

重力の効果を用いた半導体結晶の液相成長に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 金井, 宏 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.11501/3111330

電子科学研究科

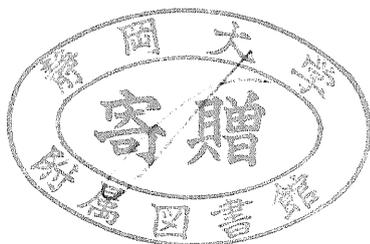
0002513588

R



静岡大学博士論文

重力の効果を用いた半導体結晶の 液相成長に関する研究



1996年2月

大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

金井 宏

概要

地球上では重力があるため、溶質と溶媒との密度差に基づく浮力に起因する自然対流が溶液からの結晶成長に影響することは、実験的によく知られた現象である。助川等によって提案された yo-yo 溶質供給法は、この重力の効果を溶質輸送の駆動力として積極的に利用した新しい液相成長法である。しかしその溶質輸送の機構については詳しくは知られていない。本論文では、溶液内での溶質輸送に対する重力効果のメカニズムの解明を目的として研究を行なった。

yo-yo 溶質供給法で対流による溶質の輸送を効果的に行なわせる条件を見出すために、原料結晶基板（上側基板）と種子結晶基板間（下側基板）を変えて実験を行なった。その結果、In 溶媒から Si を効率良く成長させるためにはある程度広い基板間隔（本実験では 4mm 以上）が必要であることがわかった。

また、上下の基板間隔、徐冷速度が溶質の輸送効率にどのように関係するかを検討するために、Sn を溶媒として、yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷法による Si の成長を行なった。その結果、溶液中の溶質の移動に対する重力の効果は、基板間隔により敏感に変化することが明らかになった。また、徐冷速度が緩やかなほど上側基板の成長量が下側基板に比べて多いことがわかった。

さらに、溶媒と溶質の組合せによる、溶媒と溶質の間の密度差が溶液内の自然対流の発生に与える影響を明らかにするために、In や Sn と比べて密度が僅かに小さな Ga を溶媒として、徐冷法による Si の成長実験を行なったところ、Sn 溶媒の結果と比較して、上側基板と下側基板の成長層の厚さの違いは減少した。このように溶質と溶媒の密度差が僅かに変化しただけで溶液内の自然対流は非常に敏感にその影響を受けることがわかった。

以上により、実験的に溶質輸送に関する知見が得られたが、さらに、溶液内にどのような流れが生じているのかを調べることが不可欠である。液相成長法では、分子線エピタキシー（MBE）法や気相成長法の場合とは異なり、成長のその場観察が困難なことか

ら、実験と並行して、数値解析を行なうことは有効な手段である。そのため、Sn を溶媒とした徐冷法による Si の成長実験について、二次元のモデルを考案し数値解析を行ない、溶液内の溶質濃度分布、流れ場等の情報を得た。数値解析により得られた上下基板の成長量は実験結果と良い一致を示し実際の現象を十分に説明できるものであった。

III-V 族化合物半導体に yo-yo 溶質供給法の適用を考えた場合、溶液中の溶質の形態によって密度が異なり、重力効果の現われ方が異なると考えられるため、この点を明白にする必要がある。Ga に GaAs を溶解した場合、Ga と As とがそれぞれ、単独に存在する場合には、Ga の密度よりも As の密度は小さいので、溶液の密度は減少する。しかし、熔融した GaAs では、Ga と As のつくる結晶格子が壊れて、Ga と As とが吸引し合いパッキング密度が増大するため、密度が増大する事実から、融点以下でも Ga 溶媒中に溶解した Ga と As とが吸引し合い密度が増大する可能性がある。一方 Ga と As の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合には固体の GaAs と同様に密度が減少する。Ga-Sb 系の場合にも Ga-As 系の場合と同様に溶液中での溶質の存在形態に対して三つの可能性が考えられるが、GaAs とは異なり、それぞれ単独に存在する場合でも、Ga の密度よりも Sb の密度は大きいので、溶質の密度が減少するのは、Ga と Sb の間に結合力が働き、疑似的な結晶格子を形成する場合だけである。したがって、Ga-As 系と Ga-Sb 系について合わせて検討することにより、溶質の存在形態について考察した。

Ga-As 系で yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷成長、溶解の実験を行なった結果、成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側基板の方が上側基板よりも深く溶解することがわかった。この結果は Ga-As 系では、溶質の密度が Ga のそれよりも小さいことを示すものであり、Ga と As が単独で混合しているか、あるいは As が Ga と疑似的な結晶格子を形成していることを示唆するものである。この事実を踏まえて、Ga-As 系に対して、種子結晶基板を上、原料結晶基板を下に配置することにより、yo-yo 溶質供給法による実験を行なったところ結晶成長が確かめられ

た。この結果は、Ga-As系における溶質の密度が、Gaよりも小さいことを裏付けるものである。

Ga-As系は溶媒であるIII族元素のGaよりもV族元素であるAsの密度が（単独の液体状態で）小さい事例であるが、溶媒であるIII族元素のGaよりもV族元素であるSbの密度が（単独の液体状態で）大きいGa-Sb系で溶質の密度がどのようになるかは溶液中で溶質が疑似的な結晶格子を形成するか否かを解明するための重要な鍵となる。この観点からGa-Sb系について成長及び溶解の実験を行ない、重力の効果を調べた。その結果、成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側基板の方が上側基板よりも深く溶解することがわかった。このことは、Ga-Sb系においても、溶質の密度がGaのそれよりも小さいことを示すものであり、GaとSbが疑似的な結晶格子を形成していると考えないと矛盾がない。

以上述べたように、Ga-As系、Ga-Sb系で得られた結果は、III-V族化合物半導体では、溶液中においても溶質が分子状の状態、すなわちフレキシブルな、疑似的な結晶格子を組んだ状態にあることを示唆するものである。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本論文の構成	3
第 2 章 yo-yo 溶質供給法の最適条件	7
2.1 緒言	7
2.2 yo-yo 溶質供給法の成長原理	8
2.3 yo-yo 溶質供給法による Si 液相成長の実験方法	10
2.4 実験結果及び考察	13
2.4.1 温度変調の幅と成長速度の関係	13
2.4.2 基板間隔と成長速度（1 サイクル当たりの成長厚さ）との関係	13
2.4.3 yo-yo 溶質供給法による成長実験後の基板表面の観察	16
2.5 まとめ	18
第 3 章 徐冷法による Si 液相成長の重力効果	21
3.1 緒言	21
3.2 徐冷法による Si 液相成長の実験方法	22
3.3 実験結果及び考察	26
3.3.1 上下基板の成長層の観察	26
3.3.2 上下基板の成長層厚さの比較	32

3.3.3	境界領域の観察	35
3.4	まとめ	40
第4章	Ga 溶媒を用いた Si 液相成長における重力効果	43
4.1	緒言	43
4.2	徐冷法による Si 液相成長の実験方法	44
4.3	実験結果及び考察	46
4.3.1	上下基板の成長層厚さの比較	46
4.3.2	溶媒の検討	50
4.4	まとめ	50
第5章	Si 液相成長の数値解析	55
5.1	緒言	55
5.2	無次元数についての考察	55
5.3	数値解析モデル	58
5.3.1	方程式	58
5.3.2	境界条件、初期条件	59
5.3.3	定数	60
5.4	数値解析の結果と考察	63
5.5	まとめ	70
第6章	GaAs 液相成長における重力効果	75
6.1	緒言	75
6.2	実験方法	76
6.2.1	徐冷成長、溶解実験	76
6.2.2	yo-yo 溶質供給法による実験方法	82
6.3	実験結果と考察	83

6.3.1	徐冷成長、溶解の結果	83
6.3.2	yo-yo 溶質供給法による成長の結果	85
6.3.3	溶液中の溶質の存在形態	90
6.4	まとめ	91
第 7 章	GaSb 液相成長における重力効果	95
7.1	緒言	95
7.2	徐冷成長、溶解実験の方法	97
7.3	実験結果と考察	100
7.3.1	徐冷成長、溶解の結果	100
7.3.2	溶液中の溶質の存在形態	103
7.4	まとめ	104
第 8 章	結論	107
	謝辞	113
	研究業績目録	114

第 1 章

序論

1.1 緒言

液相成長法は低温成長が可能であり、転位、欠陥が少なく、化学量論的組成に近い組成の結晶を生成することができる¹⁻³⁾。また低温では、不純物の自己拡散、相互拡散が少なく、不純物量の制御が容易である。このような利点から、発光ダイオードや、レーザーダイオード等様々なデバイスの作製プロセスに応用されている。最近、太陽電池の活性層の作製プロセスとして、電気的特性の良い結晶が得られる液相成長法が再び注目を集めている⁴⁻⁸⁾。

地球上では重力があるため、溶質と溶媒との密度差に基づく浮力に起因する自然対流が溶液からの結晶成長に影響することは、実験的によく知られた現象である。助川等によって提案された yo-yo 溶質供給法^{9,10)}は、この重力の効果を溶質輸送の駆動力として積極的に利用した新しい液相成長法である。yo-yo 溶質供給法を Si の成長に用いた場合、非常に厚くかつ良質な成長層を容易に得られるため、本方法は、パワーデバイス等の作製プロセスとして有効であることが立証されている。しかし溶質の輸送機構については未知の部分が多く応用が先行する形となっている。溶液内での溶質輸送に対する重力効果を知ることは、本方法による成長を制御する上で非常に重要なことである。

溶液からの結晶成長ならびに溶液への結晶の溶解過程においては結晶表面と周囲の環境相との間に熱移動および物質移動とが同時に存在している。このことが、結晶表面

付近の溶液の密度変化の原因となる。さらに地球の重力場においては、この密度差に基づき、溶液中に対流が生じることになる。この現象を理解する上で重要なパラメータとして、以下の点が挙げられる。

- 自然対流の発生に必要な溶液の厚さ（上下に位置した基板間隔）
- 溶液の過飽和度に関する徐冷速度、溶液の未飽和度に関する昇温速度が溶液内の自然対流に与える影響
- 溶媒と溶質の組合せによる、溶媒と溶質の間の密度の違いが溶液内の自然対流に与える影響
- 溶液中の溶質の形態とその密度（化合物半導体の場合）

これらの点に関して、系統的に調べられた研究はこれまでに行なわれておらず、これらの情報を得るための基礎的な実験が必要とされている。液相成長法では、分子線エピタキシー（MBE）法や気相成長法の場合とは異なり、成長のその場観察が困難なことから、実験と並行して、数値解析を行なうことも有効な手段である。

III-V 族化合物半導体に yo-yo 溶質供給法の適用を考えた場合、溶液中の溶質の形態について知る必要がある。Ga に GaAs を溶解した場合、それぞれ単独に存在する場合は、Ga の密度よりも As の密度は小さいので、溶液の密度は減少する。しかし、熔融した GaAs では、Ga と As のつくる結晶格子がこわれて、Ga と As とが吸引し合いパッキング密度が増大するため、密度が増大する事実から、融点以下でも Ga 溶媒中に溶解した Ga と As とが吸引し合い密度が増大する可能性がある。一方 Ga と As の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合は固体の GaAs と同様に密度が減少する。このように Ga 溶媒に GaAs が溶解した場合の密度がどのような値をとるかは不明である。Ga-Sb 系の場合にも Ga-As 系の場合と同様に溶液中での溶質の存在形態に対して三つの可能性が考えられるが、Ga-As 系とは異なり、それぞれ単独に存在する場合でも、Ga の密度よりも Sb の密度は大きいので、密度が減少するのは、Ga と Sb の間に結合力が働き、疑似的な結

晶格子を形成する場合だけである。したがって、Ga-As 系と Ga-Sb 系について合わせて検討することにより、溶質の存在形態に対する知見を得ることができる。このように溶液中での溶質の存在形態によって密度が異なるため、III-V 族化合物半導体に yo-yo 溶質供給法の適用を考えた場合には、この点を明らかにする必要がある。

本論文では、溶液内での溶質輸送に対する重力効果のメカニズムの解明を目的として研究を行なった。液相成長の素過程の研究により溶液内で起こる様々な現象や液体それ自身の性質を究明することも可能である。溶質供給に対する重力の影響や過飽和、未飽和溶液のマクロおよびミクروسコピックな状態、またそれらに対する重力の影響等について基礎的なデータが得られることが期待できる。近年、微小重力下での結晶成長に対する研究¹¹⁻¹⁷⁾が行われ始めている。重力場における溶液中で起こる諸現象を解明できれば、微小重力場での実験において重要となる基礎データや微小重力場を想定したシミュレーションに必要なパラメータを取得できると考えられる。

1.2 本論文の構成

本論文は、8 章より構成されている。第 1 章では、本研究の目的と背景が述べられている。第 2 章では、yo-yo 溶質供給法の成長原理について説明し、さらに yo-yo 溶質供給法の温度サイクルの温度幅、そして基板間隔の最適化のために行なった実験の結果について述べる。第 3 章では、上下の基板間隔、徐冷速度が溶質の輸送効率にどのように関係するかを検討するために、Sn を溶媒として、yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷法による Si の成長を行ない、溶液内での溶質輸送に対する重力効果について考察している。第 4 章では、溶媒と溶質の間の密度の違いが溶液内の自然対流の発生与える影響を明らかにするために In や Sn と比べて密度が僅かに小さな Ga を溶媒として、徐冷法による Si の成長実験を行ない、溶質と溶媒との密度差と重力効果について考察している。第 5 章では、Sn を溶媒とした徐冷法による成長実験で得られた結果を説明するために行なった数値解析の結果について述べる。第 6 章では、III-V 族化合物半導体である Ga-As

系に yo-yo 溶質供給法の適用を考えておこなった基礎的な実験について述べ、重力効果の現われ方を検討することにより、溶液中の溶質の形態について考察する。第7章では、Ga-Sb系に対する、徐冷法による成長実験、昇温による溶解の実験の結果を、重力効果と溶液中の溶質の形態の関係から考察する。そして、第8章は結論である。

参考文献

- 1) D.T.J. Hurle. "Relished calculation of point defect equilibria and non-stoichiometry in gallium arsenide". J. Phys. Chem. Solids., vol. 40 (1979) pp. 613-626.
- 2) B. M. Logan and D. T. J. Hurle. "Calculation of point defect concentrations and non-stoichiometry in GaAs". J. Phys. Chem. Solids., vol. 32 (1971) pp. 1739-1753.
- 3) L. B. Ta, H. M. Hobgood, A. Rohatig and R. N. Thomas. "Effects of stoichiometry on thermal stability of undoped, semi-insulating GaAs". J. Appl. Phys., vol. 53 (1982) pp. 5771-5775.
- 4) S. Kolodinski, J.H. Werner, U. Rau, J.K. Arch and E. Bauser. "Thin film silicon solar cells for liquid phase epitaxy". In proc. 11th Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 53-56, Montreux, (1992). Harwood academic publishers.
- 5) B. F. Wanger, Ch. Schetter, O. V. Sulima and A. Bett. "15.9% efficiency for Si thin concentrator solar cell grown by LPE". In proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 356-360, Kentucky, (1993). Louisville.
- 6) J. H. Werner, S. Kolodinski, U. Rau, J. K. Arch and E. Bauser. "Silicon solar cells for 16.8 μm thickness and 14.7% efficiency". Appl. Phys. Lett., vol. 62 (1993) pp. 2998-3000.
- 7) A. W. Blakers, J. H. Werner and H. J. Queisser. "Silicon epitaxial solar cells with 633-mV open-circuit voltage". Appl. Phys. Lett., vol. 60 (1992) pp. 2752-2754.
- 8) A. Bett, A. Habich, T. T. T. Nguyen, O. V. Sulima, H. Welter and W. Wettling. "High-throughput two-melt LPE fabrication of AlGaAs/GaAs solar cells". In proc.

- 11th E.C Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 221-224, Montreux, (1992).
Harwood academic publishers.
- 9) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "Gravity effect on dissolution and growth of silicon in the In-Si system". *J. Crystal Growth*, vol. 92 (1988) pp. 46-52.
 - 10) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "LPE growth of silicon by yo-yo solute feeding method". *J. Crystal Growth*, vol. 108 (1991) pp. 598-602.
 - 11) D. G. Schlom and P. J. Shlichta. "Comparison of theory with experiment in convectionless growth of crystals from solution". *J. Crystal Growth*, vol. 71 (1985) pp. 791-794.
 - 12) A.T. Witt, H.C. Gatos, M. Lichtensteinger and C.J. Herman. "Crystal growth and segregation under zero gravity :Ge". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125 (1978) pp. 1832-.
 - 13) B.A. Nerad and P.J. Shlichta. "Ground-based experiments on the minimization of convection during the growth of crystal from solution". *J. Crystal Growth*, vol. 75 (1986) pp. 591-608.
 - 14) J. T. Yue and F. W. Voltmer. "Influence of gravity-free solidification on solute microsegregation". *J. Crystal Growth*, vol. 29 (1979) pp. 329-341.
 - 15) S.A. Kassemi and S. Ostrach. "Nature of buoyancy-driven flows in a reduced-gravity environment". *AIAA J.*, vol. 30 (1992) pp. 1851-1818.
 - 16) A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteinger, M. Laviine and C. J. Herman. "Crystal growth and segregation under zero gravity: InSb". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122 (1975) pp. 276-283.
 - 17) V. A. Goncharov and E. V. Markow. "Numerical study of thermoconvection and dopant transport mechanisms in the process of Si growth by floating-zone technique under microgravity". *J. Crystal Growth*, vol. 139 (1994) pp. 266-270.

第 2 章

yo-yo 溶質供給法の最適条件

2.1 緒言

地球上では重力があるため、溶質と溶媒との密度差に基づく浮力に起因する自然対流が溶液からの結晶成長に影響することは、実験的によく知られた現象である。助川等は、この重力の効果を溶質輸送の駆動力として積極的に利用した yo-yo 溶質供給法と称する新しい液相成長法の開発に成功した。本方法は、上下に水平に配置した二枚の基板間に溶液を挿入した系で、空間的には均一な温度分布を保った状態で時間的に温度を上下に周期的に変化させることにより、重力の作用で原料結晶基板から溶液に供給された溶質が種子結晶基板側に輸送され、結晶成長が継続されるものである。本方法は、まず Si について開発され^{1,2)}、その後均一組成の厚い GeSi 混晶^{3,4)}や、化合物半導体バルク混晶^{5,6)}の基盤技術の一つとして発展をみている。Si においては、高純度層を必要とする電子デバイスの製作プロセスとして用いられるようになっており⁷⁾、実用段階に入ったといえる。yo-yo 溶質供給法では溶質の輸送に溶質と溶媒との密度差に基づく対流を利用するが、本章では、それを効果的に行なわせる原料結晶基板（上側基板）と種子結晶基板間（下側基板）の間隔と、温度サイクルの温度幅を見つけるために行なった実験の結果について述べる。

2.2 yo-yo 溶質供給法の成長原理

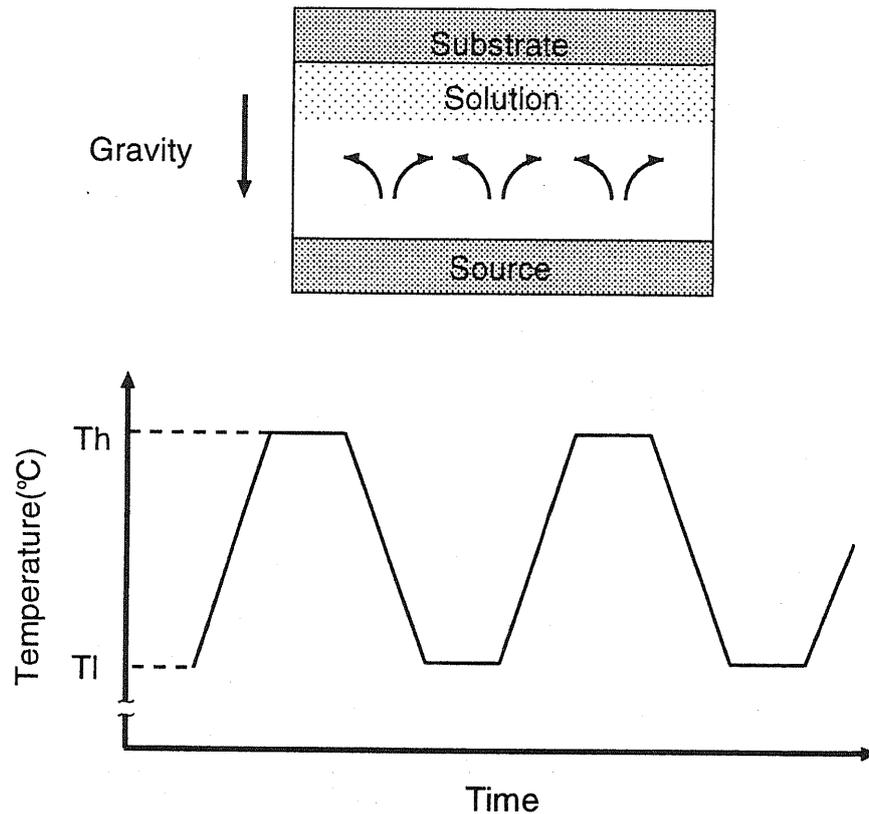


図 2.1 yo-yo 溶質供給法の成長原理図

yo-yo 溶質供給法の成長原理について説明する。yo-yo 溶質供給法は重力並びに溶質と溶媒との間の密度差を効果的に利用した新しい液相成長法である。ここでは、溶媒の密度が溶質の密度よりも大きい場合について成長原理を説明する。溶媒の密度が溶質の密度よりも大きい場合には、溶質の溶解により溶液の密度は減少する。溶質濃度の高い溶液は浮力による対流によって常に上方へ輸送されることになる。

図 2.1 に示すように種子結晶基板を上原料結晶基板を下に配置し、両者の間に成長溶液を挿入し成長系を構成する。この成長系の温度を空間的には均一に、時間的にはある温度幅で周期的に変化させる。この周期的な温度サイクルの昇温時には、溶液は未飽和となり原料結晶が溶解する。そのため原料結晶近傍では溶質濃度が増加し、逆に溶液の密度は小さくなる。そして、その原料結晶近傍では、密度の小さい溶液層が溶液中央

部の溶質濃度の低い、溶液の密度の大きな層の下に存在するので不安定な状態となる。溶媒に用いる液体金属は粘性が比較的小さいため、この不安定な密度分布により対流を生じる。この対流により、溶質を高濃度に含んだ溶液が上方に輸送されると同時に、溶質濃度の低い、高密度の溶液が原料結晶近傍に流れてくるため原料結晶の溶解は促進される。

一方種子結晶基板側では、仮に溶解が起こっても種子結晶基板近傍の溶液は密度がその下にある未飽和溶液のそれよりも小さいため安定である。そのため種子結晶基板の溶解は無視できるほど小さくなる。さらに対流により、原料結晶の溶解によって供給された溶質を高濃度に含んだ溶液が上方に輸送されるので、種子結晶基板近傍の溶質濃度の高い層は拡大され、種子結晶基板の溶解を抑えていると考えられる。この種子結晶基板近傍の高濃度層はあたかも成層圏のように溶液上部に浮かんでおり、溶液下部に存在する対流による流れの影響はこの成層圏には及ばないと考えられる。

この結果、溶液の密度差に基づき、垂直方向に種子結晶基板側で溶質の濃度が高く、原料結晶側では濃度が低くなるような濃度分布が形成される。十分に時間をおけば、平衡状態に近づくために溶液内の溶質の濃度は均一になろうとするが、溶液の飽和はほぼ原料結晶から提供された溶質によって達成されることになる。そして重力の作用によって成層圏では溶質の水平方向の濃度分布が均一となる。このため種子結晶基板と溶液との固液界面を水平にすることが重要となる。

周期的な温度サイクルの降温（冷却）時には、この成層圏を構成する溶質は過飽和となり種子結晶基板上に析出し、均一な厚さの成長層が形成される。

以上に述べたように成長系の温度を周期的に変化させることにより、原料結晶から供給された溶質が重力の作用で種子結晶基板側へ輸送され析出することによって温度サイクルの回数に応じた厚い成長層を得ることができる。

2.3 yo-yo 溶質供給法による Si 液相成長の実験方法

Si の液相成長に関しては、これまでに、Ga、Sn、In を溶媒として行われた研究⁸⁻¹³⁾ についての報告がなされている。本研究に用いる溶媒には、以下の条件を満たす金属を用いている。

- 溶質である Si より密度が大きいこと。
- Si に対して適度な溶解度を持つこと。
- 融点、蒸気圧ともに小さいこと。
- Si と成長温度付近で共晶点を持たないこと。

以上の条件から In を溶媒として選んだ。994 °C では、In の密度は約 6.45g/cm³ であり、Si の密度 2.51g/cm³ (融点での密度の内挿値¹⁴⁾) の約 2.5 倍であり、重力の効果が顕著に現れることが予想される。In は、III 族元素であるが、これを溶媒として成長した Si は、n 形となる。In の拡散層は p 形になるのに対して、In が成長温度に対応する固溶度まで添加される成長層は、n 形になるが、この原因は未だにわかっていない¹⁵⁾。

yo-yo 溶質供給法による結晶成長の最適条件を見つけるために、温度サイクルの温度幅、二枚の Si 基板の間隔を変えた実験を行った。yo-yo 溶質供給法による Si エピタキシャル成長は In を溶媒に用いて、面方位 (111)、大きさ 4 × 4cm² の n 型 Si 基板上行なった。Si 基板、In 溶媒の前処理は、次の手順で行った。

- 1) メタノール超音波洗浄を行ない、トリクロロエチレンによる煮沸洗浄の後、アセトン、メタノールで超音波洗浄を行なった。
- 2) Si 基板は、HCl:HNO₃=3:1 の混合液で煮沸洗浄し、希フッ酸溶液により、表面の酸化膜を除去した。In 溶媒は、HCl:HNO₃=1:5 の混合液で洗浄し、希塩酸溶液により、表面の酸化膜を除去した。

図 2.2 に成長に用いたカーボンボートの概略図を示す。Si 基板および原料結晶基板が酸化しやすいので、成長用ボートは真空中で充分空焼きし、取り扱いが高純度窒素雰囲気

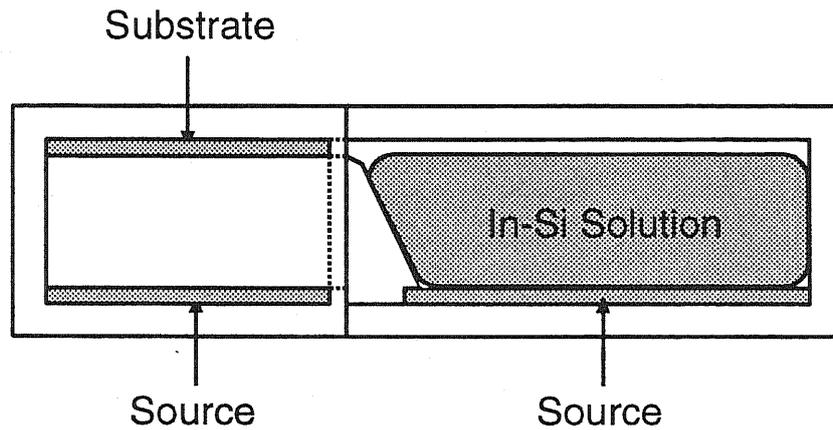


図 2.2 yo-yo 溶質供給法に用いたカーボンボートの概略図

気中でおこなった。

yo-yo 溶質供給法による成長実験は以下のように行なった。

- 1) カーボンボートにエッチングを行った後の Si 基板（上側基板）と Si 原料結晶（下側基板）を水平に 2 mm から 10 mm の間隔で向かい合わせて配置した。
- 2) 一旦真空に排気したのち、水素ガスを流し、還元性の雰囲気中で成長実験を開始した。
- 3) 成長前に溶液を飽和させるために、さらにもう一枚の Si 基板を準備し、980 °C で 3 時間、溶液と接触させておき、その後ボートを傾けることにより、成長用基板と溶液とを接触させた。成長実験中は水平に保持した。
- 4) 成長系の温度を 1000 °C まであげて 1 時間保持し、基板をわずかにメルトバックさせた後、 T_1 まで 0.1 °C /min の速度で徐冷し、温度を周期的に上下させた。最初の徐冷過程を加えて合計 31 回の徐冷過程の後に、700 °C まで 0.1 °C /min で降温し、その後室温まで急冷した。

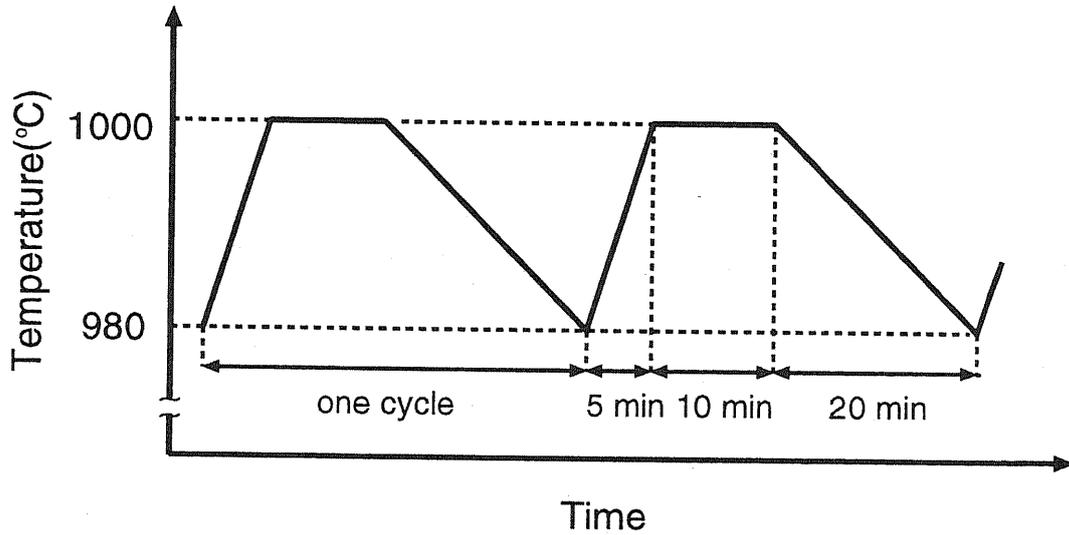


図 2.3 yo-yo 溶質供給法に用いた温度プログラム（基板間隔を変えた実験）

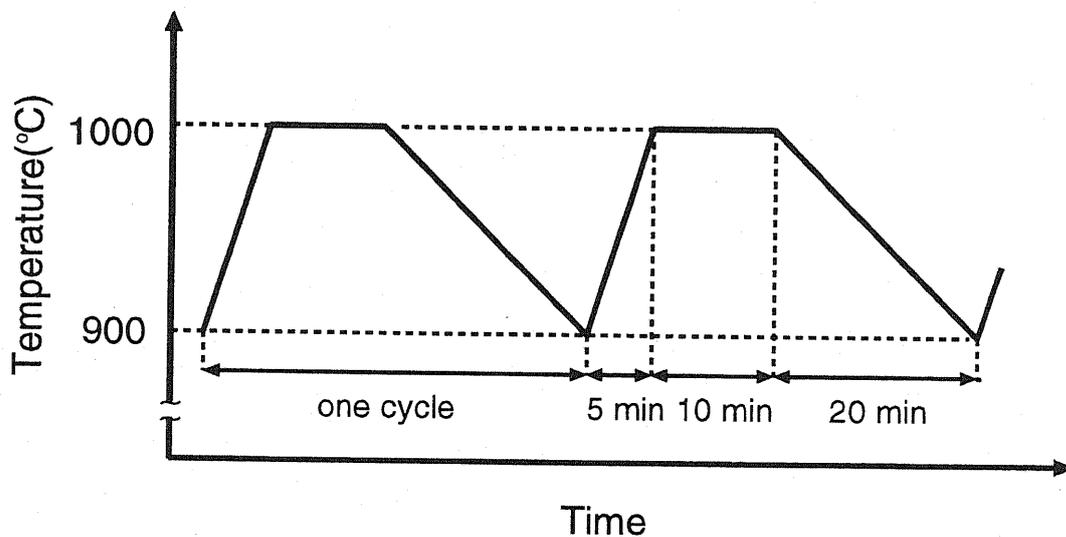


図 2.4 yo-yo 溶質供給法に用いた温度プログラム（温度幅を変えた実験）

yo-yo 溶質供給法の最適条件を見つけるために、基板間隔と温度サイクルの温度幅を変えて実験を行なったが、基板間隔について調べる実験では、 T_h を $1000\text{ }^\circ\text{C}$ に、 T_l を $980\text{ }^\circ\text{C}$ に固定して、基板間隔を 2 mm から 10 mm まで変えて行なった。このときには図 2.3 示す温度プログラムにしたがって、 T_h ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) まで $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 10 分間保持し、 T_l ($980\text{ }^\circ\text{C}$) まで $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐冷した。

温度サイクルの温度幅について調べる実験では、基板間隔は 10 mm に、 T_h は 1000 °C に固定して、 T_L を 980 °C ~ 900 °C の間で変えて行なった。この場合には、図 2.4 に示すように、 T_h (1000 °C) まで 4 °C /min の速度で昇温し、10 分間保持し、 T_L まで 1 °C /min の速度で徐冷した。

2.4 実験結果及び考察

yo-yo 溶質供給法による成長実験の結果、Si エピタキシャル層は上側基板上にのみ成長し、これとは対照的に下側基板にはかなりのメルトバックが生じていた。

2.4.1 温度変調の幅と成長速度の関係

図 2.5 は温度変調幅と成長速度 (1 サイクル当たりの成長層の厚さ) の関係を示す。このときの上下基板の間隔は 10 mm である。成長速度は温度幅の増加に伴って線形に増加しているが、これは実験を行った温度範囲では In に対する Si の溶解度は線形に減少するからである。

この図には温度サイクルの最高温度 T_h と最低温度 T_L における溶解度の差に相当する Si が、下側基板から成長層に供給されるとして算出した結果も併せて示してある。実験結果はこの直線に対して平行であり、溶解度で決まる量の約 5 分の 1 が成長に寄与していることがわかる。

2.4.2 基板間隔と成長速度 (1 サイクル当たりの成長厚さ) との関係

上下の基板の間隔 (溶液の厚さ) の成長速度に対する影響を明らかにするために、基板間隔を 2 ~ 10mm の間で変えた実験を行ったが、このときの基板間隔と成長速度の関係を図 2.6 に両対数表示で示した。また、温度幅に対応する溶解度の差と溶液の厚さから単純に計算した成長速度を実線で示してある。基板間隔が広い場合には実験結果はこの直線と平行であり、間隔が減少すると成長速度は直線的に減少している。これは、基板間隔 (溶液の厚さ) が減少すると供給される Si 原子の絶対量が減少するからである。

