SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

III-V族化合物半導体結晶成長における重力効果に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 木村, 忠 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00006379

電子科学研究科
0003528262 R
GD
K
357
静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

III-V族化合物半導体結晶成長における重力効果に関する研究

静岡大学図書

2003年7月

大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

木村 忠

概 要

本論文は化合物半導体の結晶成長における重力依存性を明らかにすることを目的として論じている．研究対象材料としてエレクトロニクス上有用な InGaSb 及び InP を選択し，前者は溶液成長の溶解過程，また後者は気相成長の原料輸送過程に着目した．論文は二部にて構成されており，第 I 部は InGaSb を対象とする第 2 章，3 章からなり，第 II 部は InP を対象とした第 4 章，5 章，6 章からなる．

本研究では結晶成長実験を回収衛星，小型ロケット及びスペースシャトルを用いた微小重力環境(μG)および地上での重力環境下(1G)において行った．さらに，実験結果を理解し，さらなる結晶成長条件の指針を得るため，数値解析を実施した．その結果，両結晶成長系において結晶成長過程において重力の影響を受けることを明らかにし，また対流の抑制と拡散律速への移行が結晶品質の向上の一要素であることを実証した．以下，各章の概要を述べる．

第 1 章は序論で，本研究の背景および研究課題の問題点を明らかにし，研究目的とその意義を述べた．

第 2 章では化合物半導体 InGaSb の溶液成長における原料溶液生成過程における重力依存性に関し述べた．Czochralski 法により成長させた InSb および GaSb インゴットを円筒状に成形し，GaSb/InSb/GaSb サンドウィッチ構造の試料を用意し石英アンプル中に真空封入し昇温した．InSb の融点到達後，InSb 融液中に GaSb が溶解し，その溶解の固液界面形状を EPMA(Electron Probe Micro Analysis)により調べた．その結果，回収衛星によるμG 試料では円筒径方向にほぼ平坦であったのに対し，1G 試料では重力方向に広がる傾向が見られた．

第 3 章では第 2 章における実験結果を受け，数値解析を行うためのモデルと溶液内の対流と濃度分布に関し記述した．解析では連続式，運動方程式，エネルギー方程式，拡散方程式を連立させ，実験条件に適合した境界条件を与え数値計算を行った．解析の結果，第 2 章で得られた固液界面の重力依存性は InSb と GaSb の濃度差による対流が支配要因であり，温度差による寄与は小さいことが定性的に確認された．さらに対流と拡散の寄与に関し，重力加速度をパラメータとする解析を行った．その結果，10^{-4}G において両者の寄与がほぼ等しくなり，拡散支配の溶液成長を行うには 10^{-4}G より小さいμG 環境が必要であるとの

指針を得た.

第 4 章では InP の閉管エピタキシャル成長の可能性に関し原理的検討を行い, さらに有人宇宙船にて結晶成長実験を行うための実験装置開発ならびに安全性保証に関し述べた. 石英アンプル中にソース InP(S), 基板 InP(Fe)並びに輸送剤 $InCl_3$ を真空封入し温度勾配を与え, エピタキシャル成長を行い成長層厚の分布から InP 気相成長の原料気相種輸送過程の重力依存性を調べる方法を提案した. 前半は InP エピタキシャル成長の原理的可否について記述した. 気相種分圧計算, 化学ポテンシャル計算から成長可能との結論を得た. また, 後半は本実験を実施するための装置, サンプル設計に関し述べ, 通常考えられ得る極限状況においても実験系に損傷が発生せず, 安全であることを実証した.

第 5 章では第 4 章前半の結晶成長の原理的検討を受け, 地上での予備実験に関し記述した. 理論的予想通り, 閉管法により InP のエピタキシャル成長に成功した. 実験の結果, InP 成長層厚の分布は輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加, また基板 InP の対重力方位により大きく変化することがわかった. InP 成長層厚の分布の重力依存性をより顕著にするための成長条件を探索し, 宇宙でのμG 実験の条件とした.

第 6 章では小型ロケット及びスペースシャトルを用いたμG 実験および地上での1G 実験の結果に関し述べた. 小型ロケット実験では設計した実験サンプルがロケット着地時のショック振動に耐えられることを実証し, スペースシャトルでの実験に適用可能であることを確認した. また, 僅かではあるが InP の成長が確認された. さらにスペースシャトルによる長時間成長実験を実施した. μG 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量によらず高い均一性が得られ, 気相種輸送過程が拡散により支配されていたことを層厚分布より実証した. 一方, 地上の1G 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加と共に対流による循環流を示唆する層厚不均一性が見られた. また, SIMS 分析の結果, μG 試料では結晶の成長方向に関しドーパント濃度分布が均一となることがわかった.

第 7 章では本研究の結論を述べ, 総括した. InGaSb 溶液成長系および InP 気相エピタキシャル成長系の両者において結晶成長過程において重力の影響を受けることを明らかにし, 対流の抑制と拡散律速への移行が結晶品質の向上の重要な要素であることを示した.

目 次

概要 …… i

目次 …… iii

使用記号 …… vii

第 1 章 序論 **1**

1.1 本研究の背景 …… 1

1.2 本研究の目的 …… 5

1.3 本論文の構成 …… 6

参考文献 …… 9

第 I 部 溶液系結晶成長における重力効果 **12**

第 2 章 InGaSb 液相成長における重力効果 **13**

2.1 はじめに …… 13

2.2 InGaSb 結晶成長の問題点 …… 13

2.3 GaSb/InSb/GaSb 試料の溶解と成長に関する地上予備実験 …… 19

2.3.1 実験方法 …… 19

2.3.2 試料アンプルの最適化 …… 22

2.4 回収衛星による微小重力環境下および地上 InGaSb 溶液成長 …… 27

2.4.1 実験方法 …… 27

2.4.2 成長試料の評価 …… 27

2.5 まとめ …… 30

参考文献 …… 31

第 3 章 InGaSb 液相成長溶液内対流，濃度分布の数値解析 **34**

3.1 はじめに …… 34

3.2 数値解析モデル …… 34

3.2.1 解析条件 …… 34
3.2.2 解析基礎式および境界条件 …… 35
3.2.3 解析基礎式および境界条件の座標変換 …… 37
3.2.4 濃度項の取り扱い方法 …… 39
3.2.5 解析基礎式および境界条件の離散化 …… 40
3.2.6 解析モデルの簡略化 …… 40
3.3 解析結果および考察 …… 43
3.3.1 InGaSb 溶液成長に関する非定常解析 …… 43
3.3.2 衛星実験を模擬した解析結果および考察 …… 44
3.3.3 地上実験を模擬した解析結果および考察 …… 48
3.4 GaSb 溶解過程の温度，重力レベル依存性 …… 52
3.4.1 数値解析の方法 …… 52
3.4.2 溶解過程の温度条件依存性の解析 …… 55
3.4.3 溶解過程の重力レベル依存性の解析 …… 61
3.5 まとめ …… 65
参考文献 …… 66
第 I 部 まとめ **68**

第 II 部 気相系結晶成長における重力効果 **70**
第 4 章 InP 気相成長および宇宙実験技術 **71**
4.1 はじめに …… 71
4.2 化合物半導体のエピタキシャル結晶成長 …… 71
4.3 閉管 InP 薄膜気相エピタキシャル成長の原理 …… 72
4.4 閉管内気相輸送の数値解析 …… 81
4.5 閉管気相成長実験用装置開発 …… 93
4.5.1 アンプル開発 …… 93
4.5.2 試料作製装置 …… 94
4.5.3 温度勾配炉 …… 95
4.6 宇宙実験用部品の設計および安全性保証試験 …… 96

4.6.1 宇宙実験用アンプル，カートリッジの設計 …… 96
(1) アンプル設計 …… 96
(2) カートリッジ設計 …… 100
4.6.2 安全性保証試験 …… 102
(1) ヘリウムリーク試験 …… 102
(2) アンプル内容物とカートリッジ金属との高温反応 …… 103
(3) 振動試験 …… 108
4.7 まとめ …… 109
参考文献 …… 110

第 5 章 InP 閉管気相エピタキシャル成長地上実験 112
5.1 はじめに …… 112
5.2 閉管 InP 気相エピタキシャル成長地上予備実験 …… 112
5.3 宇宙実験条件の最適化 …… 114
5.3.1 石英アンプルの配置方向と成長速度・膜厚の関係 …… 114
5.3.2 閉管 InP 気相エピタキシャル成長層の結晶性 …… 123
5.3.3 輸送剤量と成長速度の関係 …… 125
5.3.4 宇宙成長実験の温度許容幅の決定 …… 126
5.4 まとめ …… 130
参考文献 …… 131

第 6 章 微小重力環境下における InP 閉管気相エピタキシャル成長 132
6.1 はじめに …… 132
6.2 小型ロケットによる閉管 InP 気相エピタキシャル成長実験 …… 132
6.2.1 実験方法 …… 132
6.2.2 成長試料の評価 …… 137
6.2.3 石英アンプルの評価 …… 139
6.3 スペースラブ D-2 ミッションによる
閉管 InP 気相エピタキシャル成長実験実験 …… 140

6.3.1 実験方法 …… 140
(1) スペースシャトル実験の経緯 …… 140
(2) スペースシャトル実験パラメータの決定 …… 140
(3) 地上参照実験 …… 142
(4) スペースシャトル内における微小重力環境下実験 …… 145
6.3.2 成長試料の評価 …… 146
(1) アンプルおよびウェハ外観観察 …… 148
(2) 結晶成長の確認 …… 150
(3) X 線回折による結晶性評価 …… 151
(4) 二次イオン質量分析法によるドーパント分布評価 …… 153
6.3.3 輸送剤の量と成長膜厚の関係 …… 161
(1) 実験前後の重量変化 …… 161
(2) エピタキシャル成長層厚分布の評価 …… 163
6.4 まとめ …… 169
参考文献 …… 170
第 II 部 まとめ **172**

第 7 章 結論 **173**
7.1 本研究の結論 …… 173
7.2 今後の課題, 展望 …… 175

付録 **176**

謝辞 **193**

研究業績目録 **196**

使用記号および主な略語

A	:	アスペクト比 $(=W/H)$	[-]
c_l	:	GaSb 濃度 (GaSb 組成比)	[-]
C_L	:	溶解過程における GaSb 濃度 (GaSb 組成比)	[-]
C_p	:	比熱	[J/kg・K]
f	:	固液界面 1 位置	[m]
F	:	無次元固液界面 1 位置 $(=f/H)$	[-]
g	:	重力加速度	[m/s^2]
H	:	坩堝幅	[m]
k_0	:	偏析係数 $(=c_s/c_l)$	[-]
L	:	潜熱	[J/mol]
p	:	圧力	[Pa]
s	:	固液界面 2 位置	[m]
S	:	無次元固液界面 2 位置 $(=s/H)$	[-]
t	:	時間	[s]
T	:	温度	[K]
T_{H1}	:	坩堝 1 側最高温度	[K]
T_{H2}	:	坩堝 2 側最高温度	[K]
T_{W1}	:	左末端部分温度	[K]
T_{W2}	:	右末端部分温度	[K]
v_x	:	x 軸方向対流速度	[m/s]
V_X	:	X 軸方向無次元対流速度 $(=v_x H/\alpha_l)$	[-]
v_y	:	y 軸方向対流速度	[m/s]
V_Y	:	Y 軸方向無次元対流速度 $(=v_y H/\alpha_l)$	[-]
W	:	坩堝長さ	[m]
x	:	x 軸座標	[m]
X	:	無次元 X 軸座標 $(=x/H)$	[-]
y	:	y 軸座標	[m]

Y	:	無次元Y軸座標 $(=y/H)$	[-]

- ギリシャ文字

ΔT	:	温度差 $\left(=T-T_{mp}(0)\right)$	[K]
ΔX	:	X軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YL1$	:	坩堝1内溶液領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YL2$	:	坩堝2内溶液領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YS1$	:	坩堝1内結晶1領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YS2$	:	坩堝1内結晶2領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YS3$	:	坩堝2内結晶1領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta YS4$	:	坩堝2内結晶2領域のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta\eta$	:	境界固定法による結晶1のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta\gamma$	:	境界固定法による結晶2のY軸方向格子刻み幅	[-]
$\Delta\xi$	:	境界固定法による溶液部のY軸方向格子刻み幅	[-]
α	:	熱拡散率	[m^2/s]
β_T	:	温度による体積膨張係数 $\left(=\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T_l)\right)$	[1/K]
β_c	:	濃度による体積膨張係数 $\left(=\rho^{-1}(\partial\rho/\partial c_l)\right)$	[-]
η	:	境界固定法による結晶1の無次元Y軸座標 $\left(=Y/F(X,\tau)\right)$	[-]
γ	:	境界固定法による結晶2の無次元Y軸座標 $\left(=\left(Y-S(X,\tau)\right)/\left(A-S(X,\tau)\right)\right)$	[-]
ξ	:	境界固定法による溶液内の無次元Y軸座標 $\left(=Y-F(X,\tau)/S(X,\tau)-F(X,\tau)\right)$	[-]
θ	:	無次元温度 $\left(=\left(T-T_{mp}(0)\right)/\left(T_{H1}-T_{mp}(0)\right)\right)$	[-]
λ	:	熱伝導率	[W/m・K]
μ	:	粘性係数	[Pa・s]
ν	:	動粘度	[m^2/s]
ρ	:	密度	[kg/m^3]
τ	:	無次元時間 $\left(=t\alpha_l/H^2\right)$	[-]

ψ	:	流関数	[m^2/s]
Ψ	:	無次元流関数 $(=\psi/\alpha_l)$	[-]
ω	:	渦度関数	[1/s]
Ω	:	無次元渦度関数 $(=\omega H^2/\alpha_l)$	[-]

- 添え字

c	:	坩堝
l	:	溶液
mp	:	融点
s	:	固体(結晶)
i	:	固液界面

- 無次元数

Gr_c	:	濃度差 Grashof 数 $(=g\beta_c\Delta c_l H^3/\nu^2)$	[-]
Gr_T	:	温度差 Grashof 数 $(=g\beta_T\Delta T_{H1}H^3/\nu^2)$	[-]
Pr	:	Prandtl 数 $(=\nu/\alpha_l)$	[-]
Ra_c	:	濃度差 Rayleigh 数$(=Gr_c Sc = g\beta_c\Delta c_l H^3/\nu D)$	[-]
Ra_T	:	温度差 Rayleigh 数$(=Gr_c Pr = g\beta_T\Delta T_{H1}H^3/\nu\alpha_l)$	[-]
Ste	:	Stephan 数 $(=\lambda_l\Delta T_{H1}/\rho_s L\alpha_l)$	[-]

- 主な略語

CNES	:	Centre National d'Etudes Spatiales
D-2	:	Deutsche Zwei, (The second German spacelab mission)
DLR	:	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (German Aerospace Research Establishment)
EDS	:	Energy Dispersive Spectroscopy
EM	:	Engineering type Model
EPMA	:	Electron Probe Micro Analysis

GHF	:	Gradient Heating Facility
LPE	:	Liquid Phase Epitaxy
MBE	:	Molecular Beam Epitaxy
MOVPE	:	Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
PL	:	Photo Luminescence
PM	:	Prototype Model
SEM	:	Scanning Electron Microscope
SIMS	:	Secondary Ion Mass Spectroscopy
TEXUS	:	Technologie Experimente Unter Schwerelosigkeit
VPE	:	Vapor Phase Epitaxy
XMA	:	X-ray Micro Analysis

第１章

序　論

この章では本研究を取り巻く状況，歴史的背景をふまえ，研究テーマの目的ならびにその意義と本論文の構成を述べる．

1.1　本研究の背景

近年の著しいエレクトロニクス技術の進展は，半導体材料技術ならびに半導体デバイス製造技術の進歩に大きく依存している．特に，Ⅲ−Ⅴ族化合物半導体は単元素半導体であるSiに比べて電子移動度が大きく，発光効率が高いため，電子デバイス，光デバイス等の分野において必要不可欠な材料である．しかし，図 1-1 に示すように各種Ⅱ−Ⅵ族およびⅢ−Ⅴ族二元化合物半導体の格子定数とバンドギャップの関係から明らかなように，これらの材料の格子定数や禁制帯幅は一義的に決定する．すなわち，固定の波長となる[1]．より広い波長範囲で動作するデバイス作製には，それ故，三元素またはそれ以上の多元素からなる混晶半導体の結晶成長技術の開発が重要である．　通信分野または情報処理分野に於いては GaAs, InP などの化合物半導体から成る電子デバイス及び光デバイスが多用されている．この理由は，Si 半導体では実現が困難ないくつかの優れた性質を有するためであり，代表的な特質を以下に挙げる．

(1) バンド構造が直接遷移型のため発光効率が高く，光関連デバイス材料に適している．

(2) 電子移動度が大きいので，消費電力の低い高周波・高速電子デバイスに適している．

(3) 各種混晶を作ることによって物性を広範囲に変化させることができるため，デバイス用途に応じた混晶が得られる．このため，化合物半導体材料は，近年では携帯電話などの移動体通信用マイクロ波デバイスや高速大容量光通信用の半導体レーザデバイス，半導体受光デバイスへの応用が盛んである[2-8]．

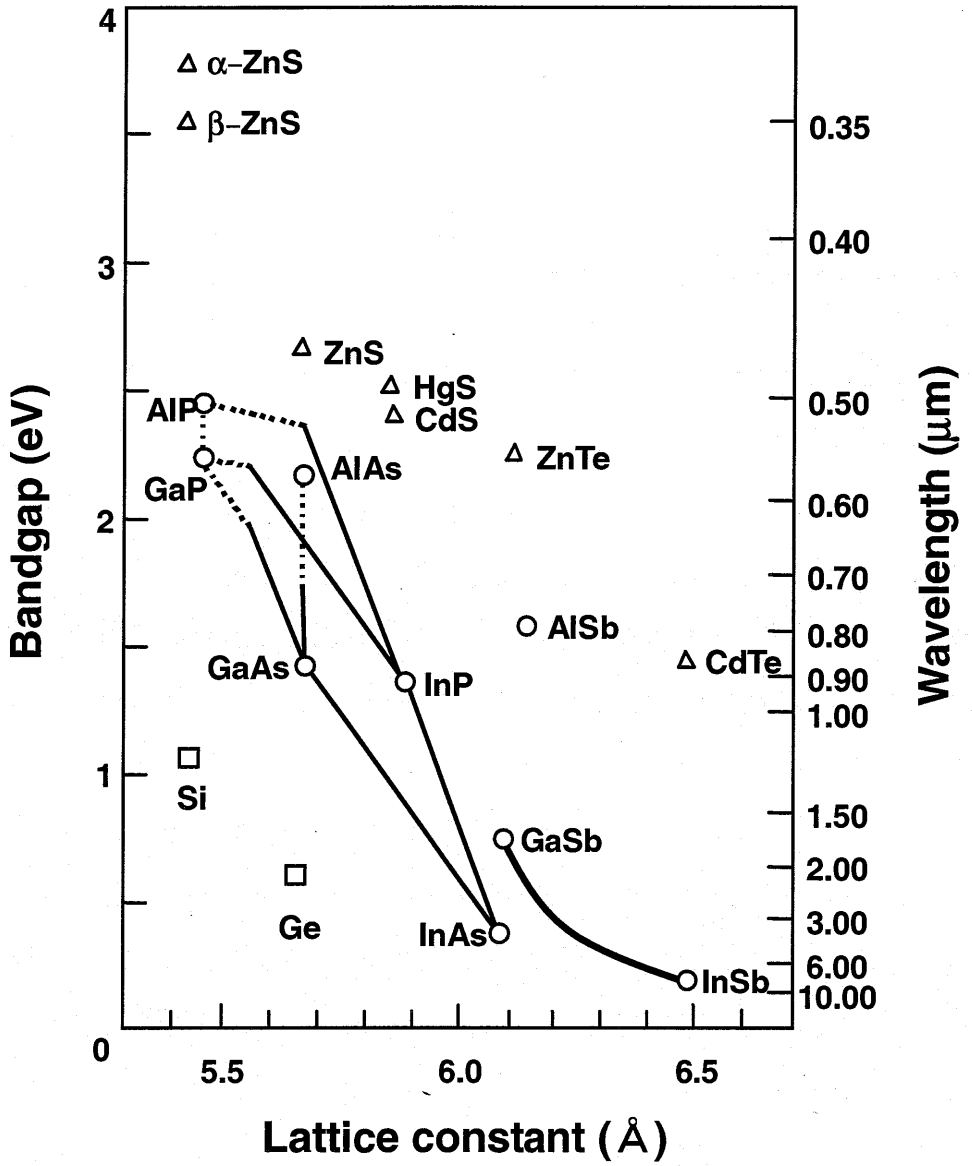


図 1-1　各種二元化合物の格子定数とバンドギャップ，波長の関係

一般に半導体デバイス作製のプロセスは，例えば半導体レーザダイオードを例にとると，まず，回転引き上げ法や Bridgman 法などのバルク結晶成長法により半導体単結晶インゴットを作製する．このインゴットをスライスし，ウェハ状の基板とした後，デバイス構造に応じた各種組成の薄層のエピタキシャル結晶層を気相法または液相法により成長させ，適当なパターニングによるエッチング，成膜，配線等のプロセスを繰り返し経て，デバイスが完成する．

通常，デバイスの製造プロセスの初期段階として基板上に気相成長法などにより，デバイス構造に合わせて InP, InGaAs, InGaAsP などの各種エピタキシャル層を成長させ，必要に応じて不純物をドーピングして p 型あるいは n 型の伝導特性を制御する．デバイス構造の一例として InP 基板を用いた光ファイバー通信用半導体レーザの構造を図 1-2 に示す．InP,

InGaAsP などの各種多層の化合物半導体薄膜が用いられている.

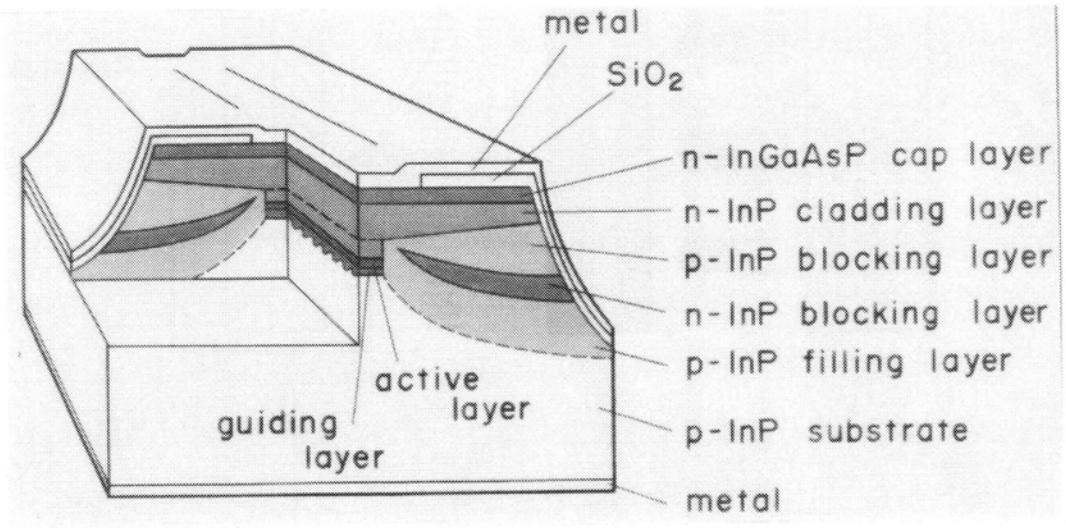


図 1-2 半導体レーザデバイスの構造例

他方, InSb, GaSb などの化合物半導体から成る InGaSb 混晶も重要な材料の一つである. 組成比の変化により受光波長を 1.7 μm から 6.8 μm の範囲で変化させることができるため, 中赤外光に感度を有する各種ガスセンサや熱光起電(TPV : Thermo Photo Voltatic)デバイスなどの作製に多用される材料である. 図 1-3 に TPV 発電の原理を示す. ①の熱源によって②のエミッタを加熱すると, 赤外線ラジエータから中赤外線が放射される. 中赤外線は③のフィルターを通して単色化した後, pn 接合を有した④の PV セルに照射し発電が行われる. 放射エネルギーの(ピークλ_m)は温度(T)に反比例して長波長側にシフトするため(ウィーンの変位則; $\lambda_m T$=const.), 比較的低温(1000～2000K)の熱源からの放射スペクトルは中赤外領域にピークを持つ. このため, TPV 発電の起電部分(PV cell)は InGaSb や InGaAs が有効である. 特に 1500K の熱源からの放射に対応する波長 1.8～2 μm 帯の TPV セル作製のために, $In_{0.1}Ga_{0.9}Sb$ が利用できる[9].

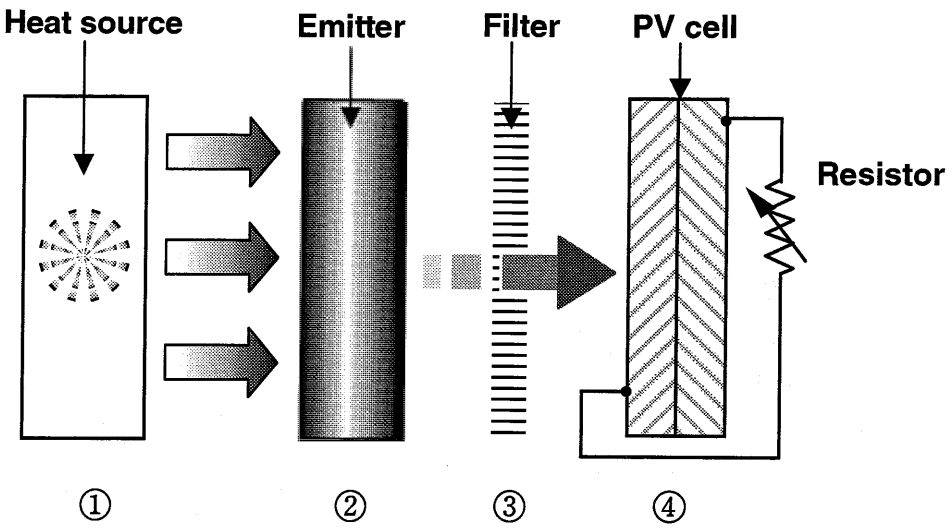


図 1-3　TPV 発電の原理

これらのデバイスを作製する一連のプロセスの中で，バルク結晶成長とエピタキシャル薄膜成長は特に大きな比重を占める．すなわち，結晶の品質(例えば結晶欠陥や転位密度，不純物元素の分布状態，エピタキシャル層においては層厚分布など)が，デバイスの性能，信頼性を直接左右するためである．いずれの過程においてもデバイス性能の安定及び性能向上の要求と共に結晶材料の高品質化が求められ，その高品質化には結晶成長過程の理解と適切な制御が必要となる．

結晶の品質を支配する要因は多々あり，数々の物理的・化学的パラメータなど，各種パラメータと結晶品質との因果関係の理解が求められる．温度，圧力等の容易に変化させることのできるパラメータに関しては従来から多数の研究がなされてきた．しかし，これら変化させ易い物理量のみで結晶成長メカニズムが支配されるわけではない．結晶成長は本質的には物質と熱の輸送現象が根底にある．輸送現象の基本的な物理量の一つが重力加速度 G であるが，これまで重力加速度は特に意識されるパラメータではなかった．理由は重力加速度 G をパラメータとした実験手段の入手に非常に多くの困難があったからである．微小重力(microgravity)環境のみならず，過重力(hypergravity)環境の地上での創出もきわめて困難であった．しかし，徐々にではあるが落下塔，航空機，ロケット，人工衛星，スペースシャトル，遠心機(centrifuge)施設などの各種微小重力，過重力創出手段を利用し，重力加速度 G をパラメータとする結晶成長実験の実施が増加しつつある[10].

