環境を利用することによりどこまで高品位の単結晶の成長が可能であるかを検証することを目的とした。

II. 実験方法

II. 1. 単結晶成長宇宙実験

宇宙実験はスペースシャトルエンテパー号 (STS47) のスペースラブ (宇宙実験室) に搭載した共通

実験装置の赤外線イメージ炉を用いて行い、飛行6日目から7日目にかけて、日本時間9月19日18時30分に開始し、20日3時17分に終了した。用いた赤外線イメージ炉の概略図を図1に示す。赤外線イメージ炉は双楕円型であり、相互に一つの焦点を共有する2個の回転楕円面鏡のそれぞれの焦点に出力500Wのハロゲンランプが固定されている。それらハロゲンランプからの輻射赤外線がイメージ炉中心軸に設けた透明石英保護管を通して、2個の回転楕円面鏡によって共有された焦点に集中する配置になっており、その集中点において浮遊帯が形成される。透明石英保護管内部は外界と気密が保たれており、高真空または不活性ガス雰囲気にすることができる。なおハロゲンランプのフィラメントの形状は $7 \times 7 \text{mm}^2$ の正方形であり、したがって焦点の大きさもその程度である。下部シャフトにはInSb種結晶丸棒が固定され、一方上部シャフトの下端には原料のInSb多結晶丸棒が固定され、それぞれのシャフトは独立に回転し、かつ上部シャフトと回転楕円面鏡はそれぞれ独立に上下方向に並進運動をする。浮遊帯域の像は回転楕円面鏡の側壁にあけた小さな穴を通して、光学系により系外に導かれ、ビデオカメラにより撮像され、軌道上で録画されると同時に、地上にダウンロードされた。

結晶成長実験に用いたInSb原料結晶は、直径20mmの不純物無添加n型InSb多結晶丸棒であり、また種結晶は原料結晶と同一直径の $\langle 111 \rangle$ B方位をもつ不純物無添加n型InSb単結晶丸棒であり、その真性温度領域でのキャリア濃度は $1.7 \times 10^{20} / \text{m}^3$ である。なおこれらのInSb結晶は地上においてSbを過剰に加えない原料インゴットを10回帯域精製を行って作製したものである。

結晶成長は両結晶を同一向きに6回/minの速さで回転しながら図2に示したプロセスにより行った。すなわち下部の種結晶と上部の多結晶の間に約2mmの間隙を設け(図2(1))、間隙の中央部に回転楕円面鏡の焦点を合わせ、両結晶の先端部を加熱し、半球状の融液を形成した(図2(2))。その後、両結晶を近づけ、両液滴を融合させ、注意深くハロゲンランプの電力を調節しながら、安定な浮遊帯を形成した(図2(3))。このまま10分間保持し、熱平衡状態を実現した後、0.50mm/minの速さで20分間回転楕円面鏡を下げながら、種結晶側を融解させ、種付けを行った(図2(4))。さらに0.33mm/minの速さで回転楕円面鏡を上方に移動させながら、原料結晶側を融解させ、種結晶側を凝固させながら、結晶成長を行った(図2(5))。結晶成長時間は170分であった。結晶成長終了後はハロゲンランプの電力を減少させながら、両結晶を引き離し、浮遊帯を切断し、その後除冷を行った(図2(7))。なお、上記プロセスに先立ちイメージ炉を高真空に排気した後、プロセスの終了まで1.8 l/minの流量で超高純度Arガスを流し続けた。この実験により直径が20~30mm、長さが100mmのInSb単結晶が得られた。

2. 単結晶のキャラクタリゼーションの方法

地上の帰還した試料はその表面が薄い酸化皮膜により覆われ、光干渉色を呈していた。まず作製した試料の表面の化学組成をX線マイクロアナライザにより分析した。その後、単結晶を単結晶中心軸 $\langle 111 \rangle$ を含む(123)面で縦割りにし、それぞれの断面を研磨し、化学エッチングを施した。それらの表面を光学顕微鏡により観察するとともに、反射X線ホログラフィにより結晶欠陥の観察を行い、宇宙で作製した結晶の結晶学的評価を行った。さらに4点法により成長軸に沿って電気抵抗の分布を測定した。

次に2等分した一方の側を中心軸に垂直に厚さ500 μ mの125枚のウエハに切断した。したがってウエハの両面はそれぞれ(111)B面並びに(111)A面である。種結晶部分ならびに成長成長結晶部分のウエハのいくつかについて、ラッピング、ポリッシングを行い、HNO₃/HF/C H₃COOHの5/3/3の溶液を用い化学エッチングを行い、厚さ約100 μ mの薄板に成形した。