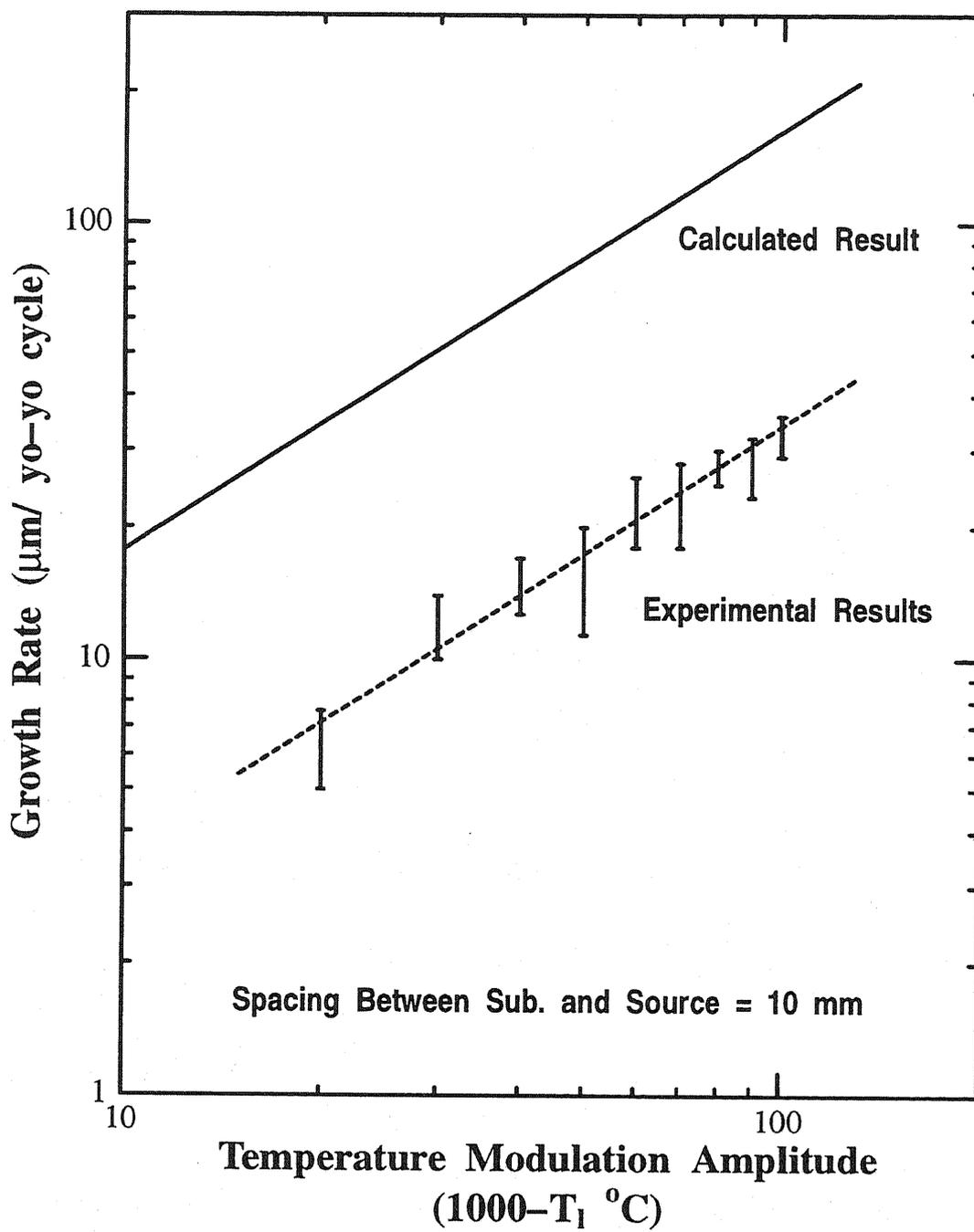


図 2.5 温度変調の幅と成長速度（1 サイクル当たりの成長層の厚さ）の関係（基板間隔 10 mm）

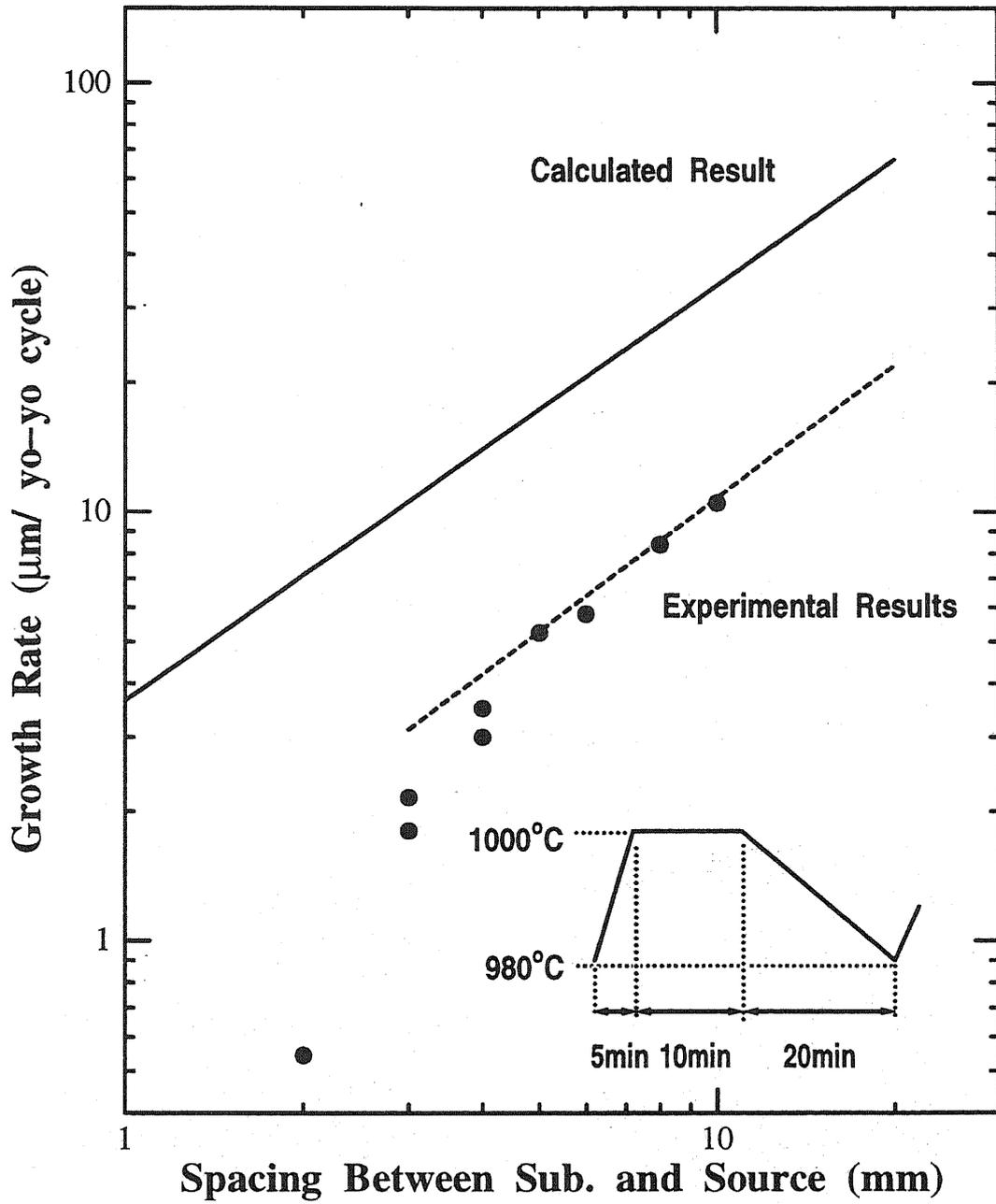


図 2.6 基板間隔と成長速度 (1 サイクル当たりの成長厚さ) との関係

間隔が4 mm 以下と狭い場合には、間隔の減少とともに成長速度は急激に減少している。このことは、基板間隔が狭くなると溶液中に生じる対流の速度が減少し、下側基板から上側基板へのSi原子の輸送効率が顕著に低下することを示している。すなわち、本方法によりSiを効率良く成長させるためには、ある程度広い基板間隔(4 mm 以上)が必要であることがわかった。

2.4.3 yo-yo 溶質供給法による成長実験後の基板表面の観察

図2.7~2.9にyo-yo溶質供給法による成長の後の基板の表面写真を示す。図2.7に示すように、基板間隔が狭い場合(2 mm)対流の痕跡のような興味深いモホロジーが上下両方の基板表面に観察された。この位置は、上下の基板で対応がとれていた。基板間隔が3 mm の場合には図2.8、下側基板表面は、波打ったようなモホロジーを呈していた。このようなモホロジーは下側基板上にのみにみられ、上側基板の表面は、平坦であった。さらに、図2.9からわかるように、基板間隔が広い場合(5 mm)以上ではこのようなモホロジーはみられず、上下基板ともに表面は平坦であり、下側基板は、深くメルトバックされていることがわかった。基板間隔が狭い場合においても、yo-yo法による成長過程

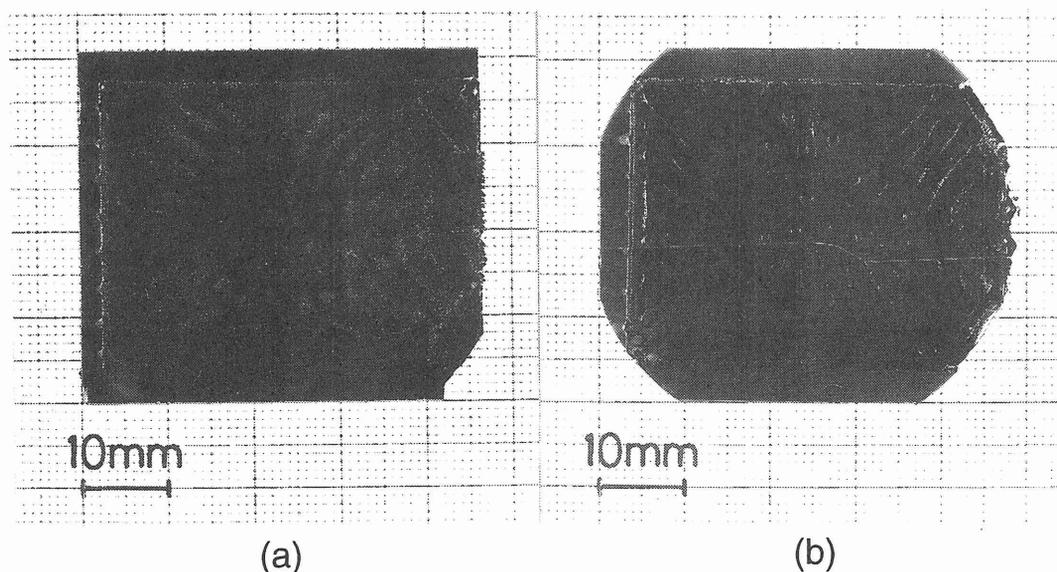


図 2.7 yo-yo 法による成長の後の表面写真(基板間隔 2 mm) (a) 上側基板 (b) 下側基板

は、単に拡散のみによって説明できるものではないことがわかった。

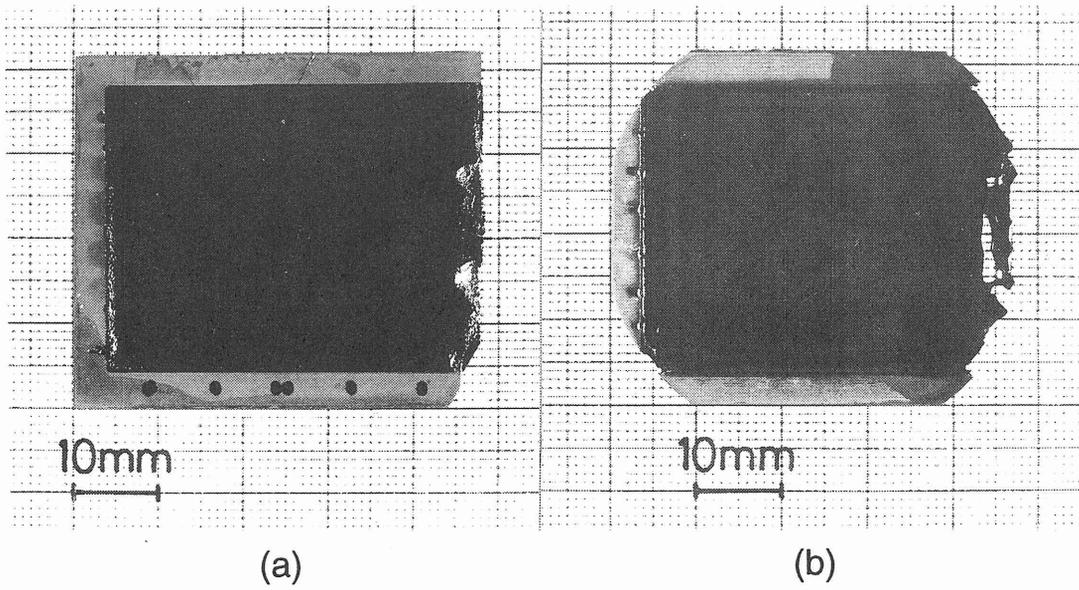


図 2.8 yo-yo 法による成長の後の表面写真 (基板間隔 3 mm) (a) 上側基板 (b) 下側基板

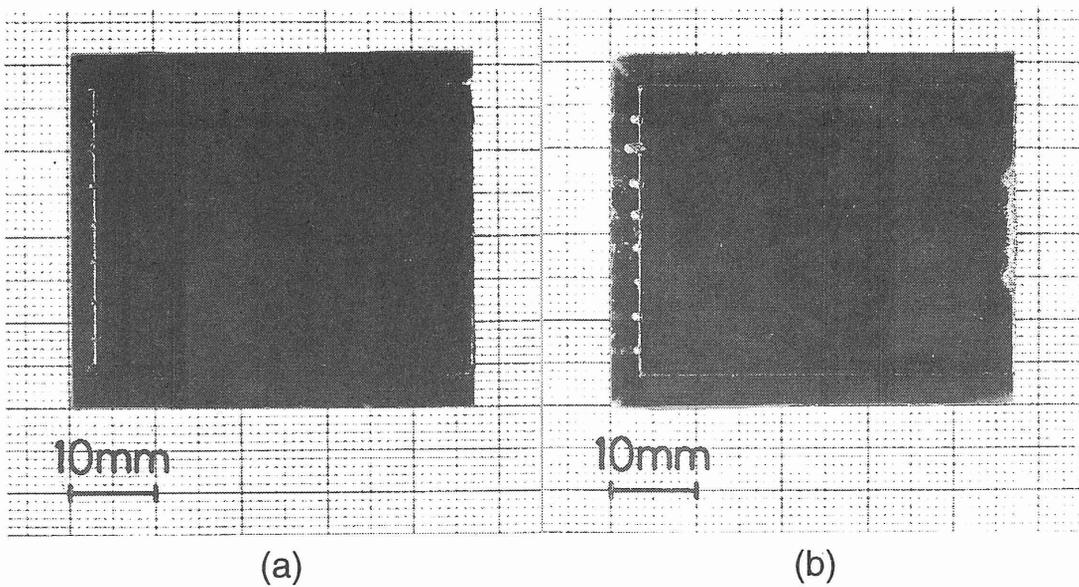


図 2.9 yo-yo 法による成長の後の表面写真 (基板間隔 5 mm) (a) 上側基板 (b) 下側基板

2.5 まとめ

yo-yo 溶質供給法の温度プログラム、および、基板間隔の最適条件を見つけるために、In を溶媒として基板間隔と温度サイクルの温度幅を変えて実験を行なった。

温度サイクルの温度幅について調べるために、基板間隔は 10 mm で、 T_h を 1000 °C に決めて、 T_L を 980 °C ~ 900 °C の間で変えて行なった実験の結果、成長速度は温度幅の増加に伴い線形に増加することがわかった。この条件では主に溶解度差が成長速度を決定していることがわかった。

基板間隔について調べるために、 T_h を 1000 °C に、 T_L を 980 °C に固定して、基板間隔を 2 mm から 10 mm まで変えて行なった実験の結果、間隔が広い場合 (4 mm 以上) には、成長速度は基板間隔の増加に伴い線形に増加することがわかった。また、間隔が狭い場合 (4 mm 以下) には、成長速度は基板間隔の減少に伴い急激に減少した。このことは、基板間隔が狭くなると溶液中に生じる対流の速度が減少し、下側基板から上側基板への Si 原子の輸送効率が顕著に低下することを示している。In 溶媒から Si を効率良く成長させるためには基板間隔はある程度広くなければならないことがわかった。

さらに、成長層表面のモホロジーから、基板間隔が狭い場合においても、yo-yo 法による成長過程は、単に拡散のみによって説明できるものではないことがわかった。基板間隔が狭い場合 (2 mm) 対流の痕跡のような興味深いモホロジーが上下両方の基板表面に観察された。基板間隔が 3 mm の場合には、下側基板表面にのみ、波打ったようなモホロジーがみられ、上側基板の表面は平坦であった。基板間隔が広い場合 (5 mm) 以上ではこのようなモホロジーはみられず、上下基板ともに表面は平坦であった。

参考文献

- 1) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "Gravity effect on dissolution and growth of silicon in the In-Si system". *J. Crystal Growth*, vol. 92 (1988) pp. 46-52.
- 2) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "LPE growth of silicon by yo-yo solute feeding method". *J. Crystal Growth*, vol. 108 (1991) pp. 598-602.
- 3) T. Sukegawa, M. Izawa, H. Katsuno and A. Tanaka. "Growth of GeSi thick alloy layers by the yo-yo solute feeding method". *J. Crystal Growth*, vol. 99 (1990) pp. 274-277.
- 4) T. Sukegawa, K. Yamashita, H. Katsuno and M. Kimura. "Growth of a GeSi thick alloy layer on a Si substrate by liquid phase epitaxy". *J. Crystal Growth*, vol. 109 (1991) pp. 186-190.
- 5) T. Sukegawa, S.-I. Watabe, H. Momoi, M. Kimura and A. Tanaka. "Liquid phase epitaxy of GaInAs thick layer by yo-yo solute feeding method". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135 (1988) p. 197C.
- 6) S.-I. Watabe, K. Tadatomo, T. Sukegawa and A. Tanaka. "Growth of GaInP thick layers by the modified yo-yo solute feeding method". *J. Crystal Growth*, vol. 128 (1993) pp. 479-482.
- 7) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "Fabrication of p-i-n photodiodes on LPE-grown substrate". *IEEE Electron Device Letters*, vol. EDL-10 (1989) pp. 20-22.
- 8) B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie and G. Bougnot. "Liquid phase epitaxy of silicon at very low temperatures". *J. Crystal Growth*, vol. 37 (1977) pp. 169-177.

- 9) R. Linnebach and E. Bauser. "Low temperature liquid phase epitaxy of silicon". J. Crystal Growth, vol. 57 (1982) pp. 43-47.
- 10) B. E. Sumner and R. T. Foley. "Liquid-phase epitaxial growth of gallium doped silicon". J. Electrochem. Soc., vol. 125 (1978) pp. 1817-1878.
- 11) B. J. Baliga. "Silicon liquid phase epitaxy". J. Electrochem. Soc., vol. January (1986) pp. 5C-14C.
- 12) B. J. Baliga. "Kinetics of epitaxial growth of silicon from a tin melt". J. Electrochem. Soc., vol. 124 (1977) pp. 1627-1631.
- 13) B. J. Balliga. "Morphology of silicon epitaxial layers grown by undercooling of a saturated tin melt". J. Crystal Growth, vol. 41 (1977) pp. 199-204.
- 14) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 15) Y. E. Lee, N. Miyamoto and J. Nishizawa. "The lattice misfit and its compensation in the Si-Epitaxial layer by doping with germanium and carbon". J. Electrochem. Soc., vol. 122 (1975) pp. 531-535.

第 3 章

徐冷法による Si 液相成長の重力効果

3.1 緒言

第 2 章では、yo-yo 溶質供給法の基板間隔と温度サイクルの温度幅の最適条件を見つけるために In を溶媒として基板間隔と温度サイクルの温度幅を変えて実験を行なった。基板間隔を 2 mm から 10mm まで変えて行なった実験の結果、間隔が狭い場合（4 mm 以下）には、成長速度は基板間隔の減少に伴い急激に減少した。

本章では、さらに上下の基板間隔、徐冷速度が溶質の輸送効率にどのように関係するかを検討するために、Sn を溶媒とした、yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷法による Si の成長実験の結果について述べる。ここで溶媒として Sn を用いた理由は、密度や Si の溶解度が In に近く、Si への濡れ¹⁻³⁾ が非常に良いことから、メルトバックなしで成長できるため、正確な成長膜厚の測定が可能となるからである。図 3.1 に 994 °C での In、Sn の密度、溶解度、動粘性係数を示す。成長温度（994 °C）での In と Sn の密度はそれぞれ約 6.45 g/cm³ と約 6.6 g/cm³である⁴⁾。したがって密度変化に対しては同様の傾向が期待される。液相成長における基本的な重力の効果は、密度差による浮力に起因する自然対流の発生である。この対流による溶質の輸送過程を調べるために、水平に位置した二枚の基板間に溶液を挿入した系で基板間隔、徐冷速度を変えて成長実験を行ない、上下の基板の違いについて調べた。

	密度 (g/cm ³)	溶解度 (Waight % Si)	動粘性係数 (cm ² /s)
In	6.45	0.968	8.90×10^{-4}
Sn	6.60	1.235	1.23×10^{-3}

表 3.1 In、Sn の密度、溶解度、動粘性係数 (994 °C)

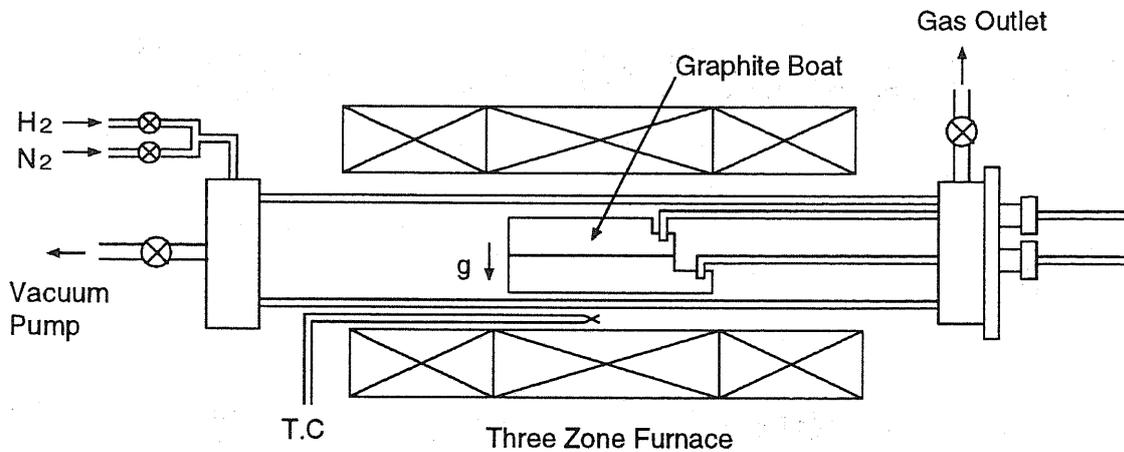


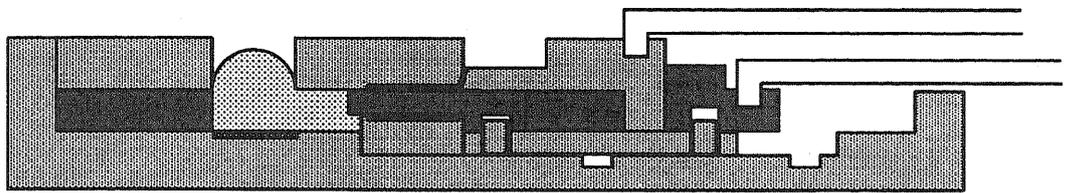
図 3.1 実験装置の模式図

3.2 徐冷法による Si 液相成長の実験方法

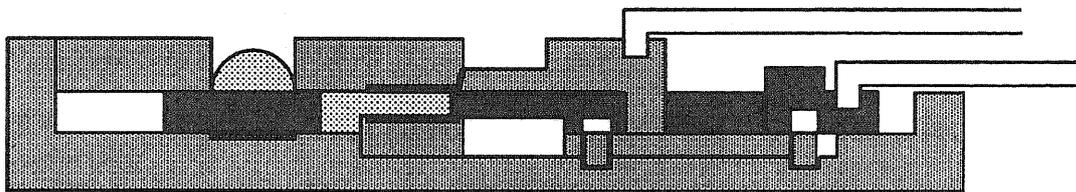
実験装置

図 3.1 に実験装置の模式図を示す。実験装置は、3ゾーンの抵抗加熱型電気炉に石英管を通してあり、石英反応管内の真空排気に使用する拡散ポンプ及びそれに付随するロータリーポンプが設置されていて、 1×10^{-6} Torr 程度の真空排気が可能となっている。石英反応管内には、精製装置を通した高純度 H₂ガスおよび、N₂ガスが流せるように配管してあり、ガスの切り替えができるようになっている。石英反応管の外部より石英引き出し棒を操作することによって、カーボンボートの操作が可能となっている。電気炉の温度は、中央部が均熱となるように3つのヒーターで調節してある。

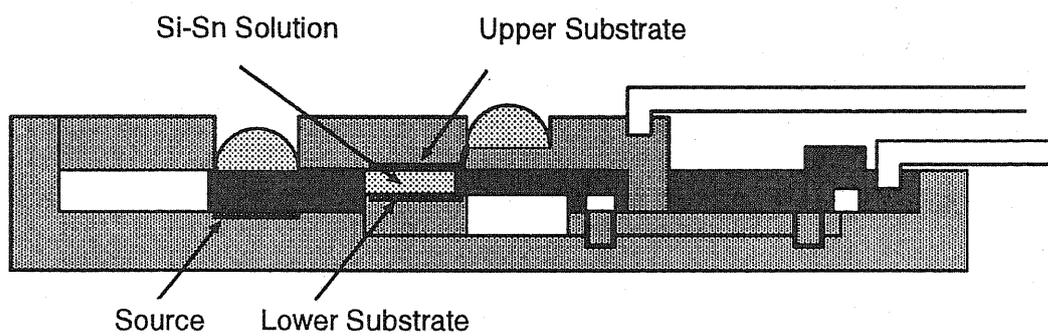
実験に用いたカーボンボートの概略図を図 3.2 に示す。上下に水平に位置した基板の



(a)



(b)



(c)

図 3.2 カーボンボートの概略図 (a) 基板と溶液が離れた状態 (b) スライド途中 (c) 基板と溶液が接触した状態

間隔は 2~8 mm の間で選択できる。成長溶液は成長用基板と接触させる前に別の Si 基板と接触させておき、その温度での平衡濃度を制御できる (a)。このカーボンポートは、スライドポートとピストン式ポートの両方の性質を合わせもっている。まずスライドさせることによって、溶液上部が取り除かれ、その後スライダと壁の間に閉じこめられた溶液が (b)、スライダがピストンとして作用する事により上下基板間の隅々まで挿入することができる (c)。また、もとの位置 (a) までスライドさせることにより溶液を基板から除去する事ができる。

溶液の準備

成長に用いる溶媒の Sn としては、予め Sn に 994 °C で Si を飽和溶解させたものを準備している。994 °C における、Sn 中の Si の飽和溶解量は、Thurmond⁵⁾ のデータを参考に決定している。Sn は 5N の純度をもつ材料を使用した。飽和させる Si としては、抵抗率 1k Ω -cm の高抵抗 Si ウエファを用いた。以下にその作製方法を述べる。

- 1) Sn、Si を有機洗浄の後、Si は、硝酸：フッ酸 = 5：1 の混合液で 2 分間化学的エッチングを行い、Sn は、希塩酸溶液で 10 分間エッチングを行なった。
- 2) Si、Sn ともに希フッ酸溶液で表面の酸化膜を除去し、メタノール中に保存した。
- 3) 洗浄後の Sn、Si を一端を封じた石英管にいれ、石英管内を真空排気し、 1×10^{-6} Torr 以下の真空状態のもとで、1000 °C で数時間ベーキングした。この際使用する石英管は、あらかじめ、王水、フッ酸、純水で洗浄し、1000 °C で数時間空焼きしたものを使用した。
- 4) ベーキングした後、石英アンプル中に 1×10^{-6} Torr 以下の真空封入し、1000 °C で攪拌混合を行った。
- 5) 攪拌混合の後、偏析による組成の不均一化を防止するため、アンプルを水につけて急冷し、インゴットとした。

実験手順

実験に用いた基板は $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の n Type 面方位 (111) 厚さ約 $380 \mu\text{m}$ の Si 基板である。基板の前処理は、次の手順で行った。

- 1) トリクロロエチレンによる煮沸洗浄の後、アセトンで5分間、メタノールで5分間、超音波洗浄を行なった。
- 2) 次に、希フッ酸溶液により、表面の酸化膜を除去した。
- 3) 硫酸：過酸化水素水 = 3：1 の混合液で10分間煮沸した。
- 4) 希フッ酸溶液により、表面の酸化膜を除去し、メタノール中で保存した。

次に予め作製しておいた Sn 溶液の前処理を示す。

- 1) 有機洗浄を行なった。
- 2) 希塩酸溶液で10分間エッチングを行なった。
- 3) 希フッ酸溶液で5分間エッチングを行い、カーボンボートにセットするまでメタノール中に保存した。

徐冷法による成長実験は以下のように行なった。

- 1) Si 基板は、酸化しやすいので、成長実験に用いる石英反応管、石英引き出し棒、カーボンボートは、真空中で、成長よりも高い温度で十分ベーキングしておく。ベーキング後、石英反応管内には、常に高純度窒素ガスを流しておいた。
- 2) カーボンボート内にエッチングを行った後の基板、溶液をセットした。
- 3) 成長系内の残留酸素や、水蒸気を極力取り除くために以上の各材料を仕込んだボートを高純度窒素ガスを通じた石英管内に配置しすぐに $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度に真空排気した。
- 4) その後、反応管内に高純度水素ガスを流し、還元性の雰囲気中で成長過程を開始した。
- 5) 成長実験は、図 3.3 に示す温度プログラムにしたがって行った。基板と溶液を $994 \text{ }^\circ\text{C}$ に昇温し、Si を飽和溶解した溶液を二枚の基板間に挿入し、基板と溶液との濡れ

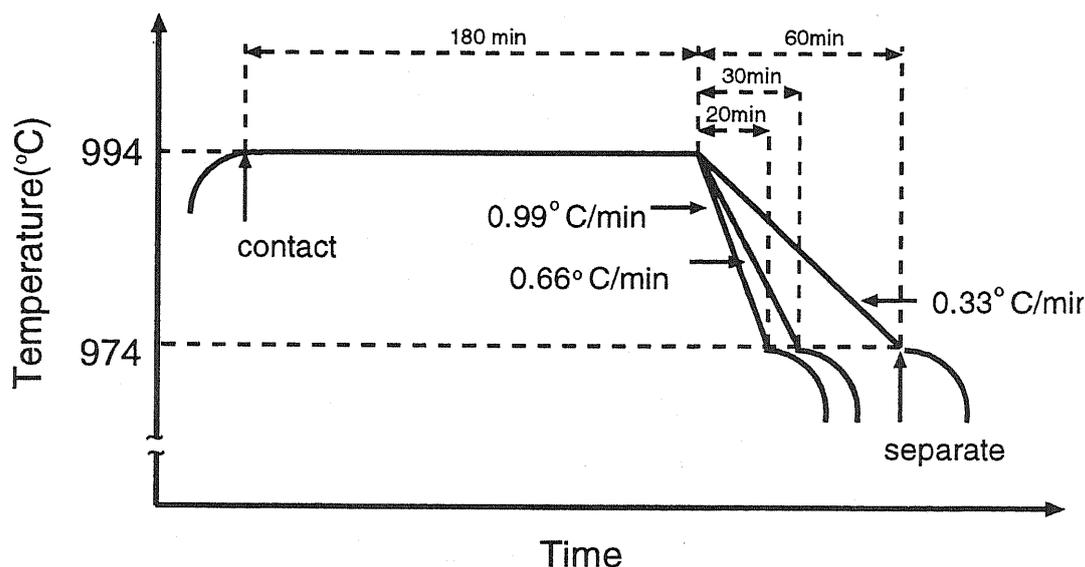


図 3.3 徐冷成長実験に用いた温度プログラム

を確実にするため、3 時間保持した後、974 °Cまで一定の速度（0.33 °C/min、0.66 °C/min、0.99 °C/min）で徐冷による結晶成長を行い、974 °Cで成長を終了させるために基板から溶液を除去した。徐冷過程で上下基板間の温度差を測定したが、温度差は検出されなかった。

このとき、上下基板の間隔は、2 mm～8 mm の間で変えて実験を行なった。成長後の試料は、光学顕微鏡による表面の観察を行った後に、切断、研磨、ステインエッチングを行って成長層の厚さを測定した。ステインエッチングは、HF：HNO₃ = 1000：1 の混合液で行なった。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 上下基板の成長層の観察

図 3.4 に徐冷速度 0.33 °C/min 基板間隔 6 mm で成長させた試料の成長層の表面写真を示す。(a) は上側基板、(b) は下側基板を表している。溶液はボートのスライドによりきれいにぬぐい取られ、表面はほぼ鏡面になっており、良好な成長層が得られてい

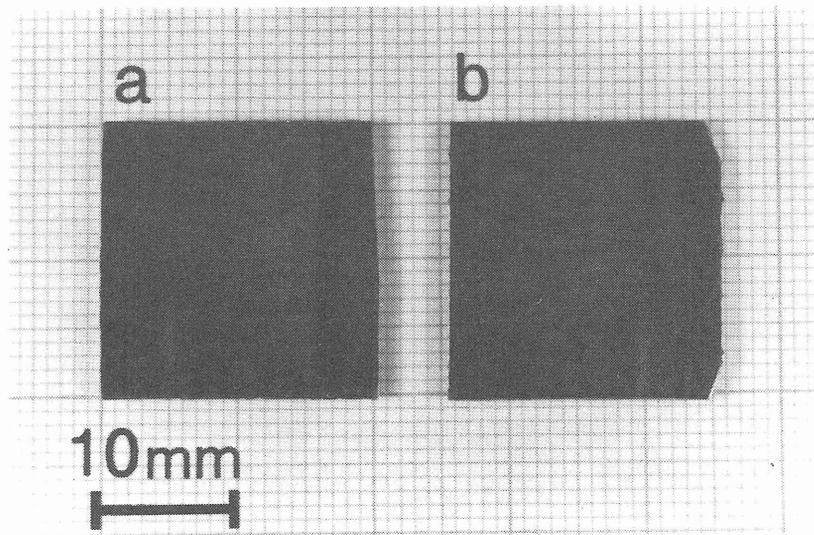


図 3.4 基板間隔 6 mm、徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合の表面写真 (a) 上側基板、(b) 下側基板

ることがわかる。

図 3.5～図 3.7 に徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合の上下基板の断面写真を示す。図 3.5 は、基板間隔 2 mm の試料、図 3.6 は、基板間隔 4 mm の試料、図 3.7 は、基板間隔 8 mm の試料である。これらの写真からわかるように、基板と成長層の境界は非常に平坦であり、成長層の厚さは、試料全体に渡って殆ど一定である。図 3.5 より、基板間隔 2 mm の場合は、上下基板間の成長層の厚さはほぼ等しいことがわかる。図 3.6、3.7 より基板間隔 4 mm、8 mm の場合には、上側基板の成長層の厚さは下側基板のそれよりも厚いことがわかる。

図 3.9 は徐冷成長の場合の溶液内の密度変化を定性的に説明するためのものである。 $994\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_h) で Sn 溶液を挿入した時点で温度は溶液内で均一で、溶液内の Si 濃度も均一に分布していると考ええる。温度を空間的には均一に保持しながら $994\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_h) から $974\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_l) へ徐冷すると図 3.9 (a) のように上下両側の基板上へ、Si の成長が始まるが、Si の密度が Sn に対して小さいので、上下基板近傍では成長により Si 濃度が減少し、逆に密度が増加する。図 3.9 (a) に示すように下側基板近傍では密度の高い溶液層が溶液中央部の Si 濃度の高い密度の低い溶液層の下に存在するので安定であるが、上側基板近

