

「無重力環境下における化合物半導体結晶の作製 (InGaAsの研究)」

代表研究者：龍見 雅美 (住友電気工業株式会社)
 共同研究者：村井 重夫 (住友電気工業株式会社)
 白川 二 (住友電気工業株式会社)
 荒木 高志 (住友電気工業株式会社)
 藤原 伸介 (住友電気工業株式会社)

要旨

三元系化合物半導体である $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($x=0.03$) 結晶を、地上で水平ブリッジマン法 (HB法) と垂直ブリッジマン法 (VB法) を用いて成長させた。さらに微小重力環境下においてブリッジマン法で成長させることによって、融液対流と偏析現象に関する研究を行った。そして微小重力環境下で結晶成長を行うことによる、均一な組成を持った三元系結晶育成の可能性を調査した。

地上でHB法で成長した InGaAs 結晶中のGaの偏析係数は3.2であり、微小重力環境下で成長した結晶中のGaの偏析係数は2.6であった。種結晶部では直径が細い (4 mm) ため、偏析係数が1になること、すなわちGa組成が均一になることが期待されていたが、Ga組成の均一化は得られなかった。これらの結果はCamelの予測と一致し、 InGaAs の系では、微小重力環境下での結晶成長においてさえ、Ga組成の均一化が困難であるという結論を得た。

しかしながら、 InGaAs 結晶をVB法で成長させれば、均一なGa組成分布を持つ結晶を育成できることを見いだした。この結晶の成長初期部には、Ga濃度の遷移領域が観察された。VB法でのGa組成の均一化は、Camelの理論では説明できない。初期の遷移領域のGa濃度分布は、Tillerの理論に良く一致し、この理論からGaの平衡偏析係数として3.1を得た。この値は、他の結晶成長実験から算出した値と、良い一致を示す。しかしながら、この理論から算出した InGaAs 融液中のGaの拡散係数は、 $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、他の実験から求めた値の約3倍であった。

序論

化合物半導体結晶は、高速のIC、レーザや受発光素子のような光電子素子用として有望な材料である。現在では、GaAsやInPなどの二元系バルク結晶が、これらの素子の基板材料として実用化されている。三元系あるいは、より多元系の化合物半導体結晶基板が開発されれば、格子定数や禁制帯幅を自由に制御することができ、高品質の素子を設計することが可能になる。そのため微視的、巨視的に均一な組成をもつ、多元系化合物半導体結晶を作製することが望まれている。しかしながら、偏析現象のために、そのような結晶を成長することは困難

である。この偏析現象はBurton, Prim, Slichterにより現象論的に取り扱われている[1]。この理論(BPS理論)は、固液界面に溶質境界面の概念を導入することによって偏析現象を取り扱っており、結晶組成を均一にするためには、融液対流を抑制することが重要であることを示唆している。そのため融液対流がほとんど無い宇宙での結晶成長が試みられている[2-7]。

近年Came1らが、BPS理論に融液対流を取り入れ、成長条件と物性定数によって決まる無次元の流体力学的な量を使って、偏析現象を典型的な様式に分類した[8]。我々は $In_{1-x}Ga_xAs$ ($x=0.03$)結晶の成長を、地上では水平ブリッジマン法(HB法)および垂直ブリッジマン法(VB法)を用いて行い、さらに微小重力環境下でブリッジマン法で行った。これらの実験結果とCame1の理論から、偏析現象に対する融液対流の影響を明らかにすることを試みた。そしてInGaAs結晶中のGa濃度の均一化の可能性を調べた。

実験試料及び方法

我々の実験の目的は、InAsとGaAsの混合物であるInGaAs結晶の成長時に、融液対流が結晶成長、特に組成分布に与える効果を明らかにすることである。一般に融液対流のない状態で、融液を一方向性凝固させることによって、固化した結晶の組成分布を、成長方向に沿って均一にすることができると考えられている。そこで我々は、地上及び、宇宙(微小重力環境下)での結晶成長を試みた。まず微小重力環境下で均一なGa組成分布を持った結晶を成長するための成長条件の検討を行った。

組成比選択

図1に、InAs-GaAs系の擬二元系の状態図を示す[9]。この系はInAsとGaAsの全律固溶型の物質である。そして融点が高く、融点でのAsの解離圧は、組成に応じて変化するが、0.3から1atmまでの高い圧力である[10, 11]。この系ではGa組成比が小さいほど、融点が低くなり、Asの解離圧も低くなって結晶成長を行い易くなるので、Ga組成として0.03を選択した。すなわち $In_{0.97}Ga_{0.03}As$ の結晶成長を行うことにした。

成長速度選択

結晶の成長速度は、Gaの偏析および組成的過冷却の発生を抑制するための、重要な成長条件である。また固液界面での温度勾配も重要な条件である。ここでは成長速度に関する考察を説明する。温度勾配に関しては、後で詳しく述べる。

まず我々は、微小重力環境下で均一な組成を持つ結晶の成長条件を考えた。融液対流が無視できる条件下で、一方向成長した結晶中の溶質分布は、Tillerによって次式で表されている[12]。

$$C_s = C_0 \left\{ 1 + (k_0 - 1) \exp \left(- \frac{k_0 R}{D} x \right) \right\} \quad (2.1)$$

ここで、 C_s は成長開始点から測った位置 x での溶質濃度、 C_0 は成長開始前の溶質濃度、 k_0 は平衡偏析係数、 D は溶質の拡散係数、 R は成長速度を表す。図2は、(2.1)から求められる成長方向に沿った溶質濃度の分布を表す。成長初期の C_s の減少は、成長界面前方に定常的な濃度分布（溶質境界層）が形成されるまでの過渡的なプロセスに由来する。この領域は初期遷移領域と呼ばれ、 D/k_0R の特性長を持つ。従って $x \gg D/k_0R$ を満足する領域では、組成分布が均一になると考えられる。成長させた結晶が、組成が均一な領域を持つためには、成長速度 R と成長時間 t を掛け合わせた値である結晶長が、この条件を満たせば良い。すなわち下記の条件を満足する成長速度を選択すれば良いことになる。

$$R \gg \sqrt{\frac{D}{k_0 t}} \quad (2.2)$$

組成的過冷却を抑止するための条件は、次式で表される [12]。

$$\frac{G}{R} > \frac{m C_0}{D} \frac{k_0 - 1}{k_0} \quad (2.3)$$

ここで、 G は温度勾配、 m は状態図中の液相線の勾配を表す。

条件(2.2)と(2.3)を満たす成長速度 R を見積もるためには、 K_0 （平衡偏析係数）及び D （拡散係数）の値を知る必要がある。

・拡散係数の決定

InAs 融液中での Ga の拡散係数を決定するために、下記の実験を行った。2mm角の InGaAs と InAs のロッドを、カーボン板上の溝の中でつぎ合わせた。そしてカーボン板ごと、石英アンブル中に真空封入した。このアンブルを 953°C で240秒間加熱した後、電子線プローブマイクロ分析法（EPMA法）で、界面近傍での Ga 濃度分布を測定した。図3に測定結果を示す。このデータを、次式の拡散式 [13] にフィッティングすることによって拡散係数を決定した。

$$C(x, t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \right) \quad (2.4)$$

ここで、 $C(x, t)$ は界面から x cm 離れた位置での、 t 秒後の溶質濃度を表す。I

n A s 融液中の G a の拡散係数 D として、 $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ を得た。

・平衡偏析係数の決定

液体封止チョクラルスキー (LEC) 法で InGaAs 結晶を成長したときの実効偏析係数を求めた。成長させた結晶中の G a 濃度分布は、プラズマ分光発光法 (ICP-AES) で測定した。測定した G a 濃度を、ノーマルフリージンの式 (後述) にフィティングすることによって、実効偏析係数として 3.2 を得た。BPS 理論から、境界層厚さが十分に薄いとき、実効偏析係数は平衡偏析係数に等しくなることが分かる。一般に LEC 法で結晶成長を行った時、融液対流は強く、境界層厚さが薄くなり、実効偏析係数は平衡偏析係数にほぼ等しくなる。そこで平衡偏析係数として、LEC 法で得られた実効偏析係数 3.2 を使用することにした。

上述の拡散係数と平衡偏析係数

$$D = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ s}$$

$$K_0 = 3.2$$

及び以下の値

$$G = 60 \text{ }^\circ\text{C} / \text{ cm}$$

$$m = 350 \text{ }^\circ\text{C} / \text{ mol}$$

$$C_0 = 0.03 \text{ mol} \%$$

を条件 (2.2) と (2.3) に代入することによって、成長速度に対する制限条件が得られる。温度勾配 G に関しては後で詳しく述べる。得られた成長速度の範囲を次式に示す。

$$0.46 \text{ mm} / \text{ h} \ll R < 4.2 \text{ mm} / \text{ h}. \quad (2.5)$$

成長速度として、 $4.0 \text{ mm} / \text{ h}$ を用いることにした。

サンプルの作製

・InGaAs 多結晶の合成

我々の実験では、均一な組成分布を持った InGaAs 融液から、InGaAs 結晶を成長しなければならない。微小重力環境下では、融液対流がほとんど無いので、融液組成の均一化は拡散のみによって行われる。したがって、宇宙実験での 43 分という短いエージング時間で融液組成を均一にするには、出発原料として、少なくとも巨視的には均一な組成分布を持った原料多結晶を使用することが必要である。巨視的に均一であれば、エージング時間中の拡散によって、微視的な不均一を解消することができ、融液組成を完全に均一にすることができる。そこで巨視的には均一な InGaAs 多結晶原料を合成するために、InGaAs 融液を急冷して、InGaAs 多結晶を合成することを試みた。図 4 に示すように、石英管中の InAs と GaAs の多結晶を、窒素 20 気圧のもとで B₂O₃ 液体封止材を使用して封止した (As の解離を防止する) 状態で熔融した。完全に熔融混合させた後で、融液を急冷して InGaAs 多結晶を合成した。急