1950 年代後半から，主としてロケットの液体燃料の微小重力下における挙動を調べる目的

で，落下塔や航空機が用いられ始めた．次いで宇宙での微小重力環境下での本格的な材料実験は，米国がアポロ計画の中で，アポロ 14 号，16 号，17 号の司令船中で行われたのが最初である．その後，1973 年の「スカイラブ計画」，1975 年の旧ソ連との国際協力による「アポロ・ソユーズ・テスト計画(ASTP)」での数多くの材料実験，1982 年 7 月のスペースシャトル「コロンビア号」の打ち上げを経て，宇宙環境利用実験が本格的に開始された．

我が国では，1992 年 1 月第一次国際微小重力実験室(IML-1)，1992 年 9 月にスペースシャトルによる第一次材料実験(FMPT)，1993 年 4 月に同じくスペースシャトルによる D-2，1994 年 7 月に第二次国際微小重力実験室(IML-2)，1995 年 3 月宇宙実験・観測フリーフライヤ(SFU)の打ち上げ，1997 年 4 月には第一次微小重力科学実験室(MSL-1)などのミッションが実施され，宇宙環境利用実験が行われている[11]．

近年，微小重力実験施設としての落下塔，航空機，ロケット，人工衛星，スペースシャトル，国際宇宙ステーション ISS (International Space Station)等が整備されてきており，重力加速度 G をパラメータとする実験が普及しつつあり，特に国際宇宙ステーションは恒久的施設となり，結晶成長にとって特に重要な長時間の微小重力環境が得られる施設としてその本格的運用が待たれる．

1.2 本研究の目的

本研究では結晶成長と重力の関係について注目した．溶液系結晶成長では原料形成の溶解過程に特に着目し，溶解形状，溶質組成に焦点を当てる．また，気相系結晶成長ではエピタキシャル成長層の厚さ分布，ドーパント濃度分布というこれまでには無かった新たなる観点から結晶成長メカニズムに与える重力の影響を明らかにすることを研究課題とする．対象とする材料系および成長法は異なるがいずれも希薄環境相での結晶成長である．

研究内容は①地上基礎実験と宇宙における微小重力環境下実験の実施，②宇宙で材料実験を行う上での技術的課題の解決，③結晶融解及び結晶成長における重力効果の考察の三項目にわたる．

半導体結晶を融液や溶液から成長させる場合，対流現象が最も注目される．対流は結晶のミクロな均質性に影響を与えるためである．液相中の組成濃度分布は対流によって均一化されるが，成長した結晶中の組成濃度は normal freezing の式に従って偏析する．対流が無い場合，物質輸送は拡散律速になる．拡散層の増長より早い速度で結晶成長させると偏析

の無い結晶が得られると期待されている．また，無沈降・無浮力な現象は比重差によって成分が上下に分離するのを防ぐのに有用であると考えられている．

結晶成長への微小重力環境の影響に関しては，従来，地上において対流現象が顕著に発現する融液系の結晶成長について主に論じられてきた[12-15]．気相成長については E. Kaldis によるバルク成長の報告[16,17]及び H. Wiedemeier らによる一連の報告[18-26]があるのみである．しかし，気相エピタキシャル成長に関しては殆ど例が無く，1985 年に行われた旧西ドイツ D1 ミッションにおいて唯一，J. C. Launay らによる元素半導体 Ge のホモエピタキシャル結晶成長実験[27]が行われたのみであった．化合物半導体の気相エピタキシャル成長に至っては皆無であった．これは，気相種の輸送現象が重力の有無により影響されるものの，液相ほど顕著ではないと予想されているためである．しかし，通常，地上での化合物半導体薄膜結晶の気相エピタキシャル成長では，重力の存在を強く意識することはないが，結晶成長炉内に生じる温度分布の不均一性や炉の幾何学的形状に依存して対流が発生し，成長結晶の特性が影響を受けることは十分認識されている．

成長速度が気相原料種の輸送量によって律速される条件下では，この気相種の輸送が主として対流に支配されるか，拡散によって支配されるかによって，基板ウェハ上に成長するエピタキシャル成長層の厚さおよびその分布の仕方は重力環境下および微小重力環境下で異なるはずである．デバイス応用の観点からは，微小重力環境下では，膜厚分布のみならず，ドーパント濃度分布の均一性の優れた化合物半導体薄膜が得られると期待される．

そこで本研究では溶液成長の融解・成長過程および気相成長過程において重力が如何に輸送現象に影響するかを調べた．具体的には InGaSb の溶解・結晶成長を回収衛星，および InP の結晶成長を小型ロケットとスペースシャトルによる微小重力環境下で実施し，地上での同等実験の結果との対比により議論した．

1.3 本論文の構成

本論文は全7章から構成されており，第 I 部と第 II 部に大きく分かれている．第 1 章は序論，第 2 章と第 3 章は第 I 部に，第 4 章，第 5 章，第 6 章は第 II 部に属しており，第 7 章は結論である．第 I 部は溶液系結晶成長を扱い，第 II 部では気相系結晶成長を扱い，環境の異なる結晶成長を二面から研究した．

まず，第 1 章では序論として本研究の背景と目的について述べる．第 I 部の第 2 章では重

力の影響が比較的顕著である溶液系結晶成長を議論する. 材料として InSb/GaSb を選択し InSb の溶解過程ならびに InGaSb の溶液成長に関し, その重力の影響を地上及び回収衛星による微小重力環境下での実験結果により比較する. さらに第 3 章において温度差対流, 濃度差対流の重力依存性を数値計算により考察を行う.

第 II 部からは比較的重力効果の現れにくい気相系エピタキシャル結晶成長に視点を移行する. 第 4 章では主に前例のない化合物半導体のエピタキシャル成長の原理的可否に関する考察および実施に用いた実験装置, 実験材料, 実験手順などの宇宙実験を行うに必用な技術について述べる. その後, 第 5 章では宇宙での微小重力実験の最適化条件を得るための地上予備実験に関し述べる. さらに第 6 章では小型ロケット及びスペースシャトルにより微小重力下で InP 基板上に気相輸送法による InP のホモエピタキシャル成長実験を実施し, 成長に与える重力の影響を考察した結果を述べる.

以上の結果を総括し, 第 7 章にて本研究の結論とした. 上述の構成と流れを図 1-4 に示す. なお, 本論文では地上重力環境を 1G, 微小重力環境をμG と略記する. しかし, μG は必ずしも 10^{-6}G を意味するものではなく, 微小重力の慣用表現である microgravity を表記したものである. また, 重力レベルの単位として G を用い, ベクトルとしての重力は g を用いている.

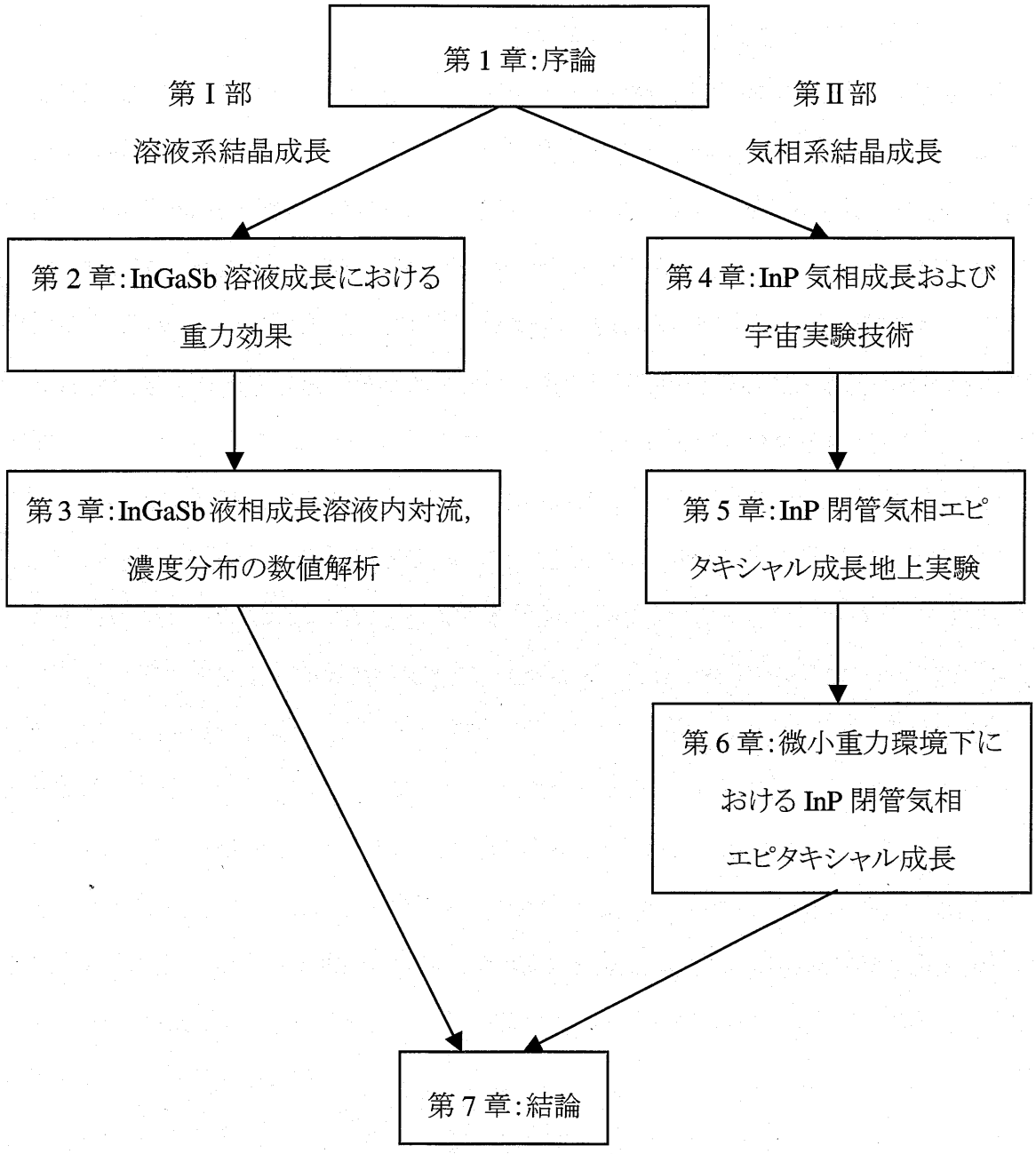


図 1-4 本論文の構成及び流れ

参考文献

[1] 永井治男，安達定雄，福井孝志，“III-V 族半導体混晶”，コロナ社 (1988).

[2] T. Haga, T. Kimura, Y. Abe, T. Fukui, H. Saito, “Channeling studies of InGaAs ternary alloys and InGaAs/InP superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1162-1164.

[3] E. Ishimura, T. Kimura, T. Shiba, Y. Mihashi, and H. Namizaki, “Dark current and diffusion length in InGaAs photodiodes grown on GaAs substrates”, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 644-646.

[4] T. Kimura, T. Kimura, E. Ishimura, F. Uesugi, M. Tsgami, K. Mizuguchi and T. Murotani, “Improvement of InP crystal quality grown on GaAs substrates and device applications”, J. Cryst. Growth **107** (1991) 827-831.

[5] H. Sugimoto, T. Isu, H. Tada, T. Miura, T. Kimura, A. Takemoto, “Suppression of side-etching in $C_2H_6/H_2/O_2$ reactive ion etching for the fabrication of an InGaAs/InP p-substrate buried-heterostructure laser diode”, J. Electrochem. Soc., **140** (1993) 3615-3620.

[6] M. Takemi, T. Kimura, K. Mori, K. Goto, Y. Mihashi, S. Takamiya, “Microscopic analysis of interface structure in InGaAs/InP MQW using Pendellosung oscillation around a satellite peak in high-resolution X-ray diffraction”, Applied Surface Science **82/83**(1994) 115-121.

[7] T. Itagaki, T. Kimura, K. Goto, Y. Mihashi, S. Takamiya, S. Mitsui, “Analysis of the in-plane bandgap distribution in selectively grown InGaAs/InGaAsP multiple quantum well by low pressure metalorganic chemical vapor deposition”, J. Cryst. Growth **145** (1994) 256-262.

[8] T. Itagaki, M. Takemi, T. Takiguchi, T. Kimura, Y. Mihashi and S. Takamiya, “Effects of the mask geometry on the selective-area growth by metalorganic chemical vapor deposition”, 22nd Int. Symp. Compound Semiconductors, Cheju Island, Korea, Inst. Phys. Conf. Ser. No 145: Chapter 2 (1996) 127-132.

[9] 安達広樹, “InSb 溶液中への GaSb 溶解における重力依存性の数値解析”, 静岡大学修士論文(2002).

[10] V. Chevrier, J. C. Launay, S. Laügt, O. Viraphong, P Gibart: "GaAs epitaxial by chemical vapour transport under high, earth and low-gravity conditions", J. Cryst. Growth **183** (1998) 1-9.

[11] "宇宙環境と結晶成長技術", (社)日本電子工業振興協会, 昭和 61 年 3 月, 61-M-249.

[12] A.F.Witt, H.C. Gatos, M. Lichtensteinger, M.C. Lavine and C. J. Herman, "Crystal Growth and Steady-State Segregation under Zero Gravity: InSb", J. Elecrochem. Soc. **122** (1975) 276.

[13] F.M. Herrmann, G. Müller, "Growth of 20 mm diameter GaAs crystals by the floating-zone technique with controlled As-vapour pressure under microgravity", J. Cryst. Growth **156** (1995) 350-360.

[14] A.Cröll, Th. Kaiser, M. Schweizer, A.N.Danilewsky, S.Lauer, A.Tegetmeier, K.W.Bentz, "Floating-zone and floating-solution-zone growth of GaSb under microgravity", J. Cryst. Growth **191** (1998) 365-376.

[15] T. Duffar, M.D. Serrano, C.D. Moore, J.Camassel, S. Contreras, P.Dusserre, A. Rivoallant, B.K. Tanner, "Bridgeman solidification of GaSb in space", J. Cryst. Growth **192** (1998) 63-72.

[16] E. Kaldis, "Crystal Growth, Theory and Techniques", C. H. L. Goodman ed. (Plenum, London 1974) 50-191.

[17] E. Kaldis, "Crystal Growth Theory and Techniques Vol**1** Chapter2 Principle of the Vapor Growth of Single Crystals" (Plenum Publishing Corporation 1978)

[18] H. Wiedemeier, F. C. Klaessig, E. A. Irene and S. J. Wey, "Crystal growth and transport rates of GeSe and GeTe in micro-gravity environment", J. Cryst Growth **31** (1975) 36-43.

[19] H. Wiedemeier, H. Sadeek, F. C. Klaessig, M. Norek and R. Santandrea, "Morphology and transport rates of mixed IV-VI compounds in micro-gravity", J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 1095-1102.

[20] H Wiedemeier, S. B. Trivedi, X. R. Zhong and R. C. Whiteside, "Crystal growth and transport rates of the GeSe-Xenon system under microgravity conditions", J.

Electrochem. Soc. **133** (1986) 1015-1021.

[21] H. Wiedemeier and S. B. Trivedi, "Initial observatins of GeSe-Xenon transport experiments performed on the D1 space flight", Naturwissenschaften **73** (1986) 376-.

[22] H. Wiedemeier, F. C. Klaessig, S. J. Wey and E. A. Irene, "Vapor growth of GeSe and GeTe single crystals in micro-gravity", Proceedings of the Third Space Processing Symposium on Skylab Results, vol. **1** June (1974) 235-256.

[23] H. Wiedemeier and D. Chandra, "Chemical vapor transport, crystal growth, thermodynamic analysis of the $Hg_{1-x}Cd_xTe$ system", Material processing in the reduced gravity environment of space Guy E. Rindone ed. (Elsevier Science Publishing Company Inc. 1982).

[24] H. Wiedemeier, "Growth of single crystals by vapor transport in zero-gravity environment (Ground-based experiments)", NASA-CR-150680 (1978).

[25] H. Wiedemeier and E. A. Irene, "The chemical transport rates and crystal morphology of GeSe", Z. Anorg. Allg. Chem. **400** (1973) 59-66.

[26] H. Wiedemeier and E. A. Irene and A. Chaudhuri, "Crystal growth by vapor transport of GeSe, $GeSe_2$, and GeTe and transport mechanism and morphology of GeTe", J. Cryst. Growth, **13/14** (1972) 393-396.

[27] J. C. Launay, C. Salducci and R. Cadoret, "Vapor transport and epitaxial growth of Ge in a Ge/GeI_4 closed system by the forced flux method", J. Cryst Growth **74** (1986) 559-567.

第Ⅰ部

溶液系結晶成長における重力効果

第 2 章

InGaSb 液相成長における重力効果

2.1 はじめに

本章では三元混晶 InGaSb の溶解・成長に関し，地上および回収衛星を用いた微小重力環境において実験を行い，その重力の影響について議論する．

化合物半導体 InSb，GaSb の固溶体である InGaSb 混晶は組成比の変化により受光波長を 1.7μm から 6.8 μm の範囲で変化させることができるため，中赤外光に感度を有する各種ガスセンサや熱光起電デバイスなどの作製に重要な材料である[1-4]．しかし，擬似二元相図における液相線と固相線の乖離が大きいため[5]，地上では大型単結晶の成長が困難である．これは組成的過冷却現象が成長界面上で生じ，単結晶化を妨げるためである．また，一定の In 組成比を持つ $In_xGa_{1-x}Sb$ 混晶半導体を成長させることも難しい．これは対流による溶液温度の揺らぎが主因である．結果的に構造欠陥をもたらすこととなる．しかし，微小重力下においては対流が抑制され，また自由表面がなければ表面張力差によるマランゴニ対流が存在しないので，拡散のみによる物質輸送が実現され結晶の高品質化と一定組成比の単結晶の成長が期待できる[6-8]．

2.2 InGaSb 溶液結晶成長の問題点

溶液から結晶成長させる場合，常に溶質の偏析現象[9,10]が問題となる．図 2-1 に示すように InSb-GaSb 擬似二元相図[5]では液相線と固相線が大きく乖離しているため，結晶成長においては液相組成比の変化に対応して固相組成比が変化する．このため成長に伴い溶液中の In 濃度が高くなりその結果，成長結晶中の In 濃度も高くなり，均一組成の InGaSb の成長が困難である．結晶中の溶質の偏析係数 k が 1 より大きい場合と，1 より小さい場合の成長固液界面近傍の溶質濃度分布を図 2-2 に示す．ここで C_0，C_S はそれぞれ成長固液界面の溶液側と，結晶中の溶質濃度を表している．

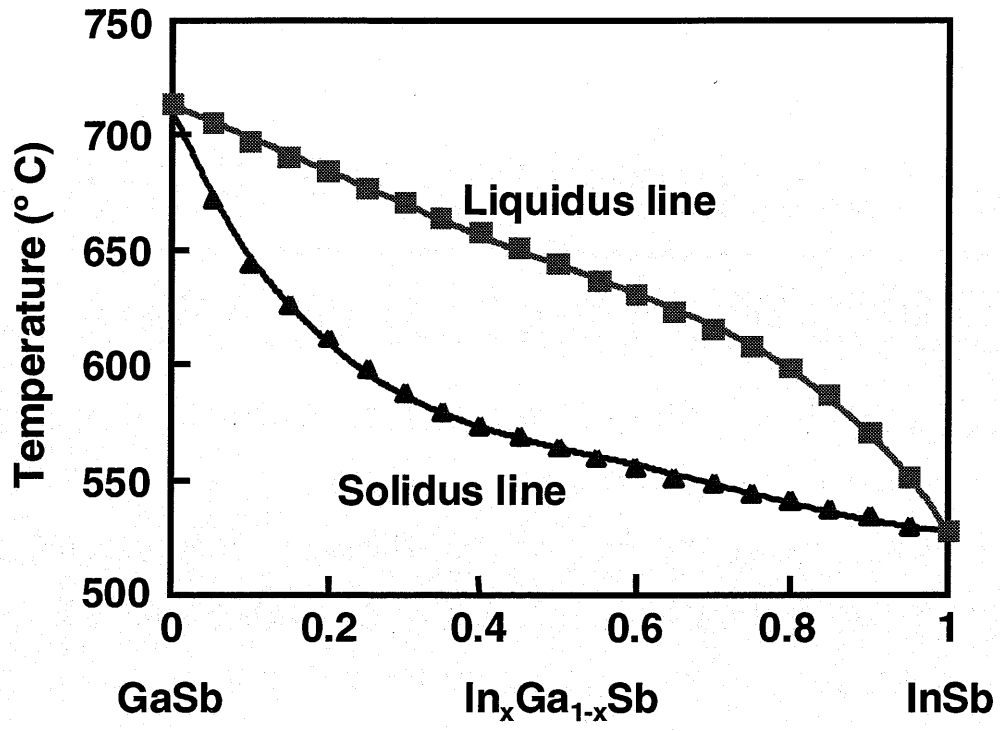
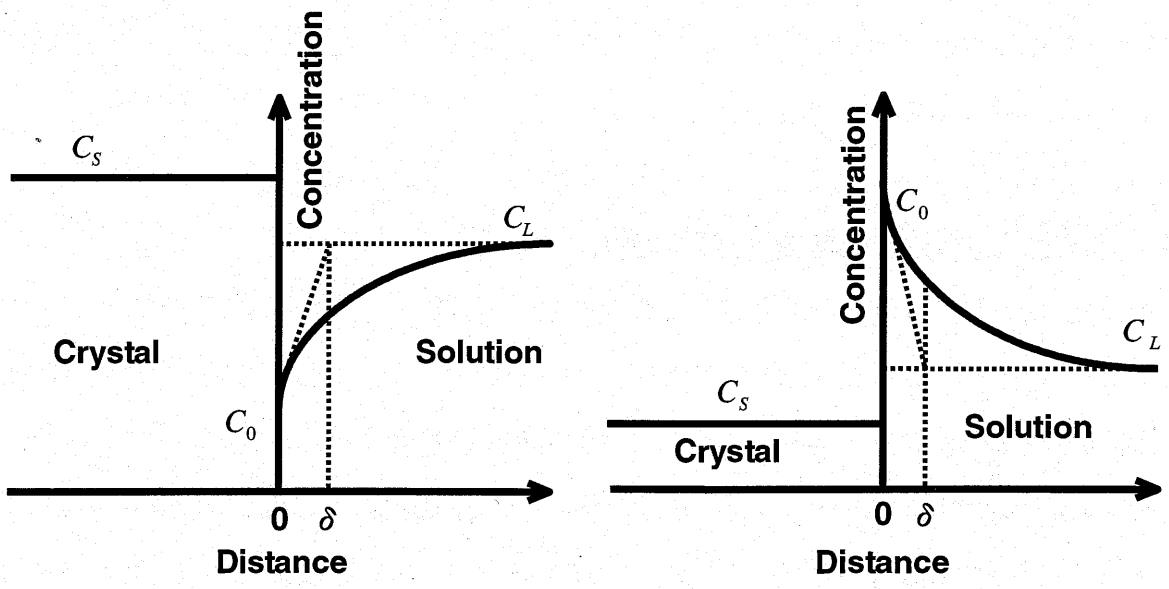


図 2-1　InSb-GaSb 擬似二元相図



(a) 偏析係数が1より大きい場合　　(b) 偏析係数が1より小さい場合

図 2-2 固液界面の溶質濃度分布

また，成長固液界面近傍の溶質は液相中に拡散していくが，この拡散が律速している領域はδまでとし，それ以降の液相中の溶質濃度はC_Lと仮定する．このδを拡散層厚と呼ぶ．ここで実効偏析係数k_{eff}と溶質濃度との関係は次式のように表される．

$$k_{eff} = \frac{C_S}{C_L} \tag{2.1}$$

$k_{eff} > 1$，つまりC_SがC_Lより大きい場合，結晶成長が始まると溶質は固相側に大きく取り込まれるため，溶質濃度は成長固液界面近傍の溶液中で急激に減少し，成長固液界面で最小になる．逆に，$k_{eff} < 1$の場合には結晶中に取り込まれなかった溶質が成長固液界面近傍の溶液に蓄積され，溶質濃度は成長固液界面で最大になる(Inは$k_{eff} < 1$)となる．

界面付近の溶質濃度分布は以下の仮定を用いて基礎方程式を解くことにより求めることができる．

(1) 溶液の流れ方向は一次元であるとする．

(2) 固体内の拡散は無視する．

(3) 界面偏析係数k_0は溶質濃度によらず一定とする．

(4) 溶液は非圧縮性の液体であるとする．

基礎方程式は一般に

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div(Cf - DgradC) \tag{2.2}$$

で表される．ここでCは溶質濃度，Dは拡散係数，fは結晶成長速度を表している．

仮定(1)より(2.2)式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -f\frac{\partial C}{\partial x} + D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.3}$$

となる．また系が定常状態の場合(2.3)式は

$$f\frac{\partial C}{\partial x} - D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \tag{2.4}$$

となる．ここで撹拌がある場合，境界条件として

$$x = 0 \text{のとき} \quad (C_0 - C_S)f = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.5}$$

$$x=\delta \text{のとき} \quad C(x)=C_L \tag{2.6}$$

とする. (2.5)式は成長界面近傍における溶質量の保存則を表している.
ここで (2.4)式より

$$C(x)=A\exp(ux)+B \tag{2.7}$$

とおくことで$u=-f/D$を導き, さらに(2.5)式および(2.6)式を それぞれ(2.7) 式に適用し,

$$A=C_0-C_S, \quad B=C_L-(C_0-C_S)\exp(-f/D) \tag{2.8}$$

を得る. よって固液界面での溶質濃度分布$C(x)$は

$$C(x)=C_L+(C_0-C_S)\left\{\exp\left[(f/D)x\right]-\exp\left[(f/D)\delta\right]\right\} \tag{2.9}$$

となる. (2.9)式において, $x=0$とおくと, $C(0)=C_0$より

$$C_0=C_L+(C_0-C_S)\left\{1-\exp\left[(f/D)\delta\right]\right\} \tag{2.10}$$

ここで界面偏析係数k_0をC_S/C_0と定義すると, 実効偏析係数k_{eff}は (2.10)式を変形し,

$$k_{eff}=\frac{k_0}{k_0+(1-k_0)\exp[-(f/D)\delta]} \tag{2.11}$$

と表せる. 図 2-3 にk_{eff}の値を$f\delta/D$の関数として示す. $k_0=1$の場合は, k_{eff}の値は$f\delta/D$と無関係に1となる. しかし$k_0>1$の場合には$f\delta/D$が小さい時は, k_{eff}はk_0で与えられるが, $f\delta/D$が大きくなるにつれてk_{eff}の値は1に近づく. $k_0<1$の場合も同様の変化をする. このように, 実効偏析係数k_{eff}は成長速度, 拡散定数, 拡散層厚に依存する.