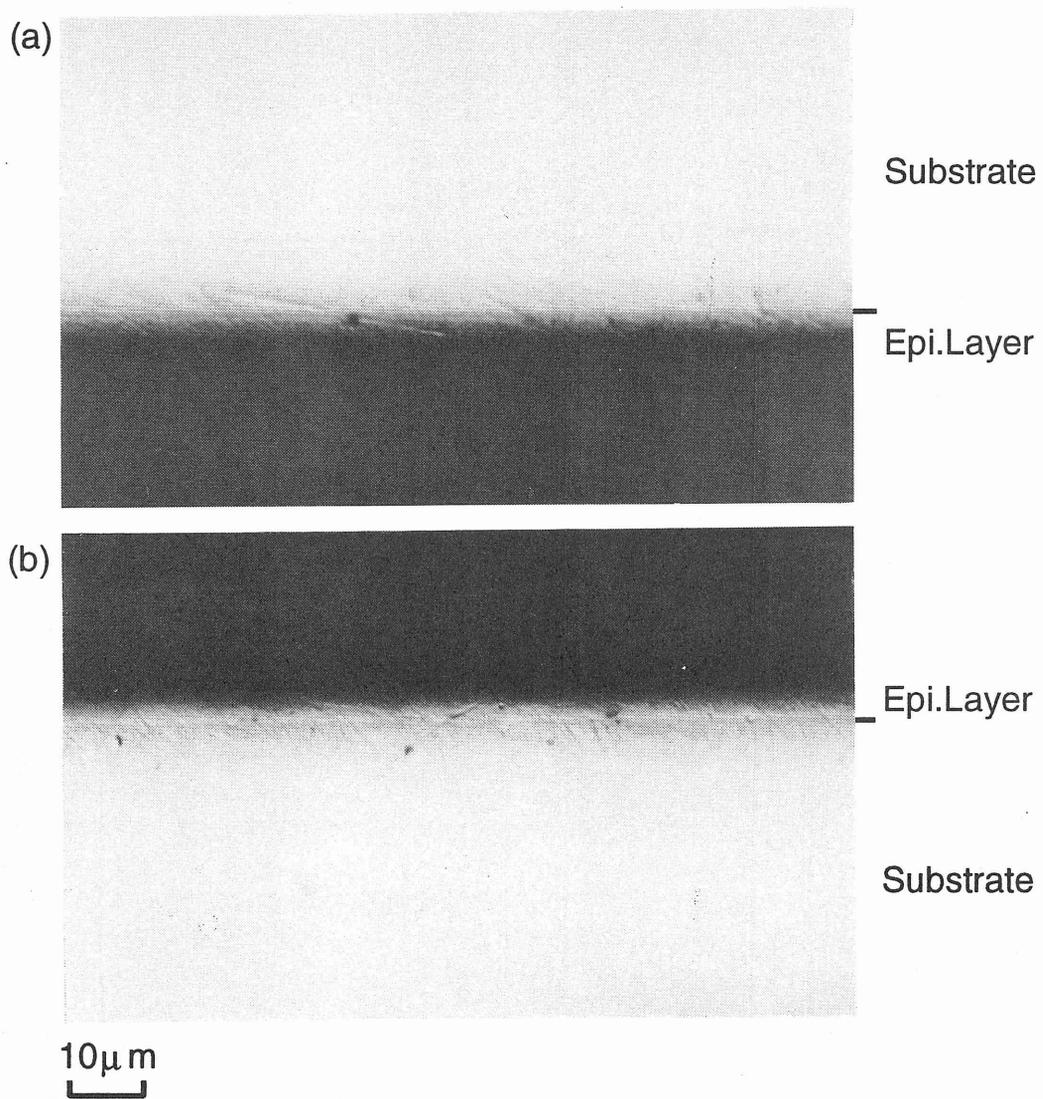


図 3.5 基板間隔 2 mm の場合の断面顕微鏡写真 (a) 上側基板 (b) 下側基板

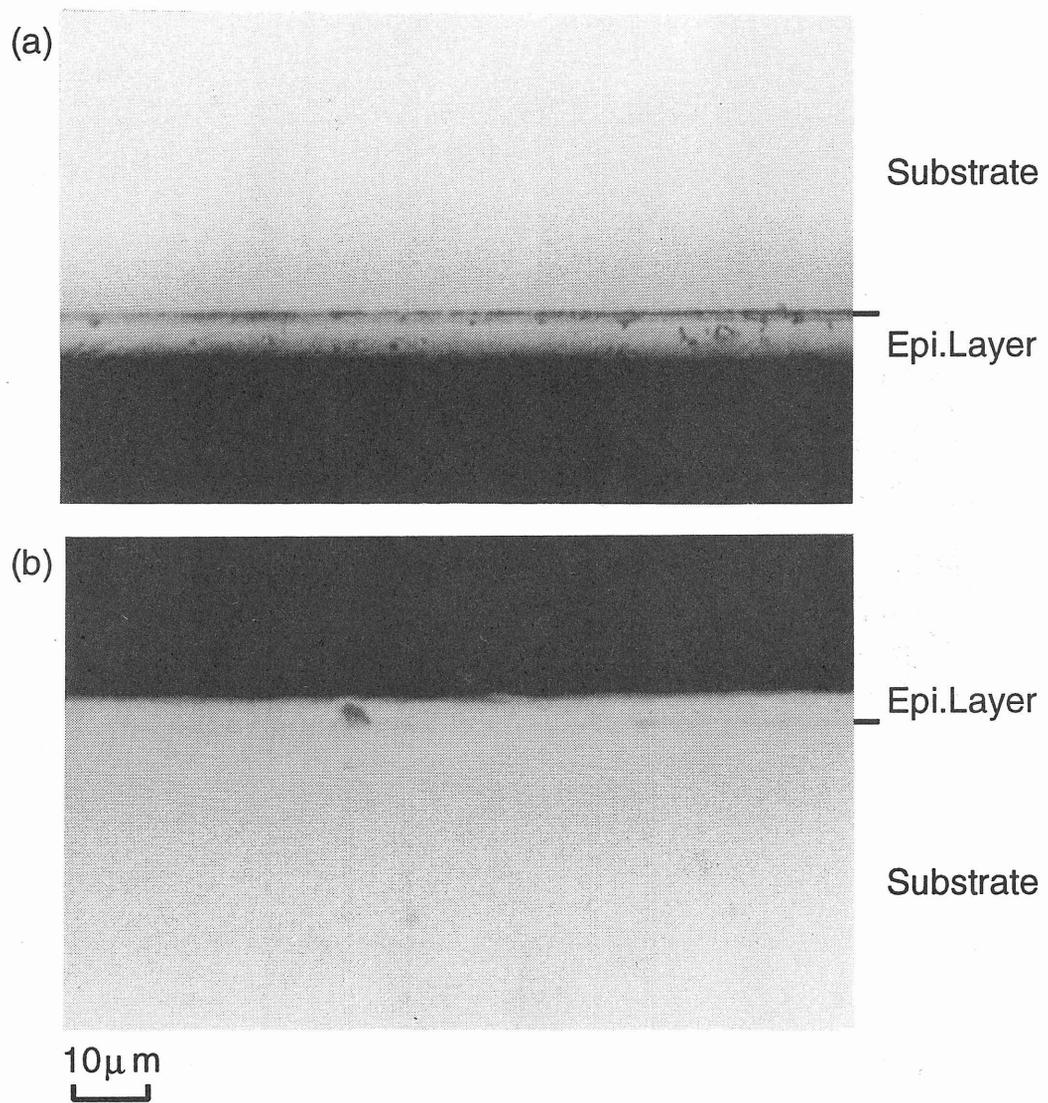


図 3.6 基板間隔 4 mm の場合の断面顕微鏡写真 (a) 上側基板 (b) 下側基板

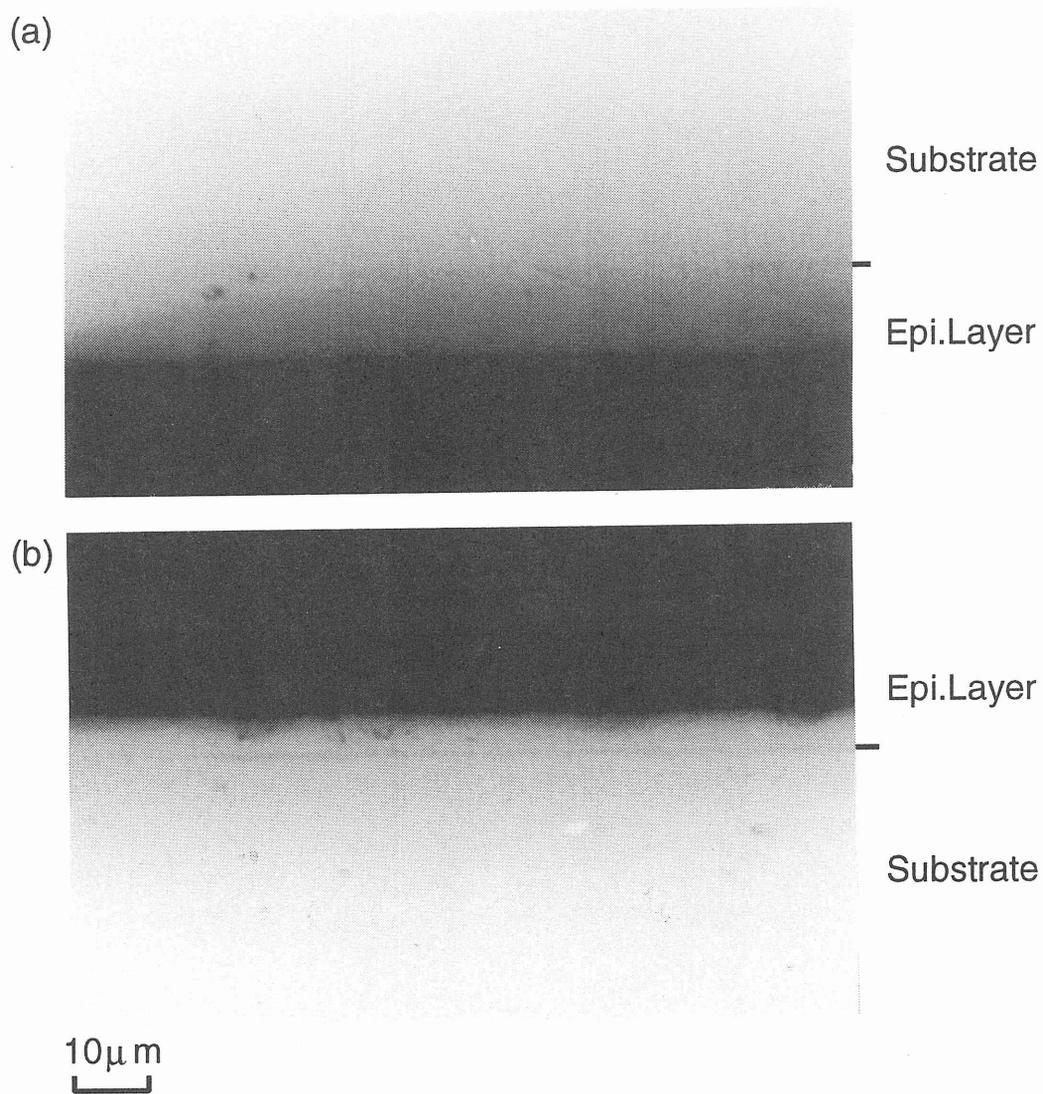
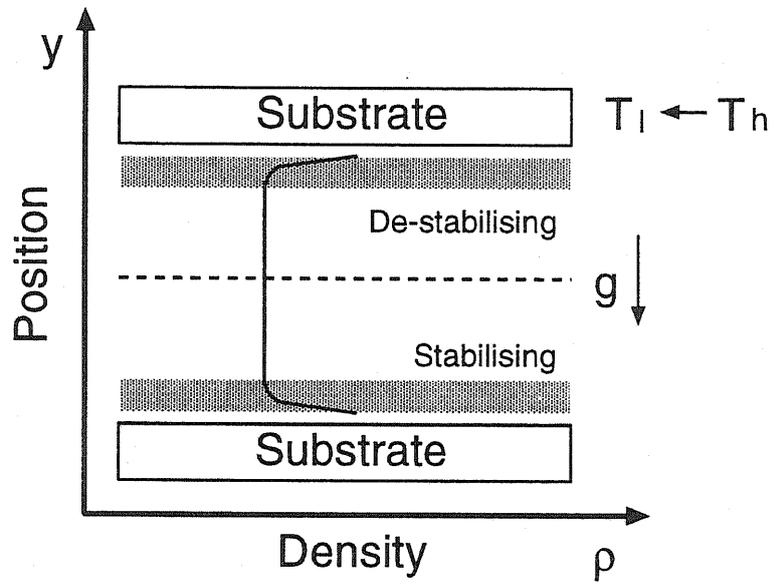
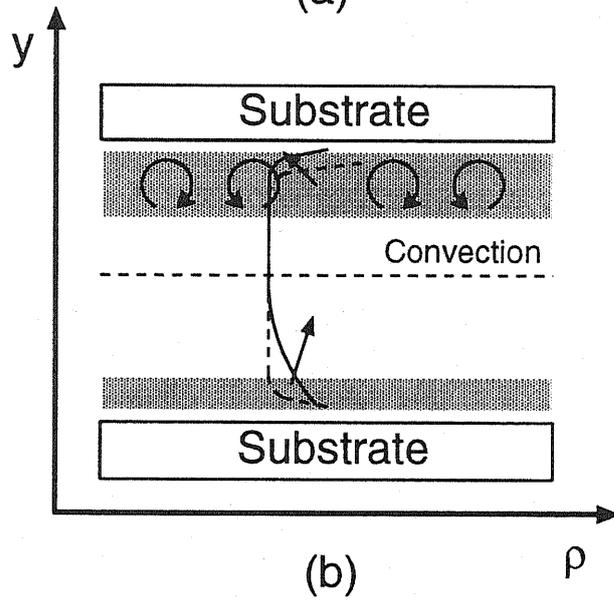


図 3.7 基板間隔 8 mm の場合の断面顕微鏡写真 (a) 上側基板 (b) 下側基板



(a)



(b)

図 3.8 徐冷成長の場合の溶液内の密度変化の模式図

傍では、密度の高い層が密度の低い層の上に存在するので不安定な状態となる。この密度差による浮力が粘性による摩擦力よりも大きくなると対流が生じることになる（図 3.9 (b)）。対流が生じ始めると、上側基板近傍の溶液は速やかに溶液下部に輸送され、同時に密度の低い Si 濃度の高い溶液が上側基板近傍へ流れてくるために、上側基板近傍の溶液は常に Si を高濃度を含み、成長が促進されることになる。これに対して、下側基板近傍の溶液層はその上に存在する溶液よりも密度が高いために安定である。それに加えて、上側基板近傍から対流によって Si 濃度の低い溶液が輸送されてくるために溶液下部の Si 濃度の低い、密度の高い溶液層は拡大され、下側基板の成長は抑制されると考えられる。また、この溶液層には溶液上部に依存する対流による流れの影響は及ばないと考えられる。

3.3.2 上下基板の成長層厚さの比較

図 3.9 は徐冷速度をパラメータとし成長層の厚さの変化を基板間隔の関数として表したものである。基板間隔が広い場合（4 mm 以上）には、上側基板の成長層の厚さは下側基板のそれよりも 1.5 倍程度厚く、あきらかに自然対流の効果が現れている。各徐冷速度で、基板間隔の増加に伴い成長層厚が増加していることがわかる。基板間隔の減少とともに上下の基板間の成長層厚の違いは減少し、基板間隔 2 mm では、上下基板の成長層の厚みはほぼ等しく、成長は溶液中の拡散と表面反応のみによって支配され対流の効果はほとんどないと考えられる。同様の傾向は、yo-yo 溶質供給法においても確認されている。yo-yo 溶質供給法では狭い間隔の条件では成長速度は急激に減少した。

基板間隔が広い場合（4 mm 以上）には、比較的遅い冷却速度（0.33 °C /min）の場合には、比較的速い冷却速度（0.99 °C /min）の場合と比べて、上下基板ともに、成長層が厚くなっていることがわかる。この原因としては、温度幅を 20 °C に固定しているため徐冷速度が速いほど、成長時間が短くなることが影響していると考えられる。

溶液中の溶質に移動に対する重力の効果は、基板間隔に依存することが明らかになった。成長系の徐冷を開始すると Si が基板上に成長し、結果として生じる界面近傍での溶

質の減少が基板近傍の密度を減少させる。上側基板近傍の不安定な密度勾配は、自然対流を引き起こし、溶質の上方への輸送を促進する。

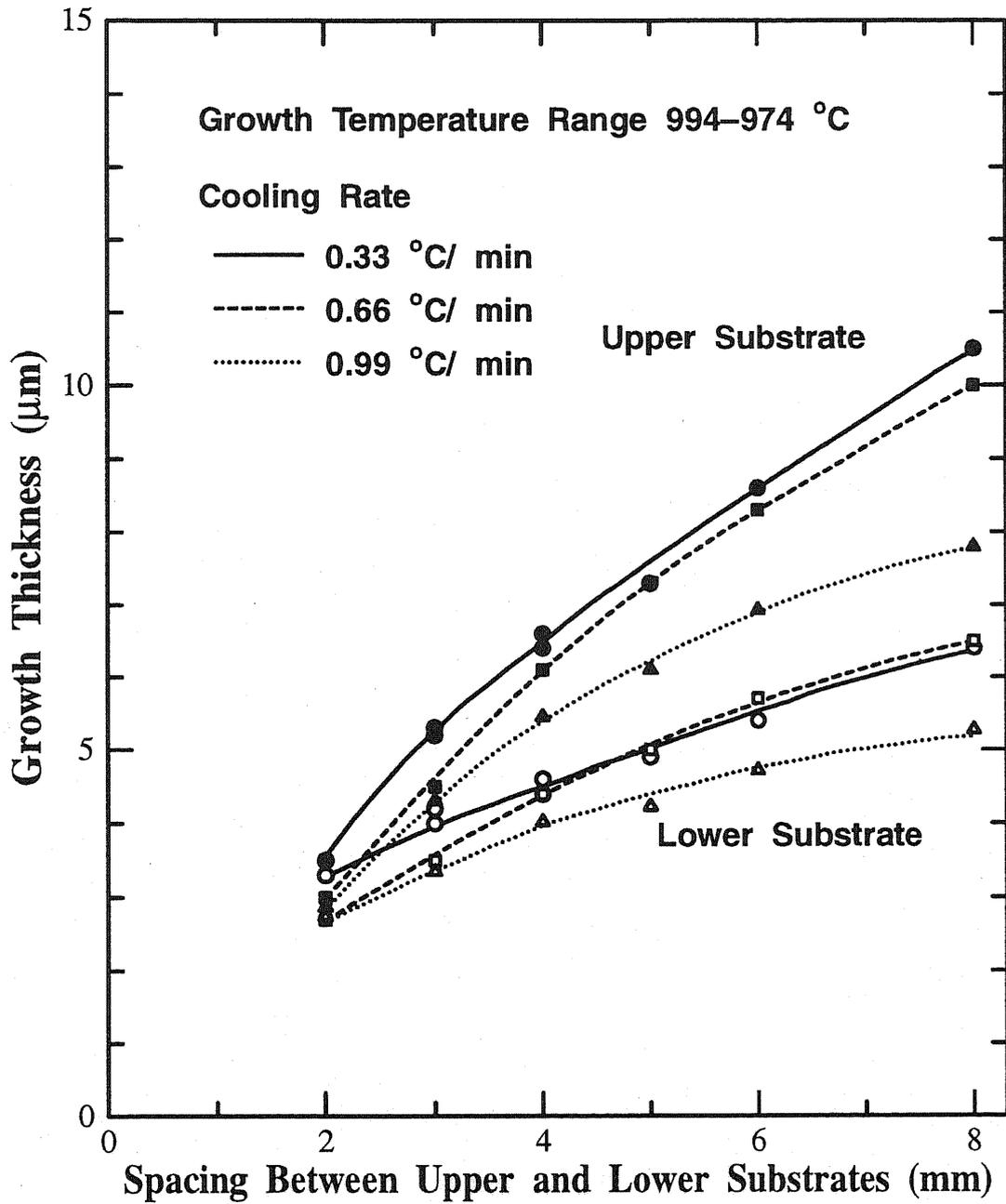


図 3.9 徐冷速度をパラメータにした場合の成長層厚さと基板間隔の関係

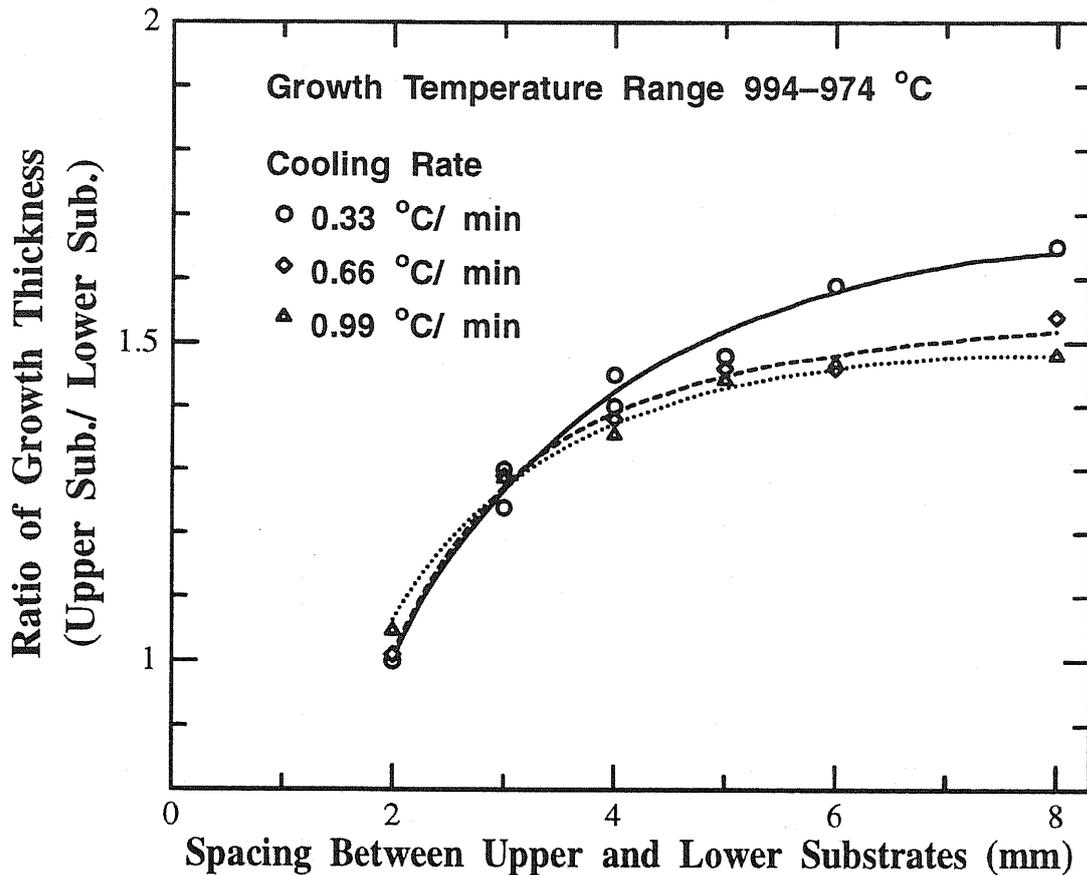


図 3.10 成長層厚の比と基板間隔の関係

溶質の輸送に対する重力の効果をわかりやすくするために、これらの実験データを下側基板の成長層厚に対する上側基板の成長層厚の比の形にし、図 3.10 に基板間隔に対してプロットした。基板間隔 2 mm の場合、成長層厚の比は約 1 である。この比は基板間隔 4 mm までは間隔の増加と共に急激に増加し、その後緩やかに増加し飽和する傾向が見られる。

この図より明らかなように、yo-yo 法において狭い基板間隔の条件で成長厚さが減少したのは、厚さの薄い溶液では、(Grashof 数あるいは、Rayleigh 数が減少し) 溶液中の対流が発生しにくくなり、上方への溶質の輸送が抑えられたためである。これらの結果は、厚さの薄い溶液は、上側基板への溶質輸送を拡大する溶液中の対流を妨げていることを示している。図 3.10 に見られるように、基板間隔が広いときには比較的遅い冷却速

度 ($0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の場合には、比較的速い冷却速度 ($0.99\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の場合と比べて、上側基板への溶質の輸送効率が高い (成長層厚の比が高くなっている) ことがわかる。溶液内に自然対流が発生するためには、まず、Si が基板上に成長し、基板近傍に密度勾配が存在しなければならない。この密度差による浮力が粘性による摩擦力よりも大きくなると自然対流を引き起こし、溶質の上方への輸送を促進する。徐冷速度が速いほど、溶液中の過飽和度は高くなり、自然対流の発生に十分大きさの密度勾配が形成されるまでには比較的速い冷却速度の場合よりも長くかかり、その間の成長量だけ基板の上下での差が小さくなっていると考えられる。また、温度幅を $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ に固定しているため徐冷速度が速いほど、成長時間が短くなることも影響している。

3.3.3 境界領域の観察

つぎに、基板の固定のためにメルトが接触せず、成長していない部分と、メルトが接触し成長層のある部分との境界領域 (成長層のエッジ部分) の形状を調べた。徐冷速度による違いは、この部分の形状に関してはほとんど見られなかった。図 3.11 に、徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 基板間隔 2 mm の場合の試料の (a) 上側基板の成長層のエッジ部分、(b) 下側基板の成長層のエッジ部分の顕微鏡写真を示す。この場合は上下基板間にあまり違いはみられない。まず境界に線状の模様がみられ、その後定常的な成長層厚まで移行している。図 3.12 に徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、基板間隔 5 mm の成長試料の成長層のエッジ部分の顕微鏡写真を示す。この場合は、基板間隔 2 mm のときにみられた境界部分の線状の模様は、上側基板ではみられず下側基板ではめだたなくなっていることがわかる。

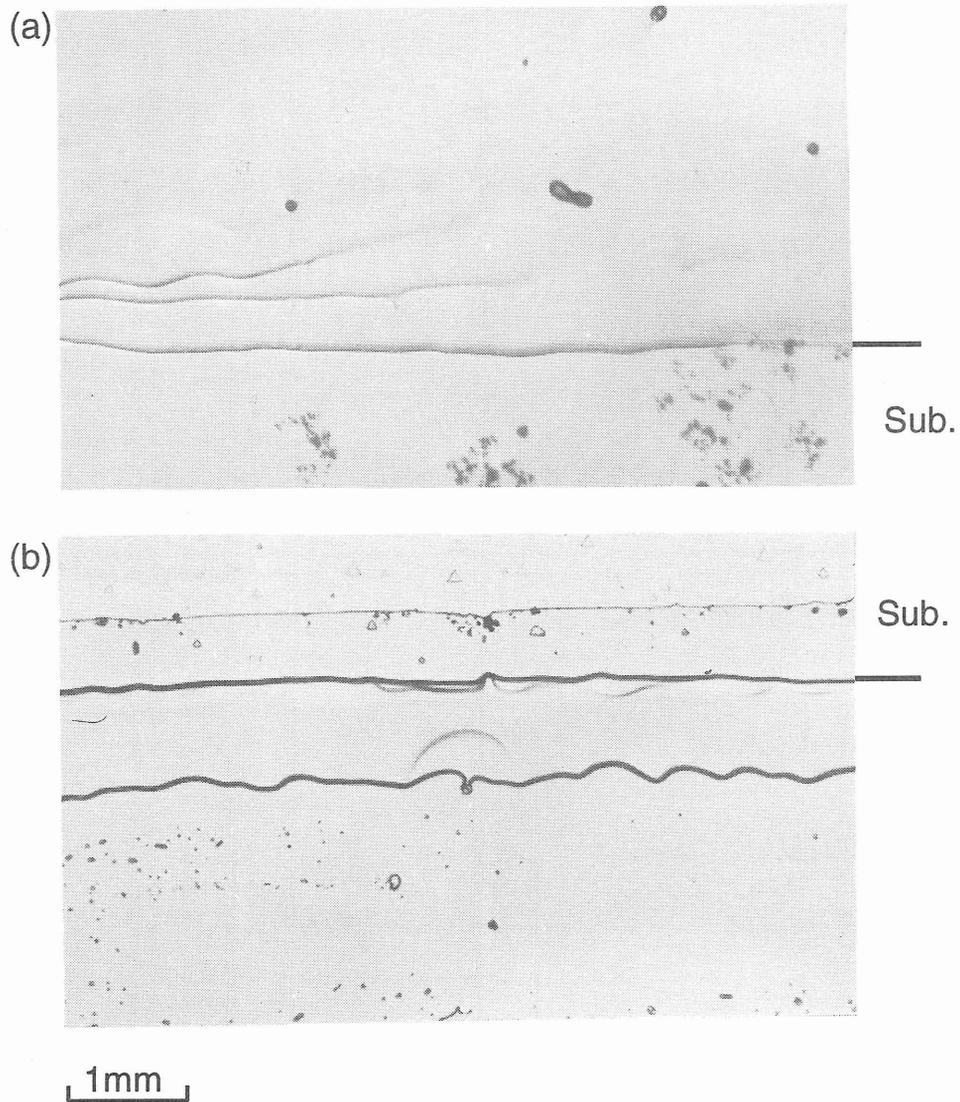


図 3.11 成長層のエッジ近傍の表面写真 (a) 上側基板、(b) 下側基板 (基板間隔 2 mm、徐冷速度 0.33 °C/min)

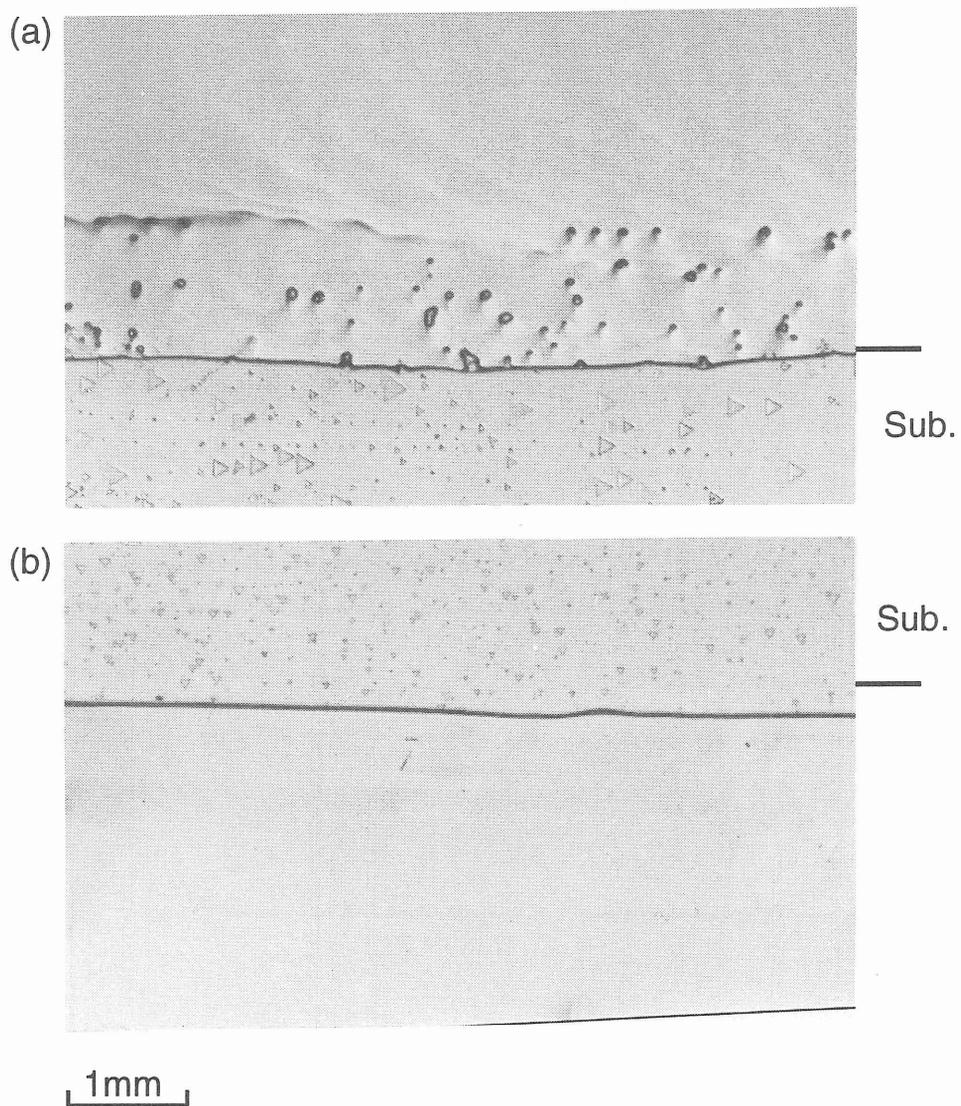


図 3.12 成長層のエッジ近傍の表面写真 (a) 上側基板、(b) 下側基板 (基板間隔 5 mm、徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

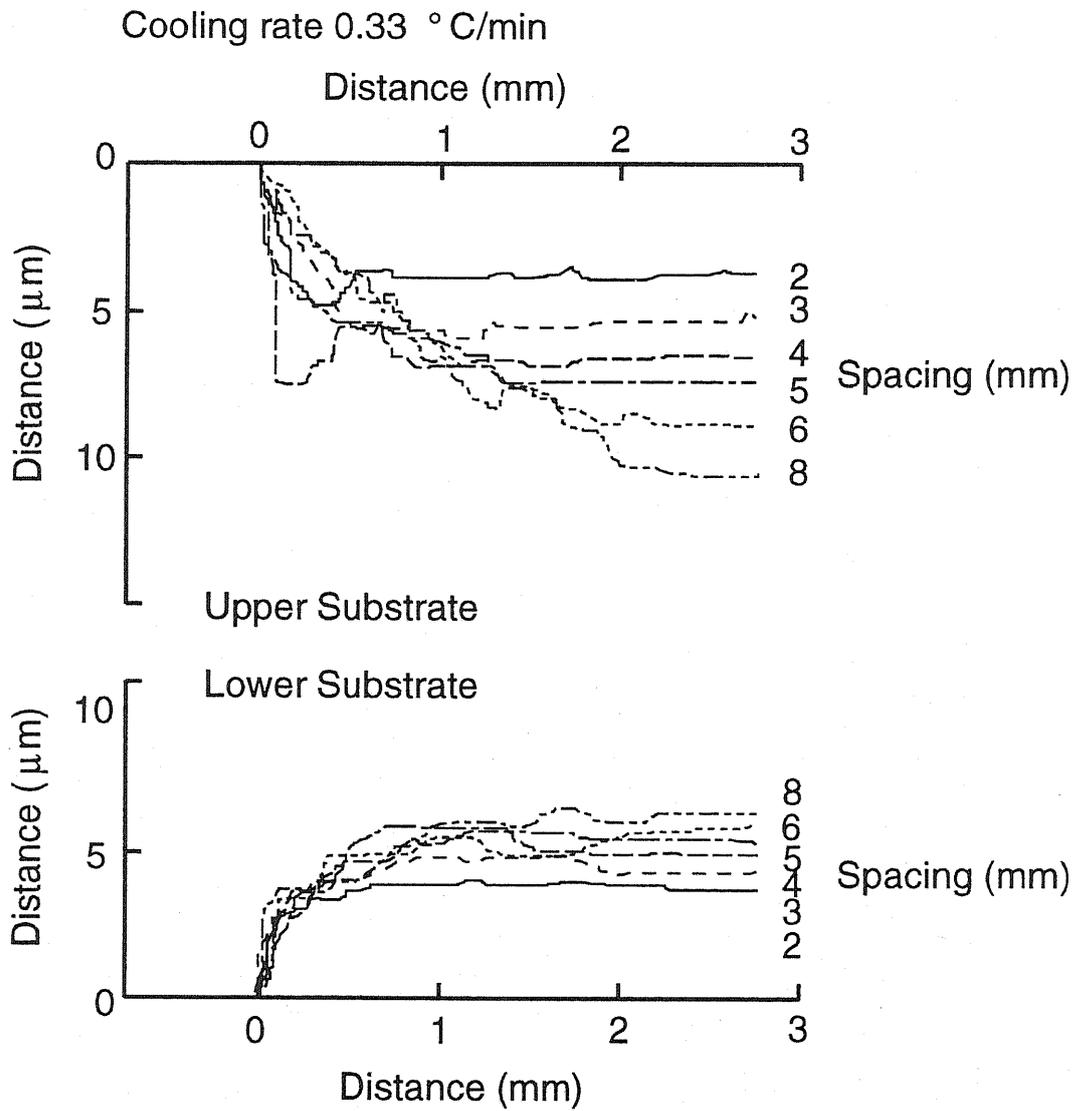


図 3.13 上下基板の成長層のエッジ部分の形状 (徐冷速度 0.33 °C/min)