冷条件を最適化することによって、割れや気泡の無い多結晶を得ることができた。この多結晶の粒径は1 mm以下であった。E P M A法による組成分析の結果、微視的には約0.2 mmの周期で組成が揺らいているが、巨視的には結晶全体にわたって組成が均一であることを確認した。43分間のエージング時間でのGaの拡散長(\sqrt{DT})は約2 mmであるので、この原料を宇宙実験に用いれば、組成が均一なInGaAs融液からInGaAs結晶を成長できると考えられる。

・サンプル形状

このようにして準備したInGaAs多結晶を、図5に示すような形状に切り出してサンプルを作製した。また $\langle 100 \rangle$ 方位をもつInAs種結晶を準備した。

アンブル構造

図6にアンブル構造を示す。原料は比較的高いAsの解離圧をもっているため、気密容器に封入する必要がある。十分な安全性を確保するために、種結晶とInGaAs多結晶を、石英の2重アンブルに封入し、さらにタンタル製のカートリッジに封入した。しかしながら、このようなアンブル構造は、結晶成長方向の温度勾配を緩やかにしてしまい、結晶成長に好ましくない。そのため結晶を通しての放熱を促進するため、石英アンブルの封入キャップを兼ねた石英製の種結晶ホルダーを用いることにした。またInGaAs融液との濡れ性や気泡の発生に関する予備実験を行い、るつぼの材質として、ポロンナイトライドの焼結体(BN)を採用した。

融液表面に自由表面(気-液界面)が存在すると、微小重力環境下でもマランゴニ対流[14]が発生する。従って融液対流が発生しないようにするためには、原料融液表面に自由界面が存在しないようにしなければならない。すなわち原料融液は、るつぼ壁に密着して、融液とルツボの間に隙間が無いようにしなければならない。しかしながら、InGaAsは融解時に体積が6.8%減少してしまうため、なんらかの方法でこの体積減少を吸収してやらなければ、るつぼと融液の間に隙間が発生してしまう。そこで原料多結晶の後端にBN製プランジャーとカーボン製スプリングを配置し、原料融液を押しさえさせることによって、この体積減少を吸収し、融液を坩堝に密着させることにした。

安全性の確認(As漏れ防止)のため、アンブル封入作業の各段階でグロスリーク試験を実施し、気密性の確認を行った。またシャトル打ち上げ時にアンブルが受ける、2~6 gの重力加速度の振動に相当する人工的な振動と、結晶成長時にアンブルが経験する10時間にわたる1070℃の加熱を行った後、アンブルの気密性を確認した。宇宙実験での最悪の事態として、軌道上で地上との通信が途絶える20分間に、炉が暴走し炉内温度が1330℃の最高温度に達してしまうことが考えられる。これに対して20分間の1330℃の加熱試験後にも、タンタルカートリッジからAsが漏れないことを確認した。

温度勾配型電気炉 (Gradient Heating Furnance:GHF)

宇宙実験で用いた結晶成長炉の基本構造を図7に示す。この炉は、高温度領域と低温度領域の2ゾーンから構成されている。高温度領域は2つのヒータを持つ。出発原料を高温度領域で熔融した後、これらのゾーンを移動させることにより、融液を種結晶側から一方向凝固させる。GHF (Flight Model) を用い条件検討を行った。成長速度に対する制限は、成長界面での成長方向の温度勾配を大きくすることによって緩和されるので、高温部、低温部の温度の最適化することによって、高温度勾配化を計った。低温部の温度は、InGaAs結晶からのAsの解離を押さえることができるAs分圧(0.3atm)を印加できるように、600℃に設定した。高温部の温度を1070℃に設定することによって、68℃/cmの炉内温度勾配が達成できた。このような温度分布のもとでのサンプル中の温度勾配を測定するため、結晶の代わりにBN製のダミー結晶を使用し、温度分布を測定した。その結果、サンプル中の温度勾配は60℃/cmであった。

成長速度を4mm/hに維持することも重要である。そこで結晶成長中、高温度領域の温度を、あらかじめ設定していたプログラムに従って調整することによって、成長速度を一定に保つことにした。

微小重力環境下での結晶成長

図8に示すタイムスケジュールに従って、宇宙での結晶成長実験を実行した。図9、10、11に示すように、各々のヒーター温度は設定値通りに調整された。ヒーター温度の変動は約0.5℃である。残留重力は、12図に示すように、ランダムな方向と約1mgの振幅を持った振動的なものであった。10mgから50mgのスパイク状の重力加速度も観察された。

地上での結晶成長

地上の重力下でのInGaAs融液の対流の状態や、Gaの偏析現象を理解しておくことは重要である。そこで、HB法とVB法を用いた結晶成長実験を地上で行った。前者の実験では、微小重力環境下での結晶成長と同じ条件下で結晶成長を行った。後者の実験では、石英アンプルにInGaAsを直接封入し、このアンプルを成長炉上部の高温度領域から、下部の低温度領域に4mm/hで移動させることによって、結晶成長を行った。

実験結果

X線透視法で、宇宙実験アンプルの観察を行った。図13と図14は、それぞれ結晶成長前と後のX線写真である。結晶成長前のアンプル中には、封入時の加熱のために出発原料から解離したAsが点在している。結晶成長後では、これらの析出物は消失し、アンプルのシード部に析出物が発生している。図13中の種結晶部のくびれた部分は、成長開始時の固液界面位置と思われる。その位置はInAsシードの端から5mmだけシード側に入ったところにある。すなわちInAs種結晶は、約5mmにわたって熔融し、エージング時間中にInGaAs融

液側から、Gaがこの部分に拡散したと考えられる。

図15は、HB法を用いて地上で結晶成長させた試料の成長実験後のX線写真である。シードの一部が重力の方向にくぼんでいる。宇宙実験試料ではこのような現象は見られないので、重力の効果と考えられる。したがって、微小重力環境下で結晶成長をすることによって、安定なシーディングが可能になったと考えられる。

図14、15から、少量のInGaAs融液がBNプランジャーの後ろに漏れて、そこで固化していることが分かる。しかし漏れたInGaAs融液は少量なので、融液の漏れは実験結果に影響を与えないと考えている。

図16に微小重力環境下と地上で成長した結晶の外観を示す。どちらの結晶も円筒状の形状をしている。またどちらの結晶も後端部（結晶の右端）は平坦で、結晶表面にはくぼみや気泡は観察されない。結晶表面全面に多くの細かいすじが存在するが、これはBNるつぼ内面の凹凸に対応したものである。これらの事実は、InGaAs融液がBNるつぼと完全に接触していたことを示唆しており、原料熔融時の体積収縮がカーボン製スプリングで補償されていたことを示す。したがって、マランゴニ対流の発生を抑制できたと考えられる。

図17、18は、微小重力環境下と地上で成長した結晶の表面の顕微鏡写真である。両者の表面状態には特に差は見いだせない。微小重力環境下では、部分的に融液がるつぼ壁に接触しない微小な領域が現れることが報告されているが〔5、6〕、カーボン製スプリングで静水圧をかけることによって、この現象は抑制されたと考えられる。

微小重力環境下と地上で成長した結晶の評価は、偏析の調査に重点をおいた。この目的のために、図19に示すように結晶をスライスした。結晶の断面写真を図20に示す。どちらの結晶も多くのグレインから構成されているが、地上で成長した結晶のグレインの大きさはやや小さい。しかし両者に本質的な差はないと考えている。各々のグレインは成長方向に長く伸びており、組成的過冷却によるセル構造は見られない。今回のInGaAsの結晶成長において単結晶が得られなかった理由として、シード部の石英ホルダーと融液が濡れてしまい、そこから多結晶化がはじまったことが考えられる。しかしながら、組成的過冷却を起こさずに成長しており、結晶中の溶質分布は正常な一方法凝固の結果生じたものと見なすことができる。

ウェハー（A-2）から2mm角のチップを切り出し、ICP法によりGa濃度を分析した。分析結果を図21に示す。無重力環境下と地上で成長した結晶のどちらとも偏析を示しているが、その様子は若干異なる。その差を明らかにするため、Ga濃度分布を次の一方向性凝固の式にフィッティングして、偏析係数を算出した。

$$C_s = C_0 (1 - g)^{k_{eff} - 1} \quad (3.1)$$

ここで、gは固化率、k_{eff}は（実効）偏析係数を表す。無重力環境下で成長した

結晶の偏析係数は2.6で、地上で成長した結晶の偏析係数は3.2であった。図22中の実線は、一方向凝固の式から計算した(偏析係数を2.6、3.2とした時)Ga濃度分布である。微小重力環境下で成長した結晶の固化率の低い領域($g < 0.2$)でのずれを除いて、実験値と良い一致を示す。固化率が低い領域での不一致は、シード近辺のInGaAs融液からシード部の融液中に、Gaが拡散した結果と考えられる。微小重力環境下では融液対流が弱いので、拡散によって生じた直胴部中の融液の不均一(シード近辺でGa濃度が薄い)が、解消されないで融液の固化時に残ってしまう。そのため結晶の固化率の低い領域は、Ga濃度が薄いInGaAs融液から固化したわけである。この効果を確認するために、EPMA法によって、A-1ウェハ上の二次元Ga濃度分布を測定した。図23に結果を示す。シード部近辺では、径方向に大きなGa濃度変化が生じている。この結果も上記の考えで説明できる。したがって、微小重力環境下で成長した結晶の固化率0.2以下の部分でのGa濃度分布は、式(3.1)に従わないと考えられるので、固化率が0.2より大きい部分のGa濃度から、偏析係数を算出した。偏析係数2.6はその結果である。