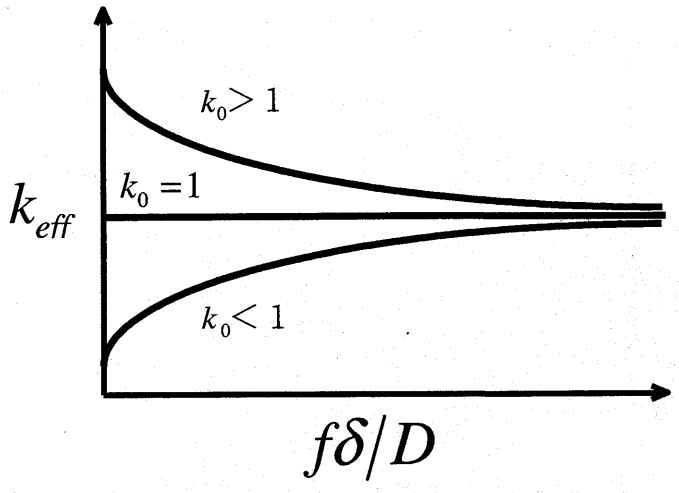


図2-3 界面偏析係数(k_0)の大きさによる実効偏析係数$\left(k_{eff}\right)$と拡散定数(D), 成長速度(f), 拡散層厚(δ)の関係

固液界面近傍の溶液中の平衡温度は(2.9)式で示した溶質濃度に依存しているので, 図2-4に示すように成長固液界面で最も低くなる. しかし, 溶液中の実際の温度は成長固液界面近傍では直線的に変化すると近似できる. 結晶成長は成長固液界面で行われるため, 平衡温度と実温度は成長固液界面で一致する. そのため成長固液界面近傍では影で示した平衡温度より実温度が低い過冷却状態の溶液が存在するようになる. この過冷却は溶質の組成分布によって発生するため組成的過冷却と呼ばれる. 組成的過冷却の程度は図2-4の影部分の面積に比例し, 面積が大きいほどその度合いは大きい. 組成的過冷却の度合いが大きくなると, 成長界面が不安定になるため, 単結晶成長が困難となる. 組成的過冷却を減少させる方法としては, (1) 固液界面近傍での実温度勾配を大きくする, (2) 結晶の引き上げ速度を遅くする, (3) 結晶成長時に溶液を撹拌することが考えられる.

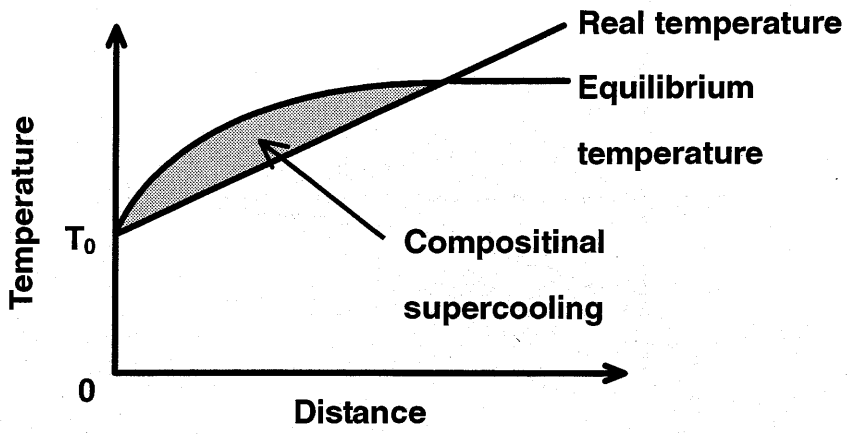


図 2-4 固液界面近傍の温度分布と組成的過冷却

一方，溶液中に対流がない場合，溶質の濃度分布は固液界面近傍の溶液部だけに留まる(図 2-5). 固液界面での溶質濃度は偏析係数，溶質と溶媒の相互拡散係数および結晶成長速度によって決定される. 結晶成長速度が拡散による溶質の移動速度より大きい場合，固化に際して固液界面の溶液側へ排出される溶質量と拡散によって残りの溶液部へ輸送される量とが一致し，固液界面の溶質濃度のピークが一定に保たれた状態が実現する. そのため成長してくる結晶中の溶質濃度も一定となる. これが拡散律速定常状態結晶成長と呼ばれるものである[6]. こうして微小重力下では長い均一組成領域を持つ単結晶の成長が期待できる.

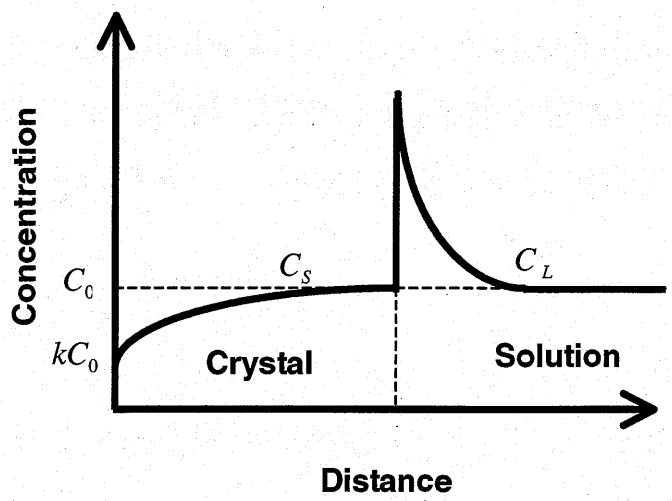


図 2-5 固液界面の溶質濃度分布(対流の無い場合)

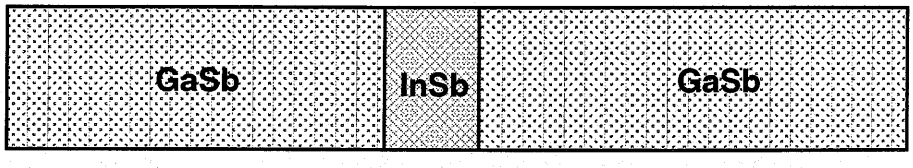
2.3 GaSb/InSb/GaSb 試料の溶解と成長に関する地上予備実験

2.3.1 実験方法

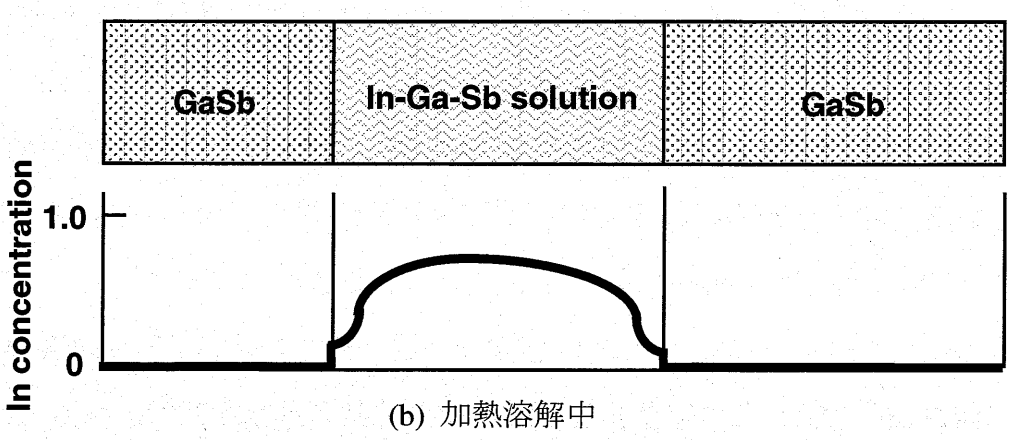
地上の 1G 環境下において，GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造の試料を用いて，InSb 融液中への GaSb の溶解実験と InGaSb 結晶成長実験を行った．この構造の試料により，原料生成すなわち溶解過程，輸送過程，成長過程の一連の評価が可能である．本研究では主に試料の溶解領域の形状および組成分布を測定することにより，重力の溶解過程に及ぼす効果を調べた[11,12].

図 2-6 に実験の概要を示す．初めに，GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造の試料を準備する．試料を InSb の融点(525℃)まで加熱することにより，InSb 結晶を融解させる．さらに温度を上昇させると，InSb 融液中に GaSb が溶解し，In-Ga-Sb 溶液が形成される．一定時間一定温度にて保持した後，徐冷すると，未溶解の GaSb 結晶を種結晶として，InGaSb 結晶が成長する．実験後，未溶解の GaSb 結晶の長さを測定することにより，InSb 融液中への GaSb 溶解過程がわかる．また，成長した InGaSb 結晶の長さの測定により，InGaSb の結晶成長過程が明らかになる．さらに，この実験を地上と微小重力環境下にて同じ条件で実施することにより，重力の溶解と成長に及ぼす影響を確認することができる．

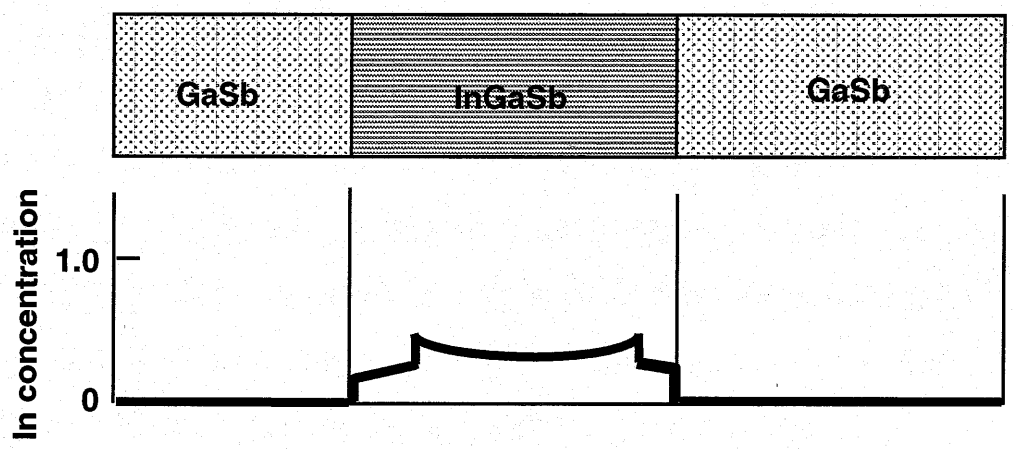
実験試料を作製するために，GaSb 単結晶と InSb 多結晶を回転引き上げ法で成長させた[13-19]．図 2-7 に回転引き上げ装置の模式図とこの方法で成長させた GaSb 単結晶の外観写真を示す．カーボン坩堝内に純度 99.9999%の Ga と Sb を充填し，水素雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解させた．GaSb 種結晶を GaSb 融液に接触させ，一定時間安定させた後，引き上げ速度 20 mm/h，結晶回転速度 10 rpm で<111>方向に引き上げた．成長結晶は，直径 15 mm，長さ約 100 mm の単結晶であった．この試料の面方位を X 線 Laue 法による回折パターンにより確認し，(111)面が表面に現れるように結晶を切断した．旋盤により円筒状に整形した．InSb 結晶も同様の方法で成長させた．図 2-8 に GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造試料の外観を示す．



(a) 加熱前試料



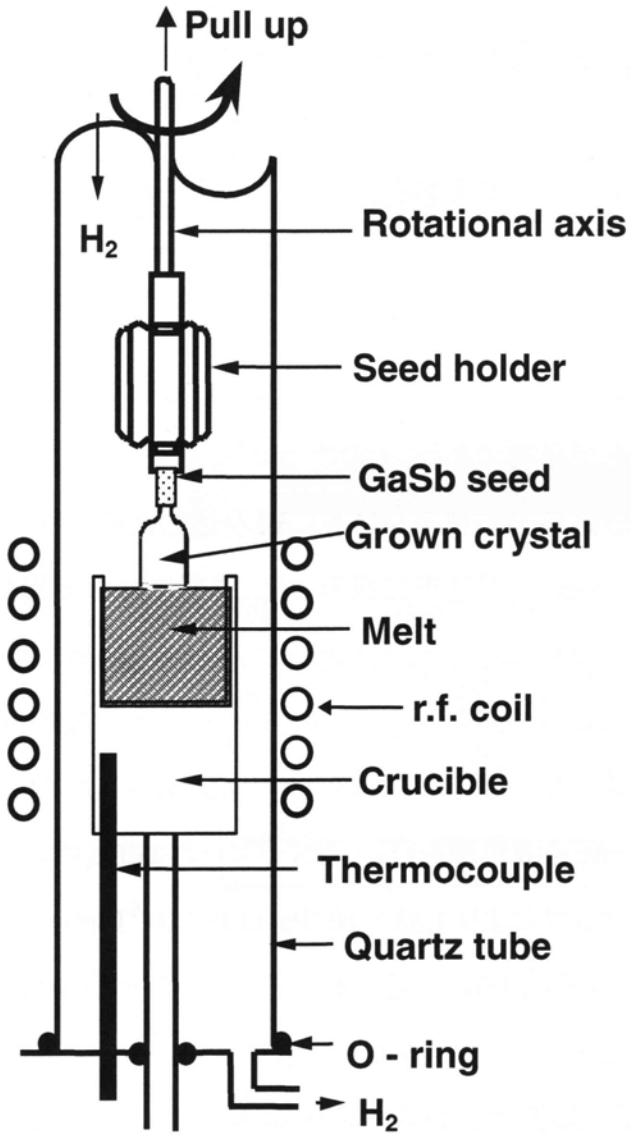
(b) 加熱溶解中



(c) 加熱処理後

図 2-6 サンドイッチ構造試料による GaSb の溶解と

InGaSb 結晶成長の模式図



装置模式図

成長させた GaSb 単結晶

図 2-7 Czochralski 結晶引き上げ装置の概略構造

および成長させた GaSb 単結晶の外観

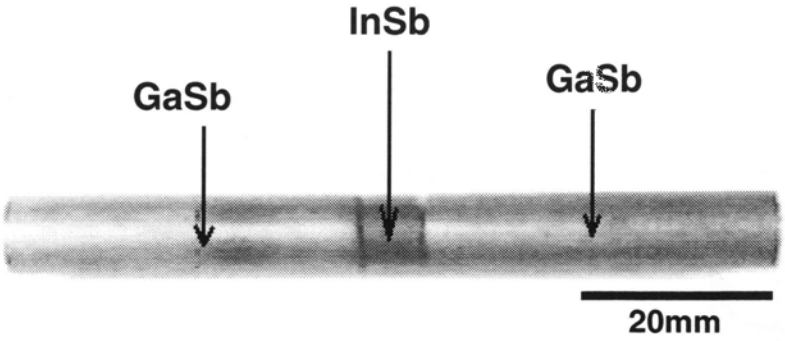


図 2-8 サンドイッチ構造試料外観

2.3.2 試料アンプルの最適化

衛星実験にはロケット打ち上げ時の振動，衛星着陸時の衝撃などの過酷な環境を伴う．このため，試料アンプルには特別な配慮が必要である．そのための検討を行った[20]．成長させたバルク単結晶のサンドイッチ構造試料を石英アンプルに組み込むために GaSb は 9.2mm φ×41mm，InSb は 9.2mm φ×4mm の円柱形に成形した．成形には卓上旋盤を使用し，その後加工ひずみ領域を除去するために研磨剤(6.7μm φおよび0.31μm φのアルミナ粉)により表面処理を行った．用意した封入用の石英アンプルに BN ブロック，GaSb，InSb，GaSb，BN ブロック，封じ切り用石英アンプル，おもりとしてボルトの順に組み込んだ．なお，組み込む前に結晶試料は 1 時間のフッ酸浸漬処理を行い，BN ブロックは電気炉にて空焼きを行った．このアンプルをターボ分子ポンプにより 1.33×10^{-4}Pa (1.0×10^{-6}Torr) 以下まで真空引きし(図 2-9(a))，最後にガスバーナ(図 2-9(b))を用い石英アンプル内外管を融着させ真空封止を完了した．図 2-10 に結晶成長アンプルの外観と寸法を示す．

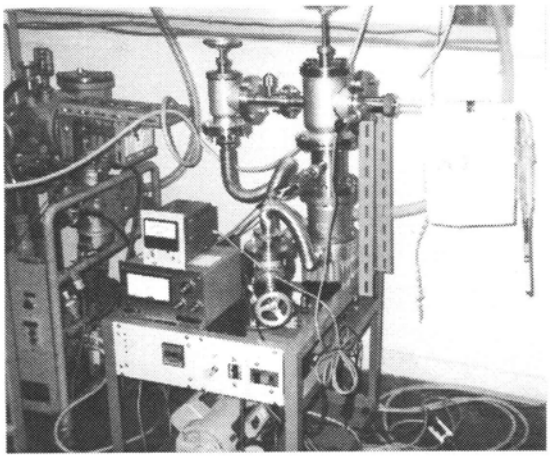


図 2-9(a) アンプル真空装置

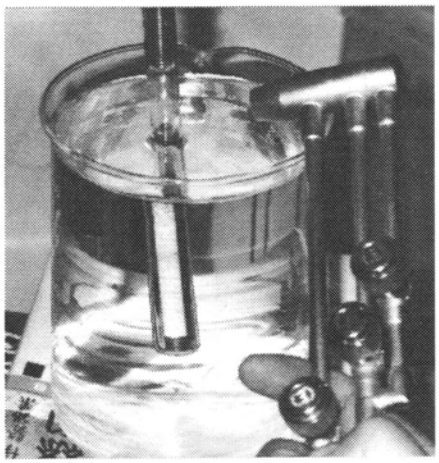


図 2-9(b) アンプル真空封じ切り

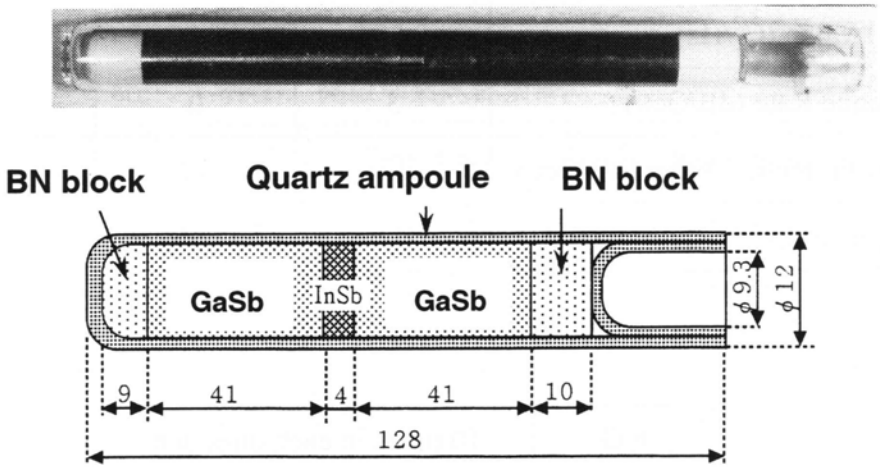


図 2-10 結晶成長アンプルの外観と寸法

作製したアンプルの衛星実験への適応性を調べるため，振動試験と高温加熱試験を行った．振動試験はロケット打ち上げの振動・加重の機械的環境のアンプルへ及ぼす影響を調べるものである．高温加熱試験は結晶成長実験での加熱・冷却プロセスがアンプルに及ぼす影響を調査するための試験である．振動試験は表 2-1 に示す条件にて実施した．

表 2-1 振動試験条件

A. Sine Scanning

Frequency(Hz)	G level
10～20	1.2 G
20～40	5 G
40～100	6 G

B. Random Scanning

	Seg.1	Seg.2	Seg.3
Segment Start Frequency (Hz)	0	100	600
PSD Value (G^2/Hz)	0.007	0.07	0.07
Oblique Rate (dB/Oct.)	3	0	-12
PSD Protection Value (dB/Oct.)	12	12	12
Segment End Frequency (Hz)	100	600	2,000

C. Shocking

6 G	10 times in each direction

試験には 2 本のアンプルを用いた. 一連の試験の結果, 1 本のアンプルにおいて破壊が見られた(図 2-11). アンプル先端に直径 10mm 程度の穴が生じ, 結晶試料も一部分で粉末になっていた. よって, 本構造の試料では衛星の打ち上げ時や回収時の環境に持ち堪えられないと判断した. 原因はブロック型の BN では振動を減衰させる効果が得られないためであり, 何らかの弾力性のある部品により余分な空間を満たす必要があることがわかった.

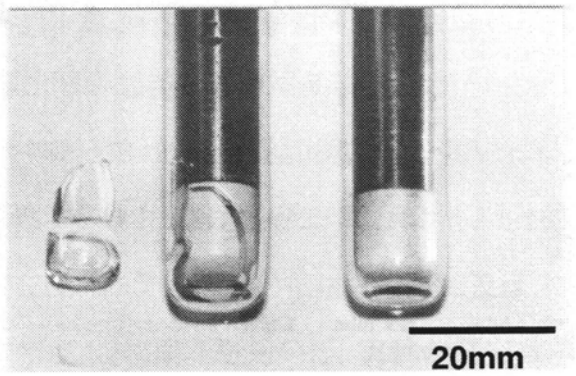


図 2-11 振動試験後のアンプル外観

さらにアンプルを加熱炉とともに圧力 7×10^{-2}Pa (5.3×10^{-4}Torr) 以下の真空コンテナ内に収納し，高温加熱試験を表 2-2 に示す条件により実施した．

表 2-2 高温加熱試験条件

	Time (min.)	Temperature (℃)
Temperature Increase	0～35	25～735
Temperature Maintain	35～65	710±5
Temperature Decrease	65～300	705～500

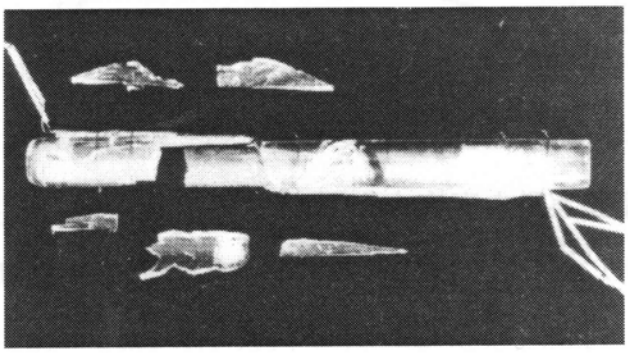
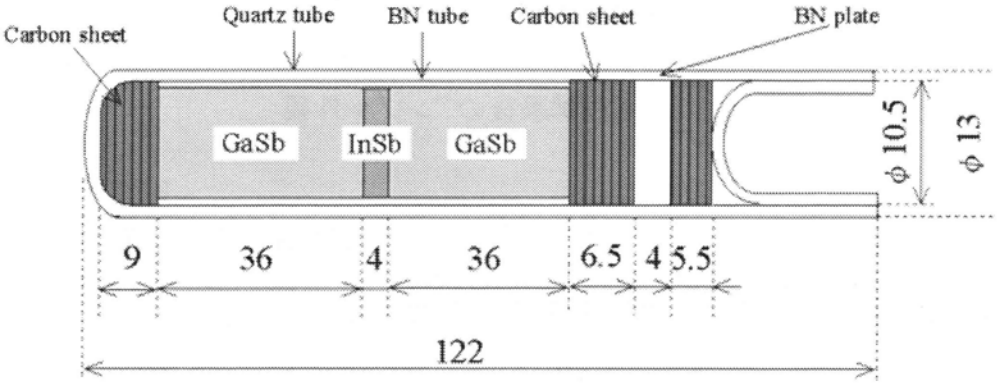


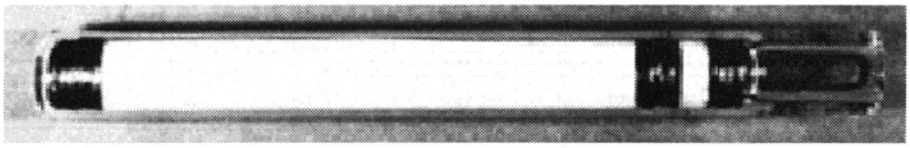
図 2-12 高温加熱試験後のアンプル外観

試験の結果は図 2-12 に示すようにアンプルの破壊が生じていた．本構造では高温加熱試験をクリアすることはできないことがわかった．原因はブロック型の BN の存在であり，結晶試料と石英管の間に弾力性のある部品を挿入し熱膨張・収縮に耐えられるようにすべきとの指針が得られた．振動試験および高温加熱試験の結果より成長アンプルは図 2-13 に示す

構造に改良した．改良点は従来結晶試料の両端面に位置したBNブロックに代えてスライス状の数枚のカーボンシートを用いたこと，結晶試料と石英管の間に結晶試料を覆うBN管を挿入したことである．なお，アンプルの封じ切り側に残したBN板はガスバーナで封じ切る際の熱を遮断し結晶試料に熱変性を与えないことを意図したものである．



(a) アンプル模式図



(b) アンプルの外観

図 2-13 改良型アンプルの構造および外観

この改良型アンプルを用いて再度，振動試験と高温加熱試験を実施した．試験条件はそれぞれ先に示した条件と同一である．試験の結果，アンプルに異常はなく両試験に合格した．本構造をもって，衛星実験を実施することとした．なお，706℃における溶液組成比はInSb : GaSb = 13.1 : 86.9である．ここで，InSbの長さを4 mmとするとInSb融液中に溶解するGaSbの最大長は21.5 mmとなる．しかし，本実験ではGaSbが完全に溶解して種結晶機能が損なわれないよう，GaSbの長さを72 mmとした．サンドイッチ構造試料をBN管に入れ，保護用のカーボンシートで挟んだ後，石英管に入れ1.33×10^{-4}Pa (1×10^{-6}Torr)以下にて真空封入した．カーボンシートを石英管に入れる際，加重により圧縮状態とした．これは，固体と液体の相変化によって生じる体積変化を調整するためである．

2.4 回収衛星による微小重力環境下および地上 InGaSb 溶液成長

2.4.1 実験方法

実験試料には本章2.3節で述べたGaSb/InSb/GaSbを用い，InSb溶液中へのGaSbの溶解実験と InGaSb 結晶成長実験を行った．微小重力環境下と地上での試料の溶解領域の形状と組成分布を測定することにより，重力が溶解・成長に及ぼす効果を調べた[20,21]．微小重力環境を得るため中国の回収衛星を用いた．実験の概要は本章2.3節の図2-5に示した通りである．微小重力下実験は1996年10月に行った．回収衛星は長征ロケット2号により高度200～400kmの楕円軌道に打ち上げられた．重力レベルは10^{-5} G～10^{-4} Gであった．図 2-14 に温度-時間プロファイルを示す．T_1 は InSb の中央部の温度，T_2 は中央部から20mm 離れた場所の温度をクロメル-アルメル熱電対で測定した結果である．電気炉の横方向の温度勾配は 1.23℃/mm であった．温度は 1 分毎に測定し，12bit のデータとして IC メモリに記録した．試料中央部の温度を 706℃まで昇温させた後，30 分間保持し，0.5℃/min で冷却した．ただし，宇宙実験の時間およびリソースの制約上，実験開始 120 分以降は冷却速度を1.0℃/minと大きくした．また，衛星実験と同一条件により地上実験を行い，参照試料を得た．

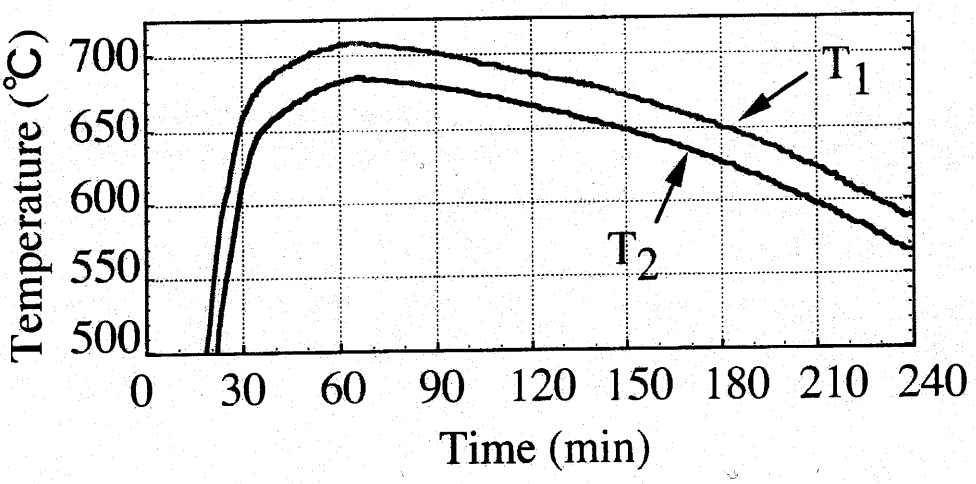


図 2-14 温度-時間プロファイル

2.4.2 成長試料の評価

衛星実験試料および地上参照実験試料を下記の手段により評価を行った[22-24]．図 2-15(a)に衛星実験試料，(b)に地上参照実験試料の BN 管除去後の試料外観写真と，Ga組成比分布を示す．外観写真の中央部に白く見える部分は，成長したInGaSb結晶であ

る. その他の領域は未溶解の GaSb 結晶である. InSb の固体密度 5.78g/cm^3, 液体密度 6.32g/cm^3 であるため, 固体から液体に相変化する際に液化収縮し, およそ 1%程体積が減少する. しかし, 得られた結晶にはアンプルとの間に隙間が見られなかった. これは, カーボンシートがばねの働きをすることで, 試料の体積変化を吸収出来たことを示している. 次に, 固液界面形状について着目してみると, 衛星実験試料では重力方向とほぼ平行に溶解していた. しかし, 地上実験試料では, 重力方向に対して拡大した形状に溶解していた. また, 走査電子顕微鏡のエネルギー分散法(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy)を用いて試料内部の Ga 組成比を調べた結果, 衛星実験試料では試料中央部の径方向に対してほぼ均一であった. 地上実験試料ではアンプル上部ほど Ga 濃度が高くなり, 下部に行くほど低くなった. また, 試料断面の In 組成比を電子線マイクロアナリシス (EPMA : Electron Probe Micro Analysis) により定量分析した結果を図 2-16 および図 2-17 に示す. 衛星実験試料の溶解・再結晶領域が結晶径方向にほぼ平行であるのに対し, 地上実験試料では試料上部から下部に向けて拡大していることが確認される. また衛星実験試料の In 組成比のピーク値は半径方向にほぼ同じ値であったが, 地上実験試料では重力方向に向かうにつれ高くなり, EDS 測定の結果と同様であった. これらの結果は重力が GaSb 溶解過程に大きな影響を与えていることを示している.