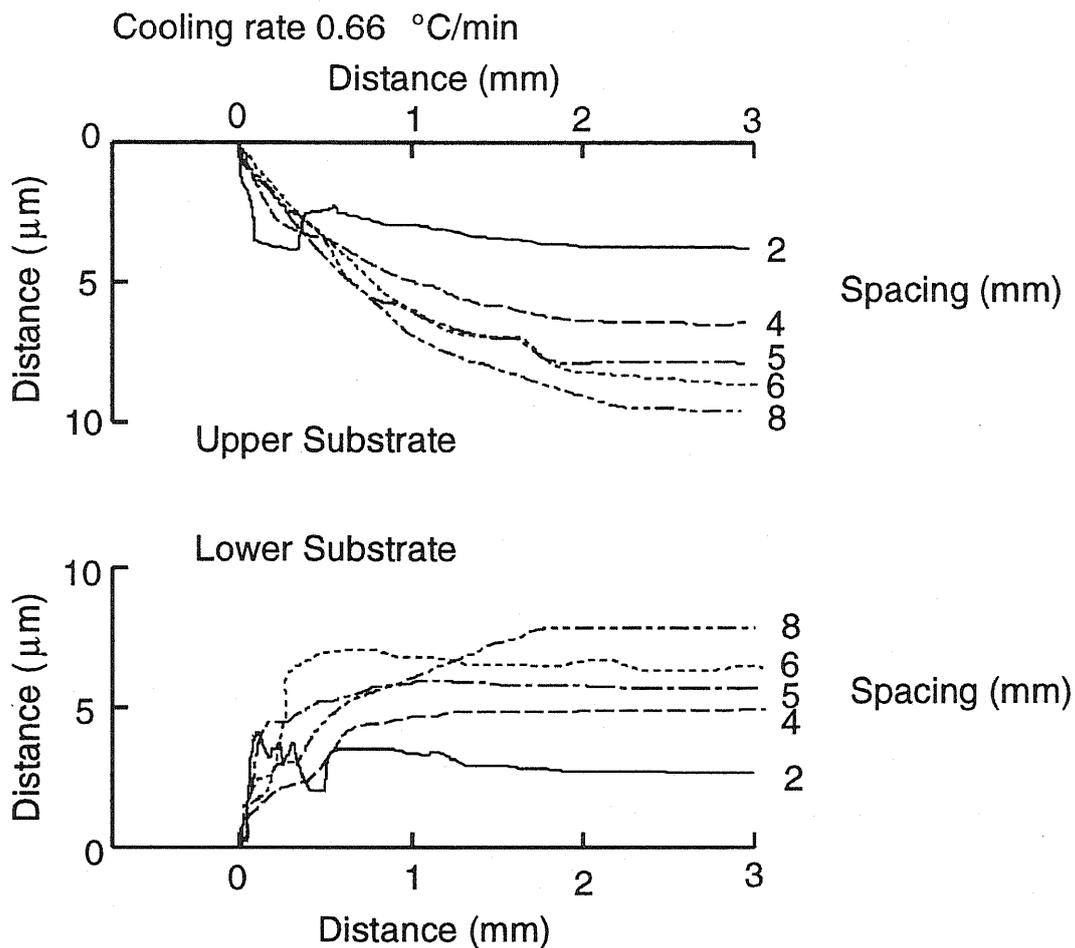


図 3.14 上下基板の成長層のエッジ部分の形状（徐冷速度 0.66 °C/min）

図 3.13～3.15 に成長層のエッジ部分の形状の表面粗さ計による測定結果を示す。この部分の形状についても上下基板で違いが見られた。上側基板では成長層は緩やかに厚くなり一定の値（基板中央部の成長層の厚さ）に達しているが、下側基板では急激に一定の値まで増加していくことがわかる。このように、上側基板では対流の影響により、この部分の成長速度が遅くなり、形状の違いとなって現われているが、溶液の下部には対流の影響が及ばないため、下側基板ではこの部分のだけはみられない。

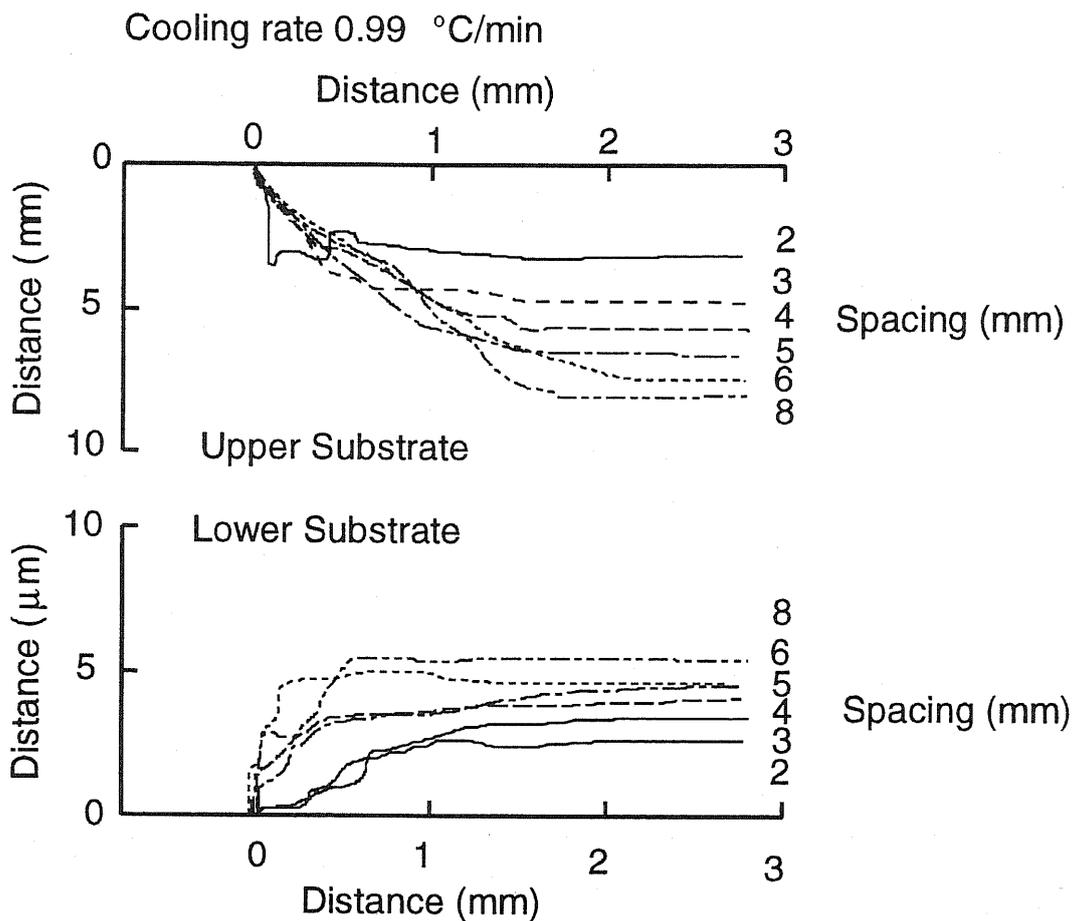


図 3.15 上下基板の成長層のエッジ部分の形状（徐冷速度 0.99 °C/min）

3.4 まとめ

本章では基板間隔、徐冷速度と重力効果の関係について、Sn 溶媒を用いて Si 結晶の徐冷成長を行ない検討を行なった。

基板間隔を 2 mm~8 mm まで変えて行なった実験の結果、基板間隔が広い場合（4 mm 以上）には、上側基板の成長層の厚さは下側基板のそれよりも 1.5 倍程度厚く、あきらかに自然対流の効果が現れている。基板間隔の減少とともに上下の基板間の成長層厚の差は減少し、成長層厚の比（上側基板/下側基板）は 1 に近づいた。基板間隔 2 mm では、上下基板の成長層厚は等しく、成長は溶液中の拡散と表面反応のみによって支配され対流の効果はほとんどないと考えられる。溶液中の溶質に移動に対する重力の効果

は、基板間隔に依存することが明らかになった。

徐冷速度を変えて成長実験を行った結果、徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で成長させた試料の方が、 $0.99\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で成長させた試料よりも上下基板間の成長層厚の差が大きくなることが分かった。したがって、徐冷速度によって溶液中の溶質の移動に現れる重力の影響は異なるといえる。

つぎに、成長層のエッジ部分の形状を調べた。この部分の形状についても上下基板で違いが見られた。上側基板では成長層は緩やかに厚くなり一定の値（基板中央部の成長層の厚さ）に達しているが、下側基板では急激に一定の値まで増加していくことがわかった。上側基板では対流の影響により、この部分の成長速度が遅くなり、形状の違いとなって現われているが、溶液の下部には対流の影響が及ばないため、下側基板ではこの部分のだれはみられない。

以上の実験結果から溶液内の対流は溶液の厚さや、徐冷速度に対して非常に敏感に変化することがわかった。

参考文献

- 1) B. F. Wanger, Ch. Schetter, O. V. Sulima and A. Bett. "15.9% efficiency for Si thin concentrator solar cell grown by LPE". In proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 356–360, Kentucky, (1993). Louisville.
- 2) F. Kresse, G. G. Baumann and O. Jäntschi. "Liquid phase epitaxy of silicon at low temperatures". *J. Crystal Growth*, vol. 104 (1990) pp. 744–747.
- 3) B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie and G. Bougnot. "Liquid phase epitaxy of silicon at very low temperatures". *J. Crystal Growth*, vol. 37 (1977) pp. 169–177.
- 4) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 5) D. C. Thurmond. "Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of germanium and silicon, I. the solubility of Ge and Si in elements of groups III, IV and V". *J. Phys. Chem.*, vol. 57 (1953) pp. 327–830.

第 4 章

Ga 溶媒を用いた Si 液相成長における重力効果

4.1 緒言

第 3 章で述べたように Sn を溶媒として徐冷法による Si の成長実験を行なった結果、液相成長における重力の効果については、溶媒と溶質の間の密度差が重要な要素であることがわかった。そこで、溶媒として Sn、In とは密度が異なるものを選び、溶媒と溶質の間の密度差の影響を調べることにした。Si の LPE に用いる溶媒としては、In、Sn¹⁻³⁾、Ga⁴⁻⁶⁾、Au⁷⁾、Cu⁸⁻¹⁰⁾ が報告されている。はじめに、密度の大きな Cu を溶媒とした実験を行なったが、Cu-Si の相図は複雑であり、シリサイドが生成した場合は、Si との熱膨張係数の違いにより、基板が割れてしまった。また、シリサイドのみを除去できるエッチャントが知られていないため、この系での成長実験は断念した。

本章では、溶媒と溶質の組合せによる、溶媒と溶質の間の密度の違いが溶液内の自然対流の発生与える影響を明らかにするために In や Sn と比べて密度の小さな Ga を溶媒として、徐冷法による Si の成長実験を行ない、上側基板と下側基板の成長層の厚さの違いを調べ、Sn を溶媒とした場合と比較した結果について述べる。表 4.1 に示すように、994 °C での In と Sn の密度はそれぞれ約 6.45g/cm³ と約 6.6g/cm³ であり¹¹⁾、これは Si の密度 (2.52g/cm³) の約 2.5 倍である。一方、Ga の密度は、約 5.6g/cm³ であり¹¹⁾、Si の密度の約 2.2 倍であり、溶質と溶媒の密度差が僅かではあるが減少している。

	密度 (g/cm ³)	温度 (°C)	融点 (°C)
Si	2.51 (l)	994	1140
	2.29 (s)	994	
Sn	6.60 (l)	994	232
In	6.45 (l)	994	156.6
Ga	5.51 (l)	994	29.8

表 4.1 密度の比較 (ただし (l) は液体 (s) は固体を表し、融点以下の場合は、融点での密度からの内挿値を載せている)

4.2 徐冷法による Si 液相成長の実験方法

Ga 溶媒を用いた徐冷法による Si 液相成長は、第 3 章で述べた Sn 溶媒による Si の成長実験で使用した電気炉とカーボンボートを使用した。994 °C での Ga への Si の溶解度は、図 4.1 に示すように Sn、In、と比べて大きく、温度変化に対する溶解度の変化も 7 倍程度大きい。Sn 溶媒による成長実験との比較のために、単位時間当たりの溶解度の変化量を同程度にするため、成長温度は 994 °C から 991.2 °C とし、徐冷速度を 0.14 °C/min とした。図 4.2 に実験に用いた徐冷法の温度プログラムを示す。成長に用いる Ga-Si 溶液は、予め Ga に 994 °C で Si を飽和溶解させたものを準備している。994 °C における、Ga 中の Si の飽和溶解量は、図 4.1 に示す Thurmond¹²⁾ のデータを参考に決定している。Ga は 5N の純度をもつ材料を使用した。飽和させる Si としては、抵抗率 1k Ω -cm の高抵抗 Si ウエファを用いた。成長実験に用いた基板は 20×20 mm² の n Type 面方位 (111) 厚さ約 380 μ m の Si 基板である。二枚の Si 基板は水平に 1~8 mm の間隔で向かい合わせに配置した。その他の実験の手順は Sn 溶媒による実験と同様に行なった。成長後の試料は、光学顕微鏡による表面の観察を行った後に、切断、研磨、ステインエッチングを行って成長層の厚さを測定した。ステインエッチングは、HF:HNO₃=1000:1 の混合液で行なった。

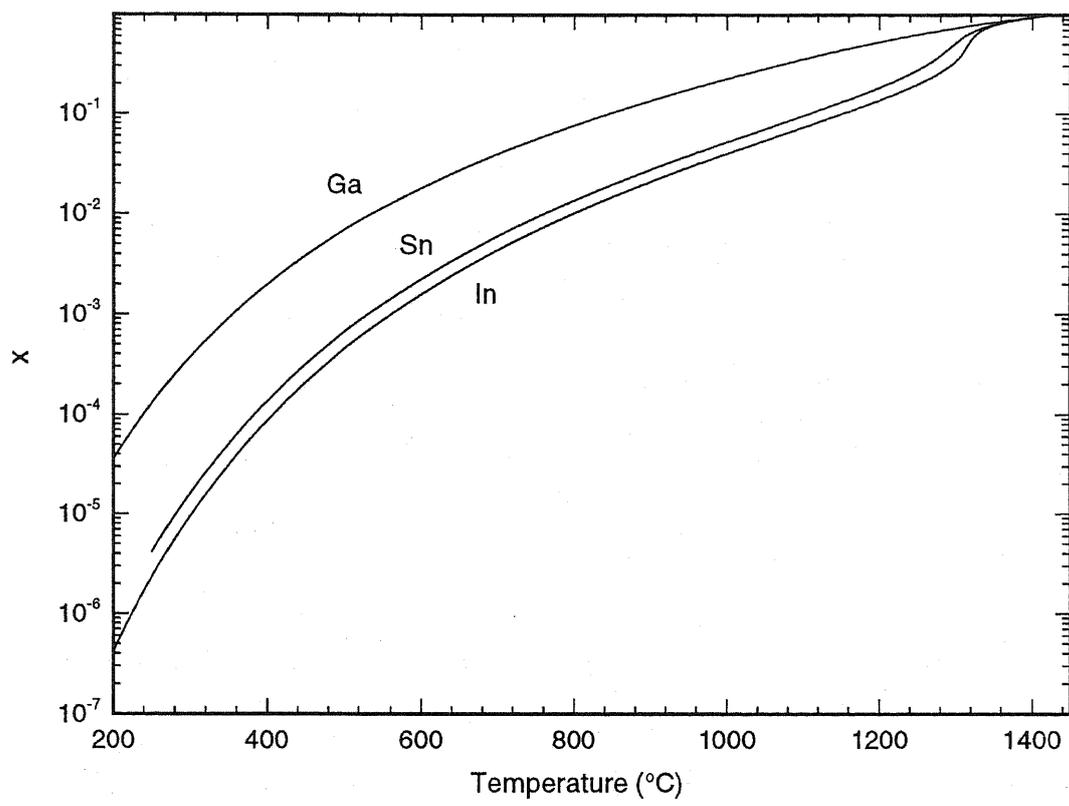


図 4.1 Thurmond¹²⁾による Si の溶解度曲線 (X は溶液の飽和に必要な Si 原子比)

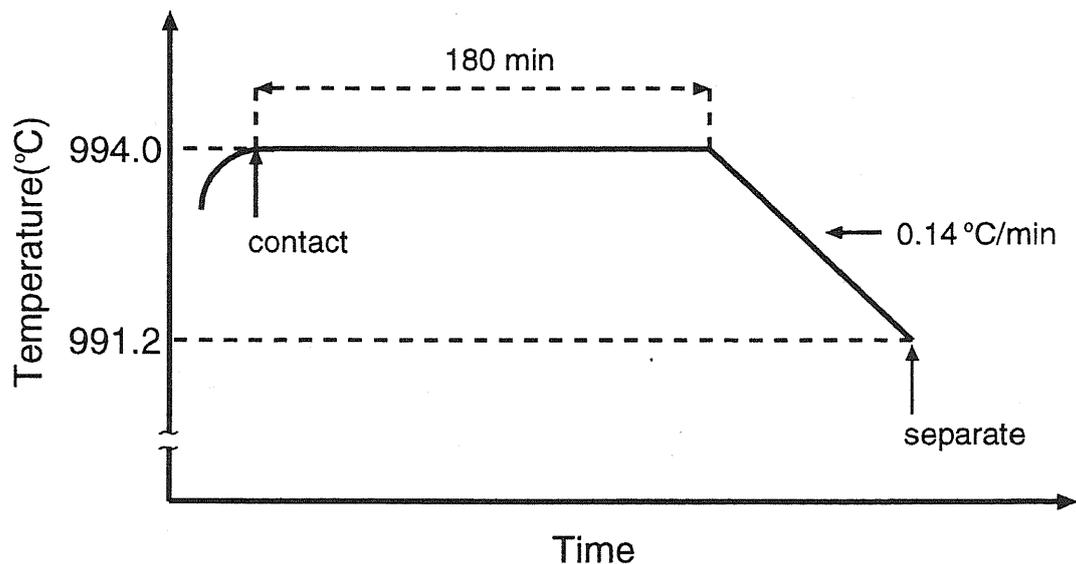


図 4.2 徐冷成長実験に用いた温度プログラム

4.3 実験結果及び考察

4.3.1 上下基板の成長層厚さの比較

図 4.3 に基板間隔 4 mm の試料の上下基板の断面写真を示す。上側基板の成長層の厚さは下側基板のそれよりも厚いことがわかる。Ga は Si にドーピングされると p 型の不純物となるため、ステインエッチにより、成長層と基板とのコントラストが Sn 溶媒の場合よりもはっきりとしている。

図 4.4 は成長層の厚さの変化を基板間隔の関数として表したものである。基板間隔 2 mm 以下では、上下基板の成長層厚は等しく、成長は溶液中の拡散と表面反応のみによって支配され対流の効果はほとんどないと考えられる。基板間隔が広い場合には、上側基板の成長層の厚さは下側基板のそれよりも厚くなっているが、Sn 溶媒と比べて上下の差が減少している。Sn 溶媒の徐冷速度 0.66 °C/min のグラフを約 1 μm 上方へ並行移動すると Ga 溶媒のグラフとよく重なって見える。溶液内に自然対流が発生するためには、まず、Si が基板上に成長し、基板近傍に密度勾配が存在しなければならない。この密度差による浮力が粘性による摩擦力よりも大きくなると自然対流を引き起こし、溶質の上方

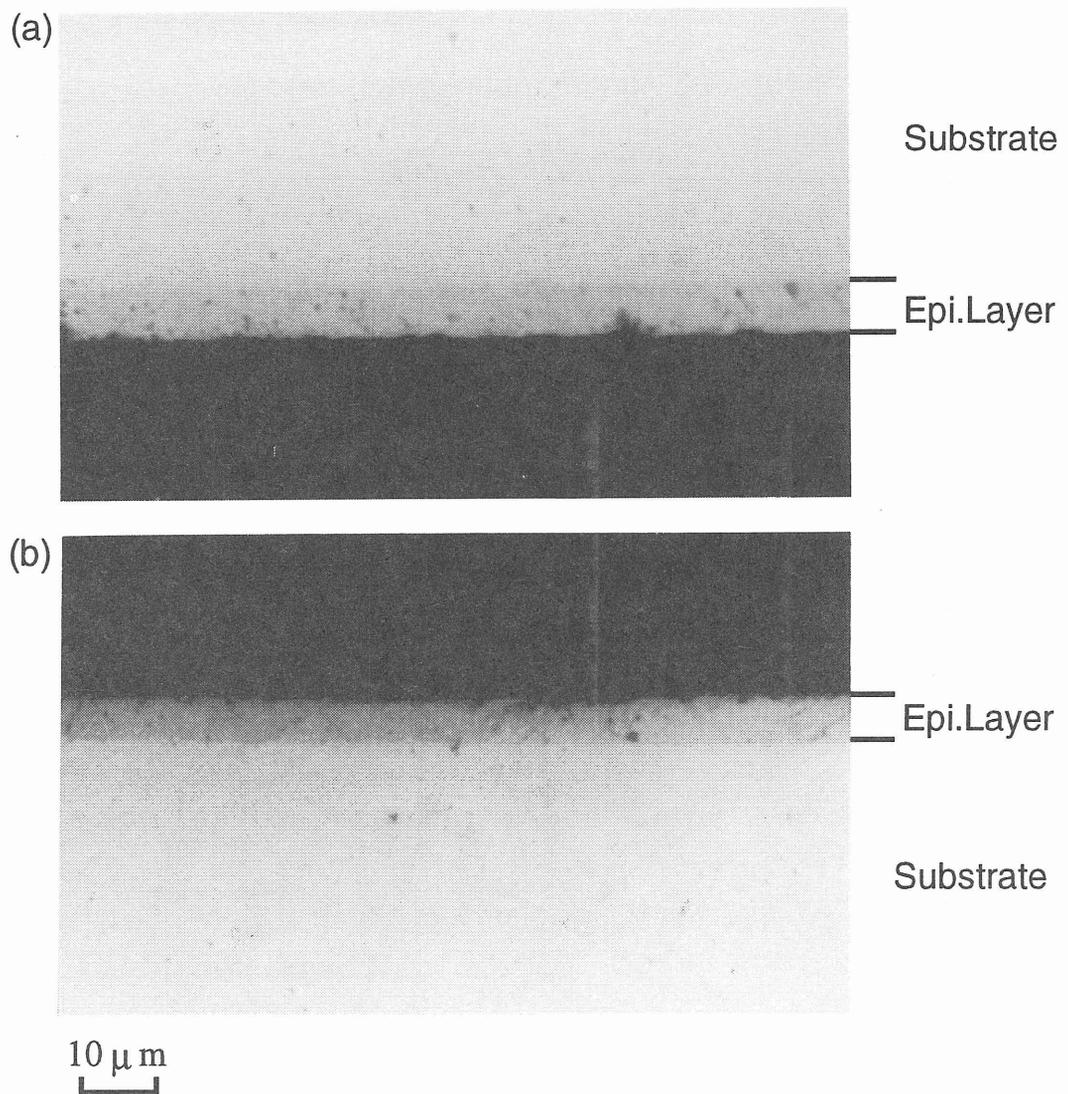


図 4.3 基板間隔 4 mm の場合の断面顕微鏡写真 (a) 上側基板 (b) 下側基板

への輸送を促進する。溶質と溶媒の密度差が僅かではあるが減少しているため、自然対流の発生に十分大きな密度勾配が形成されるまでには Sn 溶媒の場合よりも長くかかり、その間の成長量だけ並行移動しているように見える。また、対流自体の働きも弱くなっていると考えられる。

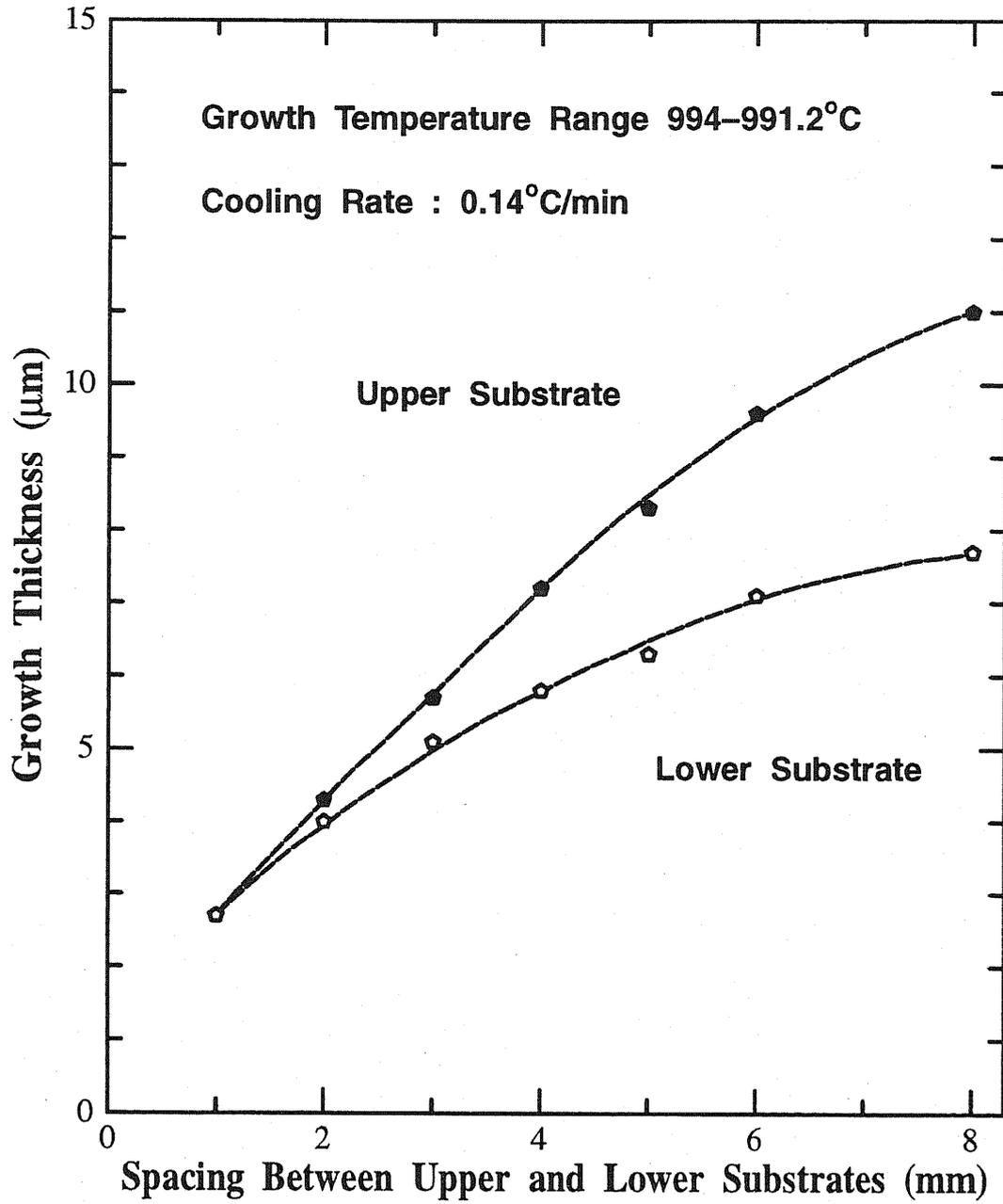


図 4.4 成長層厚さと基板間隔の関係

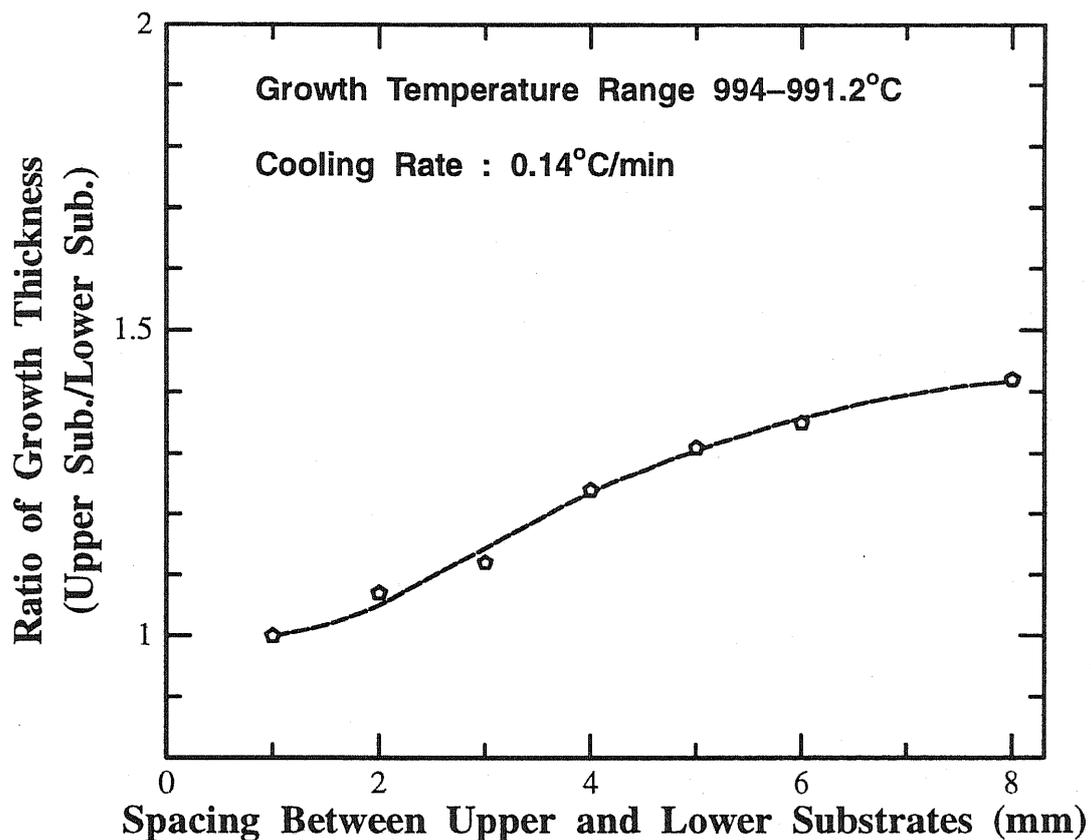


図 4.5 成長層厚の比と基板間隔の関係

この実験データを下側基板の成長層厚に対する上側基板の成長層厚の比の形にし、基板間隔に対してプロットしたものが図 4.5 である。Sn 溶媒の結果と比べて、この比は減少している。今回は基板間隔 1 mm の場合も調べることができたが、基板間隔 2 mm 以下では、成長層厚の比は 1 になることがはっきりとわかる。Sn 溶媒と比べて特に、基板間隔 3 mm、4 mm の部分での変化が緩やかになっている。Ga 溶媒では、溶質である Si の密度差が減少したため、溶液中の対流が弱くなり、上方への溶質の輸送が抑えられたためであると考えられる。このように溶質と溶媒の密度差の僅かな変化が、溶液の対流の発生に大きく影響することがわかった。

	密度 (g/cm ³)	溶解度 (Weight % Si)	動粘性係数 (cm ² /s)
In	6.45	0.968	8.90×10^{-4}
Sn	6.60	1.235	1.23×10^{-3}
Ga	5.51	10.11	1.15×10^{-3}

表 4.2 In、Sn、Ga の密度、溶解度、動粘性係数 (994 °C)

4.3.2 溶媒の検討

第2章では、In を溶媒として、第3章では、Sn を溶媒として実験を行ない、溶媒と溶質の間の密度差が重要な要素であることがわかった。そこで、溶媒として Sn、In とは密度が僅かではあるが小さな Ga を溶媒に用いてその影響を調べた。

Ga を溶媒として Si を成長させた結果、Sn を溶媒とした場合と比較して、上側基板と下側基板の成長層の厚さの違いは減少した。以上の実験結果から溶質と溶媒の密度の僅かな違いが溶液内の自然対流に大きな影響を与えることがわかった。

図 4.2 に 994 °C での In、Sn、Ga の密度、溶解度、動粘性係数を示す。動粘性係数については、どれもほぼ同じ値を示している。994 °C での Si の溶解度は、Sn、In、では 1 % 程度であるが、Ga では 10 % 程度と一桁大きく、希薄溶液とは言い難く、この点が影響することも考えられる。

4.4 まとめ

液相成長における重力の効果については、溶媒と溶質の間の密度差が重要な要素である。そこで、溶媒として Sn、In よりも僅かではあるが密度の小さな Ga を溶媒として用い、その影響を調べた。

Ga を溶媒として Si を成長させた結果、Sn を溶媒とした場合と比較して、上側基板と下側基板の成長層の厚さの違いは減少した。特に、基板間隔 3mm、4 mm の部分での変化が緩やかになった。Ga 溶媒では、溶質である Si との密度差が減少したため、溶液中の対流が弱くなり、上方への溶質の輸送が抑えられたためであると考えられる。今回

は基板間隔 1mm の場合も調べることができたが、基板間隔 2 mm 以下では、成長層厚の比は 1 になることがはっきりとわかった。

このように溶質と溶媒の密度の違が僅かに変化しただけで溶液内の自然対流は非常に敏感にその影響を受けることがわかった。

参考文献

- 1) B. J. Baliga. "Silicon liquid phase epitaxy". J. Electrochem. Soc., vol. January (1986) pp. 5C-14C.
- 2) B. J. Baliga. "Kinetics of epitaxial growth of silicon from a tin melt". J. Electrochem. Soc., vol. 124 (1977) pp. 1627-1631.
- 3) B. J. Balliga. "Morphology of silicon epitaxial layers grown by undercooling of a saturated tin melt". J. Crystal Growth, vol. 41 (1977) pp. 199-204.
- 4) B. Girault, F. Chevrier, A. Joullie and G. Bougnot. "Liquid phase epitaxy of silicon at very low temperatures". J. Crystal Growth, vol. 37 (1977) pp. 169-177.
- 5) R. Linnebach and E. Bauser. "Low temperature liquid phase epitaxy of silicon". J. Crystal Growth, vol. 57 (1982) pp. 43-47.
- 6) B. E. Sumner and R. T. Foley. "Liquid-phase epitaxial growth of gallium doped silicon". J. Electrochem. Soc., vol. 125 (1978) pp. 1817-1878.
- 7) F. Kresse, G. G. Baumann and O. Jäntschi. "Liquid phase epitaxy of silicon at low temperatures". J. Crystal Growth, vol. 104 (1990) pp. 744-747.
- 8) T. F. Ciszek, T. H. Wang, X. Wu, R. W. Burrows and J. Alleman. "Si thin layer growth from metal solutions on single-crystal and cast metallurgical-grade multicrystalline Si substrates." In proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 65-72, Kentucky, (1993). Louisville.
- 9) T. F. Ciszek, T. H. Wang, R. W. Burrows and X. Wu. "High temperature solution

growth of thin crystalline silicon layers". In proc. 11th Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 423-426, Montreux, (1992). Harwood academic publishers.