薄板状結晶についてMoK α 線を用い透過X線ホログラフ法により結晶欠陥の解析を行い、また(111)A面に現れるエッチャット並びに介在物を観察した。観察は微分干渉顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用い、介在物の組成分析は電子線により励起した特性X線のエネルギー分析により行った。

Ⅲ. 結果

浮遊帯の融液表面は宇宙空間での結晶成長プロセス中に薄い酸化皮膜で覆われた。酸化皮膜は一様で滑らかであった。浮遊帯は融液自身の表面張力で支えられたのではなく、酸化物の表皮の張力で支えられ、凝固プロセスはその表皮に拘束された形で進行した。

写真1に宇宙で作製したInSb結晶の写真を示す。また写真2に(123)面に平行に縦割りにし、研磨を行い、化学エッチングを施した表面を示す。得られたInSb結晶はいくつかの成長双晶を含み、また表面近傍にはいくつかの異常な結晶粒が観測された。しかしながら、X線ホログラフから成長結晶の大部分は転位密度が低い高品位の単結晶であることが分かり、また融液が流動することにより発生する特徴的な成長縞は観測されなかった。図3は縦割り断面の中心部の成長軸に沿った電気抵抗の分布である。電気抵抗の値は種単結晶部分での 4×10^{-5} ohm \cdot m から結晶成長が進むのに伴って 8×10^{-5} ohm \cdot m まで成長軸にそって増大している。このことは微小重力環境での結晶成長プロセスにより結晶の有効な純化がなされたことを示唆している。このような高品質の単結晶が得られたことについて、薄い酸化物皮膜が成長する結晶に対して種々の結晶欠陥の原因となる応力を与えることのない柔軟な容器の役割をなしたこと、並びに重力誘起の熱対流がないことに加え、酸化皮膜が融液表面で発生するマランゴニ流を防ぎ、融液の流れのない場で結晶化が進行したことが原因として考えられる。

この実験により、微小重力下で大型の化合物半導体結晶の育成が浮遊帯域溶融法により可能であることが明らかになり、そのための技術が確立された。またこの実験は酸化物皮膜で融液を覆って単結晶を育成するという半導体単結晶を作製するために有効な新しい宇宙プロセス技術をもたらした。

参考文献

- (4) 中谷 功, 増本 剛, 高橋 聰, 西田勲夫, 清沢昭雄, 小口信行: 日本金属学会誌 54(1990), 1024-1029.
- (5) 中谷 功, 高橋 聰: 日本マイクロ重力応用学会報 3(1986), 2-4.
- (6) A. Eyer, R. Nitsche and H. Zimmermann: J. Cryst. Growth 47(1979), 219-229.

- (7) H. Kolker: Proc. 5th European Sympo. Material Science under Microgravity (1984), 169-171.
- (8) A. Eyer, H. Leiste and R. Nitsche: Proc. 5th European Sympo. Material Science under Microgravity(1984), 173-182.
- (9) T. Carlberg: Proc. 5th European Sympo. Material Science under Microgravity(1984), 367-373.

(図, 写真の説明)

図 1. 赤外線イメージ炉による浮遊帯域溶融法の概略図. 回転楕円面鏡の焦点部に融液の浮遊帯が形成され, 表面張力により保持される.

図 2. 微小重力下での浮遊帯域溶融法結晶成長のプロセス.

写真 1. 宇宙実験で作製したInSb単結晶.

写真 2. 宇宙実験で作製したInSb単結晶の成長軸に平行な断面の化学エッチングを施した表面.

図 3. 成長軸に平行な断面の中心部の成長軸に沿った電気抵抗の分布.