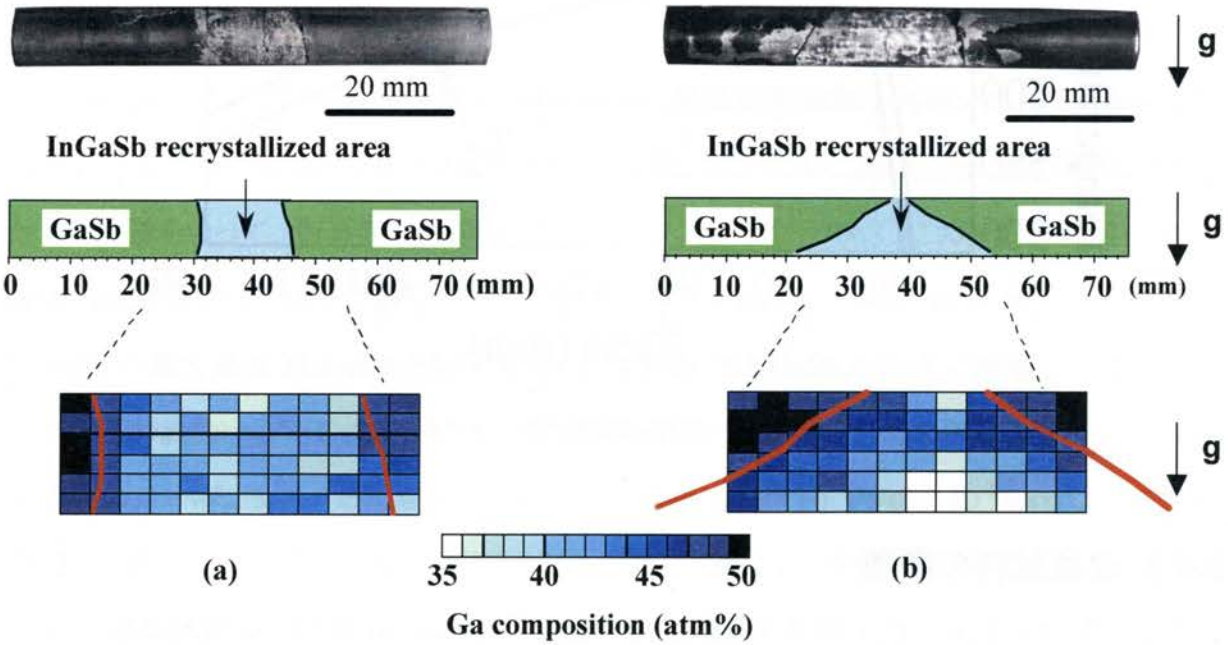


図 2-15　試料外観と Ga 組成比分布 (a) 衛星実験試料 (b) 地上参照実験試料

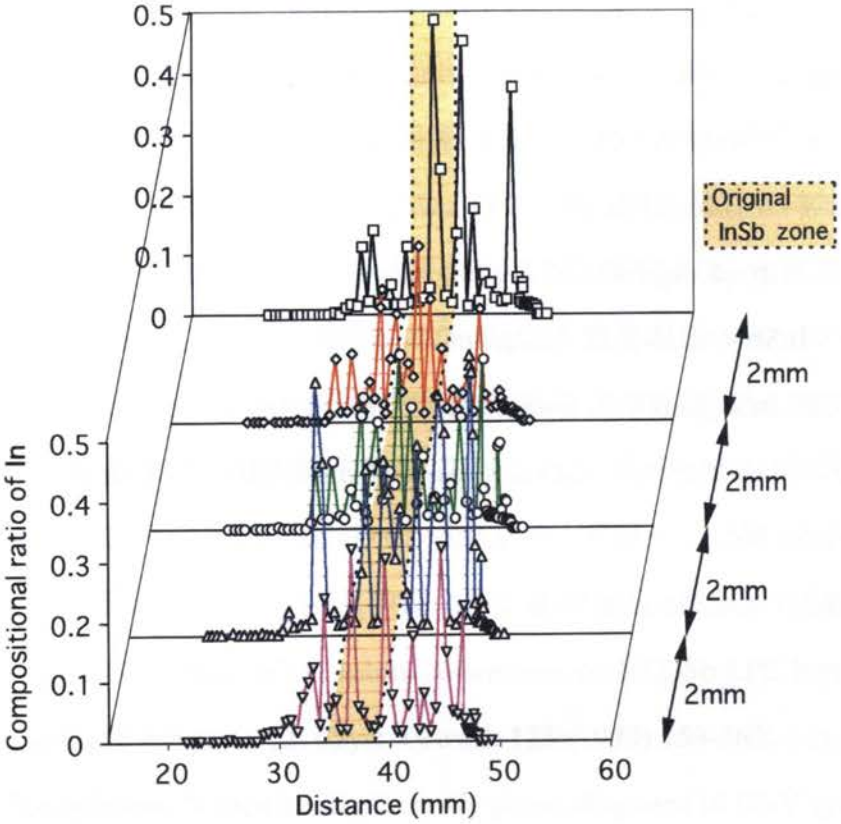


図 2-16　衛星実験試料断面の In 組成比分布

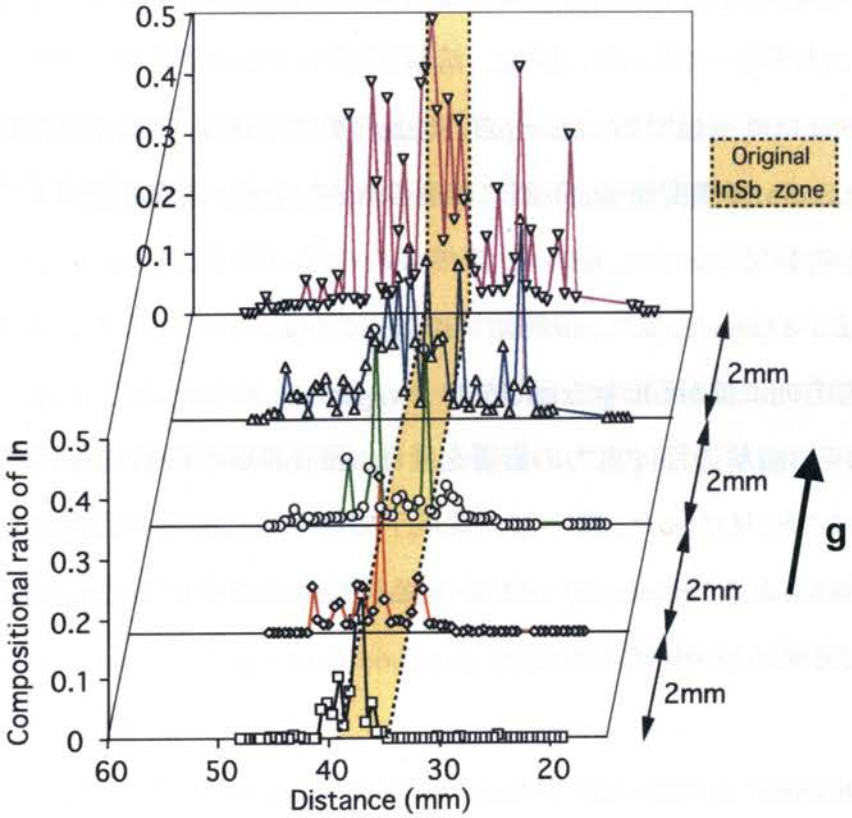


図 2-17　地上実験試料断面の In 組成比分布

図2-15(a)および図2-16の結果からμGでは，自然対流が抑制されるため，物質輸送は拡散が支配的となる．この結果，固液界面から溶液中央部に向かうにつれ，GaSb濃度は減少する．しかし，固液界面においては，GaSb 濃度は試料径方向に対して均一であるため，GaSbの溶解は試料半径軸方向に対して均一に起こり，固液界面形状は半径方向と平行になる．また，図 2-15(b) および図 2-17 の結果から 1G においては，GaSb の液体密度 6.06g/cm^3 に比べ InSb の液体密度 6.32g/cm^3 の方が大きいため，濃度差対流が発生する．このため，地上では InSb 溶液中に GaSb を溶解させると Ga が溶液上部に輸送され，Ga の濃度が高くなり溶解が抑制される．これに対し，溶液下部においては In 濃度が高くなるため，図 2-1 の GaSb-InSb 擬似二元相図から,より多くの GaSb が溶解できることがわかる．試料下部の溶解が促進された結果，固液界面は重力方向に対して拡大する形状になるものと考えられる．

2.5 まとめ

GaSb/InSb/GaSb サンドイッチ構造の試料を用いて，InSb 融液中への GaSb の溶解実験と InGaSb 結晶成長実験を行った．宇宙の微小重力環境下では，溶解領域内の Ga 濃度分布は結晶径方向にほぼ均一であった．さらに，溶解領域はほぼ円筒形状であり，固液界面形状は結晶径方向にほぼ平坦であった．一方，地上の重力環境下では，溶解領域内の上部に密度の小さな GaSb 高濃度領域，下部に密度の大きな InSb 高濃度領域が存在し，径方向に大きな濃度差が生じていた．従って，溶液内の状態は濃度差に起因する自然対流が支配的であることがわかった．また，溶解領域は重力方向に向うほど大きく，結果として固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示した．

以上の結果から，溶解過程は重力の影響を受け，固液界面の形状および溶質濃度分布に変化をもたらすことがわかった．微小重力環境下では平坦な固液界面形状および均一な溶質濃度分布が得られることから，均一組成・高品質結晶の成長が期待できることが衛星実験ならびに地上実験により明らかになった．

参考文献

[1] K. Asakawa, T. Torimoto, Y. Hayakawa and M. Kumagawa , "Influence of solution convection on LPE $In_xGa_{1-x}Sb$", J. Cryst. Growth, **99** (1990) 1291-1294.

[2] G. Xiuying, K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "LPE $Ga_{1-x}In_xSb$ Multigrading Layers with Cut-off Wavelength up to 4.71 μm (x=0.75)", Jpn. J. Appl. Phys, **31** (1992) 1016-1017.

[3] G. Xiuying, K. Okitsu, T. Ozawa, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "LPE growth of $Ga_{1-x}In_xSb$ multi-grading layers", Cryst. Res. Technol. **27** (1992) 609-616.

[4] Y. Hayakawa, K. Asakawa, Y. Torimoto, K. Yamashita, A. Nakayama and M. Kumagawa, "Influence of the solute convection on InGaSb LPE layers on vertically mounted GaSb substrate", J. Cryst. Growth **128** (1993) 159-162.

[5] G. B. Stringfellow, "Calculation of ternary phase diagrams of III-V systems", J. Phys. Chem. Solids, **33** (1972) 665-677.

[6] 木下恭一, "微小重力下での結晶成長", 日本物理学会誌 **48** No.4 (1993) 248-255.

[7] K. Okitsu, Y. Hayakawa, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imaishi, S. Yoda, T. Oida, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "Gravitational effects on mixing and growth morphology of an $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb$ system", Cryst. Res. Technol. **31**(1996) 969-978.

[8] K. Okitsu, Y. Hayakawa, T. Yamaguchi, A. Hirata, S. Fujiwara, Y. Okano, N. Imaishi, S. Yoda, T. Oida and M. Kumagawa, "Melt mixing of the 0.3In/0.7GaSb/0.3Sb solid combination by diffusion under microgravity", Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3613-3619.

[9] M. Kumagawa, M. Nishiura, F. Ishino and Y. Hayakawa, "Sawtoothed line patterns beside the facet and non-facet boundary in pulled GaSb crystals", J. Cryst. Growth **63** (1983) 222-224.

[10] Y. Hayakawa, M. Nishiura, K. Ishikawa and M. Kumagawa, "Impurity concentration distribution in the facet and non-facet boundary region of InSb pulled crystals", J. Cryst. Growth **73** (1985) 48-52.

[11] A. Hirata, Y. Hayakawa, T. Wada, D. Hirose, T. Yamaguchi, Y. Okano, J. Shimizu, K.Arafune, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu and M. Kumagawa, "Dissolution and growth of multicomponent semiconductors using a Chinese recoverable satellite", Proc. of 21st International Symposium on Space Technology and Science (1998) 98-g-07V.

[12] Y. Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, T.Kimura, N.Shibata, D.Hirose, Y. Enomoto, T.Ozawa, K.Arafune, N.Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M. Kumagawa, "Dissolution of GaSb in InSb melt under microgravity using a Chinese recoverable satellite", Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 98) and Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) 117-120.

[13] T. Tsuruta, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $In_xGa_{1-x}Sb$ mixed crystal", Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 47-49.

[14] M. Kumagawa, T. Ozawa and Y. Hayakawa, "A new technique for the growth of III-V mixed crystal layers", Appl. Surf. Science. **33/34** (1988) 611-618.

[15] T. Tsuruta, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $In_xGa_{1-x}Sb$ mixed crystals (II)", Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 36-38.

[16] J. P. Garandet, T. Duffar and J. J. Favier, "Vertical gradient freeze growth of ternary GaSb-InSb crystals", J. Cryst. Growth **106** (1990) 426-436.

[17] T. Tsuruta, K. Yamashita, S. Adachi, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Effect of ultrasonic vibrations on the growth of $In_xGa_{1-x}Sb$ mixed crystals (III)", Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 23-25.

[18] A. Watanabe, A. Tanaka and T. Sukegawa, "Pulling Technique of a Homogeneous GaInSb Alloy under Solute-Feeding Conditions", Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L793-L795.

[19] M. Kumagawa, T. Tsuruta, N. Nishida, K. Okitsu, K. Takahashi, S. Adachi and Y. Hayakawa, "On voids in $In_xGa_{1-x}Sb$ crystals grown by an ultrasonic-vibration-introduced Czochralski method", Cryst. Res. Technol. **29** (1994)

1037-1044.

[20] 和田哲也, “中国回収衛星利用による InGaSb 半導体溶解と結晶成長”, 静岡大学修士論文(1997).

[21] 廣瀬大介, “微小重力下での InGaSb 系半導体の溶解及び結晶成長の研究”, 静岡大学修士論文(1998).

[22] T. Kimura, Y. Hayakawa, A. Hirata, Y.Okano, N. Shibata, D. Hirose, T. Yamaguchi, J. Shimizu, Y. Enomoto, T. Ozawa, M. Miyazawa, N. Imaishi, K. Arafune, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu and M. Kumagawa, “Dissolution and growth processes of GaSb/InSb/GaSb combination”, 49th International Astronautical Congress (Melbourne, Australia, 1998) IAF-98-J.4.09.

[23] N. Shibata, Y. Hayakawa, Y. Okano, T. Ozawa, K. Balakrishnan, T. Kimura, Y. Enomoto, M. Katsumata, S. Abe, H. Komatsu, M. Miyazawa, A. Hirata, K. Arafune, N. Imaishi, T. Koyama, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, “Pleliminary experiment of InGaSb growth in the space station”, 50th International Astronautical Congress (Amsterdam, The Netherlands, 1999) IAF-99-J.4.02.

[24] T. Kimura, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata, M. Miyazawa, N. Imaishi, K. Arafune, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, “Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations”, J. Jpn Soc. Microgravity Appl. **15** (1999) 472-475.

第 3 章 InGaSb 液相成長溶液内対流，濃度分布の数値解析

3.1 はじめに

本章では三元混晶 InGaSb の溶解に関し，第 2 章で述べた地上および回収衛星を用いた微小重力環境での溶解・成長実験の結果[1,2]を踏まえ，固液界面、濃度分布における重力の影響について数値計算を行い議論した[3,4]．また，GaSb の溶解過程における温度条件依存性，重力レベル依存性も同様に数値解析により求めた[5]．

3.2 数値解析モデル

3.2.1 解析条件

本研究での地上 1G 環境下での InGaSb 成長のような対流，温度分布および濃度分布が中心軸に対して非対称となる輸送現象の数値解析を実施するには，本来，三次元円筒座標系による解析が必要である．しかし，三次元円筒座標系の解析は複雑であり膨大な計算量が必要である．さらに本研究の材料系は液相，固相間の相変化を伴い，その解析を三次元円筒座標系に拡張することはいたずらにモデルを複雑化させるだけで，現在のところ必ずしも最適の選択とは言えない．そこで，実験で得られた現象を理解するのに必要かつ十分なモデルを得ることを目的とした．そのため，二次元矩形座標系で重力を考慮した解析を実施し，溶液内濃度分布，固液界面形状について実験結果との定性的な比較検討をおこなう[6]．図 3-1 に解析モデル図を示す．解析は InGaSb 成長実験に適合させるためにサンドイッチ構造二次元軸矩形定型坩堝とし，坩堝側壁に温度$T_{y1}(y,t)$および$T_{y2}(y,t)$を与え，両端を$T_{W1}(t)$，$T_{W2}(t)$で一定とした．固液界面は温度，濃度の固液界面の両バランス式および第 2 章の図 2-1 に示した InSb-GaSb 擬似二元相図[7]を満たす位置として決定した．ただし，坩堝は熱伝導のみを考慮した．また，左端から固液界面までの距離を結晶長の関数として定義し，固液界面 1 までの距離を関数$f(x)$，固液界面 2 までの距離を$s(x)$とした．また，相変化を伴う非定常解析を行うために，境界温度条件が任意の温度プロファイルに添って時間的に変化するものとした．さらに解析の前提として溶液は非圧縮性であること，Boussinesq

近似に従うこと，結晶の溶融にともなう体積変化はないものとした．

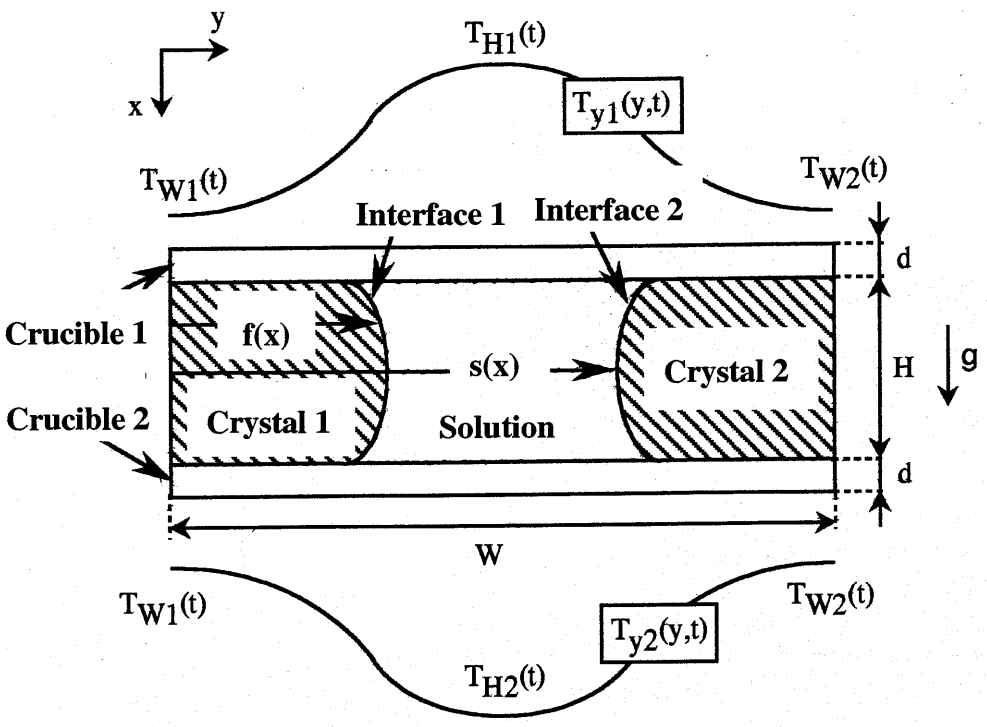


図 3-1 解析モデル図

3.2.2 解析基礎式および境界条件

連続式(流体の物質収支式)，Navier-Stokes 式(運動方程式)，エネルギー方程式，拡散方程式を解析基礎式とした．

● 連続式:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}=0 \tag{3.1}$$

● Navier-Stokes 式

①x軸方向

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right)-g\beta_T\Delta T_l-g\beta_c c_l \tag{3.2}$$

②y軸方向

$$\frac{\partial v_y}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_y}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_y}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}\right) \tag{3.3}$$

● エネルギー方程式:

①融液領域

$$\frac{\partial T_l}{\partial t}+v_x\frac{\partial T_l}{\partial x}+v_y\frac{\partial T_l}{\partial y}=\alpha\left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_l}{\partial y^2}\right) \tag{3.4}$$

②結晶領域 1 および結晶領域 2

$$\frac{\partial T_s}{\partial t}=\alpha_s\left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2}\right) \tag{3.5}$$

③坩堝領域 1 および坩堝領域 2

$$\frac{\partial T_c}{\partial t}=\alpha_s\left(\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_c}{\partial y^2}\right) \tag{3.6}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial c_l}{\partial t}+v_x\frac{\partial c_l}{\partial x}+v_y\frac{\partial c_l}{\partial y}=D\left(\frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c_l}{\partial y^2}\right) \tag{3.7}$$

続いて, 図 3-1 解析モデル図の融液領域, 結晶 1 領域, 結晶 2 領域, 固液界面, 坩堝 1 領域, 坩堝 2 領域それぞれの境界条件を熱および濃度のバランス式を考慮して定めた. 詳細は付録 a に示す. 以上で示した解析基礎式および境界条件を次に示す渦度関数, 流関数を用いて変換する.

$$\omega=\frac{\partial v_x}{\partial x}-\frac{\partial v_y}{\partial y} \tag{3.8}$$

$$v_x=\frac{\partial \psi}{\partial y} \tag{3.9}$$

$$v_y=-\frac{\partial \psi}{\partial x} \tag{3.10}$$

3.2.3 解析基礎式および境界条件の座標変換

基礎式および境界条件を無次元化した後，固液界面を境界のひとつとして溶液内対流および溶液，結晶温度の計算を行うため以下に示す独立変数を用い座標変換を行う[8].

・結晶 1 領域;

$$\eta = \frac{Y}{F(X,\tau)} \tag{3.11}$$

・融液領域;

$$\xi = \frac{Y - F(X,\tau)}{S(X,\tau) - F(X,\tau)} \tag{3.12}$$

・結晶 2 領域

$$\gamma = \frac{Y - S(X,\tau)}{A - S(X,\tau)} \tag{3.13}$$

座標変換後の解析基礎式を以下に示す.