- 10) T. F. Ciszek, T. H. Wang, R. W. Burrows and X. Wu. "Growth of thin crystalline layers for photovoltaic device use". J. Crystal Growth, vol. 128 (1993) pp. 314-318.
- 11) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 12) D. C. Thurmond. "Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of germanium and silicon, I. the solubility of Ge and Si in elements of groups III,IV and V". J. Phys. Chem., vol. 57 (1953) pp. 327-830.

第 5 章

Si 液相成長の数値解析

5.1 緒言

液相から成長するエピタキシャル層の成長速度を予測するために、数多くのモデルが考案されているが、¹⁻³⁾ それらの多くは成長速度が溶質原子の拡散により律速されているという仮定に基づいており、溶液中の自然対流の効果にはほとんど注意が払われていなかった。しかし、地球の重力場のための自然対流が溶液からの結晶成長に影響することは、実験的によく知られた現象である。最近、宇宙空間（微小重力下）での実験が可能になると共に、結晶成長や結晶の溶解に及ぼす対流の影響について研究が行われ始めている^{4,5)}。

本章では、Sn 溶媒を用いた徐冷法による成長実験により得られた結果を説明するために行なった、数値解析の結果についてのべる。

5.2 無次元数についての考察

Sn 溶媒を用いて行なった Si の徐冷成長の結果より、溶液内の溶質の移動については、均一な温度分布にもかかわらず対流を考慮しなければならないことがわかった。Si が基板上に成長することによって溶液中の Si 濃度は変化する。そのことにより溶液内の場所によって溶液の密度が変化し、密度差に基づく浮力が対流を生じさせていると考えられる。

現象	無次元数	記号	定義式	備考
強制対流	レイノルズ数	Re	$\frac{vL}{\nu}$	v : 流体の速度 L : 代表的長さ ν : 流体の動粘性係数
熱伝達	プラントル数	Pr	$\frac{\nu}{\kappa}$	κ : 流体の温度伝導率
自然対流	熱伝達の グラスホフ数	Gr_T	$\frac{g\alpha L^3 \Delta t}{\nu^2}$	g : 重力加速度 Δt : 温度差 α : 流体の体膨張系数
	プラントル数	Pr	$\frac{\nu}{\kappa}$	
	熱伝達の レイリー数	Ra_T	$\frac{g\Delta T \alpha L^3}{\kappa \nu}$	$= Gr_T \cdot Pr$
自然対流	物質達の グラスホフ数	Gr_M	$\frac{g\beta L^3 \Delta C}{\nu^2}$	β : 流体の濃度膨張系数 ΔC : 濃度差
	シュミット数	Sc	$\frac{\nu}{D}$	D : 溶質の拡散係数
	物質達の レイリー数	Ra_M	$\frac{g\Delta C \alpha L^3}{D\nu}$	$= Gr_M \cdot Sc$

表 5.1 流体力学における無次元数の定義式

このような対流が実際に起こっているかを調べるためには、Sn 溶液のグラスホフ数 (Gr)、シュミット数 (Sc)、レイリー数 (Ra)、レイノルズ数 (Re)、プラントル数 (Pr) 等の流体力学的な無次元数⁶⁾ 検討する必要がある。これらの無次元数は表 5.1 のように定義されるものであるが、このなかで密度対流に関係するものは Gr_M 、 Sc 、 Ra_M の三つの無次元数である。表 5.2 に示す Sn の溶液の密度、動粘性係数、拡散係数、などの基本的な物理量から概算したこれらの三つの無次元数を表 5.3 に示す。

溶液内には温度差はなく、強制的な流れも存在しない ($Gr > Re^2$)⁷⁾。また、金属 Sn の露出した自由表面もないので、表面張力によるマランゴニ対流⁸⁻¹¹⁾ もないと考えると、この系は純粋な密度対流の問題として取り扱うことができる。熱対流においては、実験及び解析の両面から詳細な研究¹²⁻¹⁵⁾ によって Ra_T が 1700 を越えると Benard cell^{16,17)}

と称される自然対流が生じることが明らかになっている。しかし、密度対流の場合にはその臨界 Ra_M が未だ不明であるので、この 1700 という値を用いると表 5.3 の Ra_M より、Sn 溶液内には密度対流が存在するといえる。Sn 溶媒を用いた徐冷法による成長実験では、上側基板と下側基板の成長層厚さの違いが基板間隔 4 mm を境にして急激に減少したが、参考のために代表的長さ L と Ra_M の値との関係を表 5.4 に示した。

以上のように、無次元数の評価から溶解及び成長時ともに Sn-Si 溶液中に密度対流が生じていることは明らかであり溶解量や成長量の上下基板での差を定性的に説明することができるが、実際に溶液内の流れがどうなっているのか、またそれが溶解及び成長にどのような影響を与えるかを定量的に評価するために特に成長の場合に注目して行なった数値解析とその結果について述べる。

密度 (g/cm ³)	動粘性係数 (cm ² /s)	溶質の拡散係数 (cm ² /s)
6.49	1.23×10^{-3}	1.6×10^{-4}
Sn 融液と Si の融点での密度からの内挿値	Sn の融液の値	Sn 融液中の自己拡散係数

表 5.2 Sn 溶液の基本物理量の概算値 (994 °C と 974 °C の平均温度 984 °C の値を示している)

Gr_M	Sc	Ra_M
1.14×10^5	$7.65 <$	$8.78 \times 10^5 <$

表 5.3 実際の系の Gr_M 、 Sc 、 Ra_M の値 (ここで代表的長さ L は 4 mm として計算した)

L (mm)	2	3	4	5	6	7	8
Ra_M	1.10×10^5	3.71×10^5	8.79×10^5	1.72×10^6	2.97×10^6	4.71×10^6	7.03×10^6

表 5.4 代表的長さ L と Ra_M の値との関係

5.3 数値解析モデル

5.3.1 方程式

図 5.1 に解析に用いた基板-溶液-基板のサンドイッチ配置の成長系を示す。

溶液中の対流を考慮するためには、連続の式、Navier-Stokes の式、および拡散方程式を連立して解く必要がある。ここで溶液の Sn 溶媒は、非圧縮性であるとし、Boussinesq 近似^{18,19)}を用いて濃度の変化による密度の変化は浮力の項にのみに働くとする。また、本モデルでは、表面反応を一次のカイネティクスであると仮定し、境界条件を用いた。これらの条件のもと、二次元の連続の式、Navier-Stokes の式、および対流項を含んだ拡散方程式は以下のような形になる。

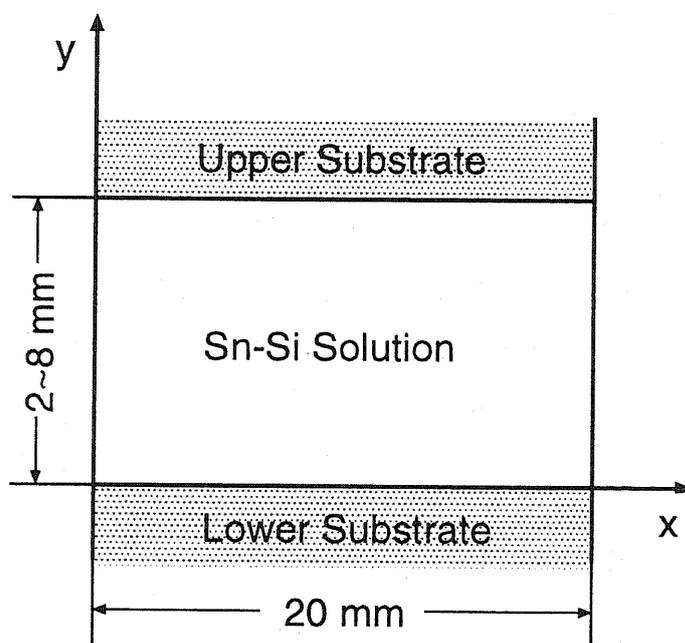


図 5.1 解析に用いたサンドイッチ配置の成長系

連続の式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (5.1)$$

Navier-Stokes の式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = & -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ & - \beta(C - C_0)g \end{aligned} \quad (5.3)$$

拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (5.4)$$

ここで、 $u(x, y, t)$ 、 $v(x, y, t)$ は x 、 y 方向の速度成分、 t は時間、 p は圧力、 $C(x, y, t)$ は溶液中の溶質濃度 (mass fraction)、 ρ_0 は溶液の密度、 ν は動粘性係数、 β は溶液の密度差による体膨張係数、 C_0 は溶質の初期濃度、 D は拡散係数、 g は重力加速度である。ただし、動粘性係数 ν は粘性係数 μ を溶液の密度 ρ_0 で割った値 ($\nu = \mu/\rho_0$) である。以上の方程式を Control-Volume 法により差分化し、この差分方程式を解いた。また、界面での境界条件には表面反応を考慮し、対流および拡散項の差分化には Hybrid-Scheme を用い、最終的な差分方程式は SIMPLE Algorithm²⁰⁾ による時間に対して完全に陰的な方法を用いて解いている。

5.3.2 境界条件、初期条件

結晶成長においては、界面の移動という問題が生じるが、成長層の厚さの変化は溶液の厚さに比べて非常に小さいため境界は固定した。図 5.2 に成長の場合の固液界面付近の濃度駆動力を示す。結晶表面での反応は、一次のカイネティクスであると仮定する^{21,22)}。以上の近似を用いて、次のような初期条件、境界条件を設定した。

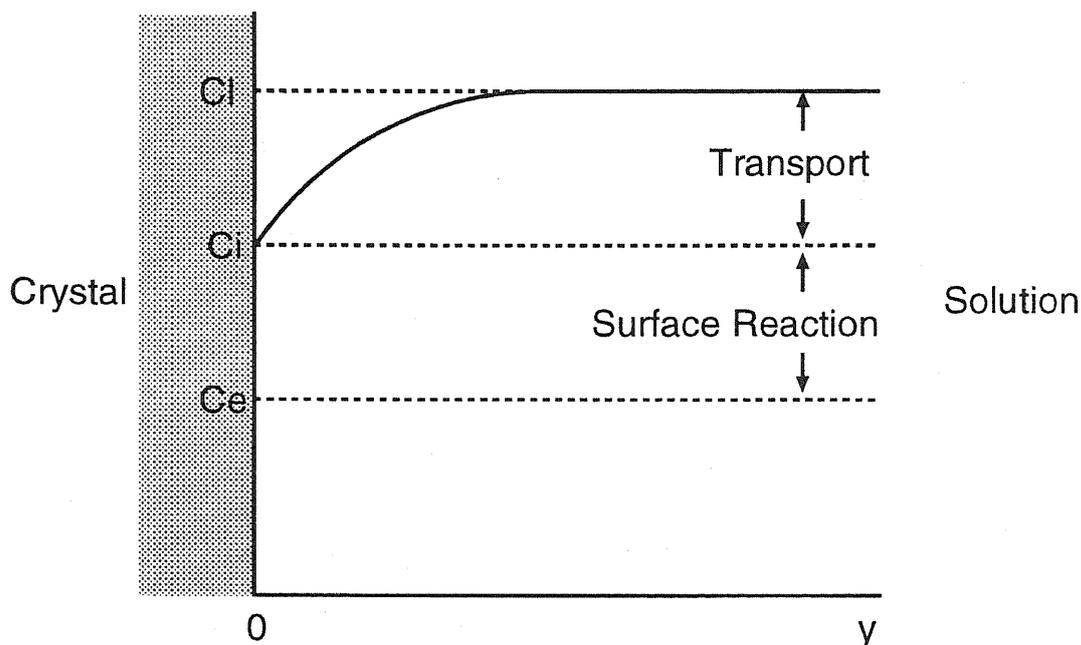


図 5.2 固液界面付近の濃度駆動力 ここで、 C_l 、 C_i 、 C_e は溶質のバルク濃度、表面濃度、平衡濃度を示す

初期条件

$$u = v = 0, \quad p = p_0, \quad C(x, y, 0) = C_0 \quad \text{at } t = 0 \quad (5.5)$$

垂直壁面での境界条件

$$u = v = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (5.6)$$

結晶表面での境界条件

$$u = v = 0, \quad D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) = k (C_i - C_e) \quad (5.7)$$

ここで、 C_0 、 C_i 、 C_e は溶質の初期濃度、表面濃度、平衡濃度、 k は表面反応係数である。 C_i は溶液中の濃度勾配と相図から決定される平衡濃度にもとづいて陰的に計算され、各時間ステップごとに更新される。

5.3.3 定数

Sn-Si 溶液の溶解度は、次式のように表される²³⁾。

$$T = \frac{\Delta H + b(1 - X)^2}{\Delta H/T_M - R \ln X} \quad (5.8)$$

ここで T は絶対温度 (°K)、 ΔH は融解熱、 T_M は Si の融点、 X は液相の Si のモル分率、 R は気体定数であり、Sn-Si 溶液に対しては次のように与えられている²³⁾。

$$\Delta H = 11100 \text{ cal/gr}\cdot\text{mol} \quad T_M = 1703 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$R = 1.987 \text{ cal/gr}\cdot\text{mol}\cdot\text{K} \quad b = 520 \text{ cal/gr}\cdot\text{mol}$$

モル分率 X を質量分率 C に換算し、成長温度範囲で、式 (5.8) を最小二乗法により温度 T (°C) の二次の多項式に展開する。

$$C_e = 0.157099 - 0.370307 \times 10^{-3}T + 0.226048 \times 10^{-6}T^2 \quad (5.9)$$

Si-Sn 溶液の密度は、Si 濃度の増加に伴って線形に増加すると仮定する。

$$\rho = \rho_{Sn} + C(\rho_{Si} - \rho_{Sn}) \quad (5.10)$$

Sn と Si の成長温度での密度 ρ_{Sn} 、 ρ_{Si} は次式によって計算できる²⁴⁾

$$\rho_{Sn} = 7.00 - 6.12 \times 10^{-4}(T - T_M) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5.11)$$

$$\rho_{Si} = 2.51 - 3.20 \times 10^{-4}(T - T_M) \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (5.12)$$

ここで T_M は融点であり、Sn では 232 °C、Si では 1410 °C である。

溶液は稀薄なため、Sn-Si 溶液の拡散係数 D と粘性係数 μ には純粋な Sn 溶液の値²⁵⁾を用いた。拡散定数には $D = 3.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用い、²⁴⁾ 粘性係数は次の式で計算した²⁵⁾。

$$\mu = 5.10 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{573.0}{T}\right) \quad (5.13)$$

Density, ρ_0	6.486 g/cm ³
Diffusion coefficient, D	3.0×10^{-5} cm ² /sec
Viscosity, μ	8.017×10^{-3} g/cm·sec
Solutal expansion coefficient, β	-1.8590
Surface reaction rate, k	3.6×10^{-4} cm/sec

表 5.5 数値解析に用いた定数 (994 °C)

ここで T は絶対温度である。拡散係数と粘性係数は温度の関数として変化するが、本研究では成長温度の変化は大きくないためこれらの変化は無視できるとする。

Boussinesq 近似では、溶液の密度は次のように表される。

$$\rho = \rho_0[1 + \beta(C - C_0)] \quad (5.14)$$

ここで ρ_0 は定常状態での溶液の密度、 β は溶液の体膨張係数である (無次元の値で単位はない)。

$$\beta = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{d\rho}{dC} \right)_{C=C_0} \quad (5.15)$$

式 (5.10) で表される密度の近似式を用いると、 β は成長温度では -1.859 と計算される。

成長速度 $R(t)$ と成長層厚 $H(t)$ は次式によって求めることができる²⁶⁾。

$$R(t) = \frac{\rho D}{\rho_{si}} \frac{1}{1 - C} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (5.16)$$

$$H(t) = \frac{\rho D}{\rho_{si}} \int_0^t \frac{1}{1 - C} \frac{\partial C}{\partial y} dt \quad (5.17)$$

数値解析は、表面反応速度係数 $k = 3.6 \times 10^{-4}$ cm/sec に対して行ったが、この値は Baliga²⁷⁾ によって求められた値と一致する。成長実験での温度変化は小さいため、成長プロセス全体を通じて一定の値を用いた。数値解析に用いたこれらの定数値を、表 5.5 に示す。

5.4 数値解析の結果と考察

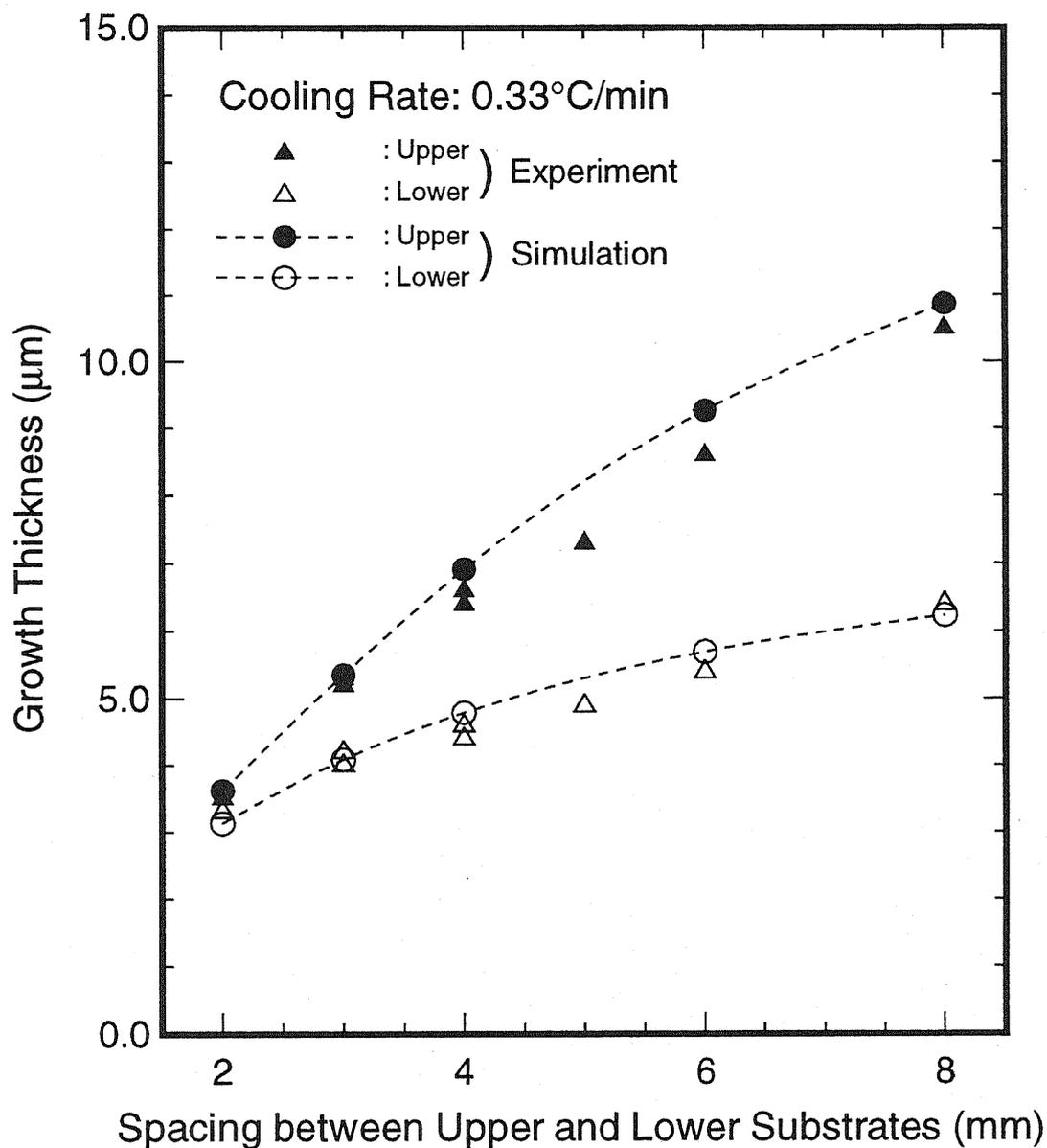


図 5.3 解析による上下基板の成長厚さの基板間隔依存性

数値解析によって得られた基板間隔と成長層厚の関係を、実験結果と併せて図 5.3 に示す。数値解析による成長層厚は、基板表面での平均値を用いている。このときの徐冷速度は 0.33 °C/min である。この図から、上側基板の成長層の方が下側基板の成長層よりも厚いことがわかる。また、上下基板の成長層の厚さの差は、基板間隔によっても大

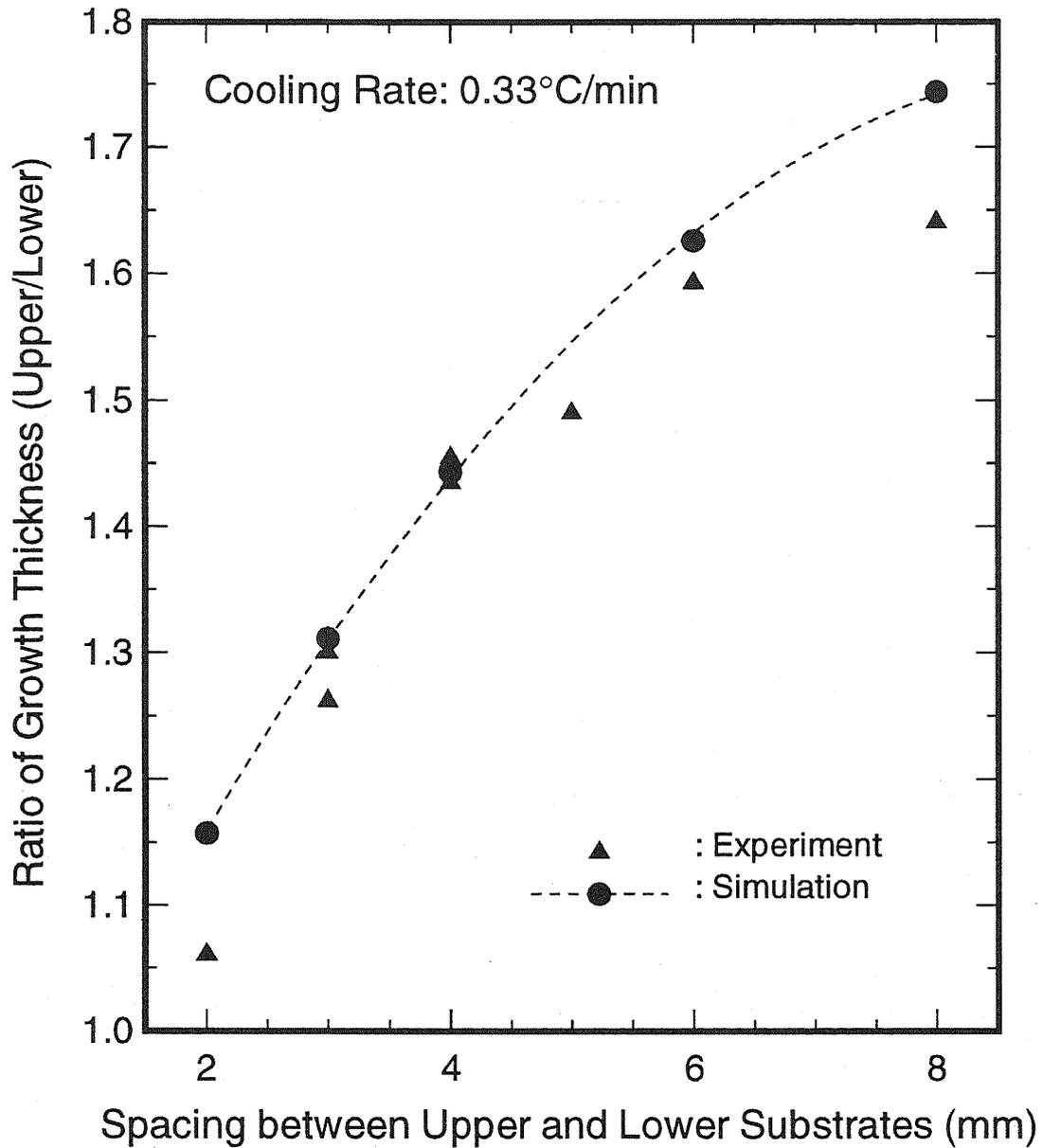


図 5.4 解析による成長厚さの比の基板間隔依存性

大きく変化している。図 5.4 に解析による成長層厚さの比の基板間隔依存性を示す。

これらの結果は実験結果とよく一致しており、溶液中の Si 原子が拡散のみによって移動するのではなく、前節で説明したような対流が Si の輸送に寄与していることを示すものである。

数値解析によって得られた流れ関数から、その一定値の点を結ぶことにより流線を求

めることができる。流れ関数 ψ は、次の式で示す一価関数として定義される。

$$u = -\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad v = -\frac{\partial\psi}{\partial y} \quad (5.18)$$

図 5.5、図 5.6 に解析による流線分布（左側）、と濃度分布（右側）の時間変化を示す。図 5.5 は基板間隔 2 mm、図 5.6 は基板間隔 8 mm の場合である。それぞれの時間での流線分布は、流れの様子を明らかにするために、 $\Delta\psi = 1.6 \times 10^{-5}$ 間隔で作図したものである。また、濃度分布については、最大値と最小値を数等分した等濃度線を表している。等濃度線のなかには、垂直壁面に対して直交していないように見えるものもあるが、最大値と最小値の間で数等分した値を各ノードでの計算値からプロッタで推測して結んでいるためであり、実際の計算結果では、境界条件 (5.6) 式を満たしている。また、本研究で行なった数値解析では垂直壁面、水平界面付近では密で、溶液中央部では粗いノンユニフォームメッシュを用いており、メッシュが粗い部分では、上記のプロッタ側の問題とともに、流線分布、等濃度線に不自然なはみ出しが見られるが、計算精度には問題はない。

図 5.5 に示すように、基板間隔が狭い場合 (2 mm) には、開始から 270 秒後までは対流による輸送はほとんど無く、濃度分布は拡散によって形成される典型的な分布を示している。900 秒後までには複数の対流のセルが形成され、等濃度線は上側と下側では大きく異なっている。対流のパターンはセルの形成と消滅を繰り返して断続的に変化すが、セルの数はほぼ一定（領域全体で 18）である。溶液の下部には安定な密度分布が形成されており、対流のセルはこの領域には存在しないが、基板間隔が狭いために、対流による輸送の影響は、下側基板近傍にも及んでいる。上下の濃度分布は同じ位置にピーク（濃度勾配の低い部分）と谷（濃度勾配の高い部分）を持ち、それぞれ、これらに接する基板の成長層に成長速度の遅い部分と、速い部分の違いを引き起こす。これらのパターンは成長過程を通じて、ほぼ同じ位置に留まるため部分的な成長速度の違いを引き起こし、結果として上下基板ともに、ごく僅かではあるが、波打った表面形状をつくり

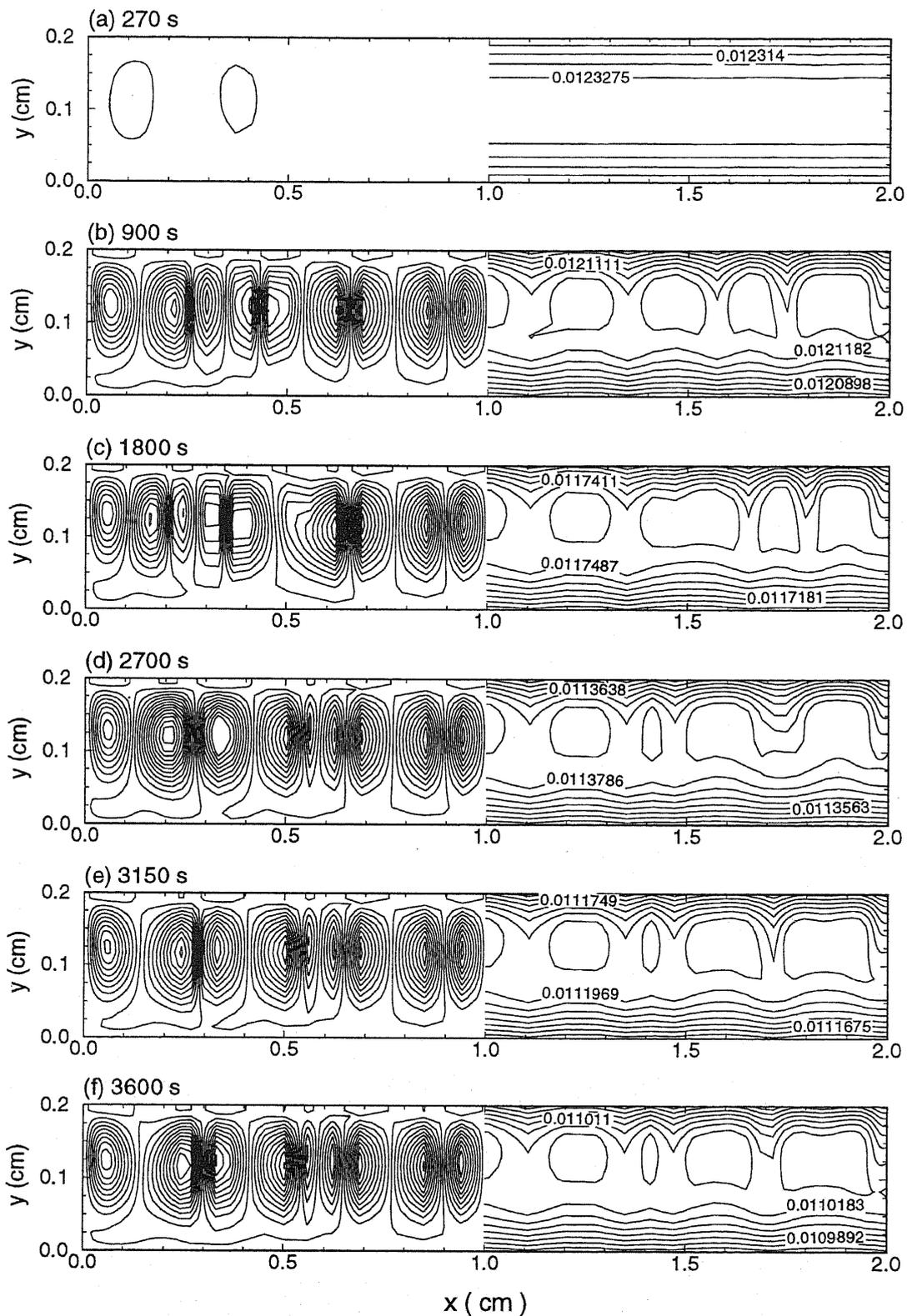


図 5.5 基板間隔 2 mm の場合の解析による溶液内の流線分布 (左側)、と濃度分布 (右側) の時間変化 (流線の間隔は、 1.6×10^{-5})

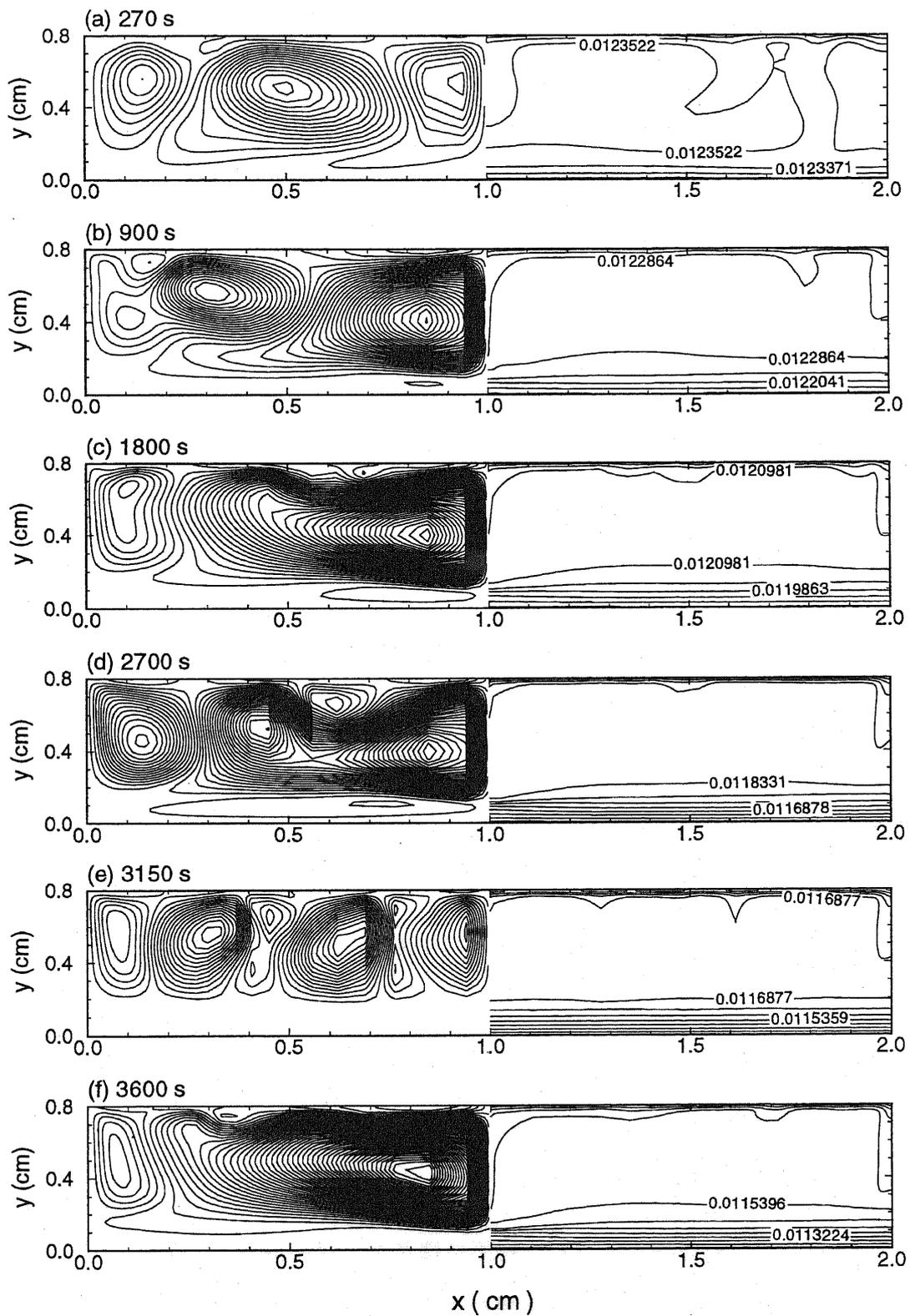


図 5.6 基板間隔 8 mm の場合の解析による溶液内の流線分布（左側）、と濃度分布（右側）の時間変化（流線の間隔は、 1.6×10^{-5} ）

です。

図 5.6 に示すように、広い基板間隔 (8 mm) の場合には対流の様子は劇的に変化した。(y 軸方向は基板間隔 4 mm の場合と同じ長さで表示してあるため、スケールは、1/4 となっている。) 基板間隔が広がったため、レイリー数が大きくなり、対流は初期に発生し、その動きは 270 秒後にはすでにはっきりとしている。対流のセルの数は、4~12 の間で変化する、その位置もまた激しく変化している。基板間隔 2 mm の場合と比べて、対流は激しくなっているにもかかわらず溶液の下部へは浸透しない。これは、下側基板に沿って形成されたより安定な密度分布層が対流の侵入を妨げているためである。したがって、下側基板では成長は拡散と表面反応によって支配され、図に示すように平坦な表面となる。上側基板近傍の強い対流は成長速度を速くするが、基板間隔 2 mm の場合よりも平坦な表面になる。これは、セルの数やその位置を激しく変化させる対流による高い攪拌作用のため、対流による輸送の部分的な成長速度の違いを時間的に平均してしまうからである。