宇宙で成長した結晶の偏析係数は、地上結晶の偏析係数より小さく、1に近いことがわかった。しかしながら、偏析係数は1にならず、Ga濃度が均一な領域は見いだせなかった。さらに、Tillerによって示唆されている、物質輸送が拡散に支配されている条件下での結晶成長において現れる、Ga濃度分布の遷移領域も現れていない。BPS理論によると偏析係数は、次式のように固液界面に形成される境界層厚さに依存する。

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (3.2)$$

ここで δ は境界層厚さを示す。この式から、境界層厚さが充分厚ければ偏析係数は1になり、境界層厚さが融液対流によって薄くなれば、偏析係数が平衡偏析係数に近づくことがわかる。我々の実験結果は、微小重力環境下で結晶成長を行うことによって、融液対流がある程度抑制され、偏析係数が1に近づいてはいるが、残留重力による融液対流のために、固液界面前方に定常的な境界層が形成することができず、偏析係数が1にはならなかったことを示している。

図24は、微小重力環境下で成長した結晶のシード部の成長方向に沿ったGa濃度分布を示す。EPMA法で100 μ m間隔で測定した。シードの後端部では、Ga濃度が均一になっているが、この部分でのGa濃度は5%と平均Ga濃度の3%より高い。この事実は、偏析係数が1.7(=5/3)より大きいことを意味する。ただしこの領域での融液のGa濃度がわからないため、正確な偏析係数を見積もることはできない。

地上でVB法でInGaAs結晶を成長した。この結晶から、結晶中心軸を含む1mm厚のウェハを切り出し、成長軸方向に沿って100 μ m間隔で、Ga濃度分布を測定した。測定はEPMA法によって行った。その結果、図25に示す

ように、InGaAs結晶中のGa濃度は均一になっている。さらにTillerが予測した初期と末期の遷移領域も観測された。このらの結果は、融液対流が十分に抑制され、定常的な境界層が形成された状態で、結晶成長が進行したことを意味している。図中矢印で示された階段状のGa濃度の変化は、成長炉中の温度ゆらぎによる結晶の再溶融に起因していると考えられる。

考察

我々は、Gaの偏析が結晶成長条件に依存するという実験結果を得た。この結果を、Came1によって導かれた解析方法[8]に適用した。この手法では、偏析現象は $\log Gr Sc$ と $\log Pe$ によって作られる2次元平面内で分類される。ここでGrはグラスホフ数、Scはシュミット数、Peはペクレ数を示し、それぞれ次式で定義される。

$$\begin{aligned} Gr &= \beta g G L^4 / \nu^2 \\ Sc &= \nu / D \\ Pe &= R L / D \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで成長条件に関係したパラメータは、

- g : 重力
- G : 温度勾配
- L : 参照長
- R : 成長速度

で表されている。

物性定数は、

- β : 体膨張係数
- ν : 動粘性係数
- D : 拡散係数

で表される。我々の実験条件と物性定数を表1、2にまとめた。

Came1の取扱いでは、一方向、一定値の重力加速度を前提としている。しかしながら、微小重力環境下での実験時の残留重力は、ランダムな方向を持ち、その大きさも一定ではなく振動的なものであった。そこで我々の実験条件をCame1の方法で取り扱うために必要となる、実効的な重力加速度を次のようにして決定した。まず残留重力の成長方向に平行な成分は、無視できると考えた。なぜならば、サンプル中の径方向の温度勾配は、成長方向の温度勾配より、ずっと小さいからである。さらに単純化のために、残留重力は成長方向に垂直な、二次元面内の一方向のみに働くとした。残留重力はおよそ $10^{-3}g$ の大きさの振動的なものであるが、振動の周波数が高い場合、融液の運動が追従できないので、高周波の振動加速度は無視して良い。したがって、低周波数もしくは周期性を持たない残留重力の平均レベルの変動のみを考慮すれば良い。しかしながら、我々は、

この平均レベルの変動に対して、十分な情報を持っていない。そこで、ここでは残留重力の振幅の10分の1に相当する $10^{-4}g$ を使用して、解析を進めることにした。すなわち、微小重力環境下での結晶成長を、 $10^{-4}g$ の重力下でのHB法による結晶成長とみなして解析を行うことにしたのである。微小重力環境下での結晶成長およびHB法による結晶成長の場合、参照長はサンプルの直径である。InGaAs融液の物性定数データが存在しないので、比較的近い値を持つと考えられるInAs融液の物性値を使用した。InAs融液の熱拡散率は、Jordanが採用した手法[17]を用いて、InAs固体の熱拡散率から推定した。成長条件と物性定数から計算した無次元数を、表3にまとめた。この表におけるA, B, Cは、次の成長条件に対応している。

- A : 地上で成長した (HB法) 結晶の直胴部
- B : 微小重力環境下で成長した結晶の直胴部
- C : 微小重力環境下で成長した結晶のシード部

図26はCamelの領域図である。 $\log Pe$ を横軸に $\log Gr Sc$ を縦軸にとった平面内の各領域は、それぞれ異なった偏析様式に対応している。すなわち、

- a : 偏析は生じず、遷移領域は現れない。($k_{eff} = 1$)
- b : 通常の偏析が生じる。($k_{eff} = k_0$)
- d : 通常の偏析が生じる。($1 < k_{eff} < k_0$)
- e : 偏析は生じないが、遷移領域が現れる。($k_{eff} = 1$)
- f : 遷移領域を伴った偏析が生じる。

我々の実験条件(表3)を、Camelの領域図にプロットすると、我々の結果がCamelの理論に良く一致することがわかる。重力を $1g$ から $10^{-4}g$ に減らす(実験的にはAからB)ことは、領域bから領域dへ移動することに相当し、偏析係数が平衡偏析係数から減少することを意味する。このことは、偏析係数が3.2から2.6に減少したことと一致している。さらに参照長さすなわち結晶直径を $12mm$ から $4mm$ に減少(BからC)させることは、領域dからfに移動することに対応しており、偏析係数は1にはならないけれども、偏析の状況が変化することを意味する。このことも実験結果と矛盾しない。

Camelの領域図から推定すると、偏析係数を1にする方法として成長速度を増加させる方法が考えられる。しかしながら、成長速度は組成的過冷却を抑制する条件に制限されており、増加させることはできない。成長界面での温度勾配を増加させて、この制限を回避する方法もあるが、数百 $^{\circ}C/cm$ の温度勾配が必要となり実験的には困難である。

VB法においては、融液対流の駆動力は径方向の温度勾配によって与えられる。そして組成的過冷却の発生を防止するために必要な成長方向の温度勾配は、融液対流を引き起こさないで、VB法で結晶を成長させることによって、偏析係数を1にできる可能性がある。地上でVB法で結晶成長を行ってみたところ、偏析のない結晶を成長することができた。この時の成長条件をCamelの領域図(図26)に、Dとしてプロットした。D点が領域dにプロットされていること

は、偏析が発生しなかった実験結果に反している。ここで、参照長としてサンプル半径 6 mm を、温度勾配としては $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ を用いた (表 1)。温度勾配は、図 27 に示すサンプル表面の温度分布から推定した。

Camel の領域図に、VB 法の条件を適用する際に問題となる、融液対流の取り扱いのあいまいさを除くため、差分法による融液対流シミュレーションを行って、融液対流の流速分布を求めた。求めた流速分布と、Camel の理論 [18] で与えられている次式から、境界層厚さを見積もった。

$$\frac{D}{\delta} = u(\delta) \quad (4.2)$$

この解析の結果、境界層厚さは 0.5 mm 以下であるという結論を得た。これは偏析係数が 1.7 より大きいことを意味し、実験結果と合わない。

VB 法で得た結晶は、成長初期の遷移領域を持っている (図 23)。この成長初期の濃度変化に対し、式 (2.1) を適用して、平衡偏析係数と Ga の拡散係数を求めた。図 28 に示すフィティング直線から求めた平衡偏析係数は 3.1、拡散係数は $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。平衡偏析係数 3.1 は、別の方法 (LEC 法での結晶成長) で求めた 3.2 と非常に近い値である。拡散係数 $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ は、別の方法 (拡散実験) で求めた $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の約 3 倍である。

Camel の取扱いでは、VB 法で結晶を成長した場合の偏析現象は説明できない。そこで、Camel の取扱いでは無視されている、融液密度の Ga 濃度依存性の影響に関して、簡単に考察を行ってみた。固液界面前方に形成された Ga 濃度の低い境界層では、InAs が GaAs に比べ密度が大きいため、融液の密度が大きくなる。そのため VB 法の配置では、最も密度が大きい境界層が融液のいちばん下方にあるので、境界層中の濃度分布は、温度分布に起因した対流による擾乱を受け難くなることが予想される。この効果は金属や InGaAs のような半導体の融液のように、シュミット数が 1 より非常に大きく、プラントル数が 1 に比べ非常に小さい場合は顕著になると考えられる。この様に定性的ではあるが、融液密度の濃度依存性が、実験結果に適合する説明を与える可能性があることが分かった。

結論

我々は微小重力環境下で InGaAs 結晶を成長した。成長プロセスは問題なく進行した。Ga の偏析係数は 2.6 であり、地上実験で得た偏析係数 3.2 に比べ 1 に近い値を得た。しかしながら、細い径を持つシード部においても偏析係数は 1 とはならず、均一組成を持つ結晶を成長することは微小重力環境下でも困難であるとわかった。しかしながら、VB 法で結晶を成長することによって、均一な組成分布を持った結晶を得ることができていることを確認した。