● Navier-Stokes 式;

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\tau} + \frac{\partial\Omega}{\partial\tau} + V_X\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} + \frac{\partial\Omega}{\partial X}\right) + V_Y\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}$$

$$= P_r\left[\left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\xi^2} + 2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\Omega}{\partial X\partial\xi} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} + \frac{\partial^2\Omega}{\partial X^2}\right]$$

$$+ Gr_T P_r^{\,2}\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi} + Gr_c P_r^{\,2}\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial\xi} \tag{3.14}$$

ただし,

$$V_X = \frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\psi}{\partial\xi} \tag{3.15}$$

$$V_Y = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \psi}{\partial \xi} + \frac{\partial \psi}{\partial X}\right) \tag{3.16}$$

● 渦度方程式

$$\Omega = \left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \partial \xi} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} \tag{3.17}$$

● エネルギー方程式

① 融液領域

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta_l}{\partial \tau} + V_X\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} + \frac{\partial \theta_l}{\partial X}\right) + V_Y\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_l}{\partial V}$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 \theta_l}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 \theta_l}{\partial X \partial \xi} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \theta_l}{\partial X^2} \tag{3.18}$$

② 結晶領域 1 および結晶領域 2

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \varsigma}\frac{\partial \varsigma}{\partial \tau} + \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{\alpha_s}{\alpha_l}\left[\left\{\left(\frac{\partial \varsigma}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varsigma}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial \varsigma^2} + 2\frac{\partial \varsigma}{\partial X}\frac{\partial^2 \theta_s}{\partial X \partial \varsigma} + \frac{\partial^2 \varsigma}{\partial X^2}\frac{\partial \theta_s}{\partial \varsigma} + \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial X^2}\right] \tag{3.19}$$

$\varsigma = \eta$ (結晶領域 1)または γ (結晶領域 2)

③ 坩堝領域 1 および坩堝領域 2

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} = \frac{\alpha_c}{\alpha_l}\left(\frac{\partial^2 \theta_c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta_c}{\partial Y^2}\right) \tag{3.20}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial c_l}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial c_l}{\partial \tau} + V_X\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial \xi} + \frac{\partial c_l}{\partial X}\right) + V_Y\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial V}$$

$$= \frac{P_r}{Sc}\left[\left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 c_l}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 c_l}{\partial X \partial \xi} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial c_l}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 c_l}{\partial X^2}\right] \tag{3.21}$$

境界条件は付録 b に示すとおりである.

3.2.4 濃度項の取り扱い方法

以上で示した濃度(組成比) c_l は，固液界面の濃度バランス式で結晶成長を想定した偏析係数 $k_0 = c_s / c_l$ を用いる解析基礎式および境界条件である．従って，結晶が溶解していく溶液成長の解析には適用することができない．そこで溶液成長の解析を行うために偏析係数を消去する以下の濃度[9]を導入する．

$$C_L = \frac{c_l - 1}{\Delta C} \tag{3.22}$$

ただし，$\Delta C = -1$とする．

(3.22)式に示す濃度を導入し，座標変換後の濃度項を含む解析基礎式を以下のように書き換える．

● Navier-Stokes 式

① X 軸方向

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right) - g\beta_T \Delta T_l - g\beta_C C_L \tag{3.23}$$

上記(3.23)式を渦度・流関数で変換し，無次元化したのち，座標変換を行うと下式となる．

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \Omega}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + V_X\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} + \frac{\partial \Omega}{\partial X}\right) + V_Y \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} \\
&= P_r\left[\left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial X \partial \xi} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial \Omega}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial X^2}\right] \\
&\quad + Gr_T P_r^{\,2}\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} + Gr_C \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}
\end{aligned} \tag{3.24}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_L}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_L}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial y^2}\right) \tag{3.25}$$

上記(3.25)式を無次元化したのち，座標変換を行うと下式となる．

$$\frac{\partial C_L}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau}+\frac{\partial C_L}{\partial \tau}+V_X\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}+\frac{\partial C_L}{\partial X}\right)+V_Y\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}$$

$$=\frac{\Pr}{Sc}\left[\left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 C_L}{\partial \xi^2}+2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 C_L}{\partial X \partial \xi}+\frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}+\frac{\partial^2 C_L}{\partial X^2}\right] \quad (3.26)$$

境界条件は付録 c に示すとおりである．

3.2.5 解析基礎式および境界条件の離散化

本解析では解析基礎式および境界条件を有限差分法により離散化した．解析基礎式の離散化において，対流項は三次の風上差分[10]，拡散項は二次の中心差分，非定常項は一次の前進差分を適用した．ここで，格子刻み幅は半径方向をΔX，溶液内のξ軸方向を$\Delta\xi$，結晶 1 内のη軸方向を$\Delta\eta$，結晶 2 内のγ軸方向を$\Delta\gamma$，坩堝 1 のY軸方向で溶液対応領域を$\Delta YL1$，結晶 1 対応領域を$\Delta YS1$，結晶 2 対応領域を$\Delta YS2$，坩堝 2 のY軸方向で溶液対応領域を$\Delta YL2$，結晶 1 対応領域を$\Delta YS3$，結晶 2 対応領域を$\Delta YS4$と定義した．このような格子刻みを定義することにより固液界面位置が変化しても，溶液および結晶と坩堝との解析格子が不連続になることなく解析が可能となる．また，格子刻み幅は等間隔として離散化を行った．離散化式を SOR(Successive Over-Relaxation Method)により非定常解を求めた．

3.2.6 解析モデルの簡略化

InGaSb 溶液成長および結晶成長の解析を実施する前に，InSb 結晶，融液のみの GaSb 濃度を考慮しない条件で溶液内温度差自然対流および温度の定常解析を行った．図 3-2 にはサンドイッチ構造の InSb の温度分布および等流量線を，図 3-3 には固液界面形状を示す．境界条件として坩堝側壁に与えた温度勾配は衛星実験結果より，$\partial T/\partial Y = 1.23\,K/mm$で一定とした．坩堝サイズは実験に合わせ，結晶および溶液高さ$H = 9mm$，長さ$W = 76mm$とし，坩堝材料は石英とし，坩堝厚み$d = 2mm$として解析を行った．表 3-1 に石英の物性値を示す[11]．解析格子数はX軸方向を 63，Y軸方向 148 と設定した．

図3-2の温度分布と等流量線より，実験結果に即した条件で上下の坩堝に同じ温度分布を与えることにより溶液中心に対称の分布を持つことが解った．また，図 3-3 より固液界面形状は温度差自然対流による対流伝熱の効果により，結晶上部の溶解が若干促進されることがわかった．従って，三元化合物半導体の溶液成長および結晶成長の数値解析を行う場合，濃度を考慮しない定常解析では実験結果を反映することができない．また，図 3-2 の結果より，溶液中心にほぼ対称となることが確認された．よって，今後は図 3-1 に示す解析領域の半分を解析の対象領域として，解析モデルの簡略化を行う．簡略化した解析モデルを図 3-4 に示す．この解析モデルの簡略化により解析速度の向上が期待される．

表 3-1 石英(坩堝)の物性値

ρ [kg/m^3]	2,200
λ_R [W/(m・K)]	1.62
λ_Z [W/(m・K)]	1.62
C_p [J/(kg・K)]	906.3

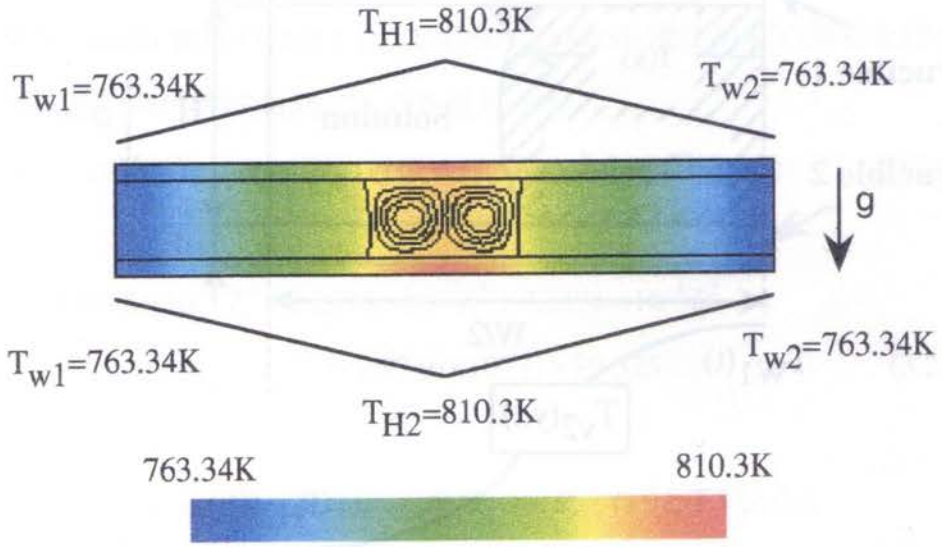


図 3-2　InSb の温度分布と等流量線

$(Gr_T = 6.29\times10^4,\ \Delta\Psi = 0.1,\ \Psi_{max} = 0.454,\ \Psi_{min} = -0.453)$

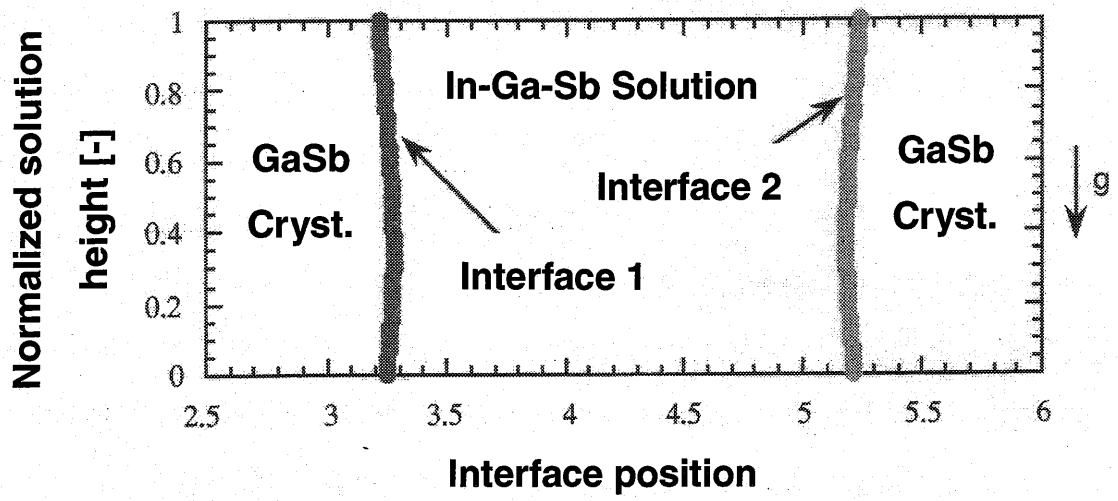


図 3-3　サンドイッチ構造試料の固液界面解析結果

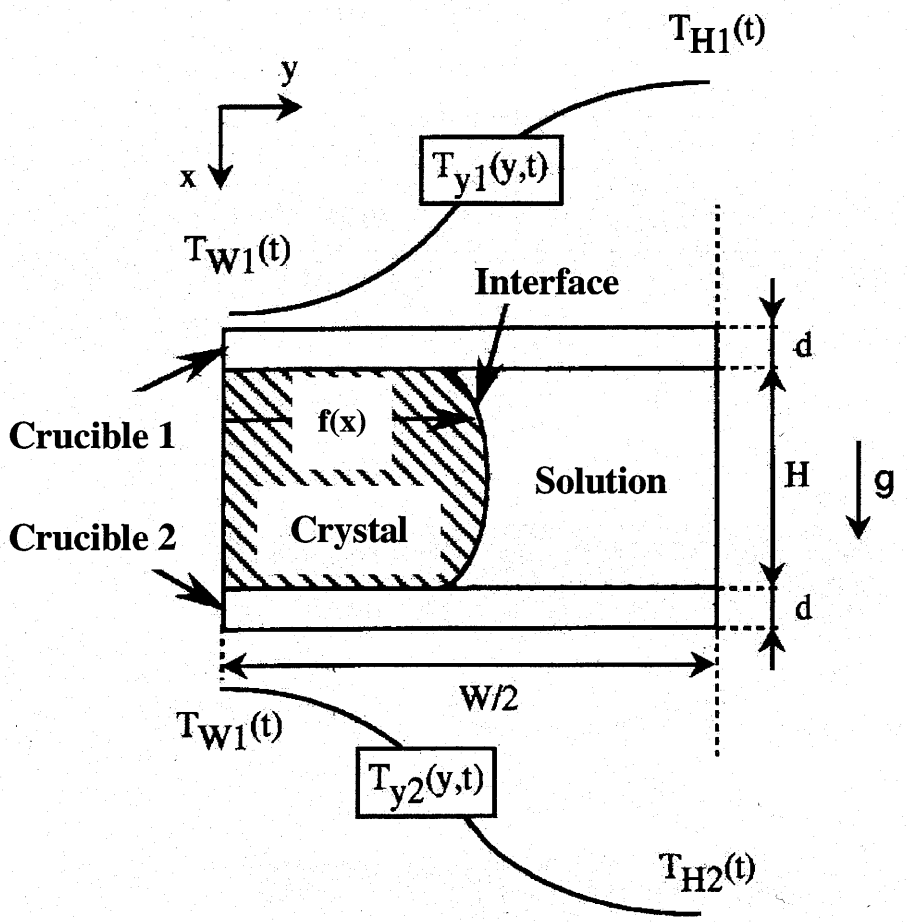


図 3-4 簡略化した解析モデル図

3.3 解析結果および考察

3.3.1 InGaSb 溶液成長に関する非定常解析

InGaSb 三元化合物半導体溶液成長の非定常解析を実施するにあたり，実験結果と比較検討するために，解析サイズ，温度条件について，極力実験条件に即した設定を行った．解析サイズは結晶および溶液高さ$H = 9mm$，長さ$L = 76mm$つまりその半分の長さ$38mm$を解析全長とし，石英坩堝厚み$d = 2mm$とした．石英坩堝の側壁に与えた温度勾配は衛星実験結果より$\partial T/\partial Y = 1.23\,K/mm$で一定とした．また，非定常解析を行うために温度勾配$\partial T/\partial Y = 1.23\,K/mm$を保ち，加熱温度を$1.0\,K/\mathrm{min}$で上昇させ，InGaSb 溶液成長の解析を行った．格子数は石英坩堝領域も含め，X 軸方向を 63，Y 軸方向 109 と設定した．

InGaSb 溶液成長に関する非定常解析を行うにあたり，解析の初期条件の設定が重要である．今回の解析で用いた初期条件は衛星実験を模擬した解析および地上実験を模擬した解析の両方に適用できるようにするため熱伝導のみを考慮した InSb 結晶および溶液の定常解を用いた．解析領域内の熱バランスを満たした状態からの定常解析を開始することで，非定常解析がより安定して進行することが期待される．解析に用いた初期条件を図 3-5 に示す．初期状態の融液は InSb のみとして，非定常解析の開始と同時に GaSb 結晶の溶解が開始すると仮定する．また，GaSb の InSb 融液への拡散係数D=10^{-8}(m^2/s)[12]で一定とし，InSb 濃度と GaSb 濃度の和を 1 として溶液内の GaSb 濃度分布の解析を行った．また，溶液および結晶の物性値は InSb のものを適用した．

また，InSb-GaSb 擬似二元相図の近似式は，便宜上，液相線を用いた．近似式を以下に示す．

$$c_i = 3.5896\times10^{-10}T_i^4 - 8.2758\times10^{-7}T_i^3 + 7.2136\times10^{-4}T_i^2 - 2.7746\times10^{-1}T_i + 39.325 \qquad (3.27)$$

(3.27)式の温度を無次元化し，(3.22)式で濃度の変更を行うと下式となる．

$$C_i = -8.2162\times10^{-6}\theta_i^4 + 1.3725\times10^{-4}\theta_i^3 - 1.7477\times10^{-3}\theta_i^2 - 4.2251\times10^{-2}\theta_i + 9.9854\times10^{-1} \qquad (3.28)$$

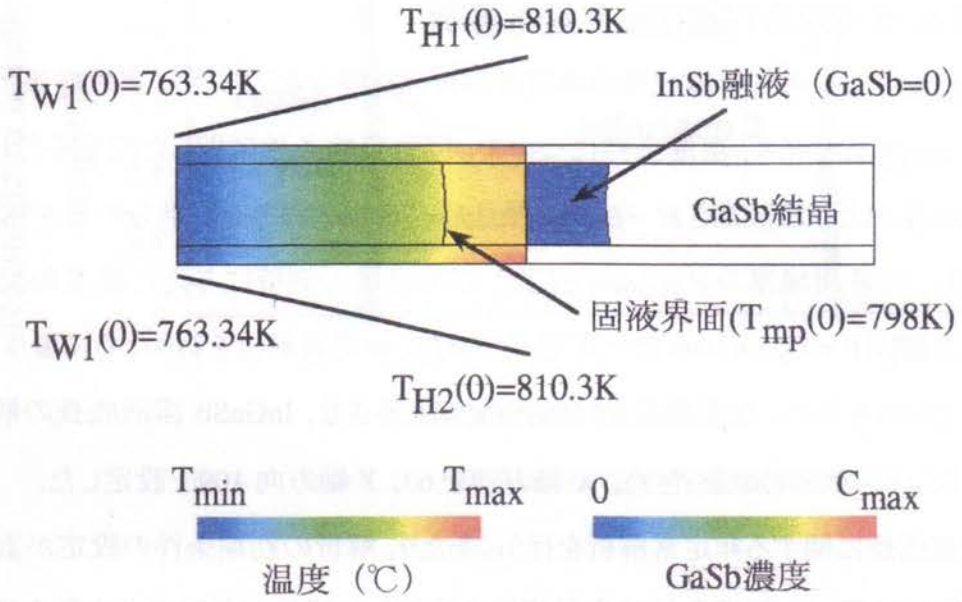


図 3-5 解析に用いた初期条件

3.3.2 衛星実験を模擬した解析結果および考察

衛星実験を模擬した解析を行うために重力を無視し，温度差および濃度差による Grashof 数をそれぞれ $Gr_T = 0$ および $Gr_C = 0$ として，溶液内が純粋に拡散が支配する非定常解析を行った．図 3-6 に衛星実験を模擬した温度分布および GaSb 濃度分布の解析結果を示す．図 3-6 より固液界面形状はほぼ平坦であり，GaSb 濃度分布は固液界面に対してほぼ平行に溶液中央方向に拡散している．拡散係数 $D = 10^{-8}(m^2/s)$と小さいため溶液内への GaSb の拡散が小さいことがわかる．

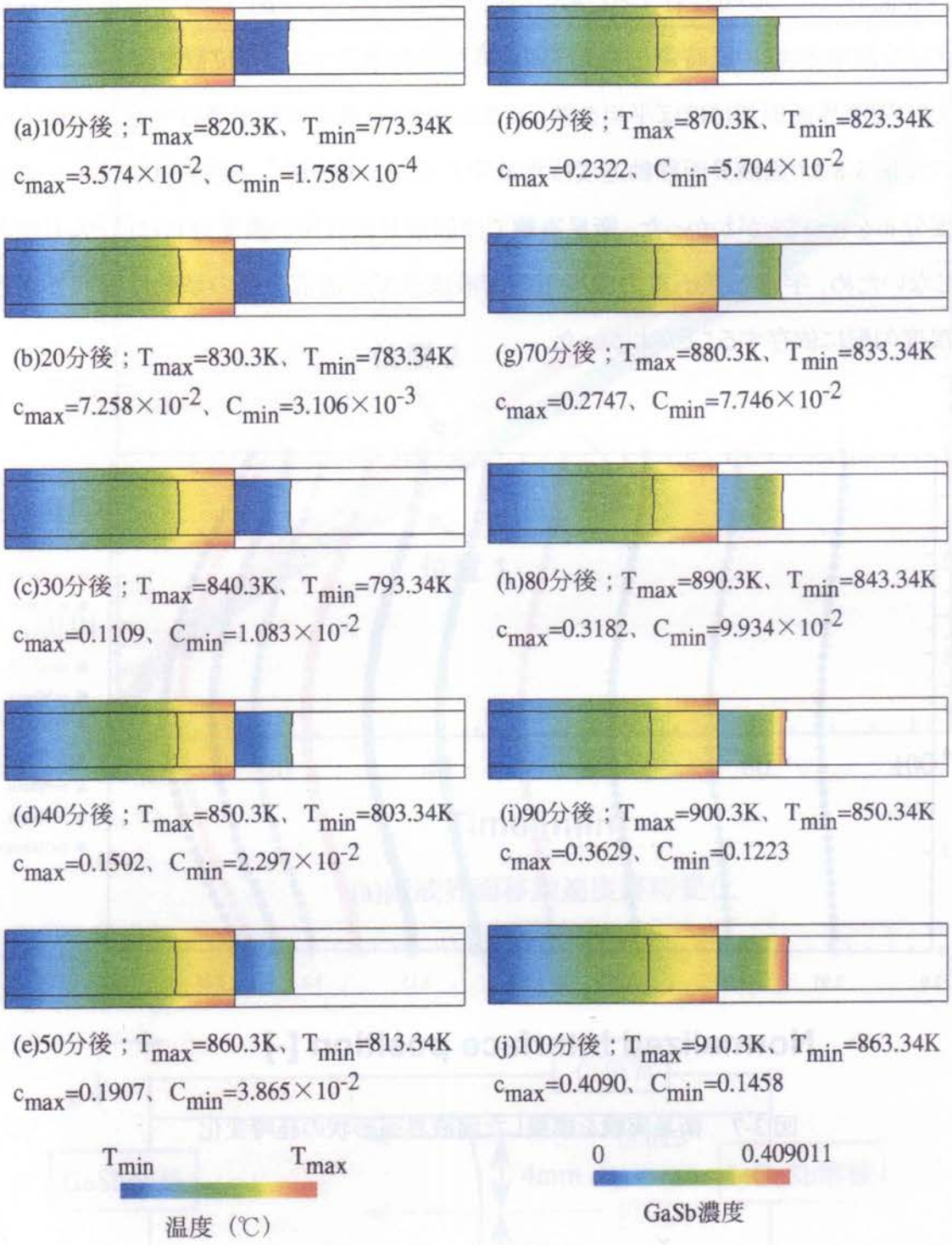


図 3-6 衛星実験を模擬した InGaSb 溶液成長における時間経過に伴う温度分布(左側)と溶液内 GaSb 濃度(右側)の推移

以上，衛星実験を模擬した解析結果より固液界面形状については，実験結果とほぼ定性的に一致した．また，溶液内濃度については，実験結果は InGaSb 結晶内の組成比分布であるため単純な比較はできないが，x 軸方向の濃度差が生じなかった点で一致した．

固液界面形状について注目するために，固液界面のプロットを図 3-7 に，固液界面移動速度(GaSb 溶解速度)の経時変化および固液界面移動速度モニター位置を図 3-8 に示す．図 3-7 より固液界面形状はほぼ平坦を保ったまま GaSb 結晶の溶解が進行することがわかった．また，図 3-8 より固液界面移動速度は溶液中心部分が最も速く，溶液中心に対して対称な速度分布をもつことがわかった．衛星実験では固液界面近傍の濃度分布にほとんど差異が生じないため，宇宙の微小重力環境下の溶液成長での固液界面の挙動は固液界面近傍の温度勾配に依存することがわかった．

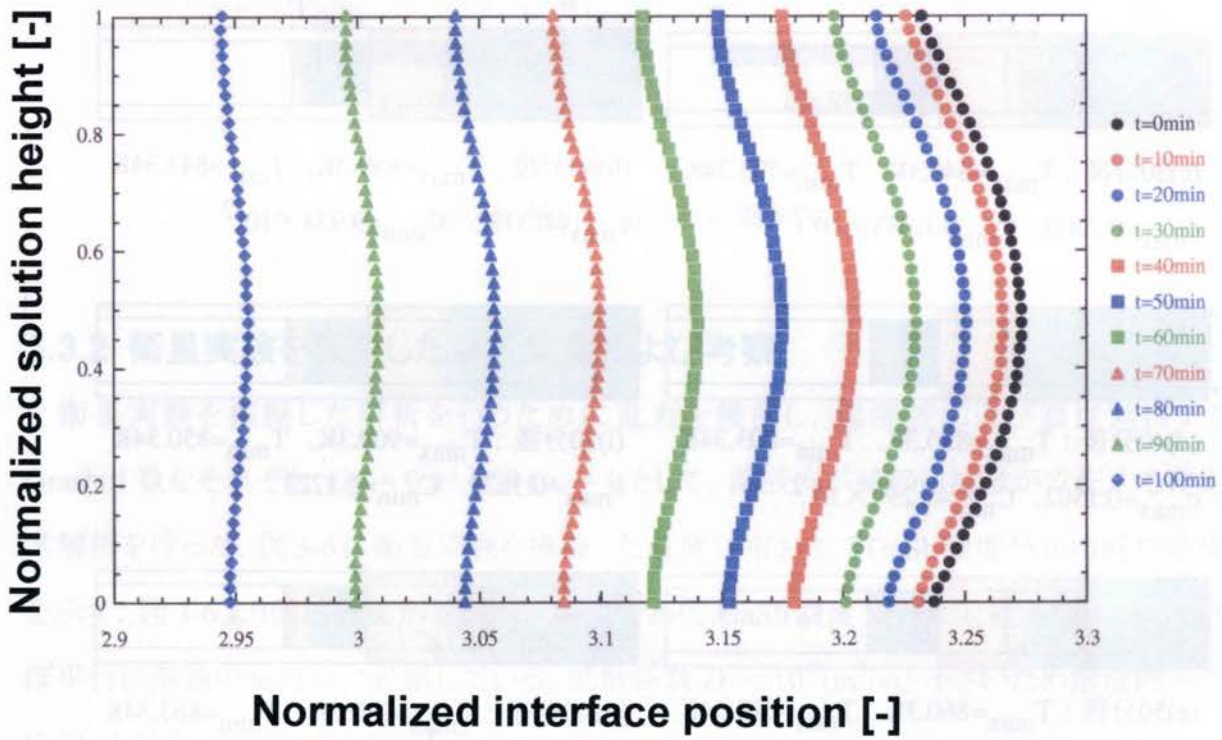
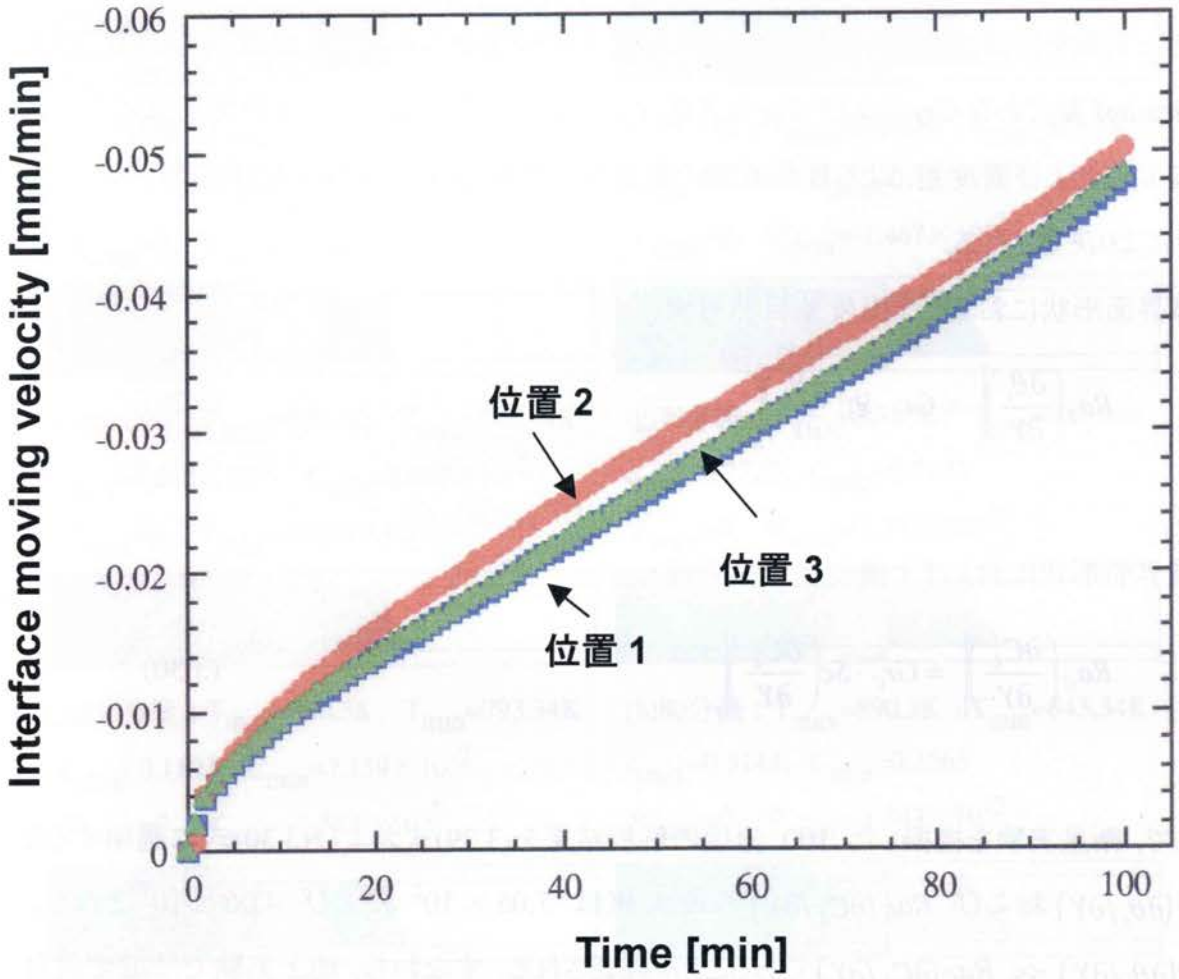
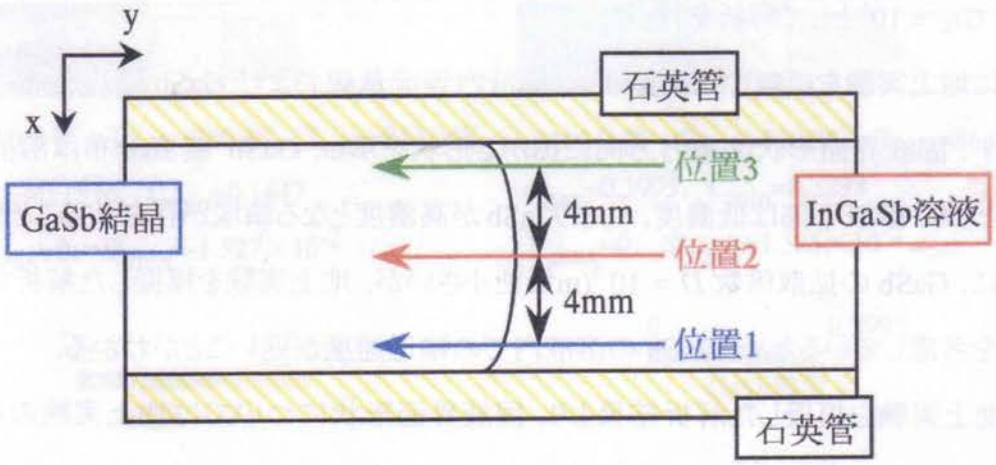