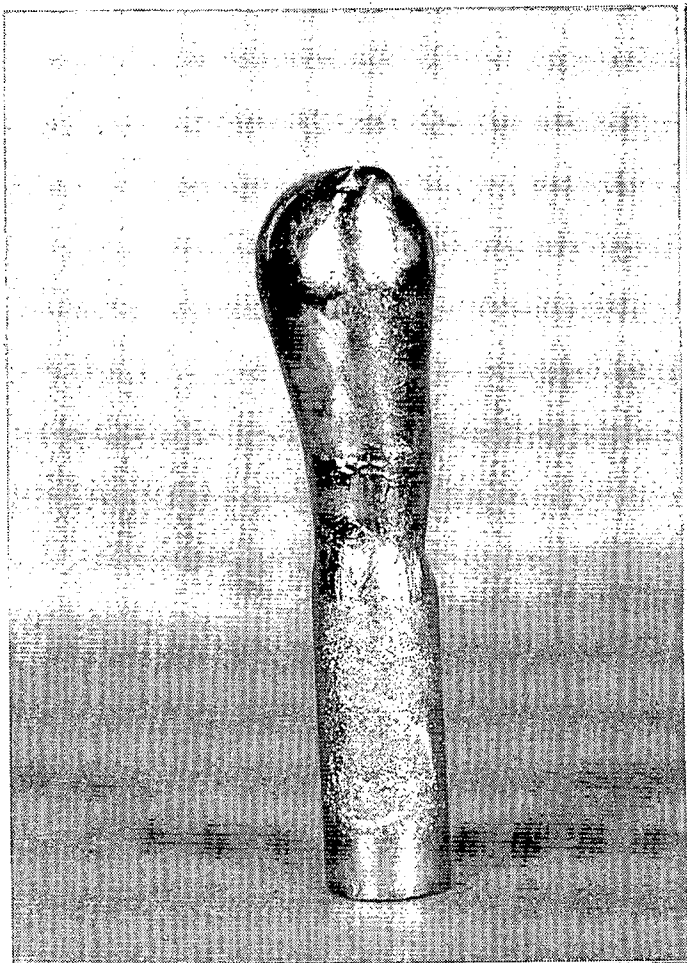


写真 1 宇宙実験で作製したInSb結晶.

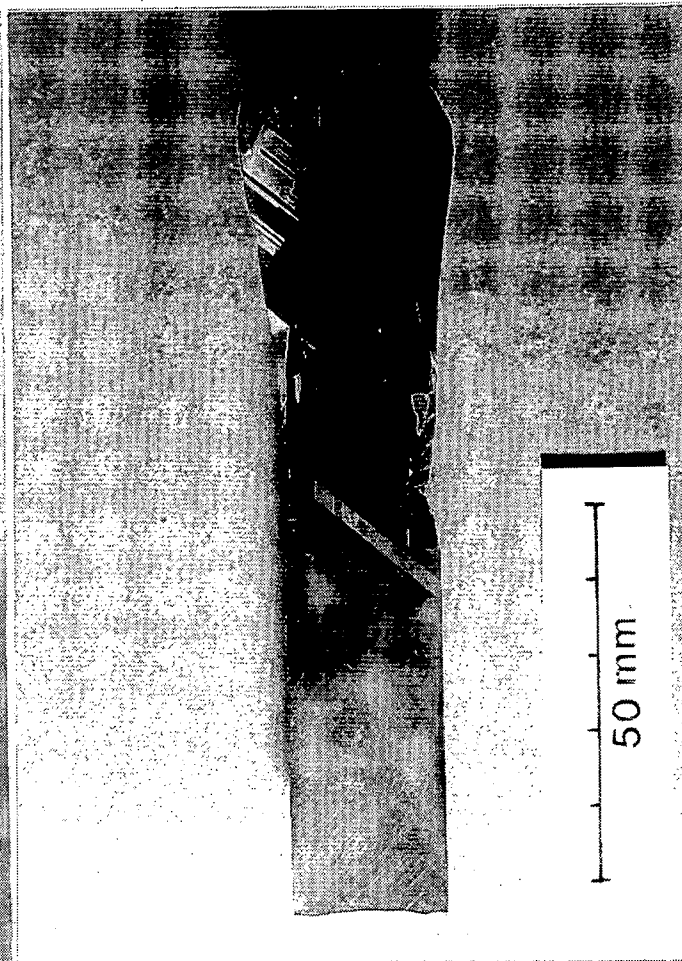


写真 2 宇宙実験で作製したInSb結晶の成長軸に平行な断面の化学エッチングを施した表面の写真.

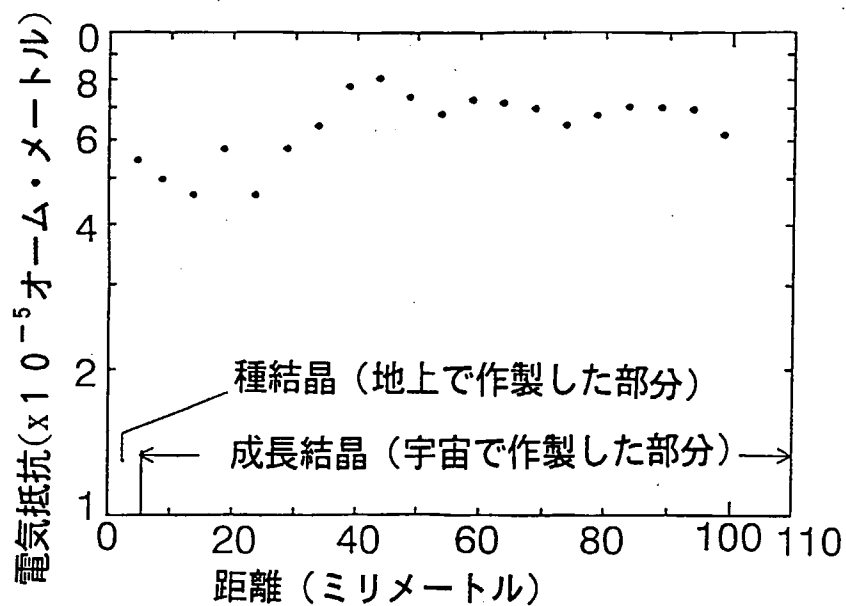


図3 成長軸に平行な断面の中心部の成長軸に沿った電気抵抗の分布.