参考文献

- [1] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, J. Chem. Phys. 21(1953)1987
- [2] A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger, M. C. Lavine and C. J. Herman
J. Electrochem. Soc. 122(1975)276
- [3] A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger and C. J. Herman, J. Electro-
chem. Soc. 125(1978)1832
- [4] A. L. Robert, R. W. William, R. S. Kalluri and E. C. Chong, Mat. Res. Bull.
13(1978)1181
- [5] E. V. Markov, et al., Proc. of 3rd European Symp. on Material Science
in Space, (1979)17
- [6] F. R. Khashimov et al., Proc. of 3rd European Symp. on Material Sci-
ence in Space, (1979)9
- [7] A. Croell, W. Muller and R. Nitsche, Proc. of 6th European Symp. on
Material Science under microgravity Conditions(1986)87
- [8] D. Camel and J. J. Favier, J. Crystal Growth67(1984)42
- [9] Mirtskhulava A. A. et al., Zh. Fiz. Khim. 51(1977)513
- [1 0] Boogaard, van den, J., Schol, K., Philips Res. Rep. 12(1957)127
- [1 1] Arthur, J. R., J. Phys. Chem. Solids28(1967)2257
- [1 2] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, Acta Met. 1
(1953)428
- [1 3] Crank, J. "The Mathematics of Diffusion" (Clark Press., 1975)
- [1 4] H. U. Walter "Fluid Sciences and Materials Science in Space" (Eu-
ropean Space Agency, 1987)
- [1 5] E. Scheil, Z. Metallk., 34(1942)70
- [1 6] Vasilii M. Glazov "LIQUID SEMICONDUCTORS"(Plenum Press. 1969)
- [1 7] A. S. Jordan, J. Crystal Growth71(1985)551
- [1 8] D. Camel and J. J. Favier, J. Physique47(1986)1001
- [1 9] Walter H. U., Z. Flugwiss. Weltraumforsch. 7(1983)372

図表

- 図 1 I n A s - G a A s 系の擬二元系状態図
- 図 2 式 (2 . 1) から得られる成長方向に沿った溶質の濃度分布。左端での
C s の急峻な変化は、初期遷移領域を表す。
- 図 3 上図は、拡散実験での I n A s 及び I n G a A s ロッドの配置を示す。
丸印は実験から得られた G a 濃度と、I n G a A s 初期濃度との比を表
す。実線は式 (2 . 4) でフィッティングした曲線である。
- 図 4 I n G a A s 出発原料の合成方法。左図はアンプル構造を示し、右図は
高圧炉の概略図である。
- 図 5 石英管に封入される出発原料の形状と大きさ。
- 図 6 タンタルカートリッジに封入される石英アンプルの構造。

- 図 7 宇宙での結晶成長に使用した温度勾配炉。左右両方向に移動する加熱体は、3つの加熱部から構成されている。
- 図 8 宇宙での結晶成長実験のタイムスケジュール。
- 図 9 高温領域の No. 1 ヒーターの温度変動。実線は宇宙での実温度を、丸印は設定温度を表す。
- 図 10 高温領域の No. 2 ヒーターの温度変動。実線は宇宙での実温度を、丸印は設定温度を表す。
- 図 11 低温領域のヒーターの温度変動。実線は宇宙での実温度を、丸印は設定温度を表す。
- 図 12 残留重力。
- 図 13 宇宙での結晶成長前の試料の X 線透過写真。
- 図 14 宇宙での結晶成長後の試料の X 線透過写真。
- 図 15 HB 法による結晶成長後の試料の X 線透過写真。
- 図 16 微小重力環境下（左側）および地上（右側）で成長した結晶の外観。
- 図 17 微小重力環境下で成長した結晶の表面の顕微鏡写真。
- 図 18 地上で成長した結晶の表面の顕微鏡写真。
- 図 19 結晶からのサンプリング位置。
- 図 20 微小重力環境下（左側）および地上（右端）で成長した結晶の断面写真（ブロック B）。
- 図 21 微小重力環境下および地上で成長した結晶中の Ga 濃度分布（成長方向）
- 図 22 偏析の解析。
- 図 23 A-1 ウェハ上の 2 次元 Ga 濃度分布。
- 図 24 微小重力環境下で成長した結晶のシード部の Ga 濃度分布（成長方向）。
- 図 25 地上で VB 法によって成長した結晶中の Ga 濃度分布（成長方向）。
- 図 26 Camel の領域図。この領域図中の各領域は、各成長条件に対する偏析現象の分類を表している（a～g）。A、B、C、D は、我々の成長実験での成長条件に対応する点である。各領域の偏析現象の概略を、図示している。縦軸と横軸は、それぞれ溶質濃度と試料先端からの距離を表す。
- 図 27 VB 法で結晶成長した時の、アンプル管壁上での、成長方向に沿った温度分布。
- 図 28 式 (2.1) を使用した、偏析係数と拡散係数の解析。
- 表 1 実験の成長条件。
- 表 2 InAs の物性定数。
- 表 3 各成長条件に対する無次元パラメータ。