図 3-7　衛星実験を模擬した固液界面形状の経時変化



(a)固液界面移動速度経時変化



(b)固液界面移動速度モニター位置

図 3-8　衛星実験を模擬した解析の(a)固液界面移動速度の経時変化

および(b)固液界面移動速度モニター位置

3.3.3 地上実験を模擬した解析結果および考察

地上実験を模擬した解析を行うためには，重力の効果を入れるため温度および濃度による Grashof 数である Gr_T および Gr_C を考慮する必要がある．ここで，固液界面形状におよぼす温度差および濃度差による自然対流の影響は以下に示す固液界面近傍におけるパラメータにより決定される．

固液界面形状におよぼす温度差自然対流:

$$Ra_T\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial Y}\right)\bigg|_i = Gr_T\cdot\Pr\left(\frac{\partial\theta_l}{\partial Y}\right)\bigg|_i \tag{3.29}$$

固液界面形状におよぼす濃度差自然対流:

$$Ra_C\left(\frac{\partial C_L}{\partial Y}\right)\bigg|_i = Gr_C\cdot Sc\left(\frac{\partial C_L}{\partial Y}\right)\bigg|_i \tag{3.30}$$

そこで，衛星実験を模擬した 100 分後の解析結果を(3.29)式および(3.30)式に適用すると $Ra_T(\partial\theta_l/\partial Y)$ および $Ra_C(\partial C_L/\partial Y)$ の最大値は 7.05×10^2 および 4.06×10^7 となり，$Ra_T(\partial\theta_l/\partial Y) << Ra_C(\partial C_L/\partial Y)$ であることが確認される．すなわち，地上実験では温度差自然対流の寄与は小さく，濃度差自然対流が支配的であることが予想される．したがって，地上実験を模擬した解析では温度差による自然対流を無視し，濃度差による自然対流のみを考慮する．$Gr_C = 10^6$ として解析を行った．

図 3-9 に地上実験を模擬した温度分布，溶液内等流量線および GaSb 濃度分布の解析結果を示す．固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示し，GaSb 濃度分布は溶液上部は高濃度となり，溶液下部は低濃度，つまり InSb が高濃度となる領域が存在することがわかった．さらに，GaSb の拡散係数 $D = 10^{-8}(\mathrm{m^2/s})$と小さいが，地上実験を模擬した解析では溶液内対流を考慮しているため，GaSb の溶液内での輸送速度が速いことがわかる．

以上，地上実験を模擬した解析結果より，固液界面形状については地上実験の結果とほぼ定性的に一致した．また，溶液内濃度分布に関しても GaSb および InSb 濃度分布に重力方向に強い濃度差が生じる点で一致した．一方，温度分布は濃度分布に比較し対流による影響が小さい．これは，溶液の熱拡散率$\alpha_l = 1.36\times10^{-5}(\mathrm{m^2/s})$と拡散係数 $D = 10^{-8}(\mathrm{m^2/s})$に比較して非常に大きいためである．

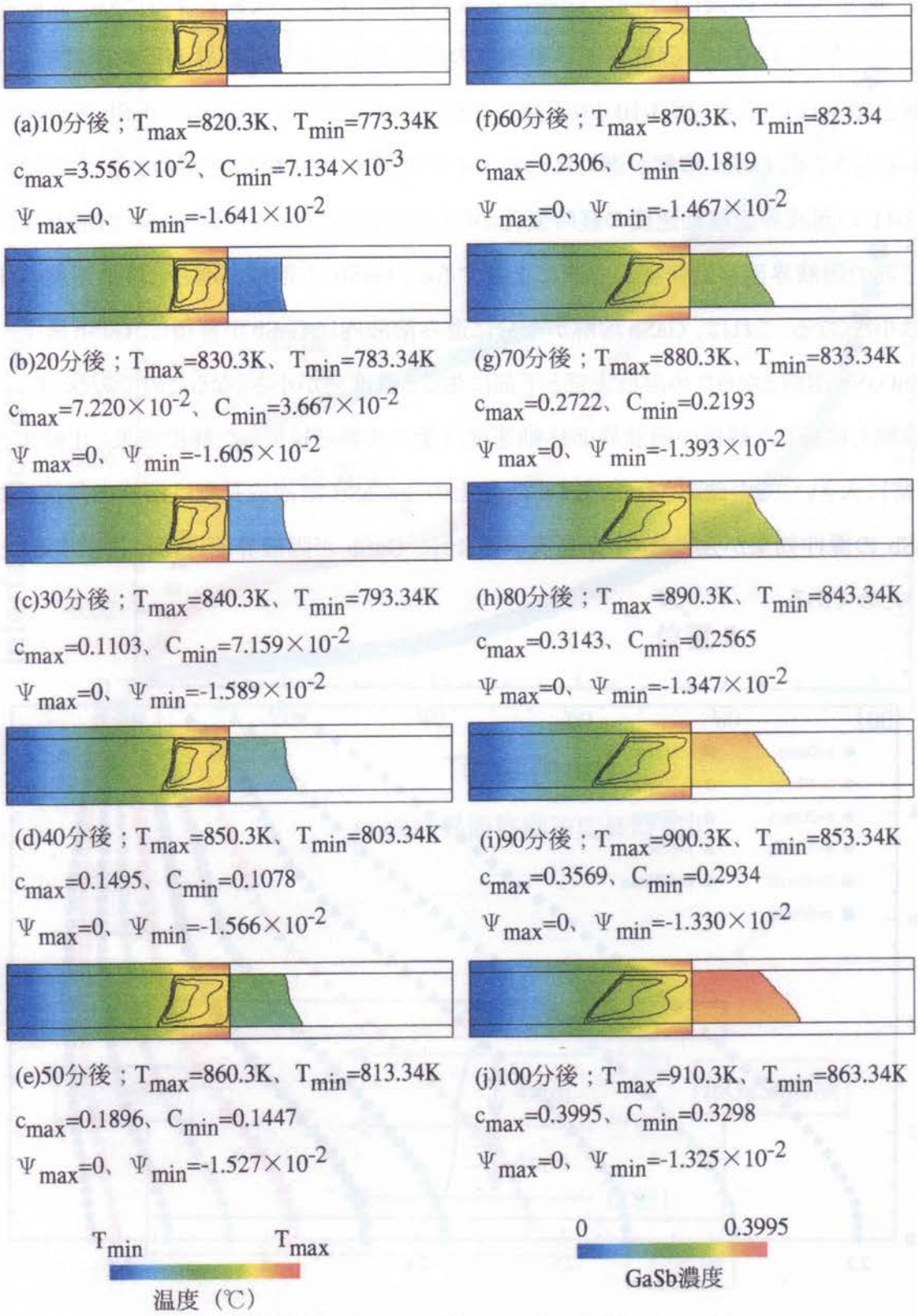


図 3-9 地上実験を模擬した InGaSb 溶液成長における時間経過に伴う温度分布(左側)と溶液内 GaSb 濃度(右側)の推移

次に，衛星実験を模擬した解析と同様に固液界面形状について注目するために固液界面のプロットを図 3-10 に，固液界面移動速度の経時変化および固液界面移動速度モニター位置を図 3-11 に示す．図 3-10 より固液界面形状の重力方向の拡がりは GaSb 溶解開始直後が最も大きく，GaSb 溶解が進むにつれてその効果は小さくなることがわかる．この傾向は図 3-11 の固液界面移動速度の経時変化からも読み取ることができる．GaSb 溶解直後は溶液下部の固液界面移動速度が急速に上昇するが，GaSb の溶解が進むと移動速度の加速度は小さくなる．これは，GaSb 溶解が十分に進み溶液内に GaSb が蓄積し，GaSb 濃度の高い InGaSb 溶液となるため溶液上部と下部に生じる濃度差が小さくなるためである．また，地上実験を模擬した解析の固液界面移動速度は衛星実験を模擬した解析結果と比較すると，非常に大きいことが確認された．これは，地上の InGaSb 溶液成長では溶液内対流による GaSb の攪拌効果が強いため，衛星実験のように GaSb が固液界面近傍に蓄積することがないためである．

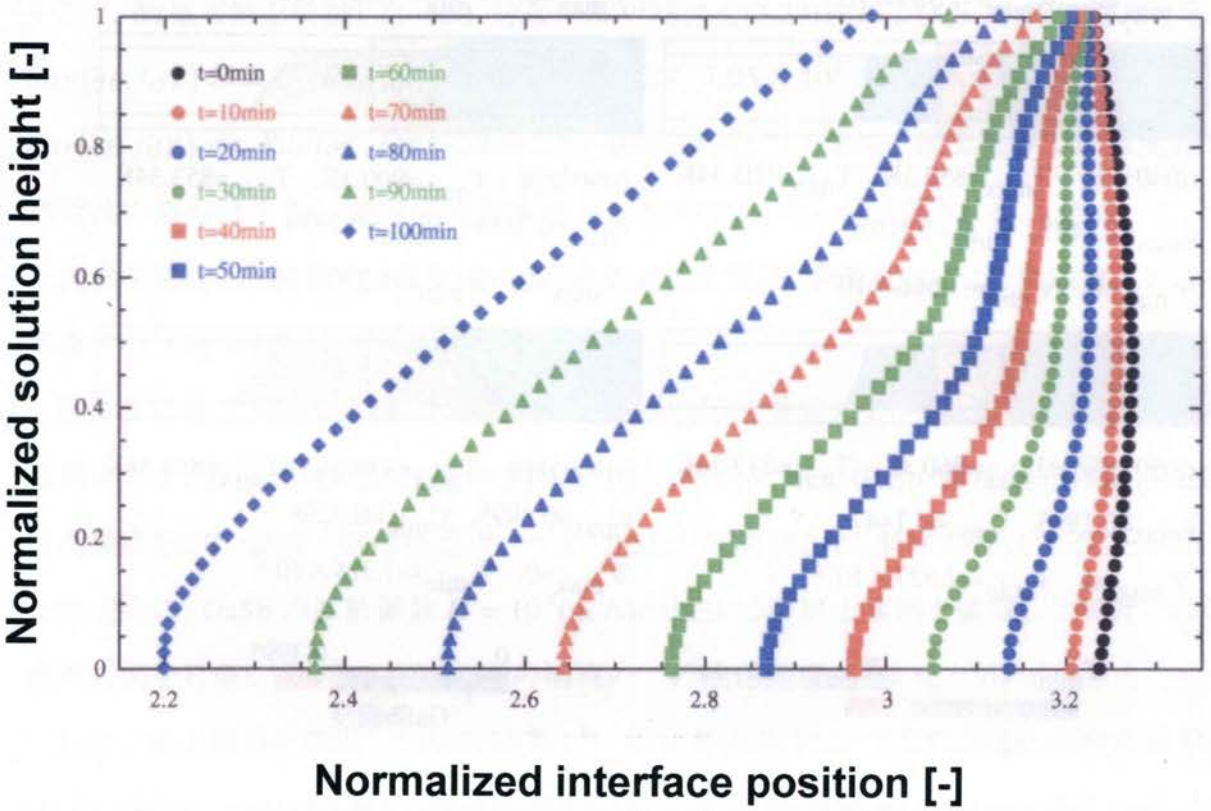
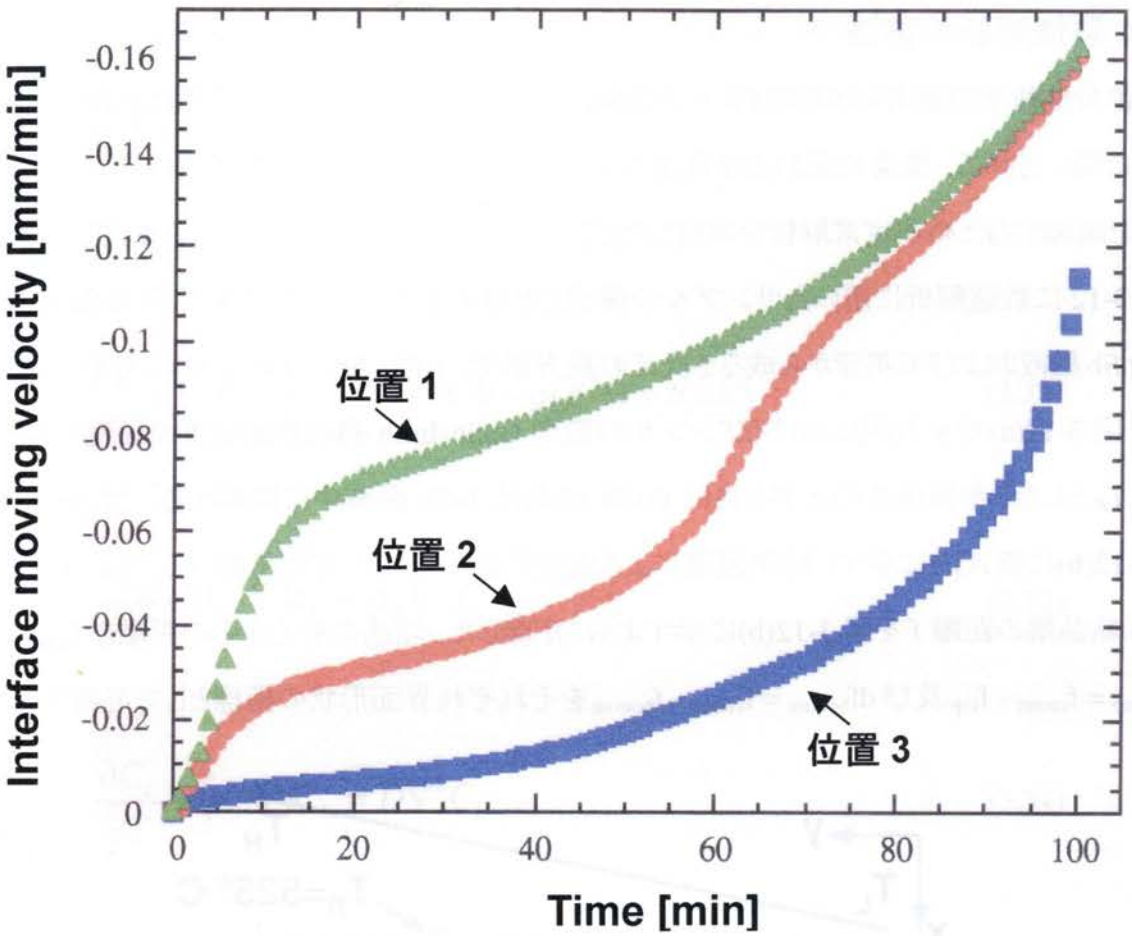
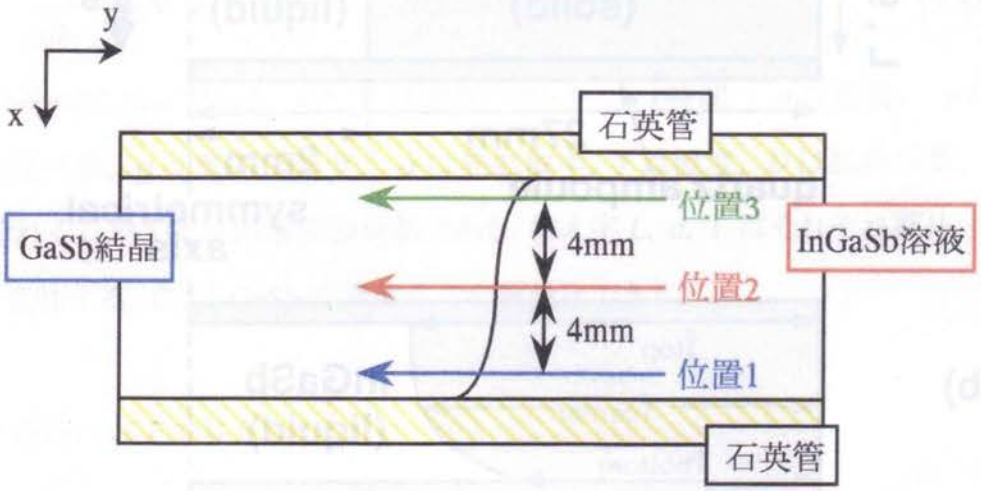


図 3-10 地上実験を模擬した固液界面形状の経時変化



(a)固液界面移動速度経時変化



(b)固液界面移動速度モニター位置

図 3-11 地上実験を模擬した解析の(a)固液界面移動速度の経時変化

および(b)固液界面移動速度モニター位置

3.4 GaSb 溶解過程の温度条件，重力レベル依存性

3.4.1 数値解析の方法

本節では種々の重力レベルにおいて GaSb の InSb 融液への非定常溶解における対流効果に関し述べる．温度勾配および昇温率をパラメータとして溶質の濃度差対流および熱対流を議論するため非定常解析を実施した[5].

図 3-12 に数値解析に用いたサンプルの構成と座標系を示す．計算対象部分は GaSb 結晶，InSb 融液および石英管から成る 2 次元の長方形で，107(x 軸)×148(y 軸)に分割されている．図 3-12(a)で y 方向におけるアンプル外壁の GaSb-InSb 初期界面位置の温度を参照温度 T_R とした．参照温度の上昇と共に GaSb 結晶は InSb 融液中に溶解する．この様子を図 3-12(b)に模式的に示す．時間経過による固液界面の形状の変化を調べるため，界面と GaSb 結晶端の距離 f を図 3-12(b)に示すように定義した．結晶の中心からの距離を f_{center} とし，$df_{top} = f_{center} - f_{top}$ 及び $df_{bottom} = f_{center} - f_{bottom}$ をそれぞれ界面形状の指標として定義する．

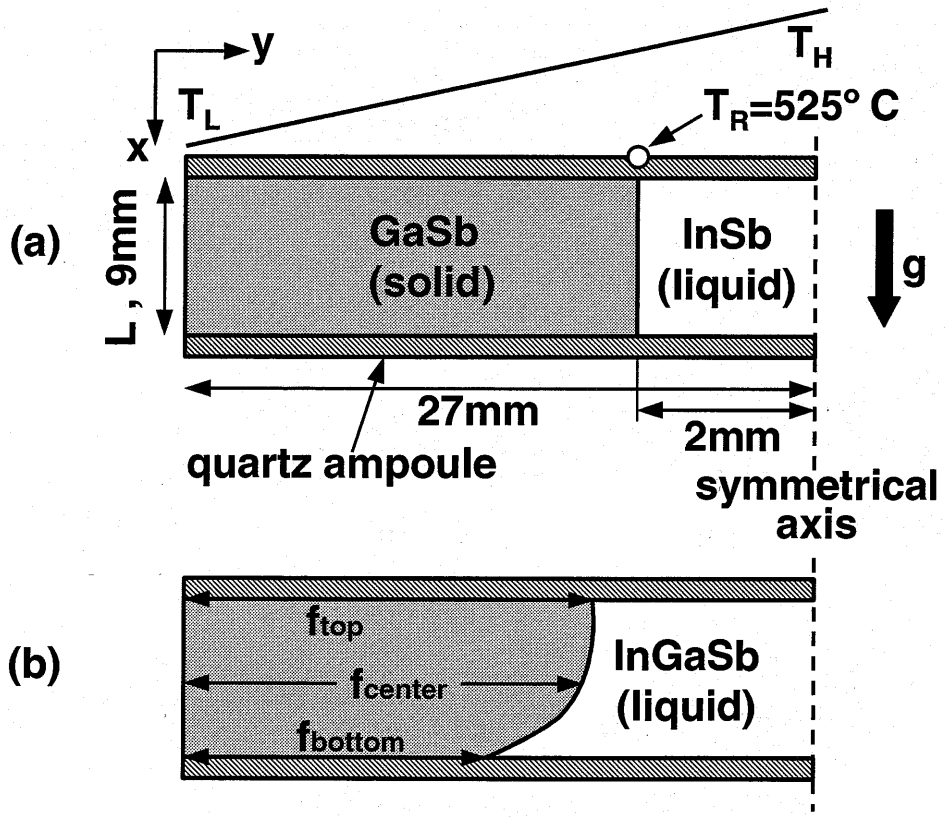


図 3-12 数値解析に用いた模式図と座標系

(a) 初期状態, (b) 溶解時

数値解析ではこれまでと同様に (i) 液体は非圧縮性で Newton 流体である, (ii) Boussinesq 近似が成立すること, (iii) 溶解による体積及び物性の変化は無視すること, (iv) 自由表面が存在しないことを仮定した. 溶液の支配方程式は以下のとおりである.

$$\nabla \cdot V = 0 \tag{3.31}$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + (V \cdot \nabla)V = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \nu \nabla^2 V - g(\beta_T \Delta T + \beta_C \Delta C) \tag{3.32}$$

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} + (V \cdot \nabla)T_L = \alpha_L \nabla^2 T_L \tag{3.33}$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial T} + (V \cdot \nabla)C_L = D \nabla^2 C_L \tag{3.34}$$

固体およびアンプルの支配方程式は以下の熱伝導方程式である:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha_i \nabla^2 T_i \tag{3.35}$$

ここで, $i = s$ または a である. また, V は速度ベクトル, t は時間, ρ は密度, p は圧力, ν は動粘性係数, g は重力加速度, α は熱拡散率, T は温度, D は拡散係数, β_T および β_C はそれぞれ熱および溶解膨張係数である. 添え字 L, a, s はそれぞれ液体, アンプル, 固体を意味する. C_L は GaSb の液体中での質量比である.

