

回転ブリッジマン法による？ V族混晶半導体の結晶成長に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 小澤 哲夫 |
| 雑誌名 | 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 |
| 巻 | 14 |
| ページ | 173-176 |
| 発行年 | 1993-03-25 |
| 出版者 | 静岡大学大学院電子科学研究科 |
| URL | http://hdl.handle.net/10297/1730 |

| | |
|---------------|--------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 小澤哲夫 (静岡県) |
| 学位の種類 | 博士 (工学) |
| 学位記番号 | 工博甲第 65 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 4 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 研究科・ 専攻の名称 | 電子科学研究科 電子材料科学専攻 |
| 学位論文題目 | 回転ブリッジマン法による III-V 族混晶半導体の結晶成長に関する研究 |

| | | | |
|--------|-------|-------|----------|
| 論文審査委員 | (委員長) | | |
| | 教授 | 山田 祥二 | |
| | 教授 | 萩野 實 | 教授 助川 徳三 |
| | 助教授 | 石田 明広 | 教授 熊川 征司 |

論文内容の要旨

III-V 族混晶半導体は、光エレクトロニクスの分野で有用な基板材料である。現在、三元混晶の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 系で大型混晶の育成が試みられている。しかし、三元系の大型混晶を成長させる上で、1) 組成的過冷却、2) 種結晶と成長結晶との格子不整合、3) 成長結晶中の組成比変化等の困難な問題が存在している。以上の理由から、組成比が均一で、大型の三元混晶の単結晶を成長させることは難しい。特に四元混晶の大型結晶の成長例はほとんどない。四元混晶 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ の系で $20\mu\text{m}$ 以下の単結晶層しか得られていない。

本研究の目的は、良質な三元及び四元混晶を成長させる方法を開発することである。

第 2 章では、組成的過冷却を抑制するための回転ブリッジマン法について述べている。回転ブリッジマン法は、通常のブリッジマン法に類似しているが、種結晶と溶液を接触させた状態で、結晶成長系に高速回転を加えることで結晶と溶液の間に相対運動を生じさせ、結晶成長させる方法である。相対運動による効果は、(1) 固相-液相界面近傍に生ずる組成的過冷却を減少させる、(2) 三元或は多元系の混晶成長において厚い成長結晶層を得ることが可能となる、等のことが期待できる。

第 3 章では、回転ブリッジマン法を用いて二元化合物 InSb の結晶成長を行い、成長方法の確立、成長結晶の結晶性と添加不純物の均一性について検討した。結果として、アンプル回転速度の増加に伴いより均一な不純物濃度分布となった。さらに、回転による相対運動が成長した InSb の結晶性を向上させ、通常の液相エピタキシャル成長層よりも厚い大型結晶が得られた。以上の結果は、回転ブ

リッジマン法の成長用アンプルの回転により期待される効果とほぼ一致しており、本研究で開発した回転ブリッジマン法の機能が確認された。

第4章では、三元混晶半導体である $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ と $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ を例にとり、融点よりも低い温度で液相エピタキシャル成長させ、得られた結晶の成長模様の観察、組成比分布について検討した結果を述べた。最初に、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶成長においては成長層厚が数mmの結晶が得られた。設定混晶比の増加と共に成長結晶中のIn組成比が増加する傾向がみられた。そこで、In-Ga-Sb三元相図を用いて結晶成長シミュレーションを行った。実験結果は計算結果とほぼ一致し、成長とともにIn成分は増加し、Sb成分が減少した。又、In偏析係数において、自然固化法による不純物純化の式を用いたところ、定量的に実験結果と計算結果との一致がみられた。次に、 $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ 混晶においては、厚さ十数mmの単結晶が得られた。成長界面は良好であり、組成的過冷却現象の抑制する目的は達成された。組成比分布は、自然固化法による不純物純化の式に従っていた。以上のことから、回転ブリッジマン法を用いた三元混晶成長では、大型の単結晶を成長することができた。そして、組成比分布から自然固化法のような準定常状態に近い結晶成長を行えることが示唆された。しかし、組成比分布は、結晶成長ともに増加する傾向があった。

第5章では、三元混晶の大型化と組成比の均一化を目的とした原料供給を伴った回転ブリッジマン法について提案した。 $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ 三元混晶を成長材料として選び、原料供給の方法と成長技術について検討した。結果として、繰返し原料供給法を行ったところBi組成比分布および不純物濃度分布は原料供給の接合界面で階段状になった。そこで、常時原料供給法を用いたところ、Bi組成比分布は成長方向、半径方向共に一定となった。このように、原料供給をすることで結晶中の組成比を一定にすることができた。