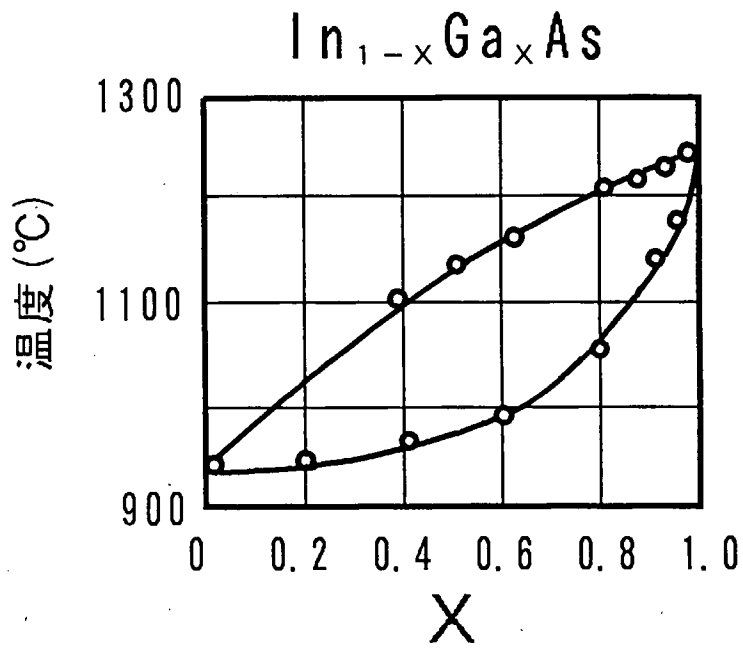


図 1

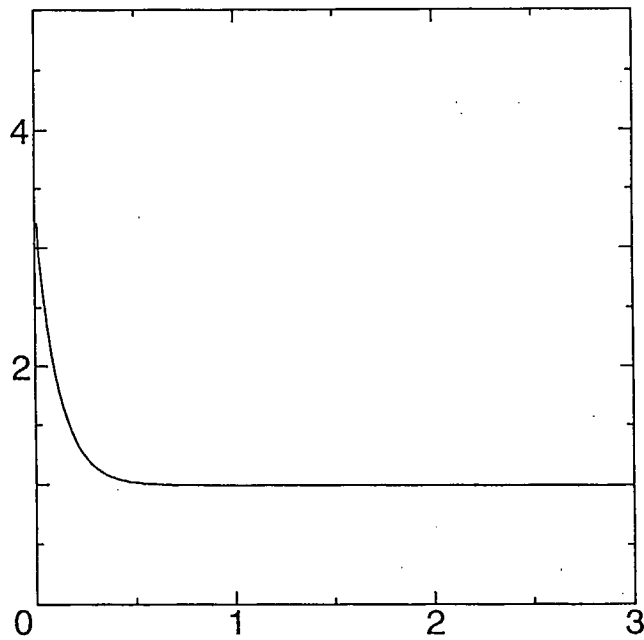


図 2

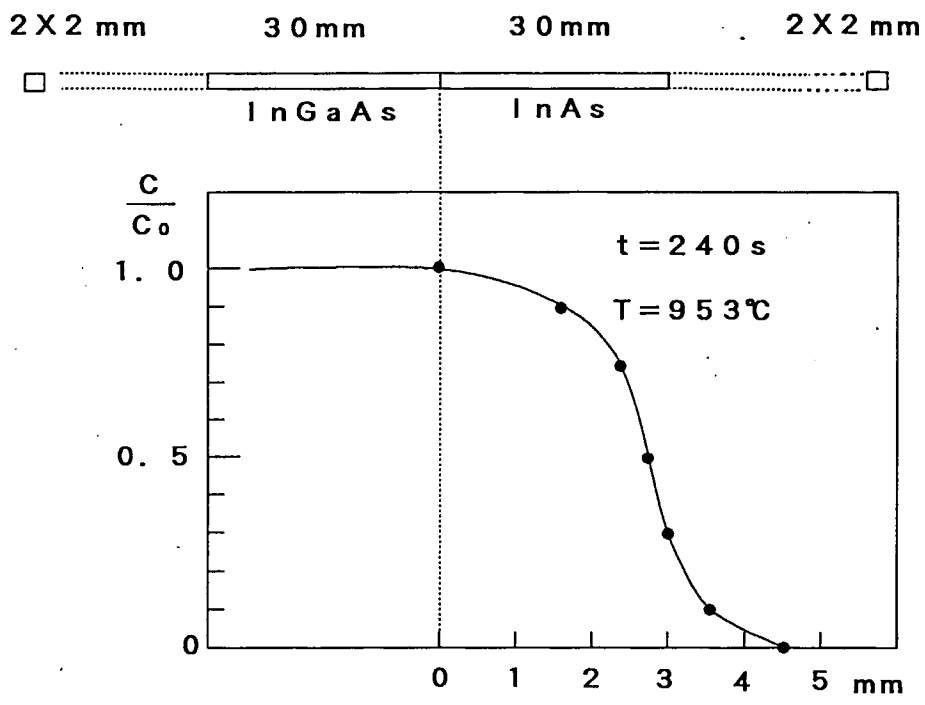


図 3

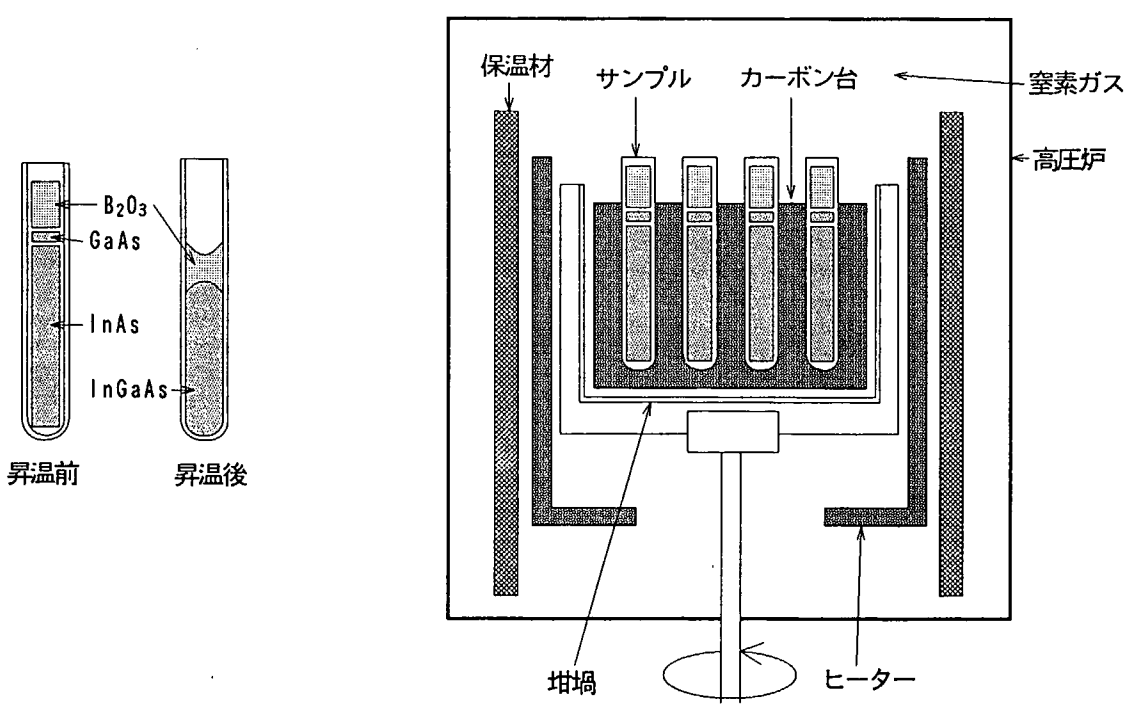


図 4

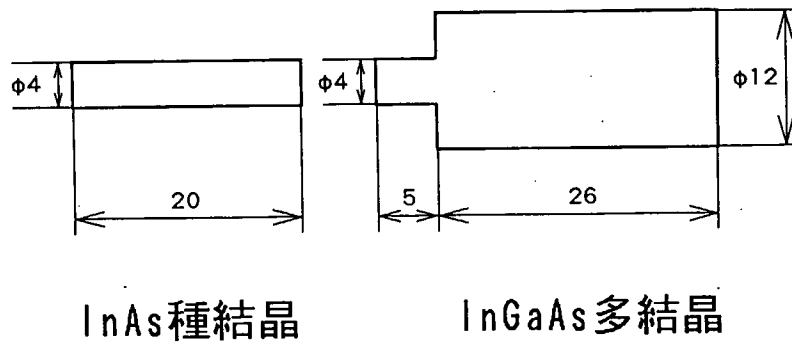


図 5

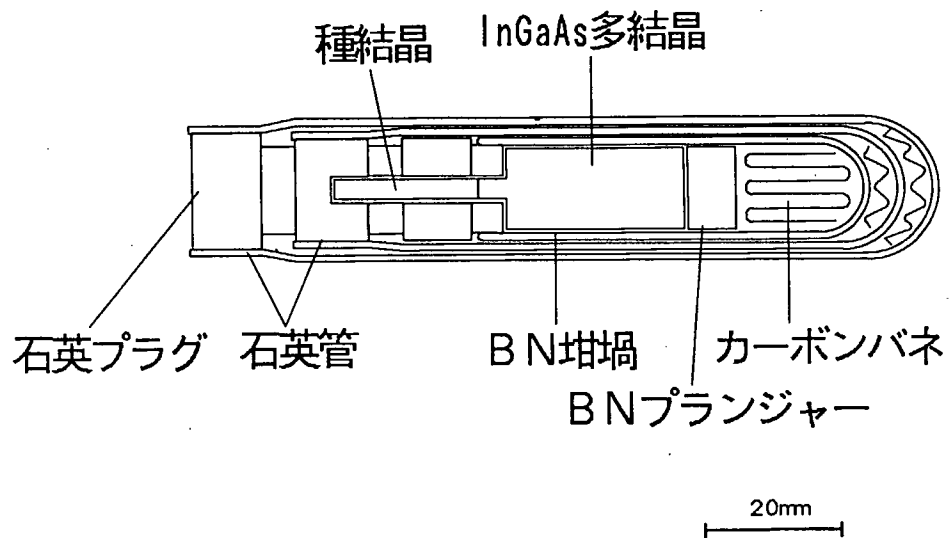


図 6

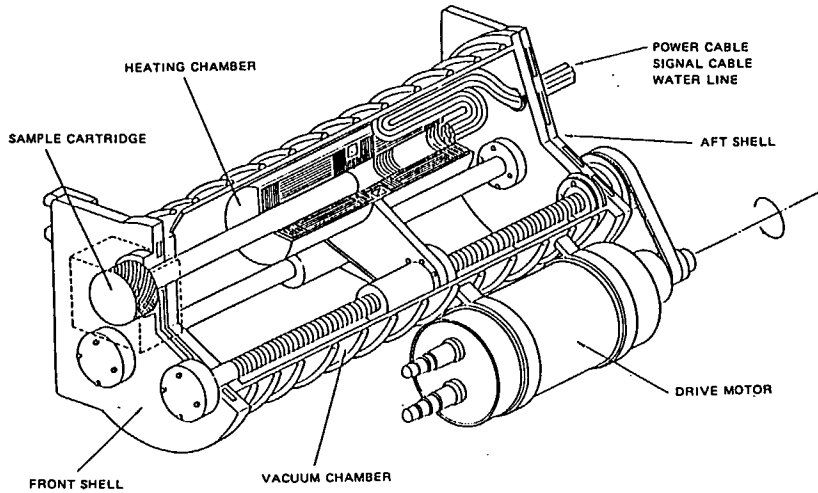
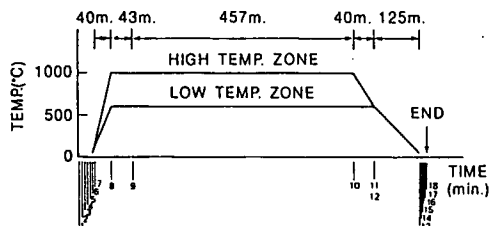


図 7

SCHEDULE OF CRYSTAL GROWTH



| STEP | SEQUENCE EXPERIMENT | TIME(min.) | | OP. |
|------|------------------------|------------|-----|-----|
| | | EACH | SUM | |
| 1 | POWER ON | 2 | 0 | PS |
| 2 | BIT CHECK | 3 | 2 | PS |
| 3 | SET SAMPLE | 13 | 5 | PS |
| 4 | MOVE FURNACE(BACK) | 3 | 15 | |
| 5 | EVACUATION low-vacu. | 15 | 18 | |
| 6 | high-vacu. | 15 | 33 | |
| 7 | HEAT UP | 40 | 48 | |
| 8 | HOLD | 500 | 88 | |
| 9 | MOVE FURNACE(4mm/H) | (497) | 131 | |
| 10 | SLOW COOLING | 40 | 588 | |
| 11 | STOP FURNACE | 0 | 628 | |
| 12 | RAPID COOLING with He | 125 | 628 | |
| 13 | MOVE FURNACE(BACK) | 4 | 749 | |
| 14 | EVACUATION | 1 | 753 | |
| 15 | PURGE AIR | 3 | 754 | |
| 16 | TAKE OUT SAMPLE | 10 | 757 | PS |
| 17 | POWER OFF | 2 | 767 | PS |
| 18 | END | | 769 | |