境界条件は以下で与えられる.

i) 液体/アンプル界面方向:

$$V = 0, \quad \lambda_L \frac{\partial T_L}{\partial x} = \lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial x}, \quad T_L = T_a, \quad \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0 \tag{3.36}$$

ii) 固体/アンプル界面方向:

$$\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = \lambda_a \frac{\partial T_a}{\partial x}, \quad T_s = T_a \tag{3.37}$$

ここで, λは熱伝導率である.

iii) 固体/液体界面方向:

$$V = 0 \tag{3.38}$$

$$\rho_s L \frac{\partial f}{\partial t} = \lambda_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) - \lambda_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial T_L}{\partial x} \right) \tag{3.39}$$

$$(C_s - C_L) \frac{\partial f}{\partial t} = D \left(\frac{\partial C_L}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \tag{3.40}$$

iv) 計算領域の左側方向

$$T_a = T_s = T_{Low} \tag{3.41}$$

(3.39)式および(3.40)式は固体-液体方向の熱および質量バランス式である[9]. ここで, Lは潜熱で C_Sは固体中 GaSb の質量比である. この場合, C_Sの値は 1 であるため, 下式が得られる.

$$(1 - C_L) \frac{\partial f}{\partial t} = D \left(\frac{\partial C_L}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \tag{3.42}$$

これら方程式の関連付けのため, InSb-GaSb 擬似二元相図の液相線を用いた[7].
支配方程式および境界条件は無次元方程式に変換し, 境界固定法を適用した. 方程式は有限差分法により離散化した. 慣性項, 粘性項には 3 次の風上差分スキーム及び 2 次の中

心差分スキームをそれぞれ適用し，時間ステップには完全間接スキームを適用した．離散支配方程式および境界条件は SOR(Successive over relaxation)法により解いた．アンプル外部の温度勾配 T'，昇温率 H_R 及び重力レベル g_L などの制御パラメータはそれぞれ 1.23～5.0 ℃/mm，10～40 ℃/min，10^{-6}G～1G の範囲で変化させた．計算に使用した物理的特性は文献[11]を参照した．

3.4.2 溶解過程の温度条件依存性の解析

図 3-13(a)から図 3-13(c)に T'，H_R 及び g_L が 1.23℃/mm，10℃/min，1G，参照温度 T_R がそれぞれ 550℃，600℃，650℃の等流関数線(右側)および GaSb 等濃度線(左側)を示す．液体 GaSb (6.01 g/cm^3)の密度は液体 InSb (6.32 g/cm^3)に比べ小さいため，溶質対流の流れ方向は溶液の固液界面に沿って下部から上部に形成される(反時計方向)．一方，熱対流は溶質対流に対し逆方向(時計方向)に形成される．これは，高温での密度が低温での場合に比べ小さいためである．

これら計算結果よりこの溶解過程では溶質対流が支配的であり，濃度場の変形をもたらすことがわかる．InSb 中に溶解する GaSb の量は温度の増加により増加し，550℃では界面形状は平坦である．しかし，温度の増加により非対称形状となる．これは，溶質対流の影響で GaSb 濃度が溶液上部で増加し，GaSb の溶解が抑制されるためである．一方，溶液下部での GaSb の溶解は促進される，これは GaSb は低濃度で下部での濃度勾配が上部に比べ大きいためである．以上，T_R の増加により固液界面は対称から非対称に変化し 1G 条件下では重力方向に拡大する形状となる．

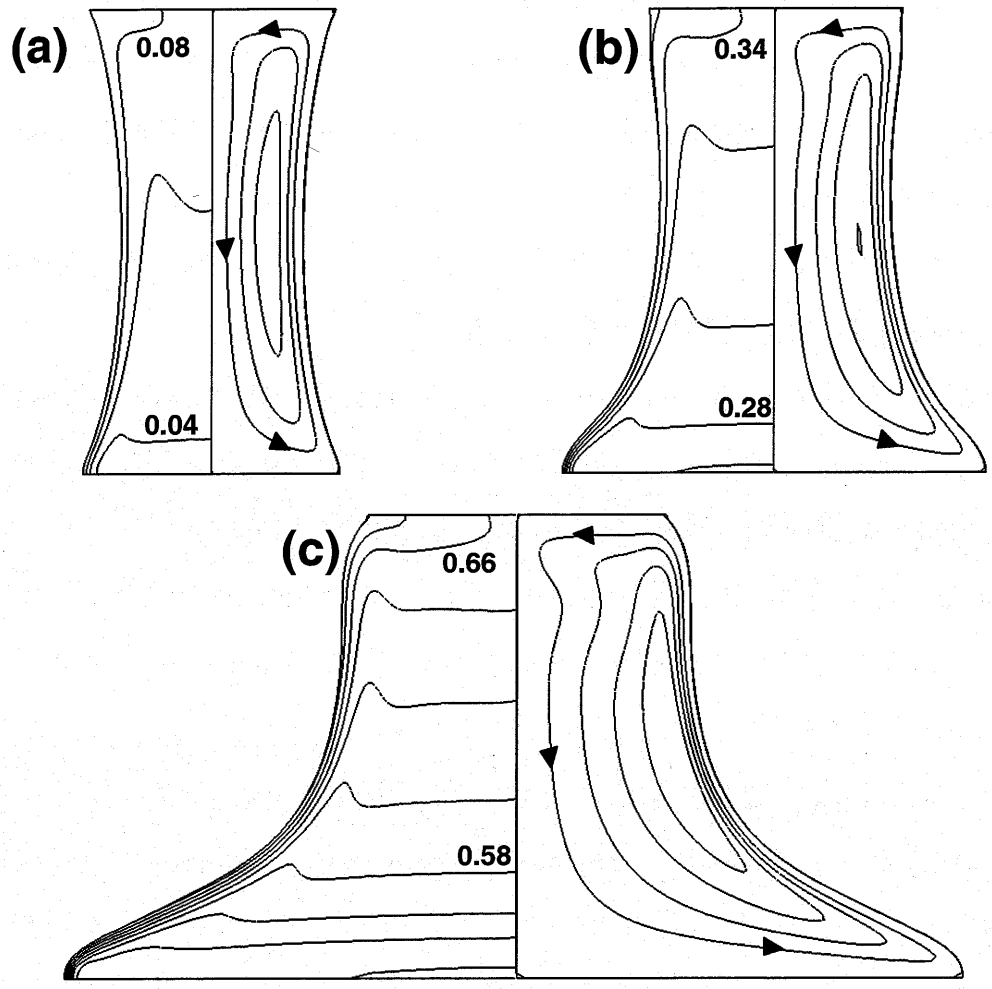


図 3-13 GaSb 等濃度線 (左側)および等流関数線 (右側)の参照温度依存性 (a) 550℃, (b) 600℃, (c) 650℃;
(T'=1.23℃/mm, H_R=10℃/min, g_L=1G, $\Delta\psi$=0.005, ΔC =0.02).

図 3-14(a)から図 3-14 (c)に温度勾配(T') (a) 1.23℃/mm, (b) 2.5℃/mm, および(c) 5.0℃/mm の濃度場と等流関数線形状を示す. ここで T_R, H_R および g_L はそれぞれ 650℃, 10℃/min, 1G である. T'の増加により溶解部分は減少し, 界面形状は非対称から対象に変化した. この理由を x 軸方向(すなわち石英管-溶液-石英管)における計算により求めた温度分布(図 3-15)により考察する. 温度勾配の増加によりアンプル温度は上昇する. しかし, 溶液温度は低下する. 参照温度 650℃の場合, T'=1.23℃/mm, 2.5℃/mm および 5.0℃/mm における最高温度はそれぞれ 652.46℃, 655℃, 660℃であるのに対し, 最低温度は

619.25℃, 587.5℃および525℃である. 最高温度の変化は温度勾配の増加に伴い, 最低温度のそれに比べきわめて小さい. さらに, GaSb 結晶の熱伝導率(8.1W/m・K)および液体InSb の熱伝導率(17.7W/m・K)は石英アンプル(1.62W/m・K)に比べ大きい[11,13]. よって, 石英アンプルは一種の断熱壁として作用するため, 溶液内温度は最高温度のみならず最低温度にも影響を受ける. その結果, 溶解部分の減少が生じる.

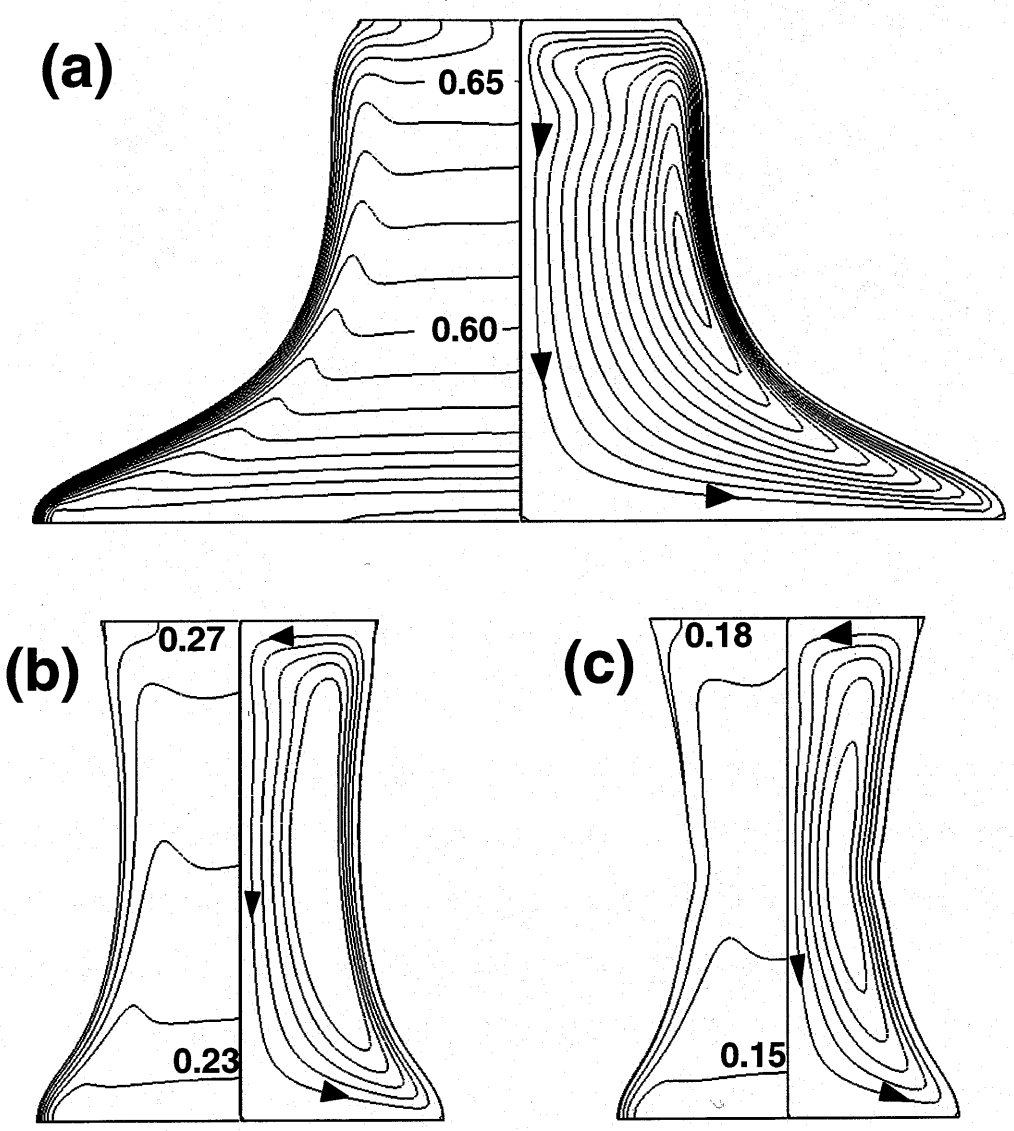


図 3-14　GaSb 等濃度線(左側)および等流関数線(右側)の温度勾配依存性 (a) 1.23℃/mm, (b) 2.5℃/mm, (c) 5.0℃/mm; (T_R = 650℃, H_R = 10℃/min, g_L = 1G, $\Delta\psi$ = 0.002, ΔC = 0.01).

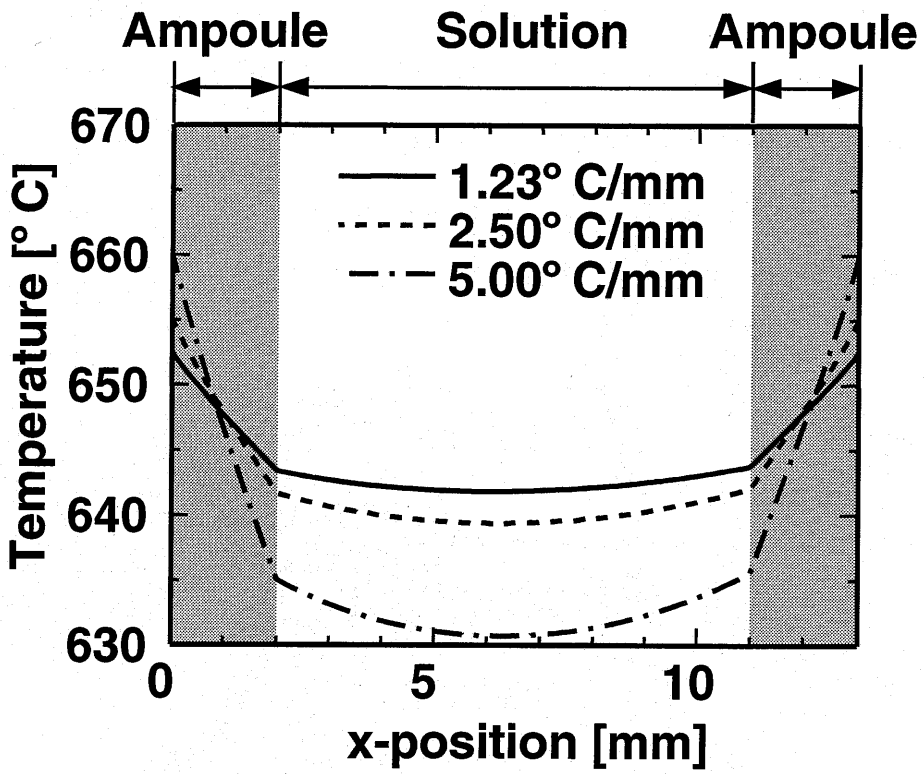


図 3-15　x 方向(石英管-溶液-石英管)における

温度分布計算結果

図 3-16(a)から図 3-16 (c)に濃度場と等流関数線形状の昇温率依存性を示す. 昇温率 H_R は (a) 10℃/min, (b) 20℃/min, および (c) 40℃/min であり, T_R, T' および g_L はそれぞれ 650℃, 1.23℃/min, 1G である. 525℃から 650℃への温度上昇に伴い, 加熱時間はそれぞれ 12.5min, 6.25min, 3.125min となり, 図(a), (b), (c)に対応する. 溶液部分の形状, 濃度分布, 等流関数線形状は互いに類似していることがわかる. しかし, 溶液部分は H_R の増加により減少している. これは, 石英アンプルの熱伝導率が GaSb 結晶および InSb 融液に比べ小さいため, アンプルを介しての熱輸送に遅延が生じるためである. 昇温率が高い場合, アンプル内部の温度はアンプル外部の温度上昇に追従しない. その結果, 昇温率の上昇により溶解量は減少する. また, 溶解に与える温度保持の効果を調べるため, 昇温率 20℃/min, および 40℃/min のケースにおいて T_R が 650℃に達した後, 温度を一定に保持した. 図 3-16(b')および(c')に総加熱時間 12.5min の計算結果を示す. 図 3-16(a)と比較すると, 溶液部分の大きさはほぼ同等であるが, 濃度場と等流関数線形状に著しい違いがある. GaSb 濃度の最大値と最小値の差ΔC は昇温率の上昇により減少している. 濃度差対流は弱くなり, 熱対流が時計方向の流れとして底部に出現している.

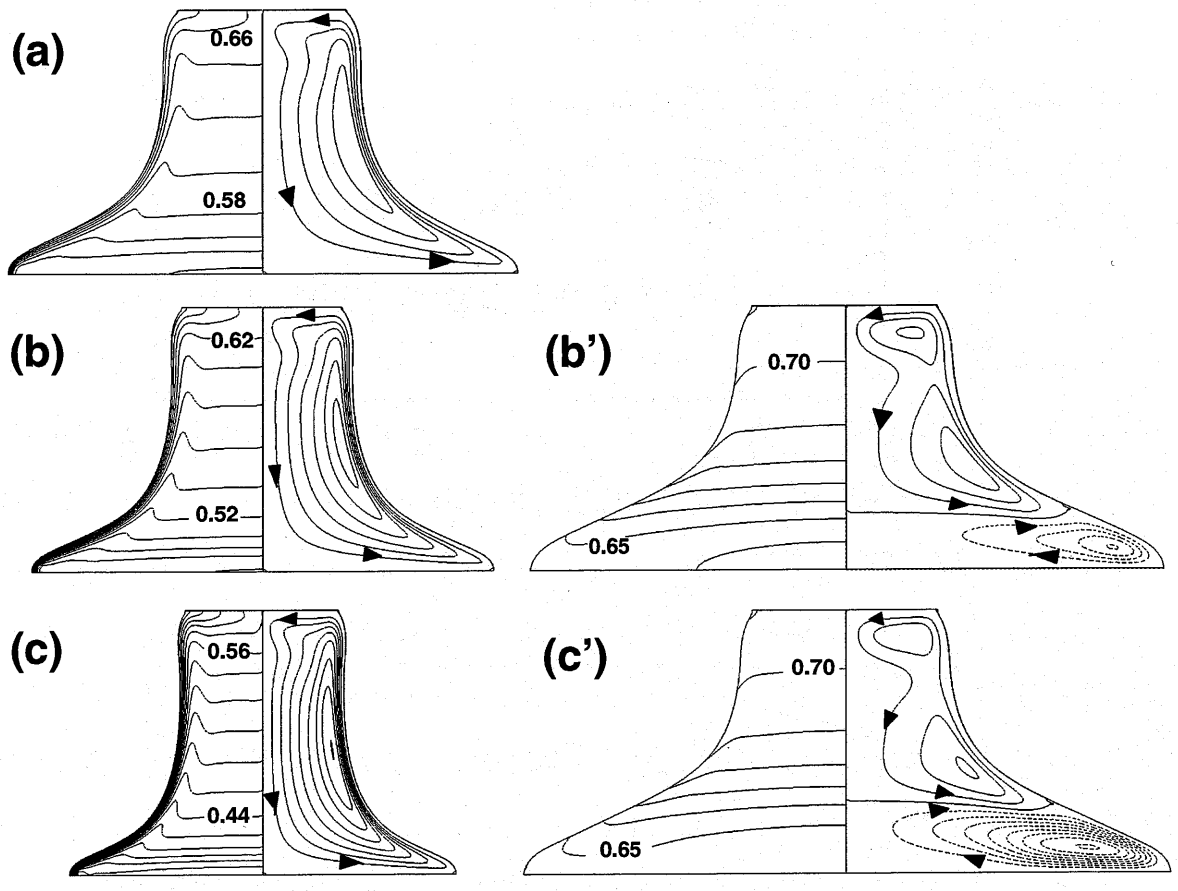


図 3-16 GaSb 等濃度線 (左側)および等流関数線 (右側)の

昇温率依存性

(a) 10℃/min (温度保持なし，$\Delta\psi$=0.005，ΔC=0.02),

(b) 20℃/min (温度保持なし，$\Delta\psi$=0.005，ΔC=0.02),

(b') 20℃/min (温度保持あり，$\Delta\psi$=0.0005，ΔC=0.01),

(c) 40℃/min (温度保持なし，$\Delta\psi$=0.005，ΔC=0.02),

(c') 40℃/min (温度保持あり，$\Delta\psi$=0.0005，ΔC=0.01);

(T_R=650℃, T'=1.23℃/mm, g_L=1G).

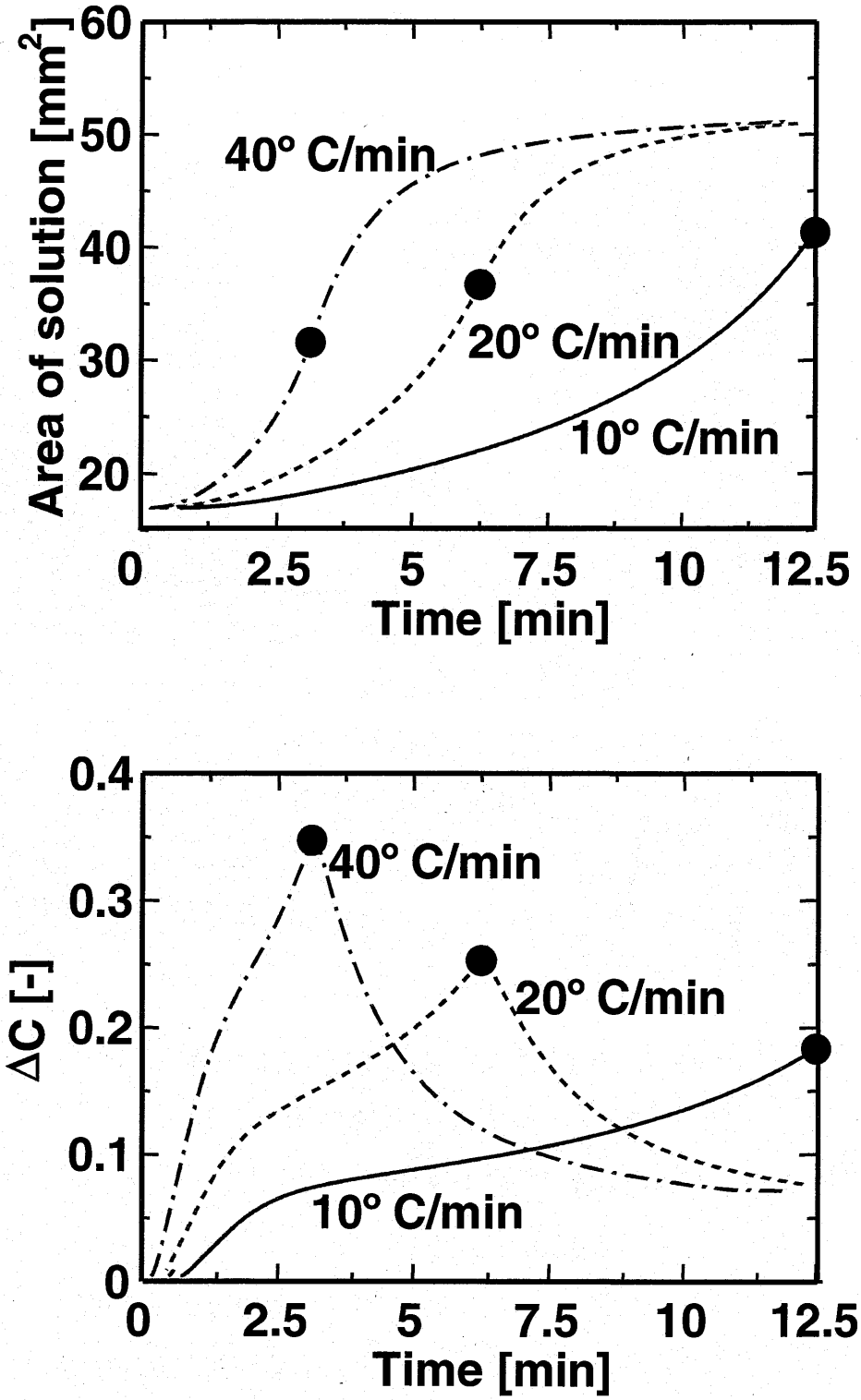


図 3-17　(a)溶解部分および, (b)濃度差ΔC の時間依存性.

(温度保持なし T'=1.23℃/mm, g_L=1G).

図 3-17(a)および(b)にそれぞれ溶解面積と濃度差ΔC の時間変化を示す. 黒点は温度保持を行わない場合の値を示す. 温度保持を行わない場合, 溶解量は昇温率の上昇により

減少することがわかる. しかし, 温度保持により溶解面積は増加する. 溶解面積は50mm^{2}に漸近し, H_R =10℃/min の場合の 40mm^2 より大きくなる. 温度保持を行わない場合の濃度差 ΔC は昇温率の増加に伴い増加する. しかし, 温度保持によりΔC は減少し, 0.075 に漸近する. 最終的には時間の経過により, 低い昇温率の溶解面積は高い昇温率のそれに一致する. しかし, それには長時間必要であり, 短時間で定常状態とするには低い昇温率による一定昇温より高い昇温率と温度保持の組み合わせがより適していることがわかる.

3.4.3 溶解過程の重力レベル依存性の解析

図 3-18(a)から図 3-18(d)に T_R, T', および H_R がそれぞれ 650℃, 1.23℃/mm, 10℃/min の場合での異なる g_L 値 : (a) 1G, (b) 10^{-2} G, (c) 10^{-4} G, (d) 10^{-6} G における濃度分布と等流関数線形状を示す. 1G 条件で固液界面の形状が強く歪んでいるが, 重力レベルの減少により平坦となることがわかる. また, 濃度差対流も弱くなり, その結果, 等濃度線は界面に対し平行となる. このことは溶液中で物質輸送が対流支配から拡散支配に変化することを示している. 第 2 章で述べたとおり, 衛星を用いた微小重力環境での実験において, Ga 濃度は径方向にほぼ一定で, 界面は平行であった. しかし, 地上実験ではサンプル上部に多量の Ga が存在し, 溶解部分は重力方向に拡がっていた[3]. 図 3-18 に示す計算結果はこれら実験結果と定性的に一致する.

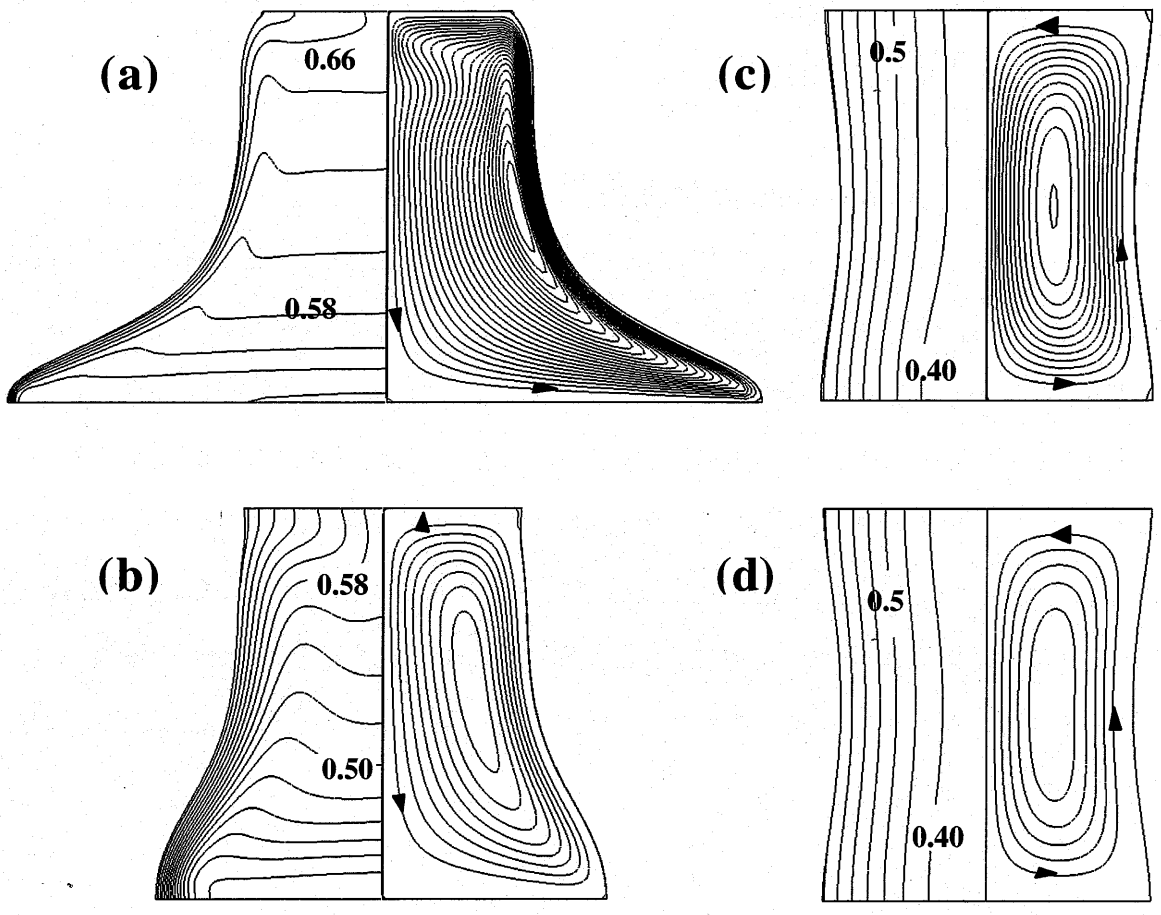


図 3-18　GaSb 等濃度線(左側)および等流関数線(右側)の

重力レベル依存性

(a) 1G ($\Delta\psi$ =0.001, ΔC=0.02), (b) 10^{-2} G ($\Delta\psi$ =0.001, ΔC=0.02),

(c) 10^{-4} G ($\Delta\psi$ =0.00005, ΔC=0.05), (d) 10^{-6} G ($\Delta\psi$=0.00005, ΔC=0.05);

(T_R=650℃, T'=1.23℃/mm, H_R=10℃/min).