図 5.7 に数値解析によって得られた成長層表面形状の時間変化を示す。

上側基板は、溶液上部での対流による溶質の輸送のために場所によりわずかに成長速度が異なり、波打った形状になっている。基板間隔が狭い場合は、対流のセルの位置、そして濃度分布は変化が少なく、対流による溶質輸送の部分的な違いによって、上側基板表面は僅かではあるが、波打った形状になる。基板間隔が広くなると (4 mm 以上) 対流の様子は複雑に変化し、高/低濃度勾配を持つ領域 (局地的な成長速度の最大/最小部分) は時間的に移動し、時間平均では、基板表面全域で均一な成長速度となり、平坦な上側基板の成長層が得られる。

図 5.5、図 5.6 からわかるように、対流がほとんどない溶液下部では、成長は拡散によって支配され成長層表面の形状は平坦なままである。

基板の端の壁に近い部分では、上側基板では成長層の厚さは緩やかに基板中央部の厚さまで増加するのに対して、下側基板では急激に一定の厚さまで増加することがわか

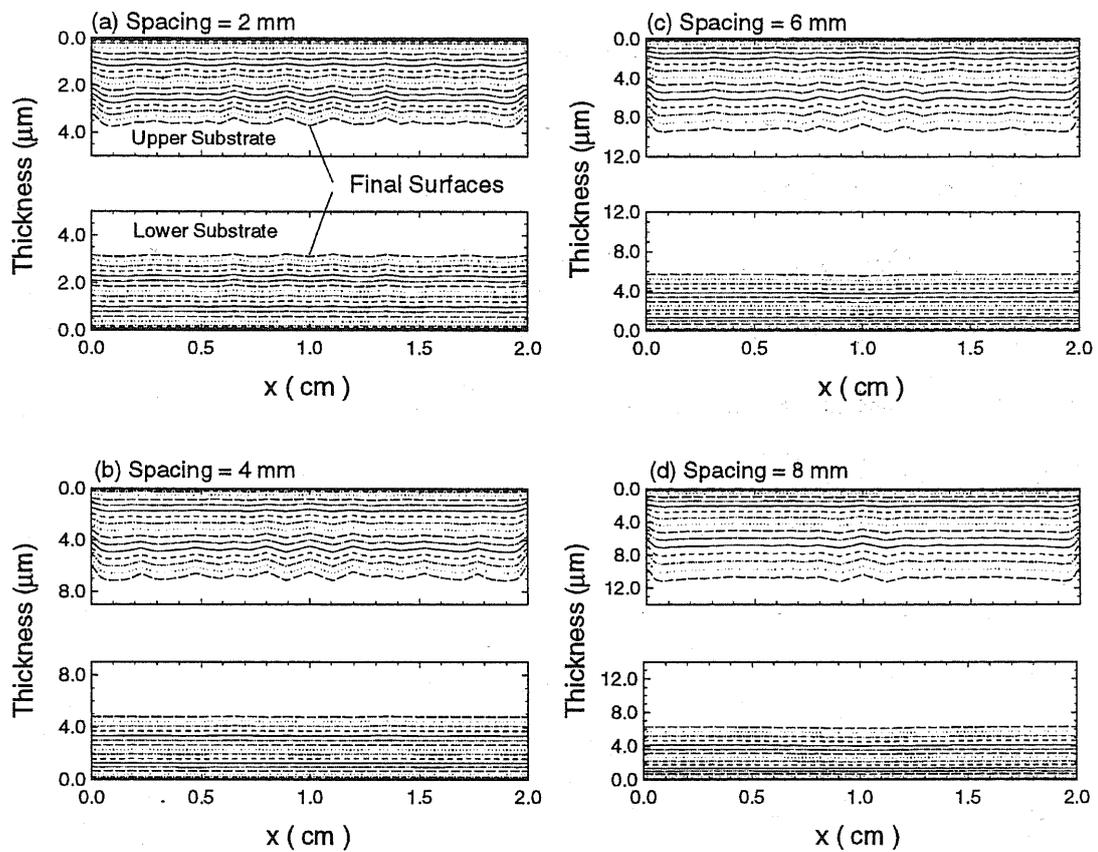


図 5.7 解析による上下基板の成長層のエッジ近傍の形状の時間変化 (徐冷速度 $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

る。この部分の形状については、実験的にも同様の傾向が確認されているが、三次元の効果が現われるために、完全に一致してはいない。

5.5 まとめ

本章では Sn 溶媒を用いた徐冷法による成長実験により得られた結果を説明するために二次元のモデルを考案し数値解析を行い、成長速度（厚さ）、成長後の表面モルフォロジー、溶液内の溶質濃度分布、流れ場等の情報を得た。

数値解析で得られた結果は実験データと非常によい一致を示し、モデルの妥当性が得られた。溶液内の溶質の輸送に重力が大きな影響を与えることが明らかになった。また、溶液内の対流は溶液の厚さや、徐冷速度に対して非常に敏感に変化することがわかった。

成長層の表面形状は対流の強さ（Rayleigh 数）だけではなく対流の様子の変化の度合によって決まる。基板間隔が広い場合の、より無秩序な流れのパターンが、高い対流の強度にもかかわらず、基板表面での平均成長速度の均一化、つまり、より平坦な成長層につながっている。基板間隔を変えて（レイリー数を変化させて）行なったシミュレーションは、対流により促進された溶質の輸送は、必ずしも波打った表面になるとは限らないことを明らかにした。

液相成長の素過程は溶液中での拡散や、対流による溶質の輸送過程及び結晶表面での反応に分類されるが、成長のその場観察が困難なことから、気相や固相の場合とは異なりまだ明らかになっていないことが多く、実験と並行して、数値解析を行なうことは有効な手段である。

参考文献

- 1) M. B. Small and F. Barns. "The distribution of solvent in an unstirred melt under the conditions of crystal growth by liquid epitaxy and its effect on the rate of growth". J. Crystal Growth, vol. 5 (1969) pp. 9-12.
- 2) R. Ghez. "An exact calculation of crystal growth rates under conditions of constant cooling rate". J. Crystal Growth, vol. 19 (1973) pp. 153-159.
- 3) W. R. Wilcox. "Computer simulation of crystal growth of thick layers from solutions of finite solute concentration without convection". J. Crystal Growth, vol. 56 (1982) pp. 690-698.
- 4) J. K. Lee, J.-K. Park and K. Y. Eum. Effects of gravity and temperature gradient on the diamond formation during synthesis at 4.4 GPa and 1300 °C. J. Crystal Growth, vol. 125 (1992) pp. 51-58.
- 5) B. T. Murray, S. R. Coriell, G. B. McFadden, A. A. Wheeler and B. V. Saunders. "Gravitational modulation of thermosolutal convection during directional solidification". J. Crystal Growth, vol. 129 (1993) pp. 70-80.
- 6) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Light. "Transport Phenomena". Wiley, (1960).
- 7) M. N. Ozisik. "Basic Heat Transfer". McGraw-Hill, New York, (1977).
- 8) K. A. Smith. "On convection instability induced by surface-tension gradients". J. Fluid Mech., vol. 24 (1966) pp. 401-414.
- 9) C. Chang and W. R. Wilcox. "Inhomogeneities due to thermocapillary flow in floating

- zone melting". J. Crystal Growth, vol. 29 (1975) pp. 8-12.
- 10) C. H. Chun. "Marangoni convection in a floating zone under reduced gravity". J. Crystal Growth, vol. 48 (1980) pp. 600-610.
 - 11) U. I. Polezhaev, K. G. Dubovik, S. A. Nikitin, A. I. Prostmolotov and A. I. Fedyushkin. "Convection during crystal growth on earth and space". J. Crystal Growth, vol. 52 (1981) pp. 461-470.
 - 12) Lord Rayleigh. "On convection currents in a horizontal layers of fluid, when the higher temperature is on the under side". Phil. Mag., vol. 32 (1916) pp. 592-546.
 - 13) M. M. Chen and J. A. Whitehead. "Evolution of two-dimensional periodic Rayleigh convection cells of arbitrary wave-number". J. Fluid Mech., vol. 31 (1968) pp. 1-15.
 - 14) G. E. Wills, J. W. Deardorff and R. C. J. Somerville. "Dependence in Rayleigh convection and its effect upon the heat flux". J. Fluid Mech., vol. 54 (1972) pp. 351-367.
 - 15) J. A. Turner. "Buoyancy Effect in Fluids". Cambridge Univ.press, London, (1973).
 - 16) 谷下市松. 熱伝工学. 裳華房, (1986).
 - 17) D. I. Tritton and M. N. Zarrage. "Convection in horizontal layers with internal heat generation experiments". J. Fluid Mech., vol. 30 (1967) pp. 21-31.
 - 18) P. H. Roberts. "Convection in horizontal layers with internal heat generation theory". J. Fluid Mech., vol. 30 (1967) pp. 33-49.
 - 19) N.Kobayashi and T. Arizumi. "Computational analysis of the flow in a crucible". J. Crystal Growth, vol. 30 (1975) pp. 177-184.
 - 20) S. V. Patanker. "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow". Hemisphere, Washington, D.C., (1980).
 - 21) R. Ghez and J. S. Lew. "Interface kinetics and crystal growth under condition of constant cooling rate". J. Crystal Growth, vol. 20 (1973) pp. 273-282.

- 22) R. Ghez and E. A. Giess. "The temperature dependence of garnet liquid phase epitaxial growth kinetics". *J. Crystal Growth*, vol. 27 (1974) pp. 221-226.
- 23) D. C. Thurmond. "Equilibrium thermochemistry of solid and liquid alloys of germanium and silicon, I. the solubility of Ge and Si in elements of groups III,IV and V". *J. Phys. Chem.*, vol. 57 (1953) pp. 327-830.
- 24) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 25) T. Iida and R. I. L. Guthrie. "The Physical Properties of Liquid Metals". Clarendonpress, Oxford, (1988).
- 26) W. R. Wilcox. "Interface of convection on the growth of crystals from solution". *J. Crystal Growth*, vol. 65 (1983) p. 133.
- 27) B. J. Baliga. "Isothermal silicon liquid phase epitaxy from supersaturated tin". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125 (1978) pp. 598-600.

第 6 章

GaAs 液相成長における重力効果

6.1 緒言

GaAs は Si に比べて電子移動度が大きい、少数キャリア寿命が短い、アバランシェ降伏電界が大きいといった物性上の特性を持ち、超高速電力用スイッチングデバイスを作製するのに適した半導体材料である。その上、直接遷移型のバンド構造を持つので、GaAs のデバイスでは高感度の受光特性や、高効率の赤外発光を得ることが可能である。液相成長法によれば、結晶成長が熱平衡に近い状態で行えるので高品質の結晶が得られる。この観点から Ga-As 系に液相成長法の一つである yo-yo 溶質供給法の適用を考え、基礎的な実験を行った。

元素半導体である Si 系の場合には $994\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、溶質である Si の密度は $2.51(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、溶媒に用いた Sn の密度は $6.6(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、In の密度は $6.45(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり¹⁾、溶媒の密度は溶質の密度の約 2.5 倍と大きく、溶液中の溶質の移動に対する重力の効果が大きく現れることがわかっている。一方 III-V 族化合物半導体である Ga-As 系の場合には溶液中に溶質がどのような形で存在しているかについて考察する必要がある。

Ga に GaAs を溶解した場合、それぞれ単独に存在する場合では、表 6.1 に示すように、Ga の密度よりも As の密度は小さいので、溶液の密度は減少する。図 6.1 に GaAs の密度の温度変化を示すが²⁾、特に、溶融した GaAs の密度は $5.71(\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、GaAs の融点において Ga の密度よりも大きな値を持つ。このように GaAs の融点以上で密度

	密度 (g/cm ³)	温度 (°C)	融点 (°C)
Ga	5.69 (l)	700	29.8
	5.36 (l)	1238	
As	5.28 (l)	700	817
	4.99 (l)	1238	
GaAs	5.21 (s)	700	1238
	5.16 (s)	1238	
	5.71 (l)	1238	

表 6.1 密度の比較 (ただし (l) は液体 (s) は固体を表し、融点以下の場合は、融点での密度からの内挿値を載せている)

が増大する理由は GaAs が溶融する Ga と As との結晶格子がこわれパッキング密度が増大するためである。したがって、融点以下でも Ga 溶媒中に溶解した Ga と As とが吸引し合い密度が増大する可能性がある。一方 Ga-As の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合は固体と同様に密度が減少する。Ga-As 溶液中で溶質がどのような形で存在し、その密度がどのような値をとるかは不明である。Ga-As 系に yo-yo 溶質供給法を適用する場合には、この点を明白にする必要がある。

はじめに、Ga-As 系で行なった、yo-yo 溶質供給法の素過程である、成長及び溶解の実験について述べる。次に、成長及び溶解の実験で得られた結果を基に、yo-yo 溶質供給法による成長実験について述べる。

6.2 実験方法

6.2.1 徐冷成長、溶解実験

溶液内の溶質移動に対する重力の効果を調べるために、水平に配置した 2 枚の基板間に溶液を挿入した系で徐冷成長及び溶解の実験を行なった。Si の場合には上下の基板の間隔が成長速度に大きく影響することがわかっているので、上下の基板の間隔について

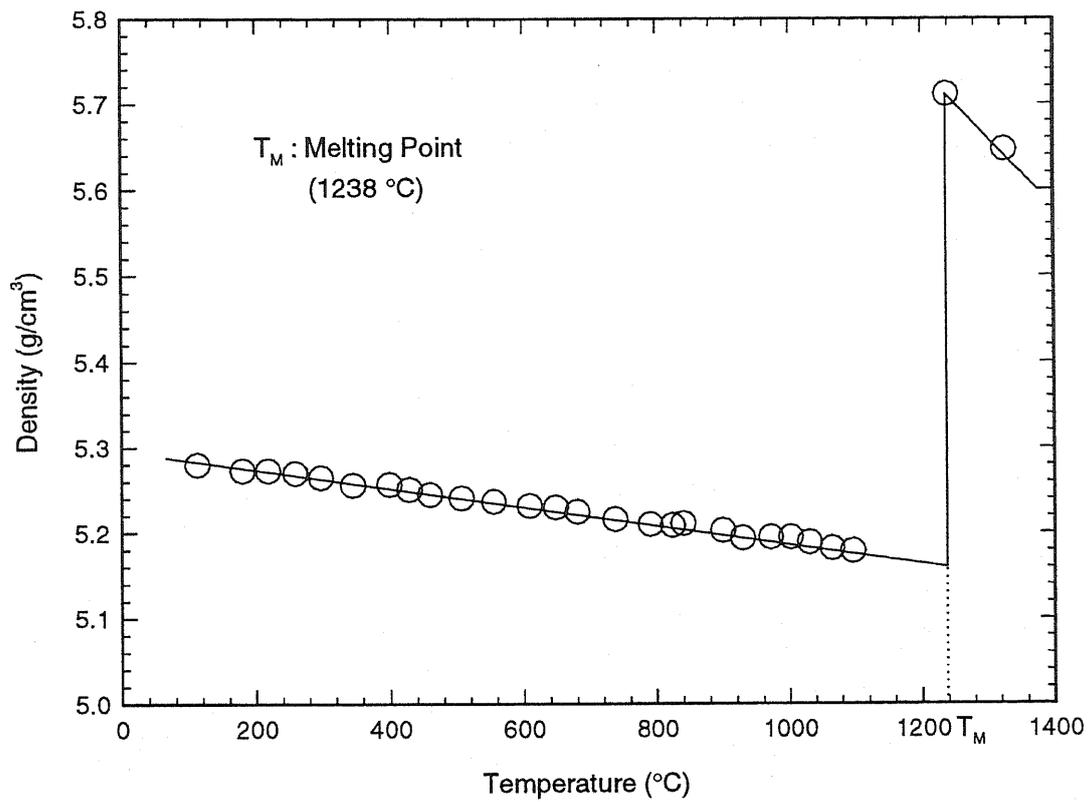


図 6.1 GaAs の密度の温度変化

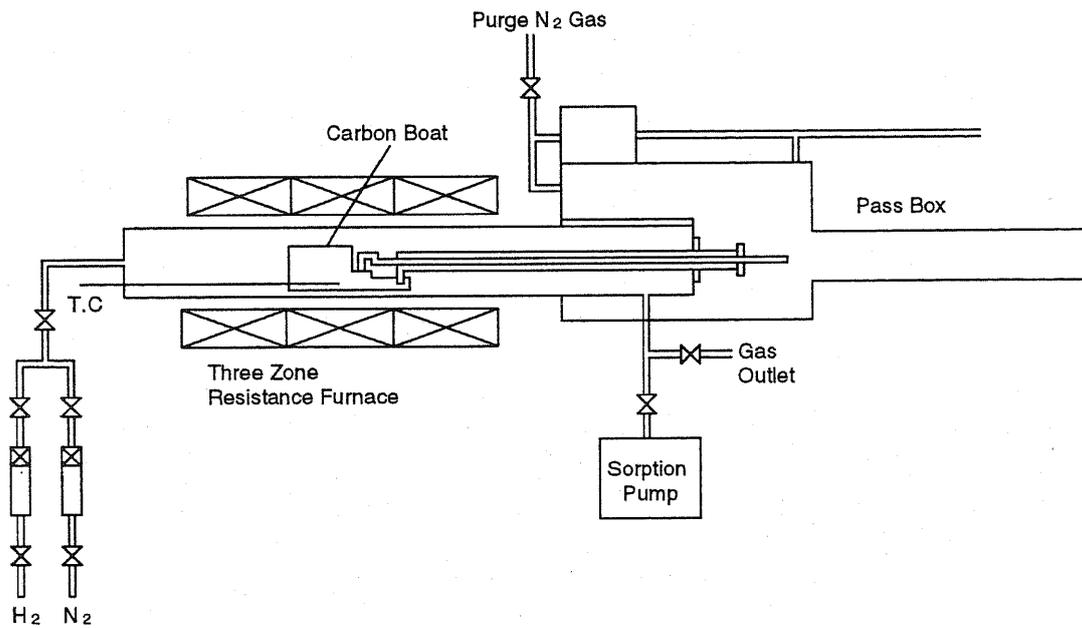
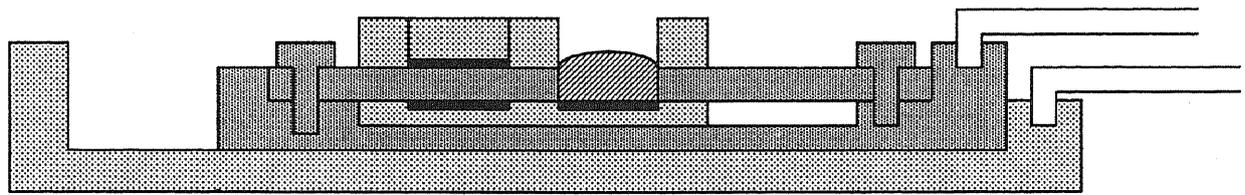
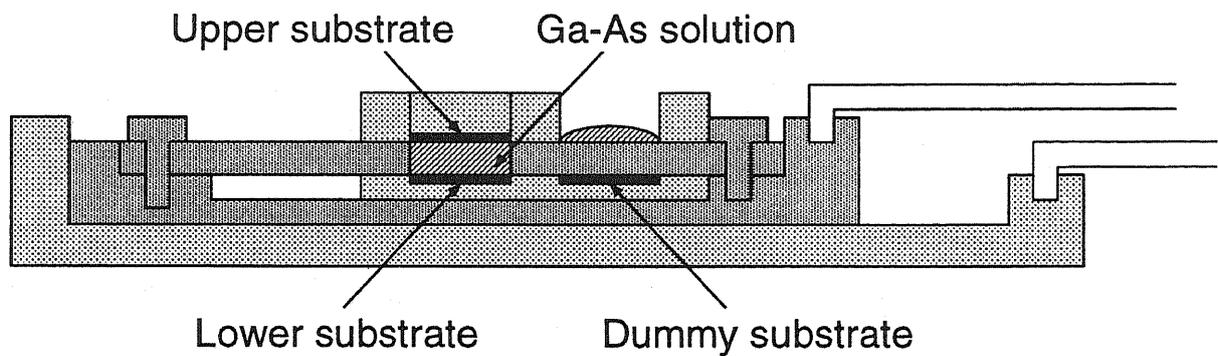


図 6.2 実験装置の模式図



(a)



(b)

図 6.3 カーボンボートの概略図 (a) 基板と溶液が離れた状態 (b) 基板と溶液が接触した状態

は 4 mm と 8 mm の二通りで実験をおこなった。

図 6.2 に実験装置の模式図を示す。実験装置は、電気炉とパスボックスから構成されている。電気炉は、3ゾーンの抵抗加熱により中央部が均熱となるように制御できる。パスボックスは、基板、成長溶液の仕込みを窒素雰囲気中に行なうためのものである。石英反応管は内径約 50 mm であり、底部にはカーボンボートが傾かないようにガイドが取り付けられている。石英反応管内部はソーブションポンプにより真空排気ができるようになっている。石英反応管内には、精製装置を通した高純度 H_2 ガスおよび、 N_2 ガスが流せるように配管してあり、ガスの切り替えができるようになっている。石英反応管の外部より石英引き出し棒を操作することによって、カーボンボートの操作が可能となっている。

図 6.3 に実験に用いたカーボンボートの概略図を示す。この横方向スライドボートに面方位 (100) を持つ 2 枚の GaAs 基板を 4 mm または、8 mm 間隔で上下に水平に配置し、予め実験開始温度で Ga に GaAs を飽和溶解させた溶液、さらに飽和を確実にするための基板を仕込み、実験開始温度まで昇温して 60 分間保持した。スライドボートは電気炉外部より石英棒を操作する事により、溶液を基板と接触させることができ、(b) 実験終了時には溶液を基板から切り離すことができる (a)。

成長溶液の準備

Ga-As 溶液は、あらかじめ、実験開始温度で Ga に GaAs を飽和溶解させて準備している。GaAs の溶解量は Hall³⁾ のデータ (図 6.4) を参考に決定している。Ga は 6N の純度をもつ材料を使用した。Ga-As 溶液は、以下の手順で作成している。

- 1) Ga、GaAs を有機洗浄の後、GaAs は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$ の溶液で 60 °C で 60 秒間エッチングを行い、純水、メタノールで置換した。Ga は、希塩酸溶液で 10 分間エッチングを行い、純水、メタノールで置換した。
- 2) 洗浄後の Ga を一端を封じた石英管にいれ、石英管内を真空排気し、 1×10^{-6} Torr 以下の真空状態のもとで、1000 °C で 1 時間ベーキングした。この際使用する石英管は、あらかじめ、王水、フッ酸、純水で洗浄し、1000 °C で数時間空焼きしたものを使用した。
- 3) ベーキングした後、洗浄後の GaAs を加え、石英アンブル中に 1×10^{-6} Torr 以下の真空封入し、実験開始温度以上で攪拌混合を行なった。
- 4) 攪拌混合の後、偏析による組成の不均一化を防止するため、アンブルを水につけて急冷し、インゴットとした。

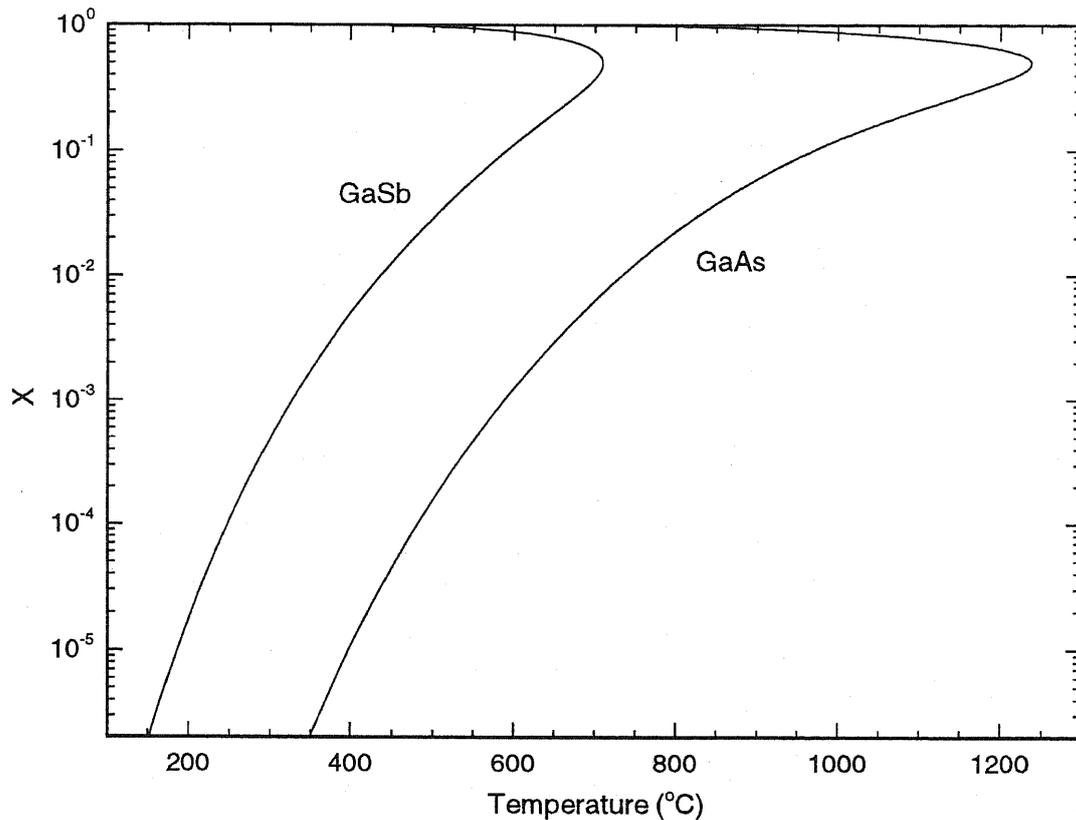


図 6.4 Hall³⁾による Ga 中への GaAs、GaSb の溶解度曲線 (X は Ga 溶媒の飽和に必要な As、Sb の原子比)

実験方法

成長、溶解用基板には、面方位 (100) を持つ、Cr ドープ半絶縁性ウェーハ ($\rho \geq 1 \times 10^7$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)) を、Ga-As 溶液の飽和の補償用としては、アンドープ GaAs 多結晶ウェーハを用いた。両基板とも、実験前に、有機洗浄後、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$ の溶液を用い 60 °C で 60 秒間エッチングを行ない、純水、メタノールで置換した。また、前述のように作成した成長、溶解用溶液は、成長、溶解実験前に、 $\text{HCl} : \text{H}_2 = 1 : 9$ の溶液でエッチングを行ない、純水、メタノールで置換した。

徐冷成長実験は図 6.5 に示す温度プログラムにしたがって行なった。まず、700 °C まで昇温して 60 分間保持した後、溶液を 2 枚の基板間に挿入し、毎分 0.3 °C の速度で徐冷し 650 °C に達した時点で基板から溶液を切り離し成長を終了させた。

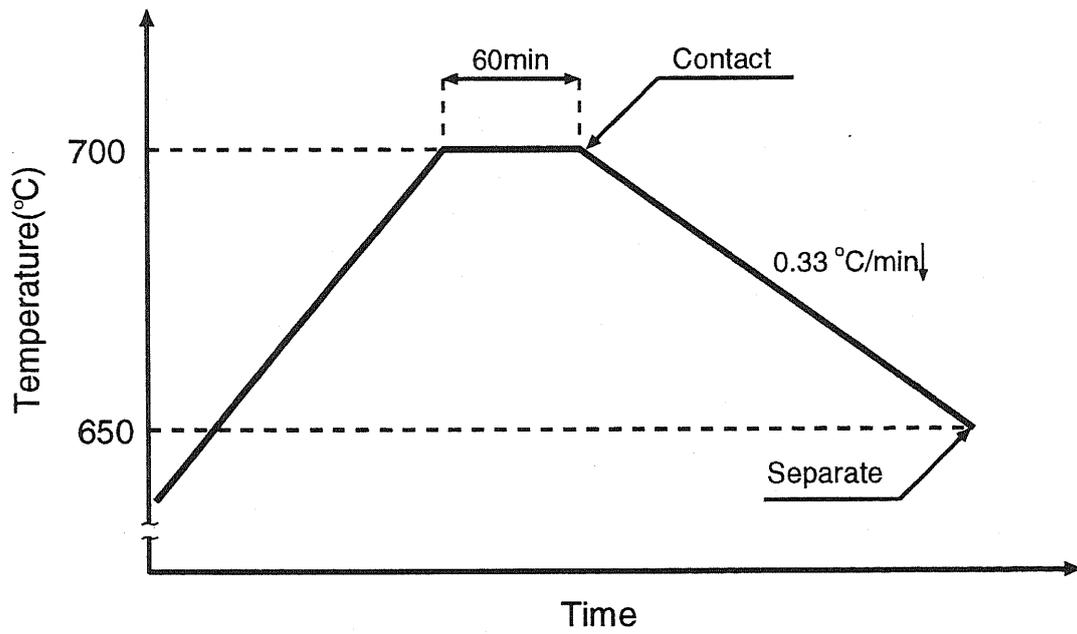


図 6.5 徐冷成長実験に用いた温度プログラム

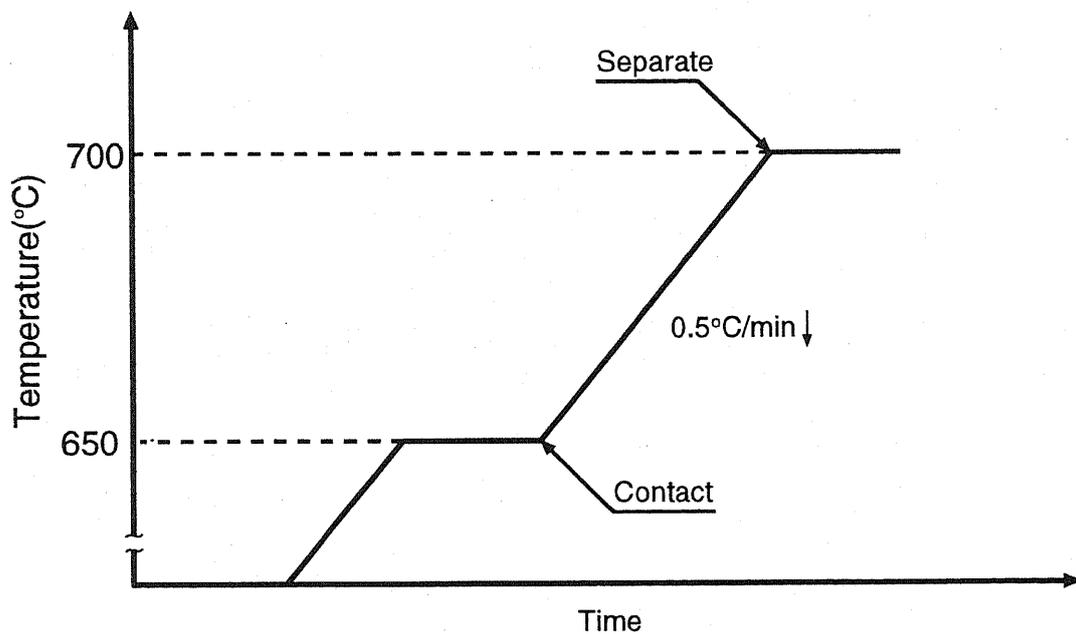


図 6.6 溶解実験に用いた温度プログラム

溶解の場合には、図 6.6 に示す温度プログラムにしたがって、650 °C まで昇温して 60 分間保持した後、基板と溶液とを接触させ毎分 0.5 °C の速度で昇温し 700 °C で基板から

溶液を離脱させ、溶解を終了させた。

6.2.2 yo-yo 溶質供給法による実験方法

yo-yo 溶質供給法による成長実験は、図 6.7 に示すように、徐冷成長実験と溶解の実験で用いた温度プログラムを組み合わせで行なった。まず、700 °C まで昇温して 60 分間保持した後、溶液を 2 枚の基板間に挿入し、700 °C と 650 °C の間で、毎分 0.3 °C の徐冷、33 分間の保持、毎分 0.5 °C の昇温、60 分間の保持を繰り返した。yo-yo 溶質供給法による成長実験は、最終の yo-yo サイクルにおける徐冷過程の終了後、33 分間一定温度に保持した時点で基板から溶液を切り離し終了した。今回は 4 サイクルと 8 サイクルの 2 つの実験を行なった。成長後の試料は、光学顕微鏡による表面の観察を行った後に、劈開し、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$ の溶液でステインエッチングを行ってから成長層の厚さを測定した。

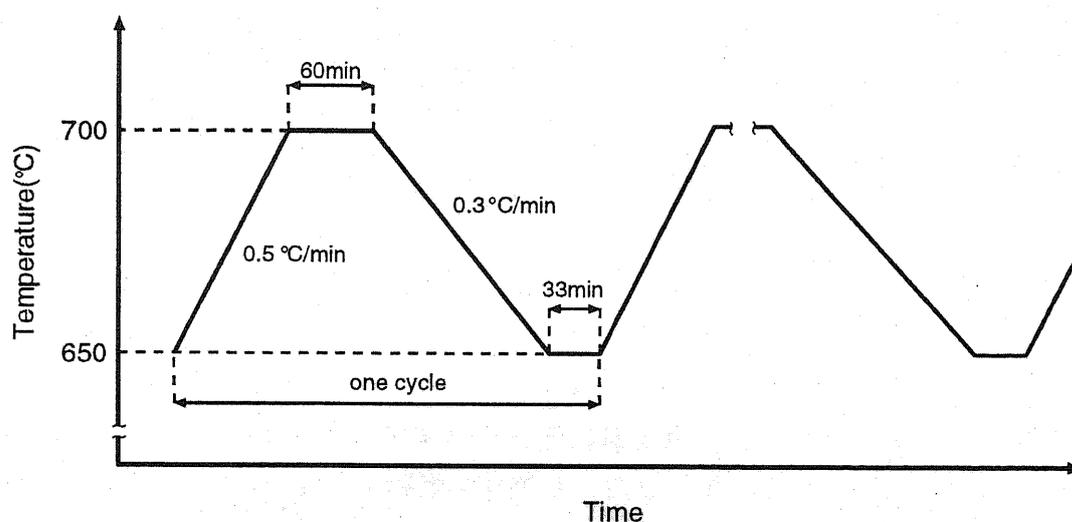


図 6.7 yo-yo 溶質供給法に用いた温度プログラム

6.3 実験結果と考察

6.3.1 徐冷成長、溶解の結果

図 6.8 に徐冷成長後の試料の断面写真を示す。これは劈開後ステンエッチをしたものである。上側基板へは約 $15\ \mu\text{m}$ の成長層があり、下側基板へは約 $9\ \mu\text{m}$ の成長層が見られる。この結果から、下側基板に比べて上側基板の方が 1.5 倍程厚く GaAs が成長することがわかった。