図 8

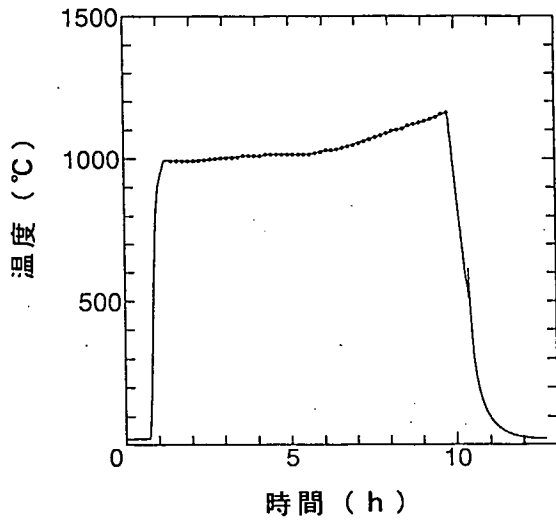


図 9

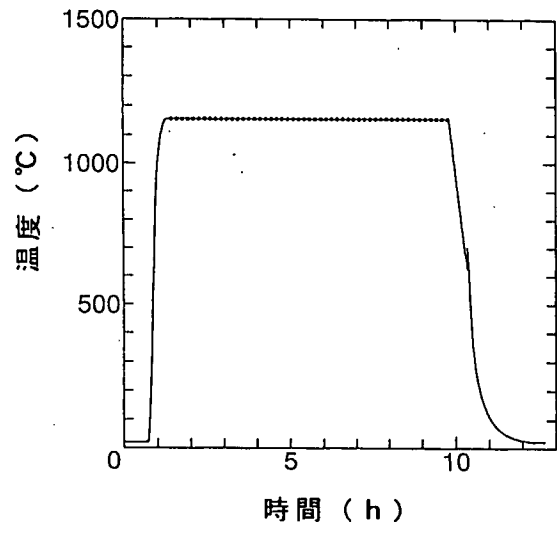


図 10

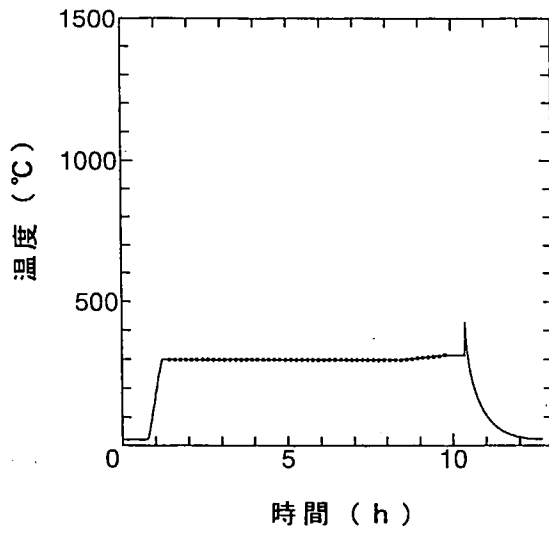


図 11

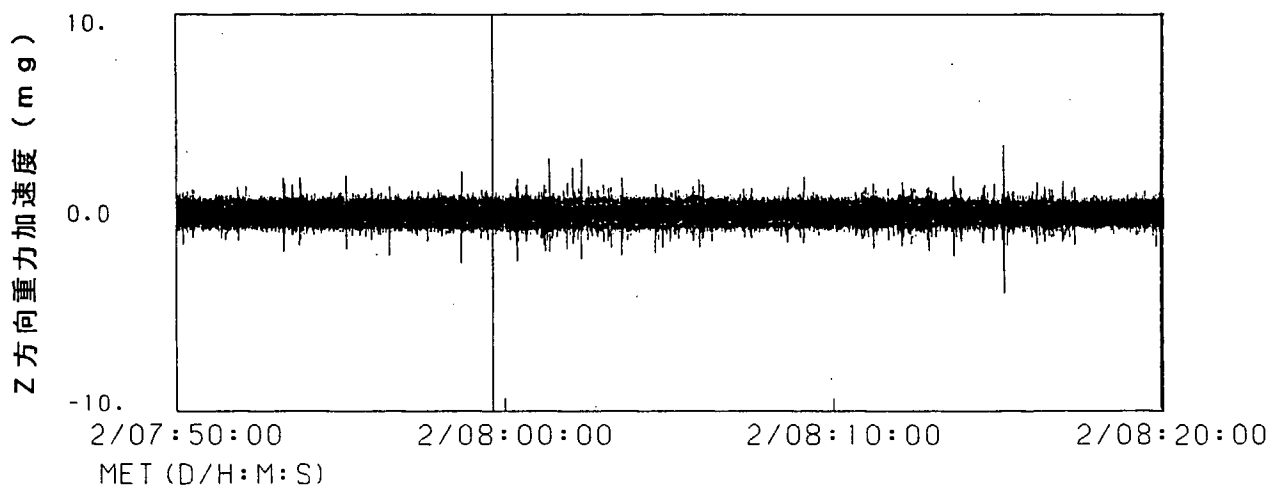
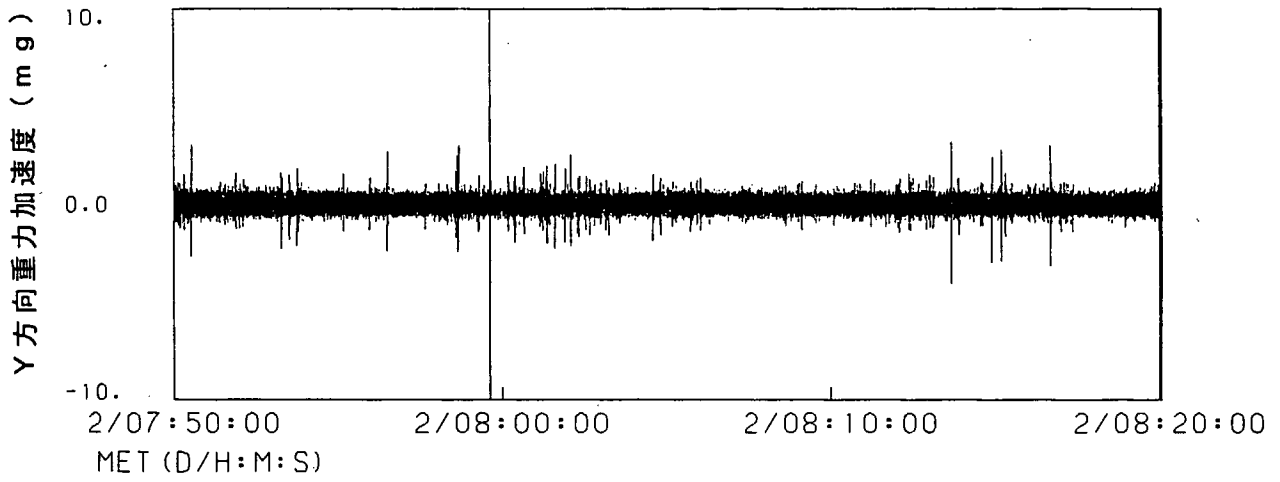
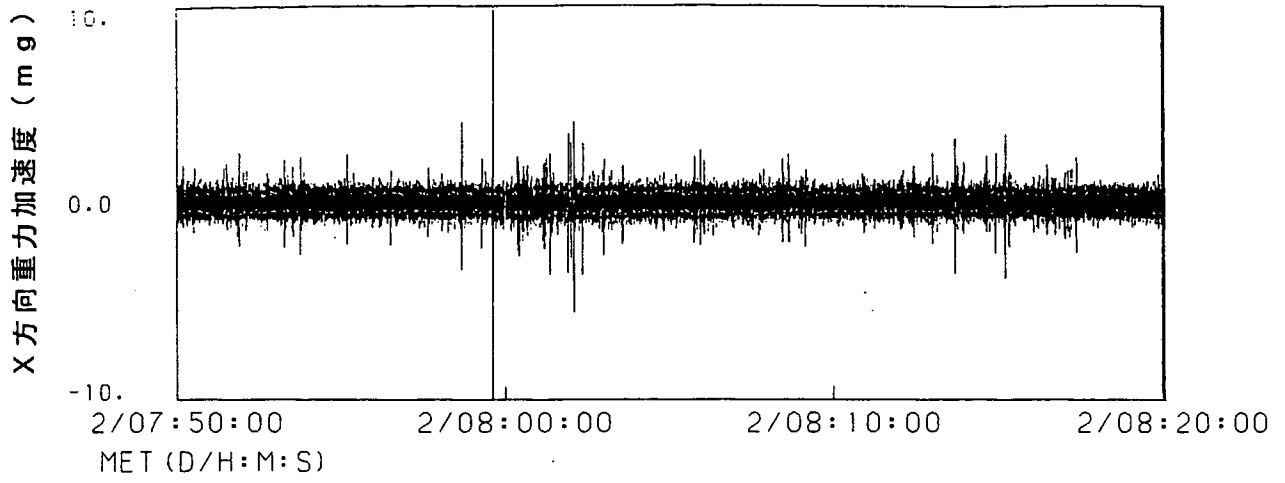