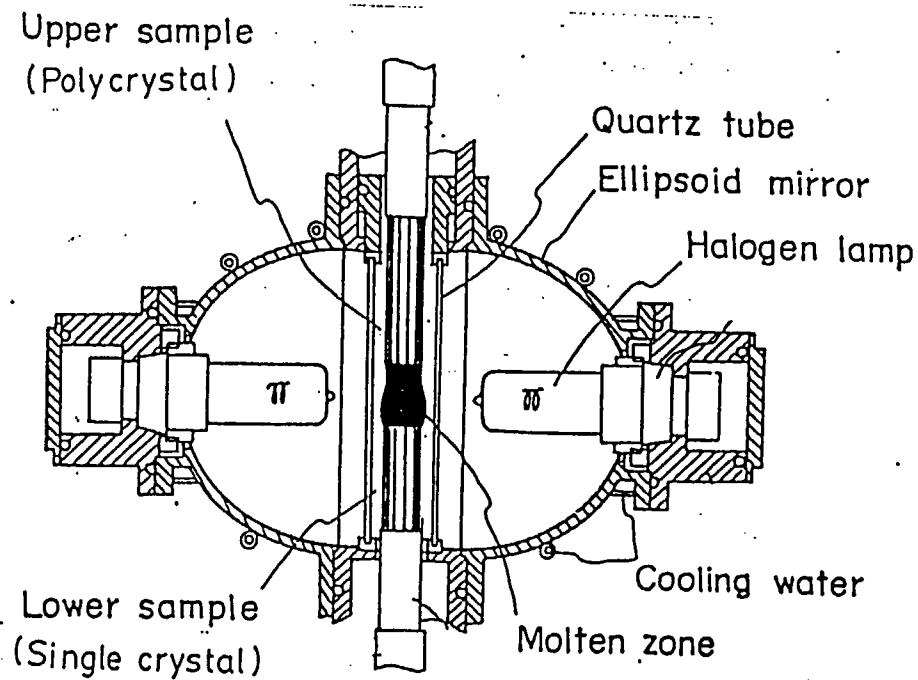


図 1. 赤外線イメージ炉による浮遊帯域熔融法の概略図.
 回転楕円面鏡の焦点部に融液の浮遊帯が形成され、
 表面張力により保持される。

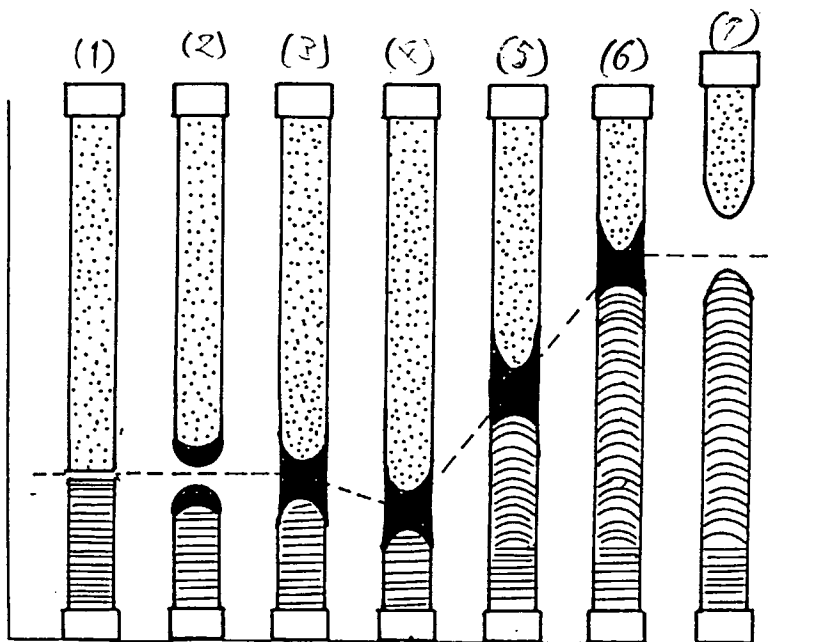


図 2. 微小重力下での浮遊帯域熔融法結晶成長の7°プロセス。