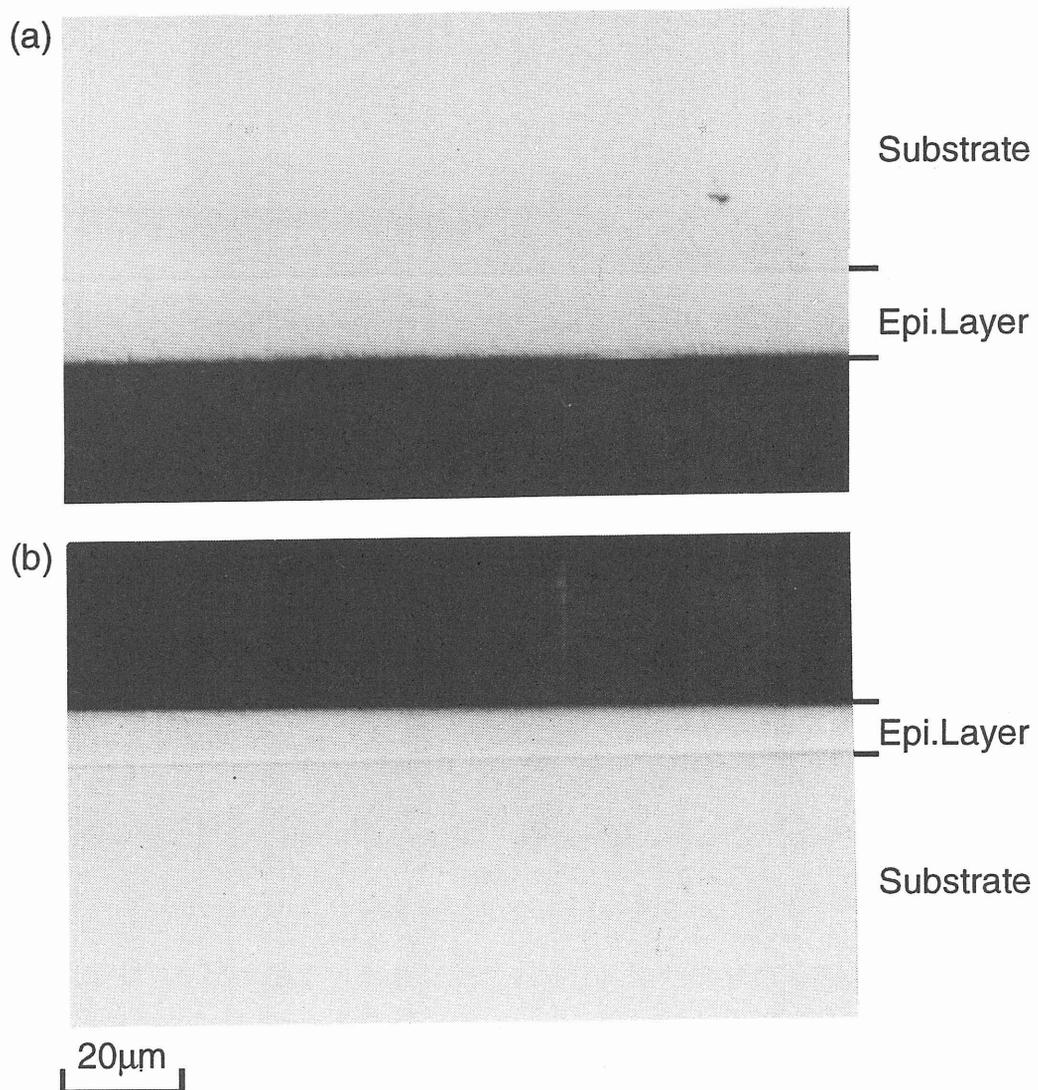


図 6.8 成長層断面写真、(a) 上側基板、(b) 下側基板

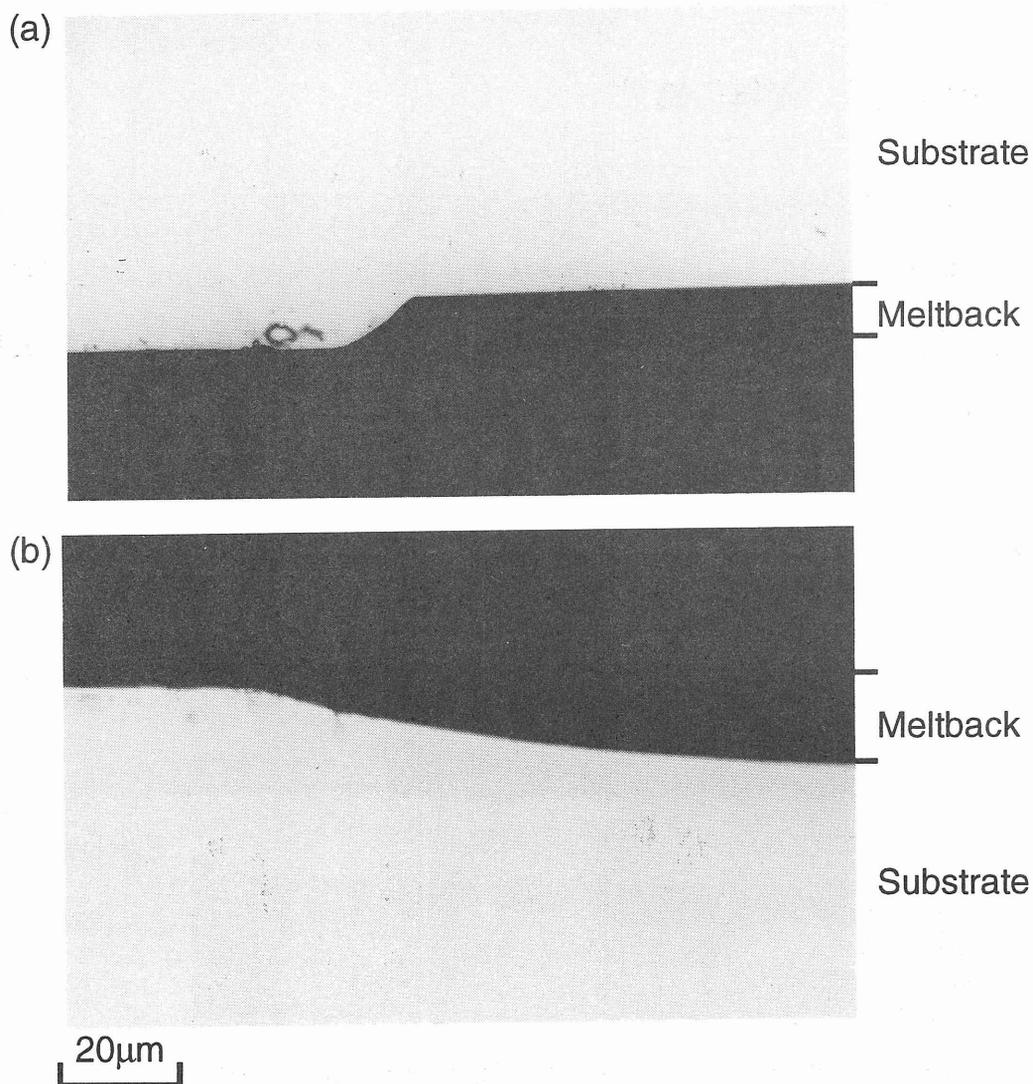


図 6.9 溶解後の試料の断面写真、(a) 上側基板、(b) 下側基板

溶解後の試料の断面写真を図 6.9 に示す。上側基板には約 $9 \mu\text{m}$ の溶解があり、下側基板には約 $15 \mu\text{m}$ の溶解があり、上側基板に比べて下側基板の溶解量が 1.5 倍程多いことがわかった。

次に基板間隔 8 mm の場合について述べる。徐冷成長実験の結果、上側基板へは約 $24 \mu\text{m}$ の成長があり、下側基板へは約 $16 \mu\text{m}$ の成長が行われた。また、溶解の実験の結果、上側基板には約 $16 \mu\text{m}$ の溶解があり、下側基板には約 $24 \mu\text{m}$ の溶解があった。基板間隔 4 mm の場合と比較すると、表 6.2 にまとめたように、溶液の絶対的な量が 2 倍

基板間隔 (mm)	基板の位置	成長層厚 (μm)	溶解深さ (μm)
4	上側	15	9
	下側	9	15
8	上側	24	16
	下側	16	24

表 6.2 上下基板での溶解及び成長の差

に増えたため、成長量、溶解深さ共に増加しているが、基板の上下の違いについては、4 mm の場合と同様の傾向が得られた。

6.3.2 yo-yo 溶質供給法による成長の結果

実験の結果は、Ga-As 系では、溶質の密度が Ga のそれよりも小さいことを示すものであり、Ga と As が単独で混合している、あるいは As が Ga と疑似的な結晶格子を形成していると考えることができる。いずれにしても、溶質と溶媒の密度差が僅かな Ga-As 系においても、対流などの重力の効果が顕著に現れることがわかった。

Ga-As 系では、溶質の密度が Ga 溶媒のそれよりも小さくなり、成長実験の場合には、溶液の上方へ溶質が輸送され、上側基板近傍の溶質濃度が高くなり、上側基板の成長が促進され、下側基板の成長は抑制される。また、溶解の実験の場合には、下側基板の近傍から溶質が溶液の上方へ輸送され下側基板の溶解は促進されることになる。そこでつぎに、このことを利用して、yo-yo 溶質供給法による成長実験を行なった。

yo-yo 溶質供給法の 4 サイクルの成長を行った場合の断面写真が図 6.10 である。上側基板には、ステインエッチにより界面と平行に縞が見られ、温度サイクル (yo-yo サイクル) の回数に対応した 4 つの成長層が見られる⁴⁾。つまり、厚さ約 6 μm の成長層が 3 つと最後に約 15 μm の成長層の合計 35 μm 成長している。一方、下側基板には約 20 μm の溶解の後に約 9 μm の一層の成長層が見られる。

次に yo-yo 溶質供給法の温度サイクルを 8 回行った結果では図 6.11 に見られるよう

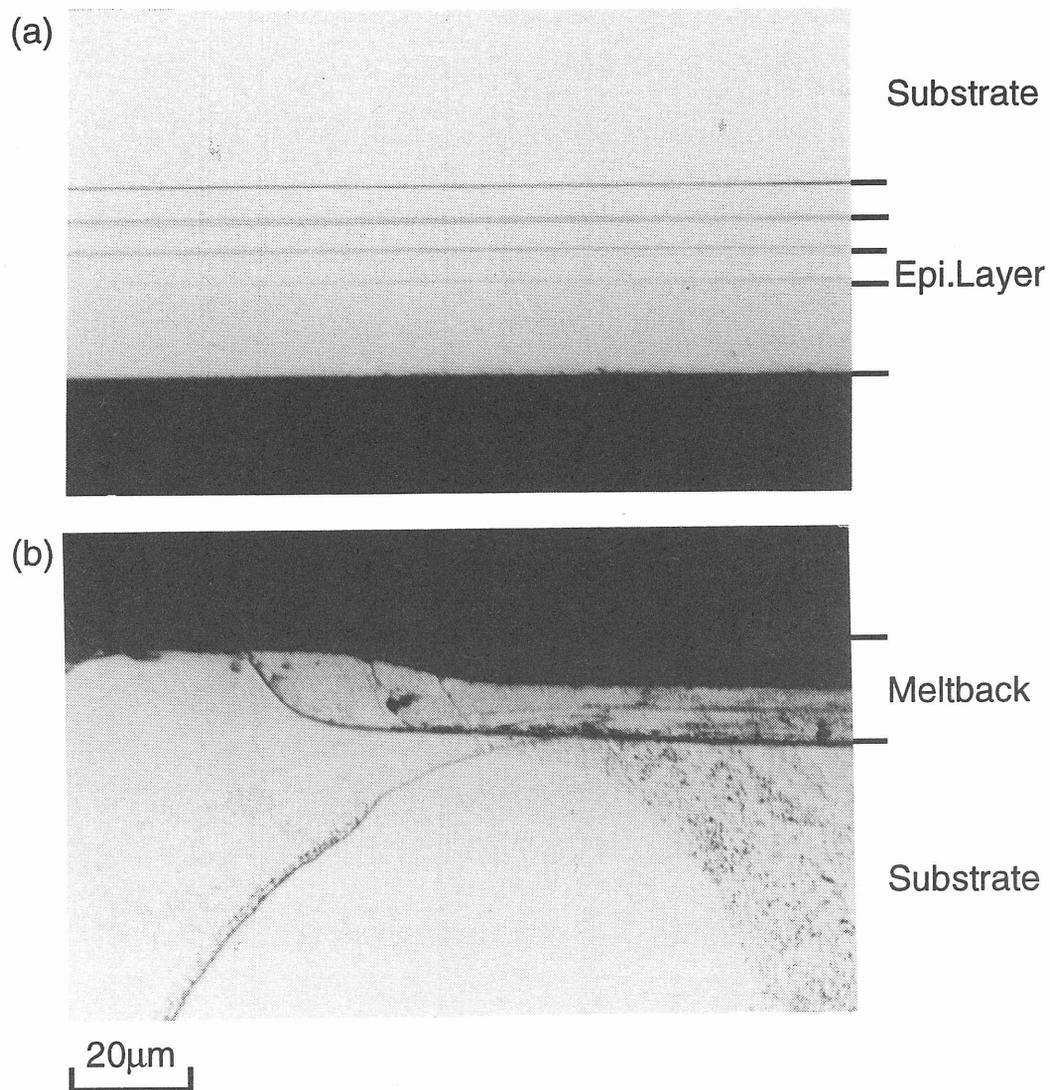


図 6.10 yo-yo サイクル 4 回を行った後の試料の断面写真、(a) 上側基板、(b) 下側基板 (基板間隔 4 mm)

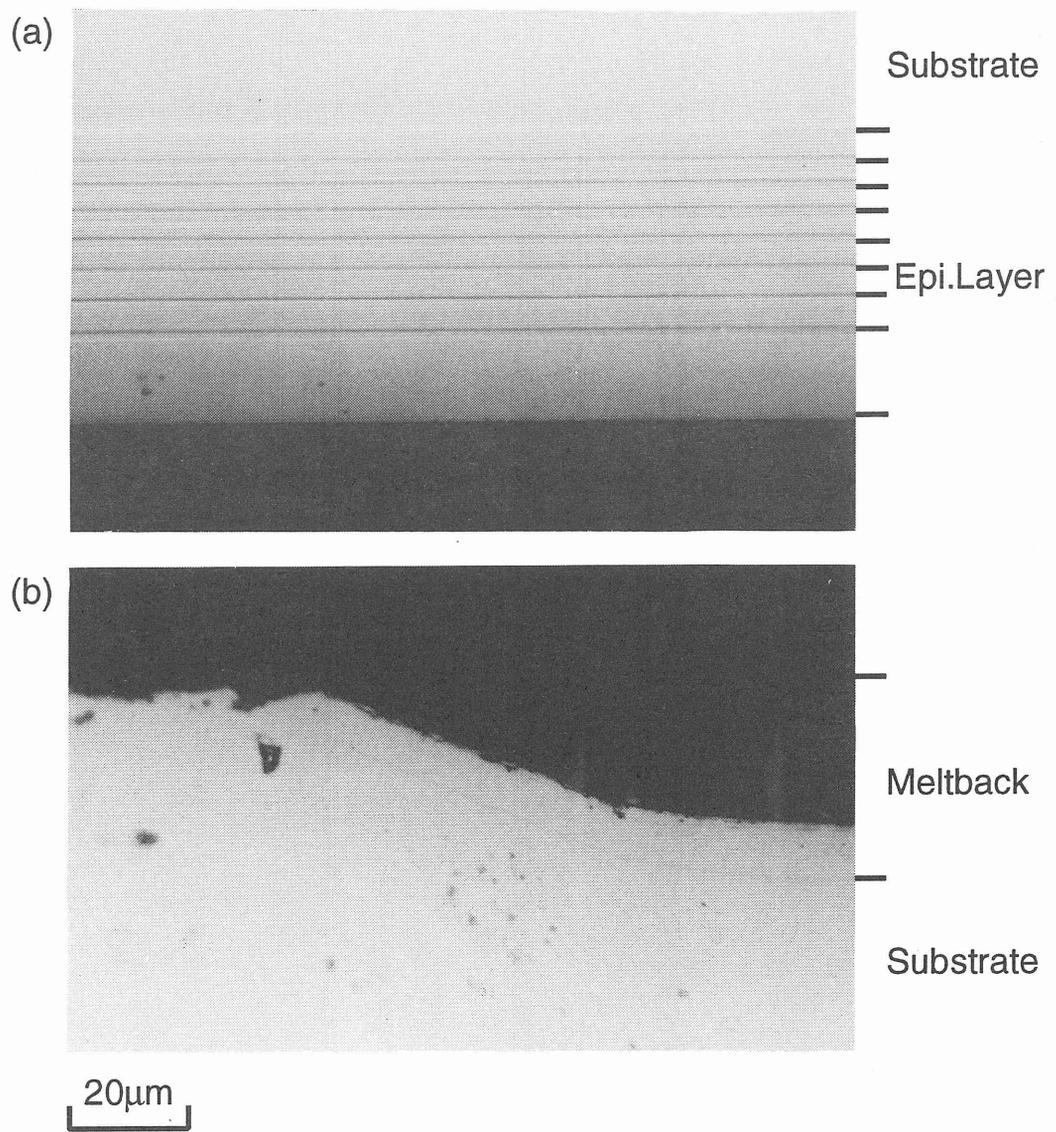


図 6.11 yo-yo サイクルが 8 回の成長を行った場合の成長層断面写真 (基板間隔 4 mm)

	徐冷過程	昇温過程	1サイクル当たり
上側基板	15 μm の成長	9 ~ 10 μm の溶解	5 ~ 6 μm の成長
下側基板	9 ~ 10 μm の成長	15 μm の溶解	5 ~ 6 μm の溶解

表 6.3 yo-yo 溶質供給法による成長のまとめ (基板間隔 4 mm)

に、上側基板に約 50 μm の厚い成長層が得られた。4 サイクルのときと同様に約 5 μm の 7 つの層と最後に約 15 μm の成長層の計 8 層が見られる。

以上、4 サイクルと 8 サイクルの 2 つの実験を例に述べたが、成長層の厚みは温度サイクルの回数に良く対応した結果が得られた。

徐冷成長、溶解実験の結果を踏まえて考えると、yo-yo 溶質供給法による成長では、上側基板では徐冷過程で約 15 μm の成長、昇温過程でその 2/3 にあたる 9 ~ 10 μm の溶解が起こり 1 サイクルあたり 5 ~ 6 μm の成長層が得られることがわかった。下側基板では、徐冷過程で 9 ~ 10 μm の成長、昇温過程で約 15 μm の溶解が起こり 1 サイクルあたり 5 ~ 6 μm の溶解が起こることがわかった。

全体としては、昇温過程で下側基板から溶解した溶質が上方に輸送され、その溶質の全てが徐冷過程で上側基板上に、成長層として析出することがわかった。以上の結果を表 6.3 にまとめた。今回は 4 サイクルと 8 サイクルの 2 つの実験を行ったが、温度サイクルの回数に応じた厚さの成長層が得られることがわかった。しかし、溶質と溶媒の間の密度差の大きな Si 系と比較すると、上側基板への輸送効率は低くなっている。

図 6.12 は基板間隔 8 mm で、4 サイクルの成長を行った場合の上側基板の断面写真である。図 6.13 は基板間隔 8 mm で、8 サイクルの成長を行った場合の上側基板の断面写真である。上側基板上に約 80 μm の厚い成長層が得られた。基板間隔 4 mm の場合とは異なり、ステインエッチによる縞の間隔が単調ではないが、徐々に広がっていることから、1 サイクルあたりの成長層の厚さは次第に増加していく傾向がみられる。このように、基板間隔を広げることにより、上側基板の成長効率が改善されている。上側基板

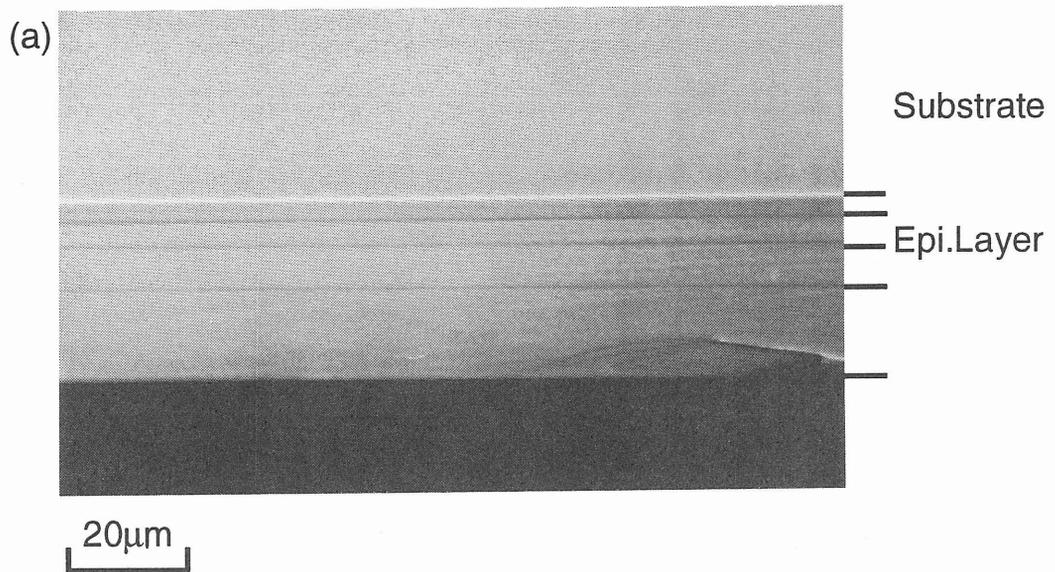


図 6.12 yo-yo サイクル 4 回を行った後の上側基板の断面写真 (基板間隔 8 mm)

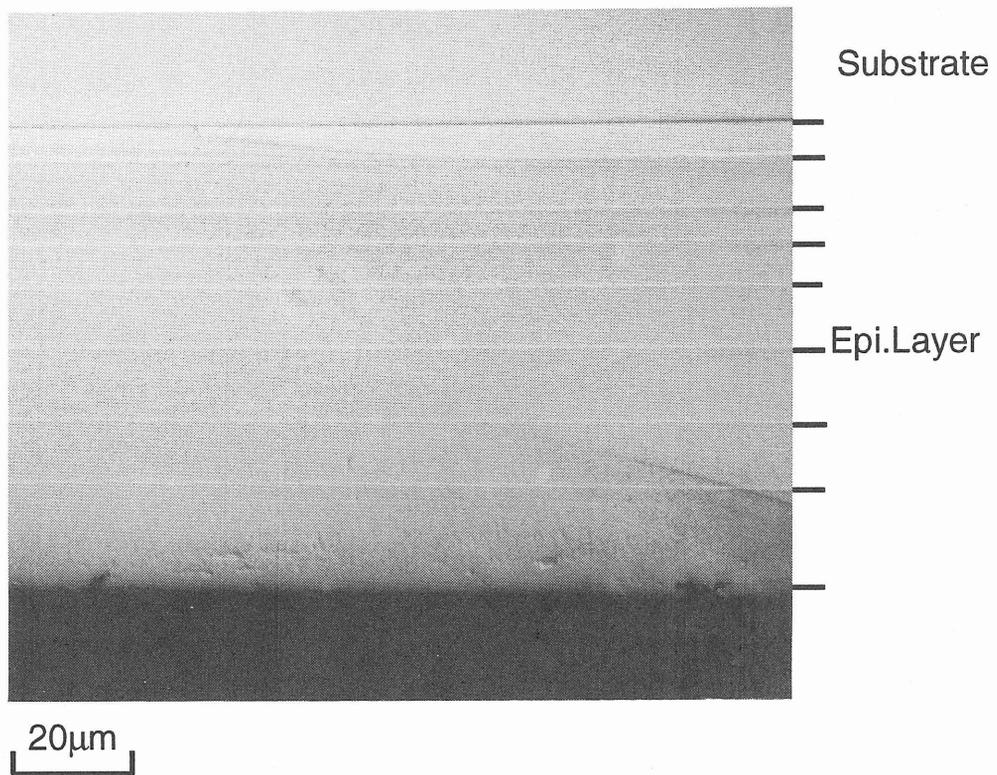


図 6.13 yo-yo サイクル 8 回を行った後の上側基板の断面写真 (基板間隔 8 mm)

近傍には温度サイクルを重ねるごとに、下側基板から供給された溶質により、成層圏とも言うべき溶質濃度の高い溶液層が徐々に形成され上側基板の成長を促進し、溶解を防ぐ方向に働いていると考えられる。基板間隔 8 mm の場合に成長層の厚さが温度サイクルごとに単調に増加せず多少変動している。この原因の一つとして、基板間隔 4 mm と 8 mm では、アスペクト比が変わり、対流の様子も異なってくるため、基板間隔 4 mm では各サイクルで安定な対流が繰り返され、再現性の良い成長膜厚が得られ、基板間隔 8 mm では、サイクルごとに不安定な対流が発生し、成長膜厚が変化したのではないかとということが考えられる。

6.3.3 溶液中の溶質の存在形態

ここで、溶液中の溶質がどのような形で存在しているかについて考察する。

(1) 単純に Ga と As が混合していて、Ga-As 溶液の密度 (ρ_{GaAs}) は、As 濃度の増加に伴って線形に増加すると仮定すると、次式のように表される。

$$\rho_{GaAs} = \rho_{Ga} + C(\rho_{As} - \rho_{Ga}) \quad (6.1)$$

ここで C は As の質量分率、 ρ_{Ga} 、 ρ_{As} は Ga と溶質の成長温度での密度を表している。この式から 700 °C での飽和溶液の密度は、5.687 g/cm³ となり、その密度 Ga よりも小さくなり、As は溶液の上方へ輸送され、成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には、下側基板の方が上側基板よりも多く溶解するはずである。

(2) しかし、GaAs の密度の温度変化を示す図 6.1 に見られるように、熔融した GaAs の密度は 5.71(g/cm³) であり、同じ温度での Ga の密度と As の密度の平均よりも明らかに大きく、Ga と As が、引き合っていることがわかる。熔融した GaAs では、Ga と As のつくる結晶格子がこわれて、Ga と As とが吸引し合いパッキング密度が増大するため、密度が増大するからである。融点以下でも Ga 溶媒中に溶解した Ga と As とが吸引し合い、その密度は大きくなり、As は溶液の下方へ輸送され、成長の場合には、下側基板の方が上側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には、上側基板の方が下側基板よ

りも多く溶解する可能性もある。

(3) 一方 Ga-As の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合は固体と同様に密度が減少する。この場合には、GaAs は溶液の上方へ輸送され、成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には、下側基板の方が上側基板よりも多く溶解することになる。

実験の結果、成長の場合には、溶液の上に配置した基板の方が下に配置した基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側の基板の方が上側の基板よりも深く溶解することがわかった。以上の実験結果は、Ga-As 溶液の密度は Ga 溶媒よりも小さくなることを示しており、単純に Ga と As が混合している (1) か、Ga と As の間に結合力が働き、固体の GaAs と同じような疑似的な結晶格子を組んだ状態にある (3) かのどちらかであることを示唆している。

どちらの場合にも、実験の結果を説明でき、溶液中の溶質の存在形態については、特定することはできない。いずれにしても、ごく僅かな密度の違いが、上下の基板に著しい違いをもたらしていることがわかった。

6.4 まとめ

III-V 族化合物半導体である Ga-As 系に yo-yo 溶質供給法の適用を考えて基礎的な実験を行なった。Ga-As 系の場合には溶液中での溶質の存在状態によって溶液の密度が異なり、重力効果の現われ方が異なるため、この点について考察した。

はじめに、yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷成長、溶解の実験を行なった。実験の結果、成長実験の場合には、溶液の上に配置した基板の方が下に配置した基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側の基板の方が上側の基板よりも深く溶解することがわかった。以上の実験結果は、Ga-As 系では、溶質の密度が Ga のそれよりも小さいことを示すものであり、溶液中では Ga と As が単独で混合している、あるいは As が Ga と疑似的な結晶格子を形成していると考えることができる。しかし、溶液中の溶質の存在

形態については、特定することはできなかった。いずれにしても、成分間の密度差が非常に小さな、Ga-As系においても、溶液内での溶質の移動に重力が大きな影響を与えている事がわかった。

つぎに、成長及び溶解の実験の結果に基づき yo-yo 溶質供給法による成長実験を行った。Ga-As系では、種子結晶基板を上、原料結晶基板を下に配置することにより、yo-yo 溶質供給法による成長が可能であることが確かめられた。700℃と650℃の間で、毎分0.3℃の徐冷、33分間の保持、毎分0.5℃の昇温、60分間の保持を繰り返したところ、基板間隔4mmの場合には上側基板では徐冷過程で15μmの成長、昇温過程でその約2/3の溶解を繰り返していることがわかった。基板間隔を広げることにより、温度サイクルごとに上側基板の成長層の厚さが増加し、下側基板から上側基板への溶質の輸送効率が改善されることもわかった。

参考文献

- 1) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 2) V. M. Glazov. "Thermal expansion of substrates having diamond-like structure and the volume changes accompanying their melting". Russian J. Phys. Chem., vol. 43 (1969) pp. 201-205.
- 3) R.N. Hall. "Solubility of III-V compound semiconductors in column III liquidus". J. Electrochem. Soc., vol. 110 (1963) pp. 385-388.
- 4) T. Sukegawa, M. Kimura and A. Tanaka. "LPE growth of silicon by yo-yo solute feeding method". J. Crystal Growth, vol. 108 (1991) pp. 598-602.

第 7 章

GaSb 液相成長における重力効果

7.1 緒言

第 6 章で述べたように、III-V 族化合物半導体である Ga-As 系では、成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側基板の方が上側基板よりも深く溶解することがわかった。この結果は、溶質の密度が Ga のそれよりも小さいことを示すものであり、Ga と As が単独で混合している、あるいは As が Ga と疑似的な結晶格子を形成していると考えられる。しかし、溶液中の溶質の存在形態については、特定することはできなかった。

Ga-Sb 系では、Ga に GaSb が溶解した場合、単純に Ga と Sb が混合している場合でも、表 7.1 に示すように、実験を行なった温度である 700 °C で、Ga の密度が 5.80(g/cm³)¹⁾、Sb が 6.55(g/cm³)¹⁾であり、溶媒である Ga よりも Sb の密度は大きい。

図 7.1 に GaSb の密度の温度変化を示すが^{2,3)}、特に、熔融した GaSb の密度は 6.60(g/cm³)であり、Ga の密度よりも大きく、Ga 溶媒中に溶解した Ga が Sb と吸引し合いパッキング密度が増大し密度がさらに増大する可能性がある。一方 Ga-Sb の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合は固体と同様に密度が減少する。Ga-Sb 溶液中で溶質がどのような形で存在し、その密度がどのような値をとるかは不明である。もし、溶液中では Ga と Sb が混合した状態にあれば、成長の場合には、下側基板の方が上側基板よりも厚く成長し、溶

	密度 (g/cm ³)	温度 (°C)	融点 (°C)
Ga	5.80 (l)	500	29.8
	5.68 (l)	710	
Sb	6.55 (l)	500	630
	6.57~6.59 (s)	500	
	6.44 (l)	710	
GaSb	5.57 (s)	500	710
	5.53 (s)	710	
	6.60 (l)	710	

表 7.1 密度の比較 (ただし (l) は液体 (s) は固体を表し、融点以下の場合、融点での密度からの内挿値を載せている)

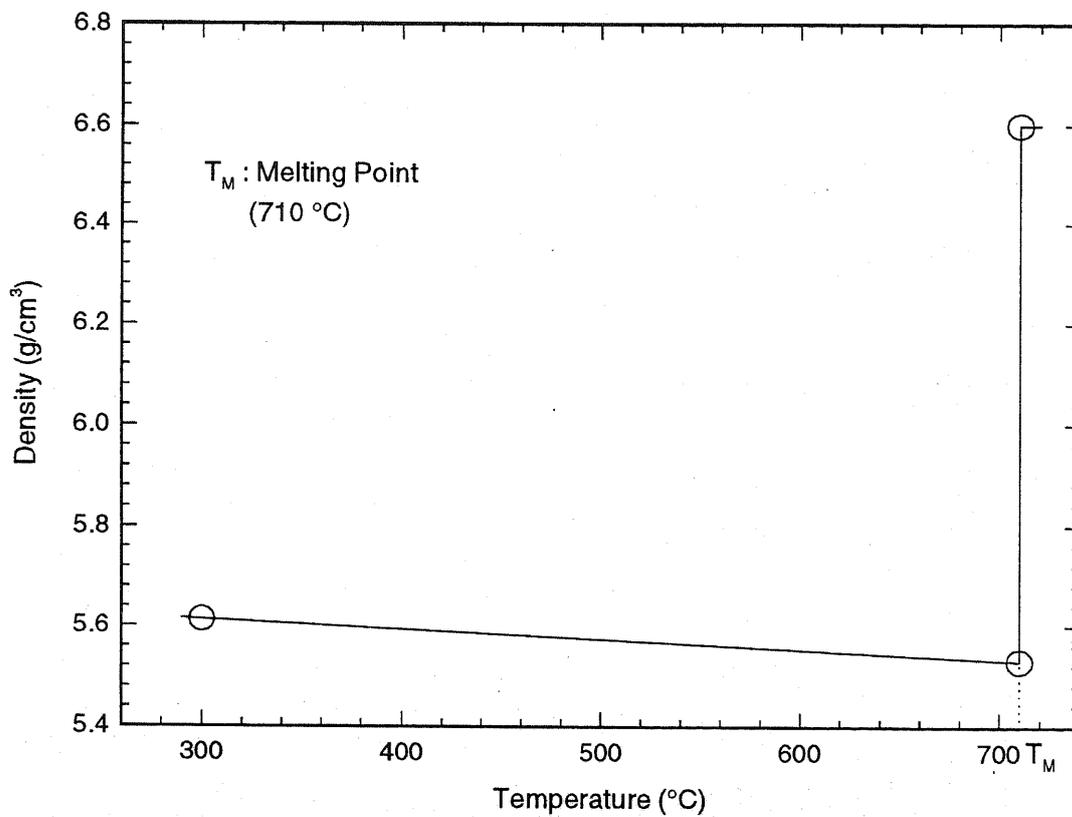


図 7.1 GaSb の密度の温度変化

解の場合には上側基板の方が下側基板よりも深く溶解するはずである。また、溶液中で疑似的な結晶格子をもつ GaSb の形で存在するならば、成長実験の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側基板の方が上側基板よりも深く溶解するはずである。Ga-As 系では、Ga と As が単に混合した状態にあるのか、フレキシブルな結合を持った GaAs として存在するのかについては特定することはできなかったが、Ga-Sb 系ではこの点を明らかにすることができる。本章では、上記の観点から水平に配置した基板-溶液-基板のサンドイッチ構造の成長系を用いて行った GaSb の成長及び溶解の実験について述べる。

7.2 徐冷成長、溶解実験の方法

溶液内の溶質移動に対する重力の効果を調べるために、水平に配置した 2 枚の基板間に溶液を挿入した系で徐冷成長及び溶解の実験を行なった。上下の基板の間隔間隔は 4 mm で実験をおこなった。

溶液の準備

Ga-Sb 溶液は、あらかじめ、実験開始温度で Ga に GaSb を飽和溶解させて準備している。GaSb の溶解量は Hall⁴⁾ のデータを参考に決定している。Ga は 6N の純度をもつ材料を使用した。

- 1) Ga、GaSb を有機洗浄の後、GaSb は、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:19:30$ の溶液で 30 秒間エッチングを行い、Br-CH₂OH (3%) で 3 分間処理し、純水、メタノールで置換した。Ga は、希塩酸溶液で 10 分間エッチングを行い、純水、メタノールで置換した。
- 2) 洗浄後の Ga を一端を封じた石英管にいれ、石英管内を真空排気し、 1×10^{-6} Torr 以下の真空状態のもとで、1000 °C で 1 時間ベーキングした。この際使用する石英管は、あらかじめ、王水、フッ酸、純水で洗浄し、1000 °C で数時間空焼きしたものを