図 1 2

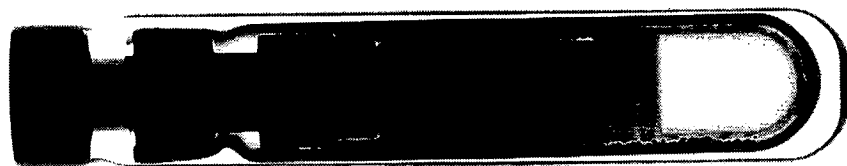


図 1 3



図 1 4

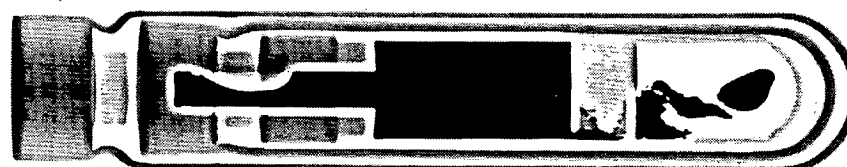


図 1 5

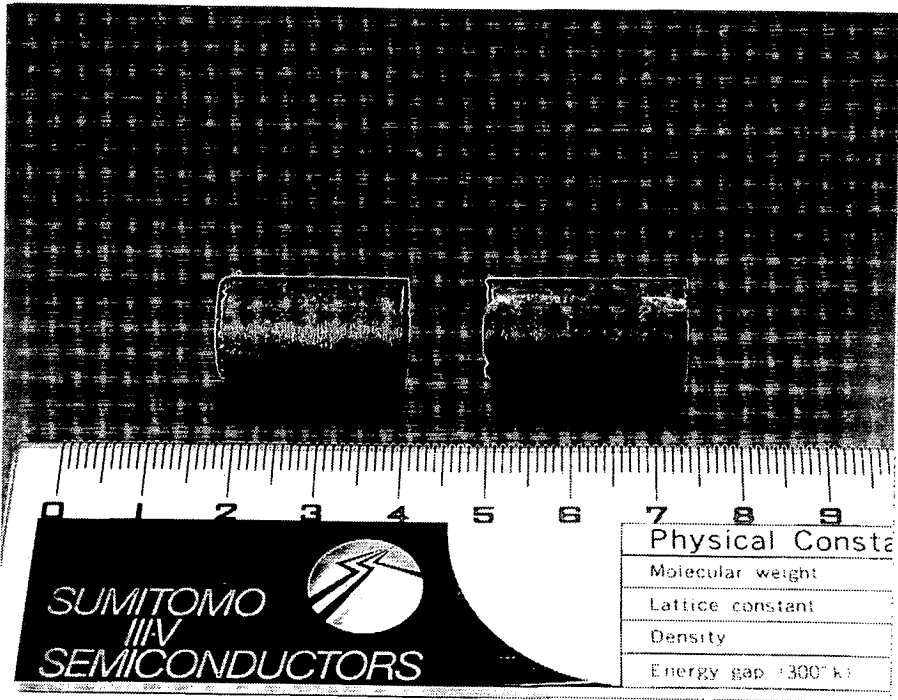


図 1 6

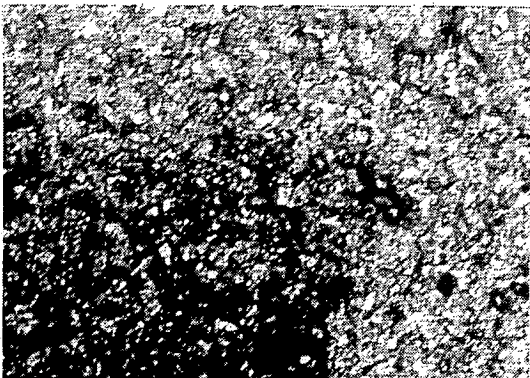


図 1 7



図 1 8

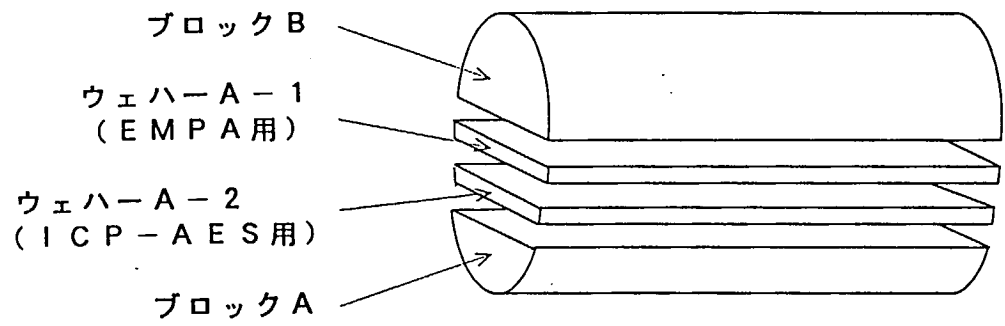


図 19

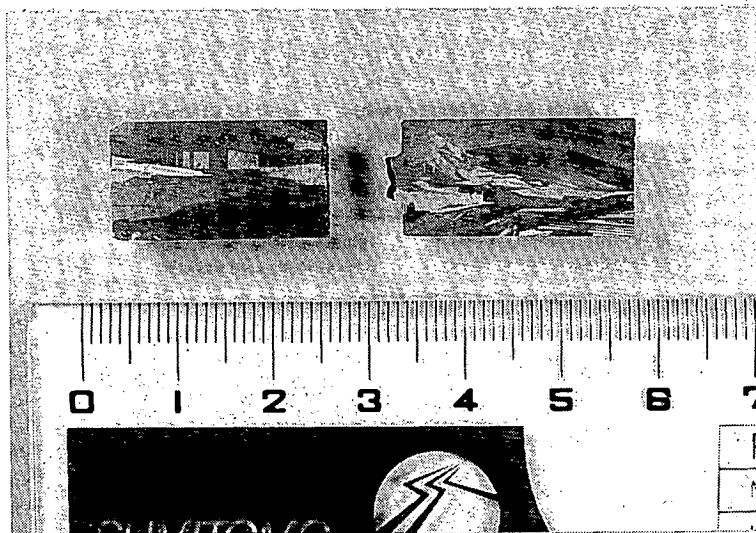


図 20

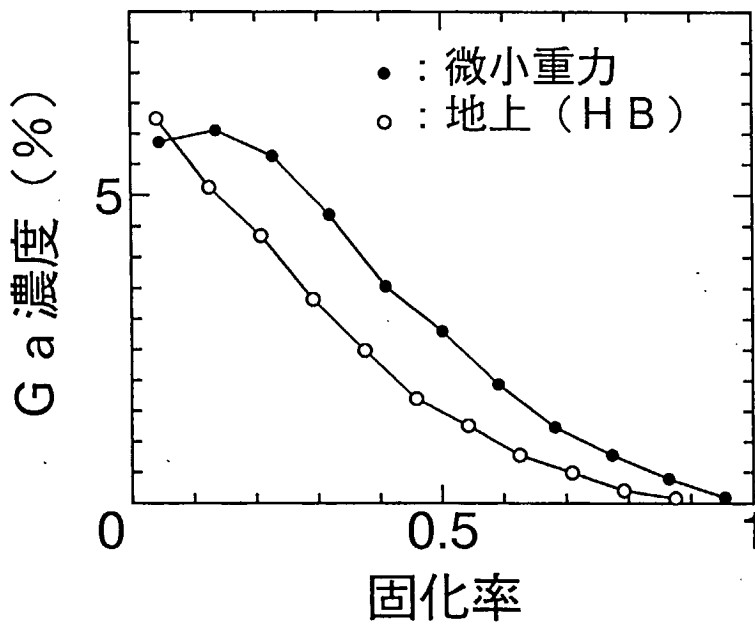


図 2 1

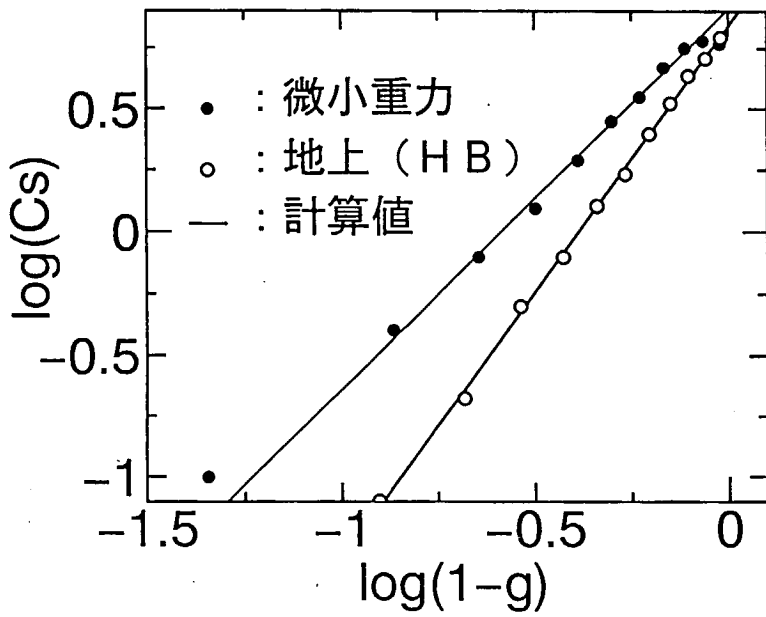


図 2 2

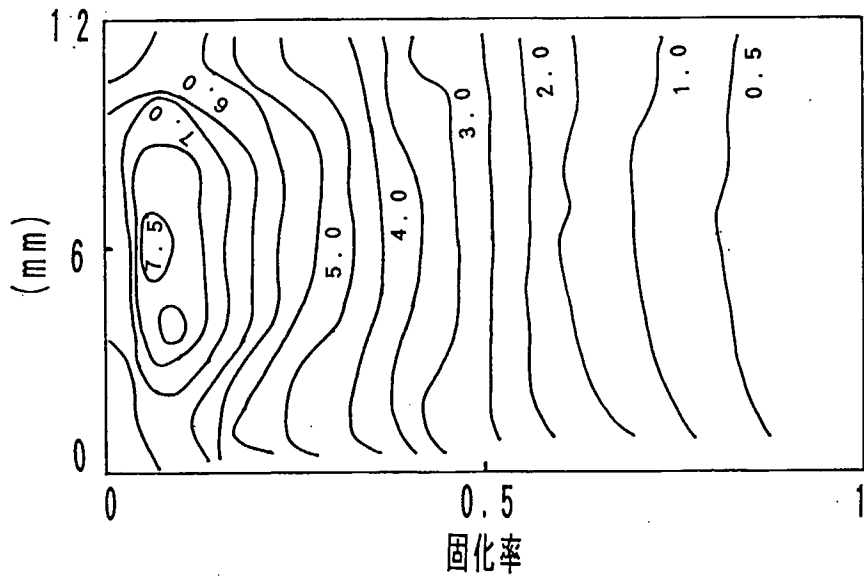


図 2 3

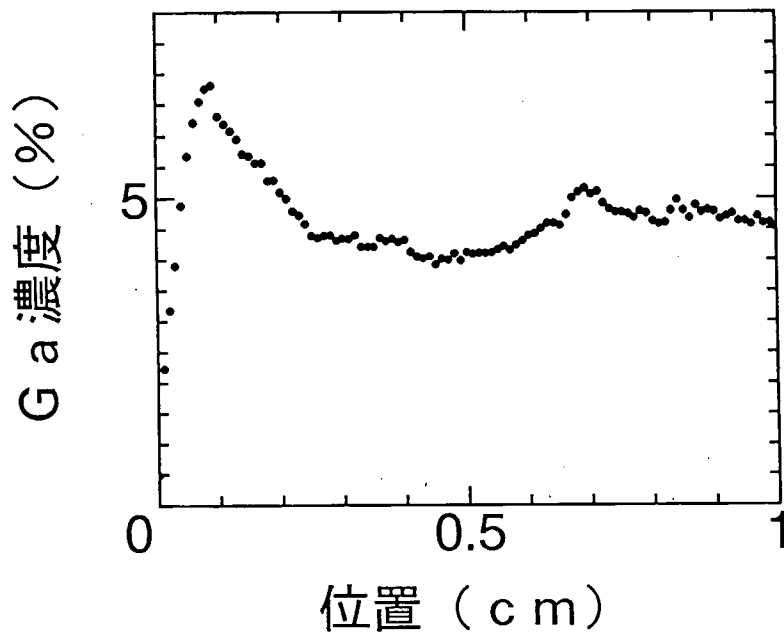


図 2 4

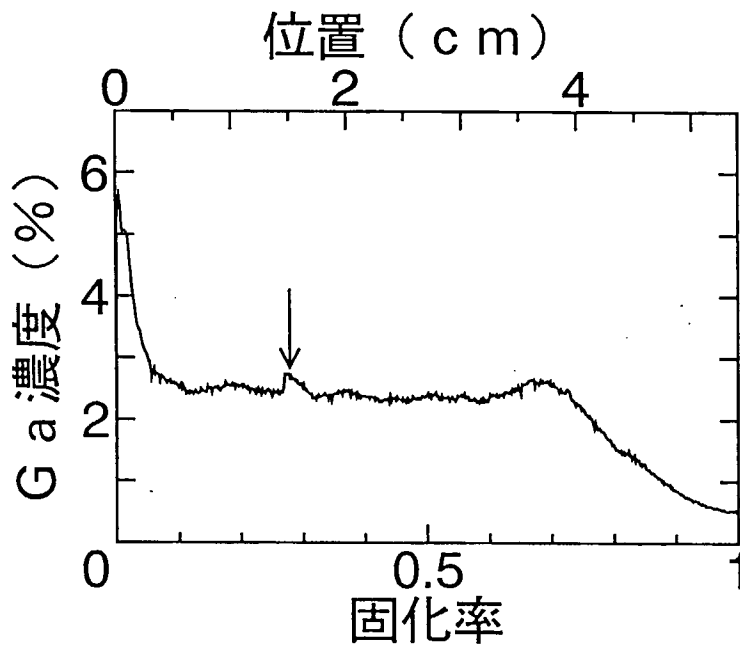


図 2 5

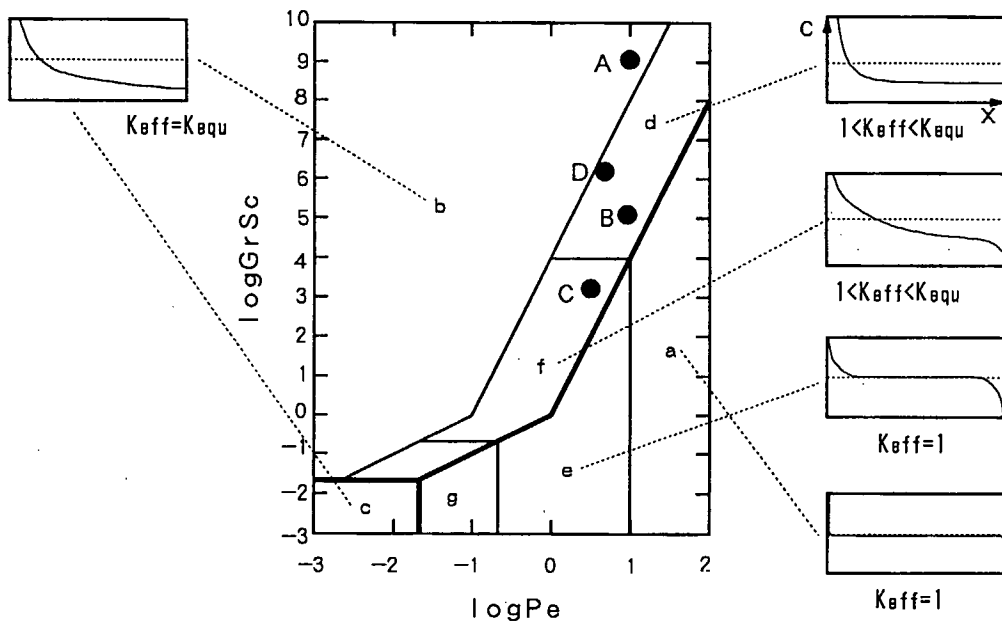


図 2 6

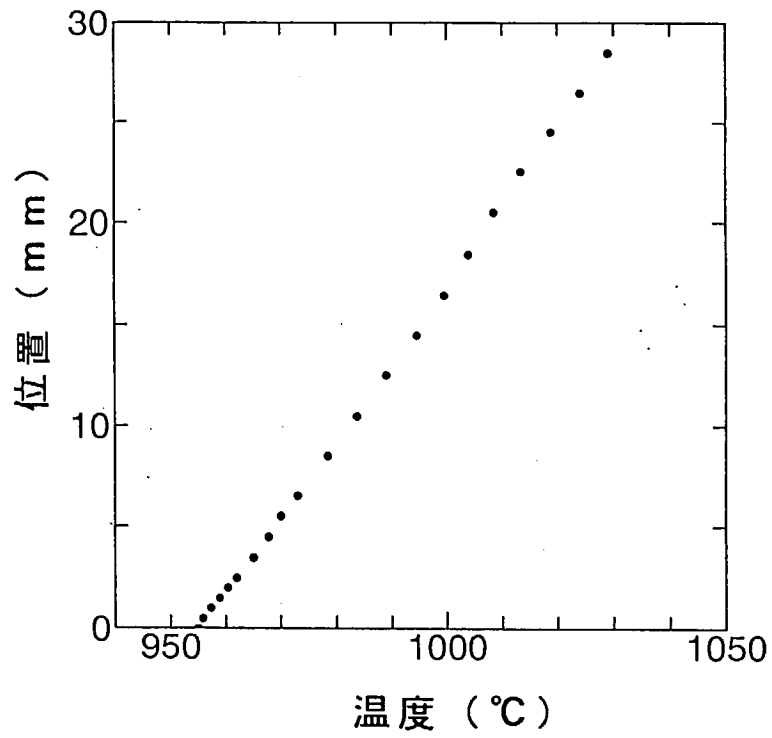


図 2 7

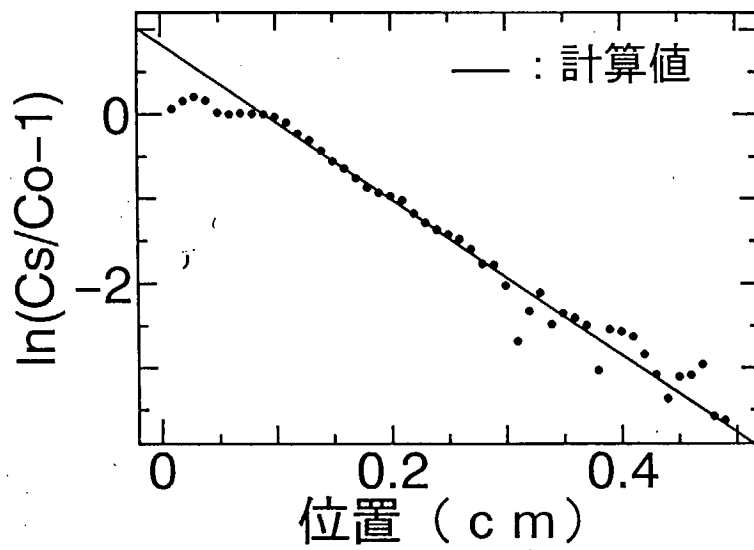


図 2 8

表 1

| \ | A | B | C | D |