第6章では、回転ブリッジマン法の特徴と原料供給技術を応用して四元混晶の単結晶成長について検討した。初めに、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ の合成を行った。結晶方法は、垂直ブリッジマン法と回転ブリッジマン法を用いた。成長させた試料は、両方法共にほぼ均一な組成比であり、2~3mmの比較的大きな粒界が成長した。そこで、GaAs種結晶を用いて原料溶液に対して静的な結晶成長法である水平ブリッジマン法と動的である回転ブリッジマン法により、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ 単結晶成長を行った。回転ブリッジマン法と水平ブリッジマン法の結果の比較から、結晶成長系の回転による効果が、単結晶化、組成比の均一化、成長界面温度の均一化を持たらした。さらに、回転ブリッジマン法によりGaSbを種結晶として $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ を低温成長させた。単結晶層は1mm成長しており、種結晶と成長層の接合界面状態も良好であった。単結晶中の組成比分布は均一であり、エネルギー・ギャップと組成比の関係は理論値とよく一致した。また、将来の展望として、回転ブリッジマン法は多元系のⅢ-V族化合物半導体において期待が持てることが予想された。

第7章では、四元混晶における成長界面の熱力学的不安定性を成長基板と四元混晶間のギブスの自由エネルギーから検討した結果を示した。回転ブリッジマン法を用いた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ 成長において、鋸の歯状の成長層が種結晶近傍に形成していた。鋸の歯状の成長層の成長速度は $2.0\mu\text{m}/\text{h}$ と非常に速いものであった。そこで、鋸の歯状の成長層の形成機構を調べるために、種結晶と成長層間

のギブスの自由エネルギーを計算した。計算結果は、種結晶と絞の歯状の成長層のギブスの自由エネルギー差が絞の歯状の成長層と外側の成長層間のギブスの自由エネルギー差よりも非常に大きくなった。それ故、大きなギブスの自由エネルギー差が大きな過冷却を生じたものと考えられる。結果として、成長初期での成長速度が速くなったものと示唆された。以上、種結晶と成長結晶間のギブスの自由エネルギーの差を計算することから中間層の発生が、ある程度予想できるものと考えた。また、基板の方位、基板と成長層との格子不整合率を考慮することによりこのモデルの信頼性はさらに向上するものと考えられる。

最後に、本論文では回転ブリッジマン法が二元、三元のⅢ-V族化合物半導体の大型結晶成長において有用であり、未開拓の大型の四元混晶成長の可能性のあることを述べ、今後のこの分野に対する指針を示した。

論文審査結果の要旨

現在、Siが素子用基板結晶として主流を成しているが、光素子にはGaAsも使用されている。しかし、種々の波長域に対応させるには二元半導体のみでは不十分で、三元や四元の大型且つ組成均一な混晶半導体が必要である。多元混晶半導体の大型化は、原料溶液と結晶の組成比の相違から、組成的過冷却融液が生じ多大な困難を伴う。他方、組成均一な結晶は原料供給を必要とし、その作成は容易でない。本論文は回転ブリッジマン法（以下、RB法と略す）を用いて、良質の三元及び四元混晶半導体結晶の成長技術を確立することを目的としている。

本論文は8章から成り立っている。第1章は序論で、混晶半導体の結晶成長の問題点を指摘し、次に本研究の目的と構成を述べている。第2章は結晶成長装置、特に本研究主題に関わるRB装置とその原理、実験法、更に結晶評価に関して記述している。RB法は組成的過冷却融液の発生を抑制する為に開発された方法で、成長系に高速回転を加えて結晶と溶液間に相対運動を生じさせ、良質の結晶を成長させる方法である。

第3章では、RB法で最初にInSbの結晶成長を行い、成長方法の確立、成長結晶の結晶性と添加不純物の均一性を検討し、回転により期待された効果と一致することを確認している。この結果を踏まえて、第4章では、RB法によるInSbBiとInGaSbの三元混晶の成長模様や組成比分布を述べている。In_xGa_{1-x}Sb混晶ではx値が0.03から0.20の単結晶が最大13mm厚まで、InSb_{1-x}Bi_x混晶でも十数mmの単結晶を得ている。組成比分布は成長と共に増加するが、大型結晶成長は可能であることを見出している。

第5章では、三元混晶半導体の大型化と組成比の均一化を目的とした原料供給を伴ったRB法を提案している。InSbBiを用いて、繰返しと常時原料供給の二方法で結晶成長させ、後者が結晶組成比を一定に保つのに優れていることを明らかにしている。

第6章では、原料供給による四元のGa_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}混晶を成長させ、組成比が均一な約2mm厚の単結晶を得ている。従来の液相成長法では高々100μmの厚さの単結晶層が限度であるから、RB法は多元Ⅲ-V族混晶半導体の成長法として期待が持てることを示唆している。

第7章では、四元混晶の成長界面の熱力学的不安定性を基板結晶と四元混晶間のギブスの自由エネルギーから計算している。実験結果との対応から、エネルギー差が400~500cal/molより大きい場合に、組成比の異なる中間層が現れると推察している。

第8章は総括で、研究結果を纏めている。以上要するに、本論文はRB法が二元、三元のⅢ-V族半導体の大型結晶成長に有用であり、未開拓の四元の大型混晶成長も可能性があることを述べ、今後のこの分野に対する指針を与えている。審査の結果、本論文は博士（工学）の学位を授与するのに十分な内容を有するものと認定する。