使用した。

- 3) ベーキングした後、洗浄後の GaSb を加え、石英アンブル中に 1×10^{-6} Torr 以下の真空封入し、実験開始温度以上で攪拌混合を行なった。
- 4) 攪拌混合の後、偏析による組成の不均一化を防止するため、アンブルを水につけて急冷し、インゴットとした。

多結晶材料の作製

溶液の飽和の補償用 GaSb の多結晶材料は以下のように作製した。

- 1) 純度 99.9999%(6n) の Ga、Sb 原料を用意して所望材料の秤量をおこなう。この時 Sb の蒸気圧が Ga に比べて高いため、Gb 原料は化学量論的組成より 2%程度多く用意したのち、化学的にエッチング処理する。
- 2) 洗浄後、900 °C で空焼きした石英管内に所定量の原料を入れて真空に引き Ga は 800 °C、Sb は 500 °C に昇温して、材料に付着した不純物を取り除く。
- 3) 原料の入った石英管内を、拡散ポンプによって 1×10^{-6} Torr 程度まで排気した後、封じる。
- 4) 所望材料の融点あるいは、飽和温度以上（約 800 °C）に昇温したシーソー型（炉全体がシーソーのように振られる）の電器炉に石英管を挿入し、シーソーを 5 時間以上振ることによって原料を十分に攪拌する。
- 5) GaSb は徐冷して固化させた。

実験方法

成長、溶解用基板には、面方位 (100) を持つ、ウェーハ ($\rho \geq 1 \times 10^7$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)) を、溶液の飽和の補償用としては、GaSb 多結晶材料を切り出して用いた。GaSb は、実験前に、有機洗浄後、 $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 19 : 30$ の溶液で 30 秒間エッチングを行い、 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{OH}$ (3%) で 3 分間処理し、純水、メタノールで置換した。また、前述のよ

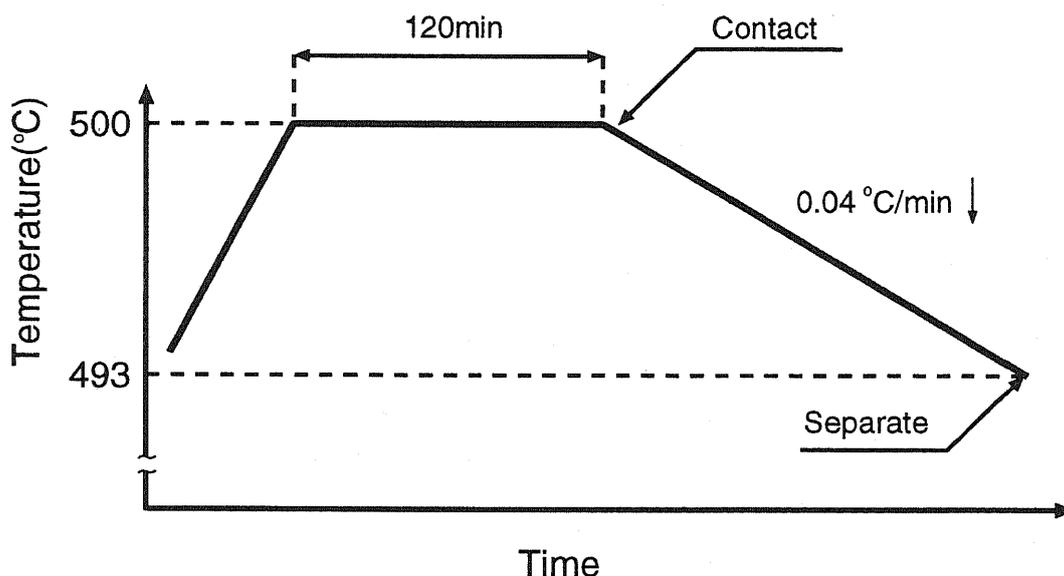


図 7.2 徐冷成長実験に用いた温度プログラム

うに作成した成長、溶解用溶液は、成長、溶解実験前に、 $\text{HCl}:\text{H}_2 = 1:9$ の溶液でエッチングを行ない、純水、メタノールで置換した。

この実験では、第 6 章で述べた Ga-As 系での実験で用いた成長炉と、カーボンポートを使用した。成長前に成長炉に入れたカーボンポートを水素中で数時間空焼きして、不純物を取り除いた。この横方向スライドポートに 2 枚の GaSb 基板を 4 mm 間隔で上下に水平に配置し、予め実験開始温度で Ga に GaSb を飽和溶解させた溶液、さらに飽和を確実にするための多結晶材料を仕込み、実験開始温度まで昇温して 2 時間保持した。

徐冷成長実験は図 7.2 に示す温度プログラムにしたがって行なった。500 °C での Ga 溶媒への Sb の溶解度は、As と比べて大きく、温度変化に対する溶解度の変化も 3 倍程度大きい。GaAs での成長実験との比較のために、単位時間当たりの溶解度の変化量を同程度にするため、成長温度は 500 °C から 493 °C とし、徐冷速度を 0.14 °C/min とした。まず、493 °C まで昇温して 2 時間保持した後、溶液を 2 枚の基板間に挿入し、毎分 0.04 °C の速度で徐冷し 500 °C に達した時点で基板から溶液を切り離し成長を終了させた。

溶解の場合には、図 7.3 に示す温度プログラムにしたがって、493 °C まで昇温して 2

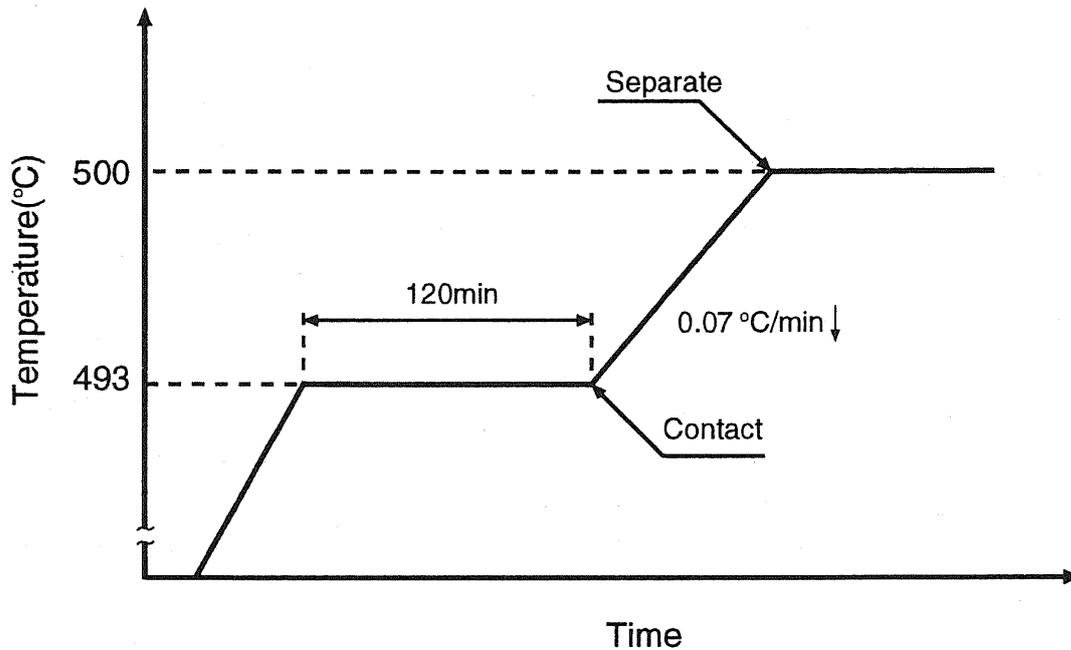


図 7.3 溶解実験に用いた温度プログラム

時間保持した後、基板と溶液とを接触させ毎分 0.07 °C の速度で昇温し 500 °C で基板から溶液を離脱させ、溶解を終了させた。実験終了後、試料は光学顕微鏡による表面の観察を行った後に、劈開し、 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ の溶液でステインエッチングを行って成長層の厚さを測定した。

7.3 実験結果と考察

7.3.1 徐冷成長、溶解の結果

図 7.4 に徐冷成長後の試料の断面写真を示す。これは劈開後ステンエッチをしたものである。上側基板へは約 $13.4 \mu\text{m}$ の成長層があり、下側基板へは約 $9.5 \mu\text{m}$ の成長層が見られる。この結果から、下側基板に比べて上側基板の方が厚く成長することがわかった。

溶解後の試料の断面写真を図 7.5 に示す。上側基板には約 $7.8 \mu\text{m}$ の溶解があり、下側基板には約 $13.8 \mu\text{m}$ の溶解があり、上側基板に比べて下側基板の溶解量が多いことがわかった。

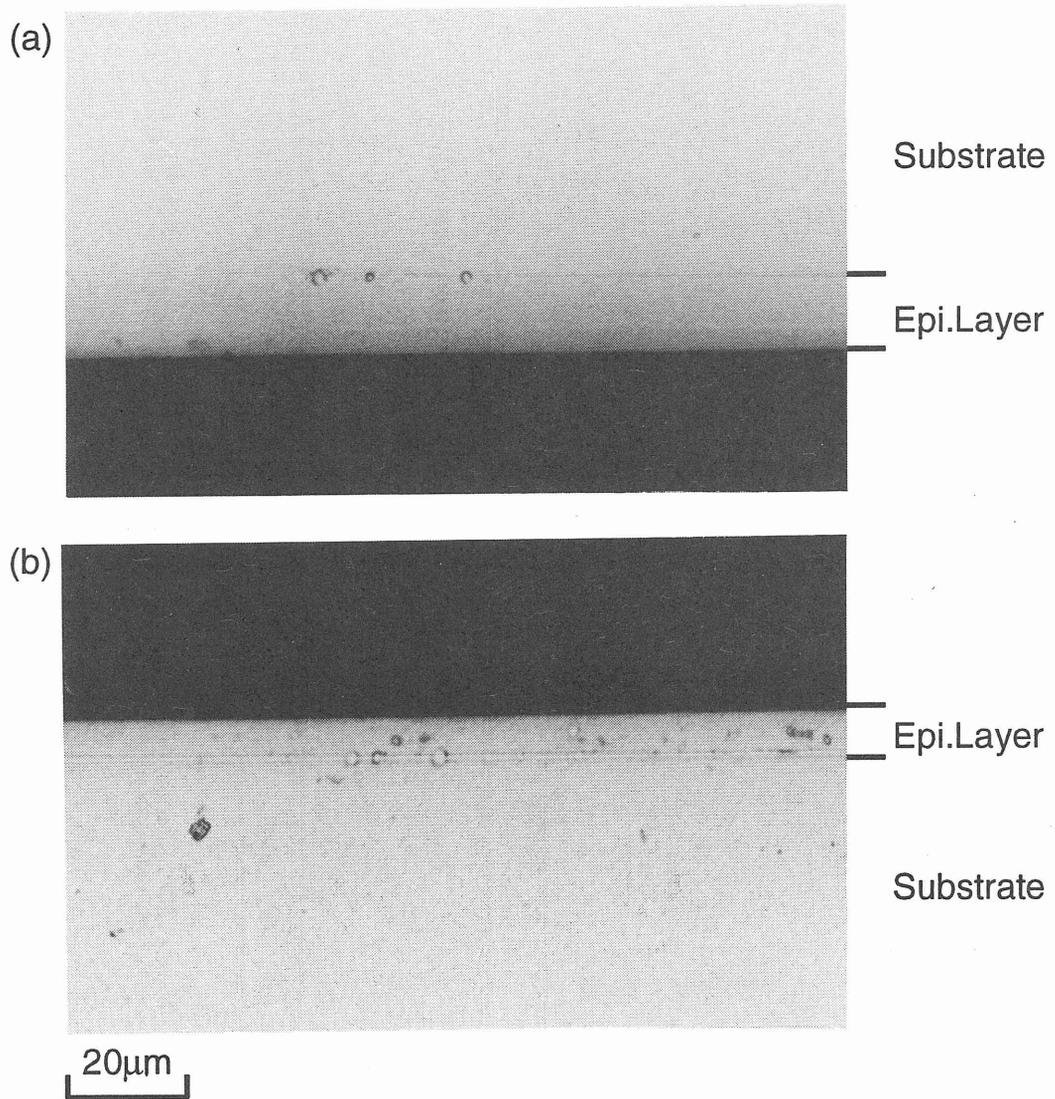


图 7.4 成長層断面写真、(a) 上側基板、(b) 下側基板

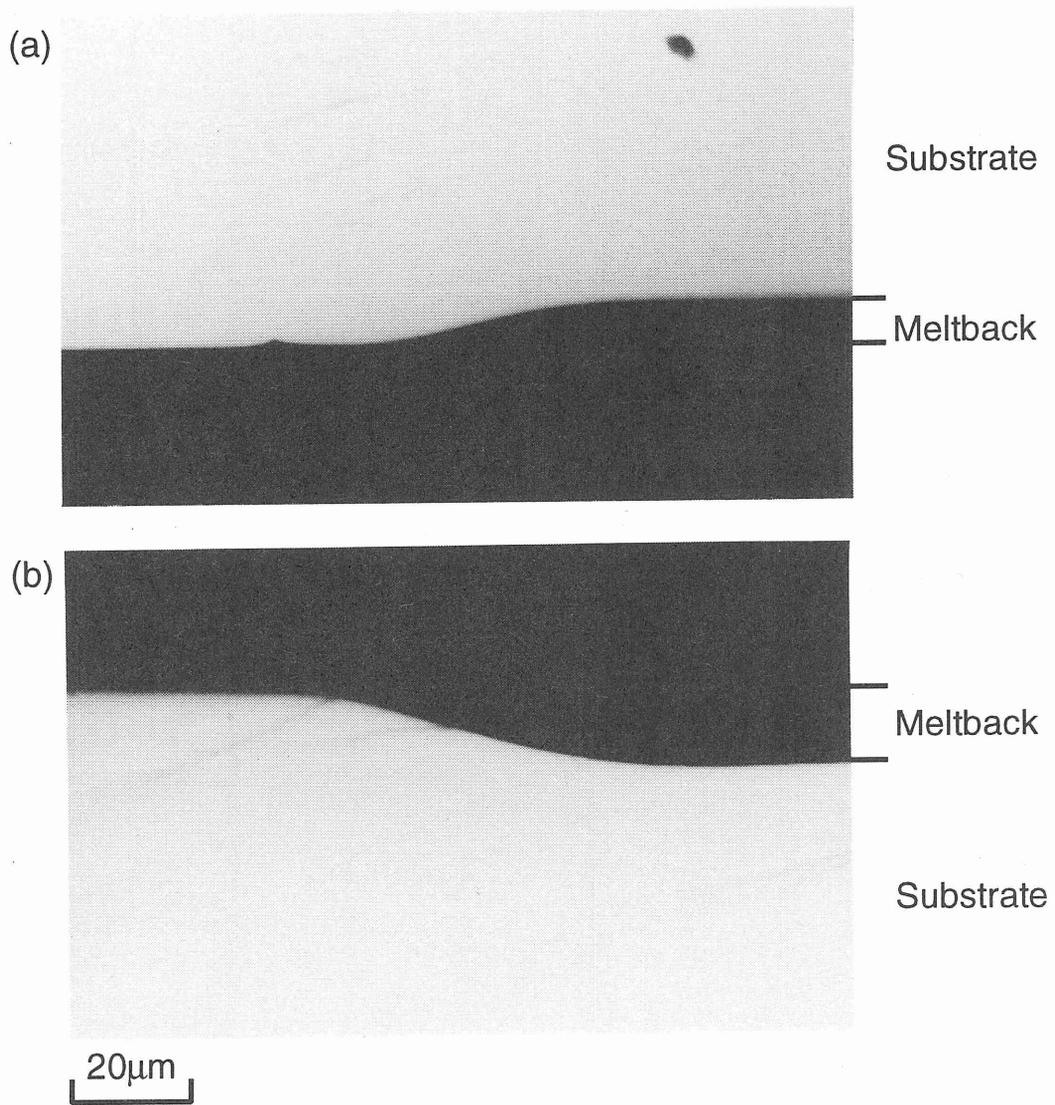


図 7.5 溶解後の試料の断面写真、(a) 上側基板、(b) 下側基板

	成長層厚	溶解深さ
上側基板	約 13.4 μm (厚い)	約 9.5 μm (浅い)
下側基板	約 7.8 μm (薄い)	約 13.8 μm (深い)

表 7.2 上下基板での溶解及び成長の差

Ga-Sb 系での徐冷成長、溶解の実験で得られた上下基板の成長層の厚さ、溶解の深さを表 7.2 にまとめた。

7.3.2 溶液中の溶質の存在形態

ここで、溶液中の溶質がどのような形で存在しているかについて考察する。(1) Ga に GaSb が溶解した場合、単純に Ga 原子と Sb 原子が混合していて、Ga-Sb 溶液の密度 ($\rho_{\text{Ga-Sb}}$) は、溶質濃度の増加に伴って線形に増加すると仮定すると次式のように表すことができ、

$$\rho_{\text{Ga-Sb}} = \rho_{\text{Ga}} + C(\rho_{\text{Sb}} - \rho_{\text{Ga}}) \quad (7.1)$$

(ここで C は Sb の質量分率、 ρ_{Ga} 、 ρ_{Sb} は Ga と Sb の成長温度での密度を表している。) 500 °C での飽和溶液の密度は、5.831 g/cm³ となり、溶媒である Ga の密度よりも大きくなる。この場合 Sb は溶液の下方へ輸送され、成長の場合には、下側基板の方が上側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には、上側基板の方が下側基板よりも多く溶解するはずである。

(2) GaSb の密度の温度変化を示す図 7.1 に見られるように、熔融した GaSb の密度は Ga の密度と Sb の密度の平均よりも明らかに大きく、Ga と Sb が、引き合っていることがわかる。したがって融点以下でも、Ga と Sb の間に引力が働き、(1) の見積もりよりもさらに密度は大きくなることも考えられる。この場合にも Sb は溶液の下方へ輸送され、成長の場合には、下側基板の方が上側基板よりも厚く成長し、溶解の場合に

は、上側基板の方が下側基板よりも多く溶解するはずである。しかし、実験の結果はこの逆になっており、(1) (2) の仮定は正しくない。

(3) 一方 Ga-Sb の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合は固体と同様に密度が減少する。成長の場合には、上側基板の方が下側基板よりも厚く成長し、溶解の場合には、下側基板の方が上側基板よりも多く溶解することになる。この場合は、実験の結果を説明できる。

小川等は飽和水溶液は正則溶液類似の構造をしており、すなわち、溶質と溶媒の majority は、ともに化学式で示された原子組成を持つ単分子 (monomolecular) である、と報告している⁵⁾。Ga-Sb 系においても、同様のことが当てはまると考えられる。また、溶解の実験では、上側基板に比べて下側基板の方が溶解量が多く、その差は成長実験の場合と同程度であることがわかっており、成長時の過飽和状態のみでなく、溶解時の未飽和状態においても、部分的に、Ga 原子と Sb 原子の間に結晶格子を形成する方向の弱い結合力の働いた状態にあると考えられる。

第 6 章では、Ga-As 系では、溶液中の溶質の存在形態については、特定することはできなかったが、この場合にも同様な状態にあると考えられる。

しかし、他の条件での場合や、GaSb のフレキシブルな結晶類似の構造とはどのような構成であるのかという点に関して関しては、さらなる検討が必要である。

木村等はアルキメデス法により Ge 融液^{6,7)}、Bi₂O₃-GeO₂ 融液⁸⁾、Si 融液⁹⁾、の密度を測定しその温度依存性について報告している。本章で得られた結果の検証として Ga-Sb 溶液の密度を直接測定することも有効な方法である。

7.4 まとめ

III-V 族化合物半導体である Ga-Sb 系について溶液中の溶質の存在形態について調べるために、成長及び溶解の実験を行なった。Ga-Sb 溶液中では、Sb が溶媒である Ga と混合した状態にあるのか、Ga-Sb 間に弱い結合力が働き、フレキシブルな結晶格子を

形成する方向にあるのかによって、重力効果の現われ方が異なるからである。実験の結果、成長の場合には、溶液の上に配置した基板の方が下に配置した基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側の基板の方が上側の基板よりも深く溶解したことから、溶液中では、GaSb の密度は溶媒である Ga よりも小さくなるという結果が得られた。今回行なった実験条件では、Ga-Sb 溶液中では、Ga-Sb 間に弱い結合力が働き、分子状の状態、すなわちフレキシブルな結晶類似の構造を形成していると考えられる。第6章で述べた、Ga-As 系では、溶液中の溶質の存在形態については、特定することはできなかったが、この場合にも同様な状態にあると考えられる。しかし、他の条件での場合や、分子状の状態とはどのような構成であるのかという点に関しては、さらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) C. J. Smithells. "Metals Reference Book". Butterworths, London, 5th edition, (1976).
- 2) H. J. Meskimin, A. Jayaraman, P. Andreatch and T. B. Bateman. "Elastic moduli of gallium antimonide under pressure and the evaporation of compression to 80 kbr". J. Appl. Phys., vol. 39 (1968) p. 4127.
- 3) L. R. Weisberg and J. Blanc. "Measurements of the density of GaAs". J. Appl. Phys., vol. 34 (1963) pp. 1002-1003.
- 4) R.N. Hall. "Solubility of III-V compound semiconductors in column III liquidus". J. Electrochem. Soc., vol. 110 (1963) pp. 385-388.
- 5) 小川智哉、土田一夫. 飽和ならびに過飽和水溶液の構造と結晶成長. 日本結晶成長学会誌, vol. 21 (1994) pp. S477-S484.
- 6) 時崎栄治、寺島一高、木村茂行. Ge 融液の熱物性. 日本結晶成長学会誌, vol. 19 (1992) p. 6.
- 7) 時崎栄治、寺島一高、木村茂行. Ge 融液の基本特性. 日本結晶成長学会誌, vol. 20 (1992) p. 127.
- 8) 安斎裕、重松公司、木村茂行. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 系の融液特性の測定. 日本結晶成長学会誌, vol. 19 (1992) p. 9.
- 9) 佐々木斉、時崎栄治、黄新明、寺島一高、木村茂行. シリコン融液の密度変動. 日本結晶成長学会誌, vol. 20 (1992) p. 129.

第 8 章

結論

本論文では、溶液内での溶質輸送に対する重力効果のメカニズムの解明を目的として研究を行なった。

yo-yo 溶質供給法では溶質の輸送に溶質と溶媒との密度差に基づく対流を利用するが、それを効果的に行なわせる原料結晶基板（上側基板）と種子結晶基板間（下側基板）の間隔と、温度サイクルの温度幅を見つけるために、In を溶媒として成長実験をおこない、以下のような結果を得た¹⁾。

(1) 温度サイクルの温度幅について調べるために、基板間隔 10 mm で、温度サイクルの最高温度 T_h は 1000 °C に固定し、最低温度 T_L を 980 °C ~ 900 °C の間で変えて行なった実験の結果、成長速度は温度幅の増加に伴い線形に増加することがわかった。この条件では主に溶解度差が成長速度を決定していることがわかった。

(2) 基板間隔について調べるために、 T_h は 1000 °C に、 T_L は 980 °C に固定して、基板間隔を 2 mm から 10 mm まで変えて行なった実験の結果、間隔が広い場合（4 mm 以上）には、成長速度は基板間隔の増加に伴い線形に増加することがわかった。また、間隔が狭い場合（4 mm 以下）には、成長速度は基板間隔の減少に伴い急激に減少した。In 溶媒から Si を効率良く成長させるためには基板間隔はある程度広くなければならないことがわかった。

(3) 基板間隔が狭い場合（2 mm）対流の痕跡のような興味深いモホロジーが上下両方の基板表面に観察されたが、基板間隔が広い場合（5 mm）以上では上下基板とも

に表面は平坦であった。基板間隔が狭い場合においても、yo-yo 法による成長過程は、単に拡散のみによって説明できるものではないことがわかった。

さらに上下の基板間隔、徐冷速度が溶質の輸送効率にどのように関係するかを検討するために、Sn を溶媒として、yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷法による Si の成長を行ない、以下のような結果を得た¹⁾。

(1) 基板間隔を 2 mm~8 mm まで変えて行なった実験の結果、基板間隔が広い場合 (4 mm 以上) には、上側基板上の成長層の方が下側基板上のそれよりも 1.5 倍程度厚く、成長によって溶液内に発生した密度変化が対流を引き起こし、Si は溶液上部へ輸送され、上側基板の成長が促進されることがわかった。基板間隔 2 mm では、上下基板の成長層厚は等しく、成長は溶液中の拡散と表面反応のみによって支配され対流の効果はほとんどないことがわかった。溶液中の溶質に移動に対する重力の効果は、基板間隔に依存することが明らかになった。

(2) 徐冷速度を変えて成長実験を行った結果、徐冷速度 0.33 °C/min で成長させた試料の方が、0.99 °C/min で成長させた試料よりも上下基板間の成長層厚の差が大きくなることが分かった。したがって、徐冷速度によって溶液中の溶質の移動に現れる重力の影響は異なるといえる。

(3) 基板の固定のためにメルトが接触せず、成長していない部分と、メルトが接触し成長層のある部分との境界領域の形状 (成長層のエッジ部分の形状) を調べたところ、上側基板では成長層は緩やかに厚くなり一定の値 (基板中央部の成長層の厚さ) に達しているが、下側基板では急激に一定の値まで増加していくことがわかった。上側基板では対流の影響により、この部分の成長速度が遅くなり、形状の違いとなって現われているが、溶液の下部には対流の影響が及ばないため、下側基板ではこの部分のだれはみられなかった。

溶媒と溶質の組合せによる、溶媒と溶質の間の密度の差が溶液内の自然対流の発生に与える影響を明らかにするために In や Sn と比べて密度が僅かに小さな Ga を溶媒とし

て、徐冷法による Si の成長実験を行なったところ、Sn を溶媒とした結果と比較して、上側基板と下側基板の成長層の厚さの違いは減少した。Ga 溶媒では、溶質である Si との密度差が減少したため、溶液中の対流が弱くなり、上方への溶質の輸送が抑えられたためであると考えられる。溶質と溶媒の間の密度の差は溶液内の対流に非常に敏感に作用することがわかった。

Sn 溶媒を用いた徐冷法による成長実験により得られた結果を説明するために二次元のモデルを考案し数値解析を行ない、以下のような結果を得た^{2,3)}。

(1) 数値解析により得られた上下基板の成長量は、実験データと非常によい一致を示し、モデルの妥当性が得られた。

(2) 数値解析により溶液内の溶質濃度分布、流れ場等の情報を得た。これらの情報は、実際の現象を十分に説明できるものであり、溶液内の対流は溶液の厚さや、徐冷速度に対して非常に敏感に変化することがわかった。

III-V 族化合物半導体に yo-yo 溶質供給法の適用を考えた場合、溶液中の溶質の形態によって密度が異なり、重力効果の現われ方が異なると考え、Ga-As 系、Ga-Sb 系でこの点について調べた。

Ga-As 系に yo-yo 溶質供給法の適用を考えて実験を行なったところ、以下のような結果を得た⁴⁾。

(1) yo-yo 溶質供給法の素過程である徐冷成長、溶解の実験を行なったところ、成長の場合には、溶液の上に配置した基板の方が下に配置した基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側の基板の方が上側の基板よりも深く溶解することがわかった。

(2) 成長及び溶解の実験の結果に基づき yo-yo 溶質供給法による成長実験を行ない、Ga-As 系では、種子結晶基板を上、原料結晶基板を下に配置することにより、yo-yo 溶質供給法による成長が可能であることが確かめられた。700 °C と 650 °C の間で、毎分 0.3 °C の徐冷、33 分間の保持、毎分 0.5 °C の昇温、60 分間の保持を繰り返したところ、基板間隔 4 mm の場合には上側基板では徐冷過程で 15 μm の成長、昇温過程でその

約 2/3 の溶解を繰り返していることがわかった。基板間隔を広げることにより、温度サイクルごとに上側基板の成長層の厚さが増加し、下側基板から上側基板への溶質の輸送効率が改善されることもわかった。

以上の実験結果は、Ga-As 溶液の密度は、Ga 溶媒の密度よりも小さくなることを示している。これと矛盾しない溶質の存在形態として二つの場合が考えられる。ひとつは、Ga と As がそれぞれ単独に存在する場合であり、このときには、Ga の密度よりも As の密度は小さいからである。また、Ga と As の結合力が強くなると溶液中においてもフレキシブルではあるが、結晶格子を形成する可能性があり、この場合にも固体の GaAs と同様に密度が減少する。これを特定するために、Ga-Sb 系で成長及び溶解の実験を行なった。Ga-Sb 系では、Ga-As 系とは異なり Ga に GaSb が溶解した場合、それぞれ単独に存在する場合でも、Ga の密度よりも Sb の密度は大きいので、密度が減少するのは、Ga と Sb の間に結合力が働き、疑似的な結晶格子を形成する場合だけだからである。

Ga-Sb 系で徐冷法による成長実験、昇温による溶解の実験を行なった実験の結果、成長の場合には、溶液の上に配置した基板の方が下に配置した基板よりも厚く成長し、溶解の場合には下側の基板の方が上側の基板よりも深く溶解することがわかった。

Ga-As 系、Ga-Sb 系で得られた結果は、III-V 族化合物半導体では、溶液中においても溶質が分子状の状態、すなわちフレキシブルな、疑似的な結晶格子を組んだ状態にあることを示唆するものである。

近年、微小重力下での結晶成長に対する研究が行われ始めている。重力場における溶液中で起こる諸現象を解明できれば、微小重力場での実験において重要となる基礎データや微小重力場を想定したシミュレーションに必要なパラメータを取得できると考えられる。

液相からの成長はその場観察が困難なことから、分子線エピタキシー (MBE) 法や気相成長法の場合とは異なり、まだ明らかになっていないことが多い。本研究によって、溶質供給に対する重力の影響や過飽和、未飽和溶液のマクロおよびミクロスコピックな

状態、またそれらに対する重力の影響に対して多くのことが明らかになった。

参考文献

- 1) H. Kanai, S.-I. Motoyama, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa. "Gravity effect on liquid phase epitaxy of Si". *J. Crystal Growth*, vol. 128 (1993) pp. 310–313.
- 2) M. Kimura, N. Djilali and S. Dost. "Convective transport and interface kinetics in liquid phase epitaxy". *J. Crystal Growth*, vol. 143 (1994) pp. 334–348.
- 3) M. Kimura, N. Djilali, S. Dost, H. Kanai, S.-I. Motoyama, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa. "Liquid phase epitaxy of silicon: An experimental and numerical parametric study". *J. Crystal Growth*, (to be published).
- 4) H. Kanai, M. Kimura, A. Tanaka and T. Sukegawa. "LPE growth of GaAs by yo-yo solute feeding method". *J. Crystal Growth*, (in press).

謝辞

本研究を行なうにあたり、素晴らしい研究テーマを与えて下さり、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました静岡大学電子工学研究所・助川徳三教授に深く感謝の意を表します。さらに、常に適切な御助言と御鞭撻を賜りました同所・田中 昭助教授に深く感謝いたします。

本研究をまとめるにあたり、数多くの有益な御助言、御指導を賜りました静岡大学工学部電気・電子工学科・榎原 弘教授、静岡大学電子工学研究所・熊川征司教授、ならびに静岡大学工学部物質工学科・岡野泰則助教授に深謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、御助言、御鞭撻を賜りました新日本無線株式会社常務取締役・木村親夫博士、ならびに新日本無線株式会社・本山慎一博士に深謝いたします。

研究にあたり、日頃、御指導いただき、本論文に対して御助言および、有益なる御討論をいただきました静岡大学電子工学研究所・木村雅和博士に深く感謝致します。

実際の実験全体にわたって、御助力、御助言をいただきました、静岡大学電子工学研究所・勝野廣宣文部技官に深く感謝致します。

さらに実験に御協力下さいました静岡大学電子工学研究所の皆様ならびに同所・光デバイス分野の皆様にご心から感謝致します。

研究業績目録

論文

- 1) Hiroshi Kanai, Shiniti Motoyama, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. "Gravity effect of liquid phase epitaxy of Si". Journal of Crystal Growth, vol. 128 pp. 310-313 (1993.3)
- 2) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Si 液相成長の溶質輸送に対する重力の効果」、静岡大学大学院電子科学研究科研究報告、第 16 号 pp. 33-39 (1995.3)
- 3) Hiroshi Kanai, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. "LPE growth of GaAs by yo-yo solute feeding method" , Journal of Crystal Growth (in press)
- 4) Masakazu Kimura, Nedjib Djilali, Sadik Dost, Hiroshi Kanai, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. "Liquid Phase Epitaxy of Silicon: An Experimental and Numerical Parametric Study", (to be published in Journal of Crystal Growth)

研究会発表

- 1) Masakazu Kimura, Nedjib Djilali, Sadik Dost, Hiroshi Kanai, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. "Experiment and simulation of liquid phase epitaxy of silicon". Canada-Japan Microgravity Workshop, Workshop Reports pp. 589-603 (1995.3)
- 2) Masakazu Kimura, Nedjib Djilali, Sadik Dost, Hiroshi Kanai, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. "Liquid phase epitaxy of silicon from a gallium solution". 15th Canadian Congress of Applied Mechanics, CANCAM95 Proc., 2, pp. 764-765 (1995.5)
- 3) 金井 宏、角辻文康、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「yo-yo 溶質供給法による GaAs の液相成長」、電子情報通信学会技術研究報告 ED95-29, CPM95-11 pp. 25-29

(1995.5)

- 4) Hiroshi Kanai, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa : “LPE-Growth of GaAs by yo-yo Solute Feeding Method”, 14th Electronic Materials Symposium E11-80 (1995.7)
- 5) Masakazu Kimura, Hiroshi Kanai, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. “Liquid Phase Epitaxy of GaAs by yo-yo solute feeding method”. International Symposium of Surface and Thin Films of Electronic Materials, E-20 (1995.10)

その他学会発表等

- 1) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Si 液相成長における重力の効果」、秋期 第 52 回応用物理学会学術講演会 11pZC7 (1991.10)
- 2) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Si-LPE 成長における重力効果」、平成 3 年度 電気関係学会東海支部連合大会 260 (1991.11)
- 3) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Sn 溶媒による Si 液相成長における重力効果」、第 39 回応用物理学関係連合講演会 28aSZA16 (1992.3)
- 4) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Si-LPE 成長に及ぼす重力の影響」、第 23 回結晶成長国内会議 29aC8 (1992.7)
- 5) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「Sn 溶媒を用いた Si 液相成長における重力効果」、第 53 回応用物理学会学術講演会 16aZK1 (1992.9)
- 6) 金井 宏、本山慎一、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「GaAs 液相成長における重力効果」、第 42 回応用物理学関係連合講演会 30pTA13 (1995.3)
- 7) Hiroshi Kanai, Masakazu Kimura, Akira Tanaka and Tokuzo Sukegawa. “LPE-Growth of GaAs by yo-yo Solute Feeding Method”. 14th Electronic Materials Symposium, E11-80 (1995.7)
- 8) 金井 宏、木村雅和、田中 昭、助川徳三: 「yo-yo 溶質供給法を用いた GaAs の液

相成長」、第 26 回結晶成長国内会議 (1995.8)

- 9) 金井 宏、木村雅和、田中 昭、助川徳三「yo-yo 法による GaAs の LPE 成長」、第 56 回応用物理学会学術講演会 27aZC5 (1995.8)