|---|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| 重力加速度 : g (cm/s^2) | 9.8×10^2 | 9.8×10^{-2} | 9.8×10^{-2} | 9.8×10^2 |
| 温度勾配 : G ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) | 60 | 60 | 60 | 1 |
| 参照長 : L (cm) | 1.2 | 1.2 | 0.4 | 0.6 |
| 成長速度 : R (cm/h) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |

- A : HB法で成長した結晶の直胴部
 B : 微小重力環境下で成長した結晶の直胴部
 C : 微小重力環境下で成長した結晶の種結晶部
 D : VB法で成長した結晶

表 2

| | |
|--|-------------------------------|
| 体膨張係数 : β ($1/^{\circ}\text{C}$) | 3.0×10^{-4} [16] |
| 動粘性係数 : ν (cm^2/s) | 1.74×10^{-3} [16] |
| 拡散係数 : D (cm^2/s) | 1.4×10^{-5} |
| 熱伝導率 : κ (cm^2/s) | 1.4×10^{-1} [16, 17] |

表 3

| \ | A | B | C | D |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sc | 1.2×10^2 | 1.2×10^2 | 1.2×10^2 | 1.2×10^2 |
| Gr | 1.1×10^7 | 1.1×10^3 | 1.3×10 | 1.3×10^4 |
| Pe | 9.5 | 9.5 | 3.2 | 4.8 |