対流および拡散による物質輸送の寄与の比を見積もるため，以下の Peclet 数を導入する．

$$Pe = \frac{U_{\max} L}{D} = Re_{max} Sc \tag{3.43}$$

ここで U_{max} は最大速度，L は溶液の高さ，Re_{max} は最大 Reynolds 数，Sc は Schmidt 数である．Pe が 1 以上であれば対流輸送が支配的であり，1 未満であれば拡散輸送が支配することになる．

図 3-19 に Pe に対する重力レベルの効果を示す．ここで T_R, T' および H_R はそれぞれ 650℃, 1.23℃/mm, 10℃/min である．g_L=10^{-4}G において物質輸送の対流と拡散の寄与がほぼ同等となり，拡散支配とするには 10^{-5}G 以下の重力レベルが必要であることがわかる．

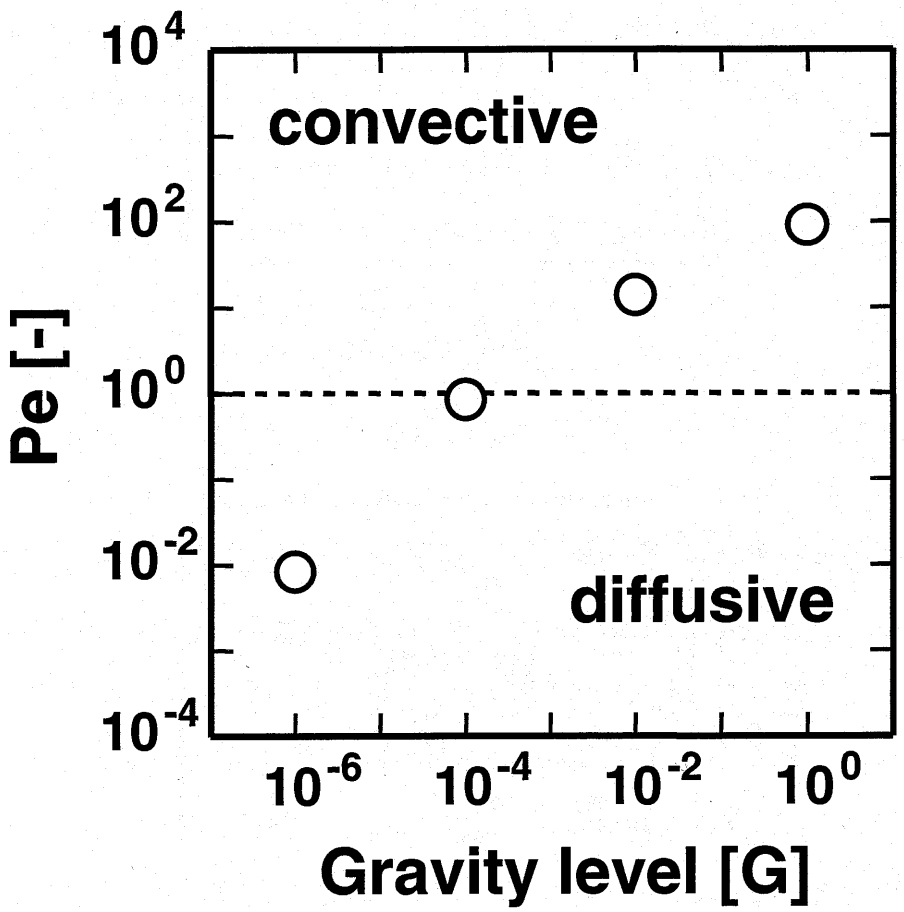


図 3-19 重力レベルと Peclet 数の関係

(T_R=650℃, T'=1.23℃/mm, H_R=10℃/min).

界面形状変化の重力レベル依存性および昇温率依存性を見積もるため，図 3-20 (a) および (b)に df 変化の様子を示す．図 3-20 (a)より，重力レベルが 1G の場合，重力方向に溶解部が拡大する．つまり，$df_{bottom} = f_{center} - f_{bottom}$は正となり$df_{top} = f_{center} - f_{top}$は負となった．重力レベルの減少により df_{bottom} および df_{top} は等しくなり，界面形状は対称となる．図 3-20(b)より，昇温率の上昇により 1G 下では df_{bottom} は減少する．しかし，重力レベル 10^{-4}G では昇温率依存性はない．したがって，微小重力環境下では昇温率を変化させても，界面形状は変化しえないことが示唆される．

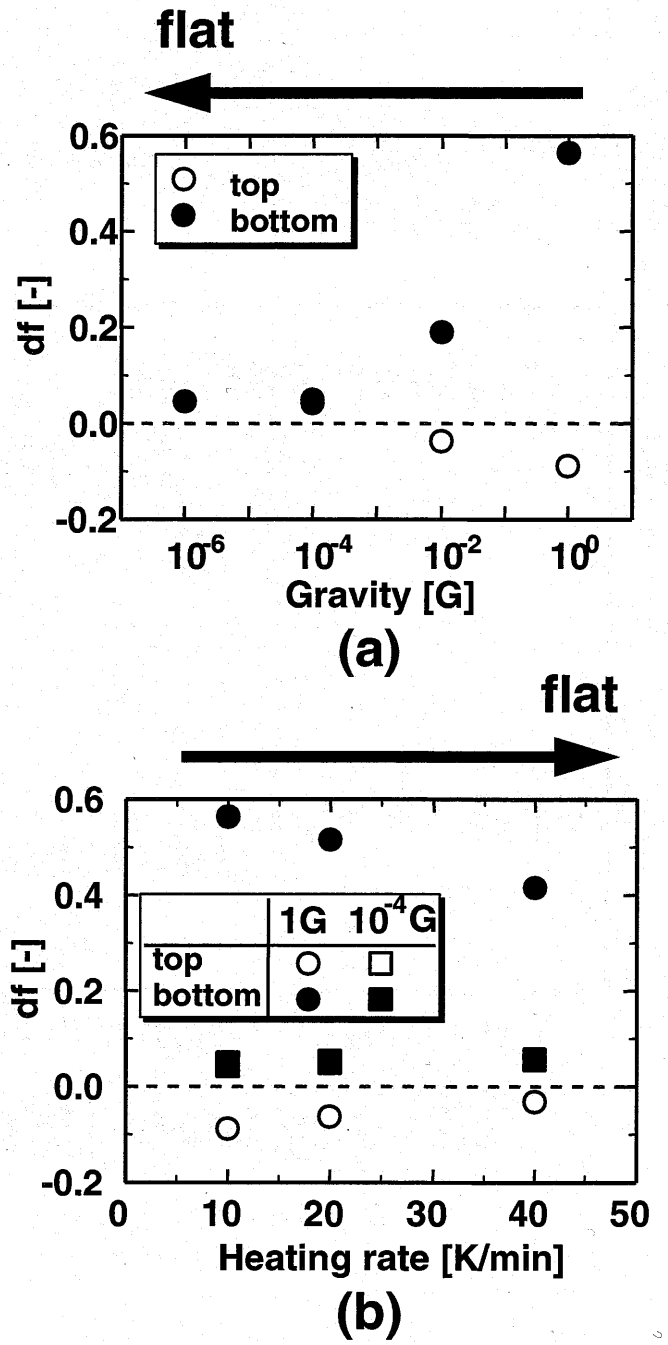


図 3-20 (a) df の重力レベル依存性 (b) df の昇温率依存性

3.5 まとめ

第2章の実験結果を理解するため，モデルを仮定し数値解析を行った．衛星実験を模擬した解析を行うために，重力レベルを0Gとし，溶液内が純粋に拡散が支配する非定常解析を行った．固液界面形状はほぼ平坦であり，GaSb 濃度分布は固液界面に対してほぼ平行に溶液中央方向に拡散している．地上実験を模擬した解析結果では，固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示し，GaSb 濃度分布は溶液上部では高濃度となり，溶液下部は低濃度，つまりInSbが高濃度となることがわかった．さらにInSb融液への非定常GaSb溶解における濃度差対流の効果を温度勾配，昇温率及び重力レベルをパラメータとして計算した．結果の概要は以下である．

(1) 1G においては溶解過程では溶質(濃度差)対流が支配的であり，濃度分布が変形する．溶解領域は重力方向に拡がる．

(2) 温度勾配の増加によりInSb溶液中に溶解するGaSbの量は減少し，固液界面の形状は非対称から対称に変化した．

(3) 温度保持を行わない場合，溶解量は昇温率の増加に伴い減少した．しかし，温度保持により溶解量が増加した．短時間に定常状態を得るには高い昇温率と温度保持の併用が低い昇温率による安定した昇温より適している．

(4) 1G条件においては固液界面の形状は強く歪んでいるが，重力レベルの減少に伴い，形状は平坦となり，等濃度線は界面に対し平行となった．

以上，仮定したモデルは実験結果を反映しており，現象の理解に有効である．さらに解析の結果，溶液内の輸送現象は重力の存在に大きく影響を受けることがわかった．これらの結果は今後，単一組成結晶の成長等結晶の高品質化に大いに貢献すると思われる．また，用いたモデルより今後のμG 実験に対する要求重力レベル等の指針が得られた．これは，宇宙実験の条件探索に貢献するものである．実施の機会が極端に限られている宇宙実験においては，準備段階での数値解析等の予備検討がとりわけ重要な意味を持つと言える．

参考文献

[1] A. Hirata, Y. Hayakawa, T. Wada, D. Hirose, T. Yamaguchi, Y. Okano, J. Shimizu, K.Arafune, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zong, X. Xie, B. Yuan, F. Wu, H. Liu and M. Kumagawa, "Dissolution and growth of multicomponent semiconductors using a Chinese recoverable satellite", Proc. of 21st International Symposium on Space Technology and Science (1998) 98-g-07V.

[2] Y. Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, T.Kimura, N.Shibata, D.Hirose, Y. Enomoto, T.Ozawa, K.Arafune, N.Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M. Kumagawa, "Dissolution of GaSb in InSb melt under microgravity using a Chinese recoverable satellite", Proc. of Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 98) and Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) 117-120.

[3] Y. Hayakawa, Y. Okano, A. Hirata, N. Imaishi, Y. Kumagiri, X. Zhong, X. Xie, B.Yuan, F. Wu, H. Liu, T. Yamaguchi and M. Kumagawa, "Experimental and numerical investigations on dissolution and recrystallization processes of GaSb/InSb/GaSb under microgravity and terrestrial conditions", J. Crystal Growth **213** (2000) 40-50.

[4] T. Kimura, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano, A. Hirata, M. Miyazawa, N. Imaishi, K. Arafune, T. Yamaguchi and M.Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations", J.Jpn Soc.Microgravity Appl.15, Supplement II, (1999) 472-475.

[5] T. Kimura, K. Arafune, K. Balakrishnan, T. Ozawa, Y. Okano, N. Murakami, H. Adachi, Y. Hayakawa and M. Kumagawa, "Numerical analysis of the dissolution process of GaSb into InSb melt under different gravity conditions", J Cryst Growth **247** (2003) 291-300.

[6] 清水 順, "容器内成長法を用いた化合物半導体バルク結晶成長", 静岡大学修士論文(1998)

[7] G. B. Stringfellow, CCalculation of ternary phase diagrams of III-V systems", J. Phys. Chem. Solids, **33** (1972) 665-677.

[8] T. Saitoh, "Numerical method for multi-dimensional freezing problems in arbitrary domains", J. Heat Transfer, **100** (1978) 294-299.

[9] S. Matsumoto, T. Maekawa and K. Takahashi, "Numerical analysis of InP solution growth by traveling heater method: transient response in the case of no heater movement", Int. J. Heat and Mass Transfer, **40** (1997) 3237-3245.

[10] T.Tagawa,and H.Ozoe, "Effect of Prandtl number and computational schemes on the oscillatory natural convection in an enclosure", Num. Heat Transfer,**30** (1996) 271-282.

[11] Metals Handbook. The Japan Inst. of Metals, Tokyo (1984).

[12] 興津和彦, "微小重力下での In/GaSb/Sb の融液混合と凝固過程に関する研究", 静岡大学博士論文(1997)

[13] S. Nakamura, T.Hibiya, "Thermophysical properties data on molten semiconductors", Int. Thermophys.**13** (1992) 1061-1084.

第 I 部 まとめ

均一組成 InGaSb の作製は InSb-GaSb 擬似二元相図での液相線と固相線の乖離のため非常に困難である. しかし, 自然対流, マランゴニ対流の抑制, 適切な原料の供給によりその可能性が期待される. そこで本研究では GaSb/InSb/GaSb 構造の試料において結晶成長プロセスの初期段階である溶液の形成に着目し, 微小重力環境下および地上にて実験を行い, その重力依存性に関し議論した.

宇宙の微小重力環境下では, 溶解領域内の Ga 濃度分布は結晶径方向にほぼ均一であった. 溶解領域はほぼ円筒形状であり, 固液界面形状は結晶径方向にほぼ平坦であった. 一方, 地上の重力環境下では, 溶解領域内の上部に密度の小さな GaSb 高濃度領域, 下部に密度の大きな InSb 高濃度領域が存在し, 径方向に大きな密度差が生じていた. 従って, 溶液内は濃度差に起因する自然対流が支配的であることがわかった. 溶解領域は重力方向に向うほど大きく, 結果として固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示した.

上記の実験結果を理解するため, モデルを仮定し数値解析を行った. 衛星実験を模擬した解析を行うために, 重力レベルを 0G とし, 溶液内が純粋に拡散が支配する非定常解析を行った. 固液界面形状はほぼ平坦であり, GaSb 濃度分布は固液界面に対してほぼ平行に溶液中央方向に拡散している. また, 重力レベル 1G の地上実験を模擬した解析結果では, 固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示し, GaSb 濃度分布は溶液上部では高濃度となり, 溶液下部は低濃度, つまり InSb が高濃度となることが解った. よって, 仮定したモデルは実験結果を反映しており現象の理解に有効であることが確認された.

さらに,詳細な理解および今後の微小重力下での実験の指針を得るため上記のモデルをベースに, InSb 融液への非定常 GaSb 溶解における濃度差対流の効果を温度勾配, 昇温率及び重力レベルをパラメータとして解析を行った. その結果, 以下のことがわかった.

(1) 温度勾配の増加により InSb 溶液中に溶解する GaSb の量は減少し, 固液界面の形状は非対称から対称に変化する.

(2) 温度保持を行わない場合, 溶解量は昇温率の増加に伴い減少する. しかし, 温度保持により溶解量が増加する. 短時間に定常状態を得るには高い昇温率と温度保持の併用が低い昇温率による安定した昇温より適している.

(3) 1G 条件においては固液界面の形状は強く歪んでいるが, 重力レベルの減少に伴い, 形状は平坦となり, 等濃度線は界面に対し平行となった. その境界は 10^{-4}G で

あることがわかった.

以上の結果から，溶解過程は重力の影響を受け，固液界面の形状および溶質濃度分布に変化をもたらすことがわかった．微小重力環境下では平坦な界面形状および均一な溶質濃度分布が得られることから，均一組成・高品質結晶の成長が期待できることが衛星実験ならびに地上実験により明らかになった．これらの結果は今後，単一組成結晶の成長等結晶の高品質化に大いに貢献すると思われる．また，用いたモデルより今後のμG 実験に対する要求重力レベル等の指針が得られた．これは，宇宙実験の条件探索に貢献するものである．実施の機会が極端に限られている宇宙実験においては，準備段階での数値解析等の予備検討がとりわけ重要な意味を持つと言える．

本研究では溶解による溶質形成と輸送に主に着目したが，他に結晶成長には表面過程等の重要な問題が存在する．たとえば固液界面や溶液，融液の原子スケールでの構造，成長時における固液界面での点欠陥，不純物のダイナミックな振る舞い，固液界面での転位の導入プロセスなどである．バルク結晶成長にはこれら，理解，解決すべき基本的問題が数多く残されており，この手段として微小重力環境を利用することは非常に意味のあることと考えられる．

第II部

気相系結晶成長における重力効果

第 4 章

InP 気相成長および宇宙実験技術

4.1 はじめに

この章では本研究における閉管中での気相成長の原理と地上実験及びスペースシャトルなどの宇宙での微小重力環境下実験を行う上で必要となる関連技術についてまとめる.

気相エピタキシャル成長は工業的に多用されている技術であり, ウェハ内での膜厚等の均一性制御に多大な労力が払われている. 地上では避けられない対流による物質輸送が微小重力下では拡散に支配され, 均一性が向上することが期待されている. この輸送機構の変化により気相エピタキシャル成長がどの様な影響を受けるか調べるため, 気相成長の原理的考察と地上と微小重力下での流体挙動の相違を数値解析により検討した.

さらに, 検討した結果を実際に調べるための宇宙実験を実施するのに必要な技術課題の解決に関しまとめた.

4.2 化合物半導体のエピタキシャル結晶成長

化合物半導体デバイスを作成する際にはそのデバイス構造に応じた組成, 電気的特性, 膜厚などを考慮して, 半導体基板上に薄膜形成することが求められる. この薄膜は半導体基板の結晶方位と同じ結晶方位を有するため, エピタキシャル結晶層と呼ばれ, 各種の成長法が開発されている[1-4].

エピタキシャル結晶成長法は, 通常, 成長原料の供給方法により, 液体金属を溶媒として用い, 溶質を析出させる液相エピタキシー(LPE : Liquid Phase Epitaxy)法, 原料を気体の形で供給する気相エピタキシー(VPE : Vapor Phase Epitaxy)法, 原料を高真空中で分子線の形で供給する分子線エピタキシー(MBE : Molecular Beam Epitaxy)法の三種に大別される.

LPE 法は古くから用いられてきた成長法で金属溶媒中の過飽和溶質を温度降下により析出させる方法である. 現在でも半導体レーザなどの光デバイスの作製に一部用いられている. LPE 法は基板と溶質との接触により成長を行うが, この接触させるための機械的操作

が必要となり，宇宙実験を行うには専用の実験装置もしくは電気炉等への大幅な改造が必要となり実施に困難を伴う．

VPE 法は原料を気体の形で供給するエピタキシャル成長法で，原料材料の形態によりさらにいくつかの方法に分けられる．例えばⅢ-Ⅴ族化合物半導体においてⅤ族元素を水素化物で供給するハイドライド VPE 法，Ⅴ族元素を塩化物で供給するクロライド VPE 法，またⅢ族元素に有機金属を用いる有機金属気相エピタキシー(MOVPE : Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)法などがある．現在，工業的には MOVPE 法が最も多く利用されており，各種の実用デバイスの作製がなされている．機械的動作を有さない成長法であるため宇宙実験に好都合である．

また，MBE 法はきわめて真空度の高い空間で原料材料を分子線の形で半導体基板に供給し，エピタキシャル成長させる方法で，この成長方法も特に電子デバイスの作製手段として，大いに利用されている．しかし，本質的に真空蒸着であるため輸送現象としては流体としての挙動を示さず重力の影響を受けにくい．そのため，重力との関連を議論するには実験方法としては適切でなない．

これら各種エピタキシャル成長のうち，近年の長距離高速大容量光通信システムに用いられる光デバイスの作製には VPE 法によるエピタキシャル成長が主流である．これは 3 インチ程度の基板を用いることで大量生産が可能となるためである．しかし，VPE 法による大基板上へのエピタキシャル成長ではデバイスの製造歩留りを高める上でウェハ内での特性の均一性が求められる．よって，本研究では宇宙実験の制約ならびに実用上の観点から気相法によるエピタキシャル成長を選択し，成長特性と重力の関係に関する知見の蓄積により，より効果的な成長技術の発展に寄与させることを意図し，InP の気相成長を宇宙の微小重力環境下で行った．

4.3 閉管 InP 薄膜気相エピタキシャル成長の原理

気相成長法には開管気相輸送法と閉管気相輸送法がある．本研究では宇宙での微小重力環境下での成長をテーマとしたため閉管気相輸送法を採用した．

閉管気相輸送法による単結晶の作成は古くから広く用いられてきた技術である．輸送過程が複雑で定量化が非常に難しいという問題点も有する．しかし，その手段としての簡便さから結晶成長の輸送過程の研究に広く用いられてきた[5-7]．宇宙実験においても本方式

は有効な手段である．宇宙における微小重力環境において気相輸送成長を行うには，実験手段の自由度に乏しく数々の制限事項が存在する．例えば，電気炉は多様な宇宙実験に対応させるための汎用炉であるため実験テーマに応じた独自構造への改修が困難である．また，成長反応に関与しなかった排ガスを炉の外部へ放出することが出来ない．そのため，必然的に宇宙で気相成長を行うには閉管法にならざるを得ない．

本研究の InP 閉管気相成長のごく基本な成長原理は以下のとおりである．まず，石英アンプルの両端に InP(S ドープ)及び InP(Fe ドープ)ウェハを配置し，同時に輸送剤 $InCl_3$ を真空封入する．次に両ウェハに適当な温度勾配を与える．高温部では下式の様に InP(s)は $InCl_3$(v)による気相エッチング反応により主に InCl(v), P_4(v), S(v)が発生し，高い分圧となる．ここで (v)，(s) はそれぞれ vapor, solid を意味する．

$$4InP(s) + 2InCl_3(v) \rightarrow 6InCl(v) + P_4(v) \tag{4.1}$$

ここで発生したガスは濃度勾配ならびに温度差の為，拡散や対流により低温部に輸送される．一方，低温部では高温部とは以下の様に上記とは逆の反応が起き InP(Fe)基板上に InP(S)が析出しエピタキシャル結晶層となる．

$$6InCl(v) + P_4(v) \rightarrow 4InP(s) + 2InCl_3(v) \tag{4.2}$$

ここで基板とエピタキシャル成長層は同じ材料であり，いわゆるホモエピタキシャル成長である．しかし，基板はドーパントに Fe を使用しているため半絶縁性であるのに対し，成長層には S がドーピングされるため電気特性，光学特性が基板とは異なり，両者の分離評価が可能となる．以上のプロセスを図 4-1 に模式図として示す．

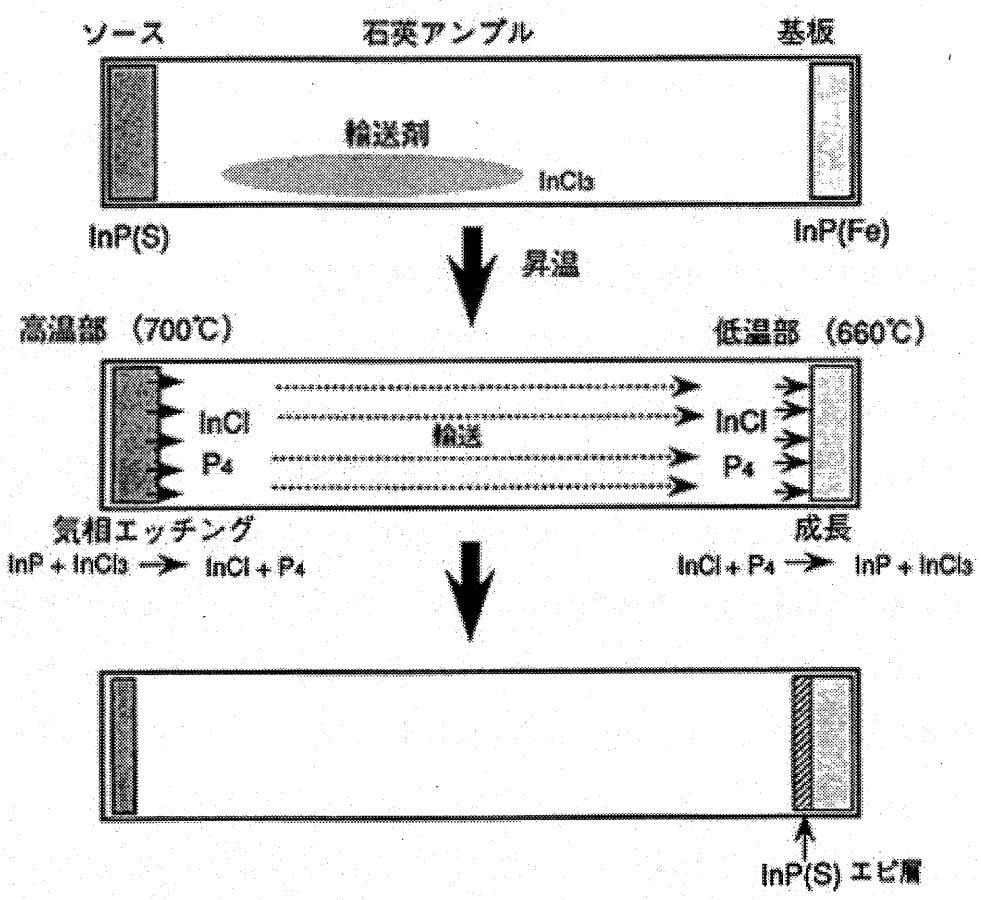


図 4-1 閉管気相エピタキシャル成長の模式図

以上，概略的な閉管気相成長の原理を述べた．さらに以下では前述の InP 成長実験を実施にあたり，輸送剤として $InCl_3$ を用いた場合の平衡分圧の計算を行い，成長の可能性を理論的に見積もった[8,9]．原料の InP と基板結晶の InP を塩素 Cl_2(nCl:gram･atom)と共に石英管に封入し，原料側の温度を T_1，基板結晶側の温度を $T_2(T_1>T_2)$とする．Cl_2 はすべて InP と反応し，$InCl_3$ と InCl となるものとする．ここで (v)，(s) は前述と同様，それぞれ vapour, solid を意味する．

$$3InCl(v)+\frac{1}{2}P_4(v)=2InP(s)+InCl_3(v) \tag{4.3}$$

$$P_4(v)=2P_2(v) \tag{4.4}$$

反応(4.3)の平衡定数を K_1 とすると，

$$K_1=\frac{a_{InP}{}^2 p_{InCl_3}}{p_{InCl}{}^3 p_{P_4}{}^{\frac{1}{2}}} \tag{4.5}$$

ここでa_{InP}は固体 InP の活性度であり，$a_{InP}=1$となる.

反応(4.4)の平衡定数をK_2とすると，

$$K_2=\frac{p_{P_2}{}^2}{p_{P_4}} \tag{4.6}$$

管内の全圧p_{Total}は一定であるから，

$$p_{Total}=p_{InCl_3}+p_{InCl}+p_{P_4}+p_{P_2} \tag{4.7}$$

ここで体積を v, 気体定数を R とすると全塩素が反応するので

$$\frac{n_{Cl}\cdot RT}{v}=3p_{InCl_3}+p_{InCl} \tag{4.8}$$

化学量論組成から

$$p_{InCl_3}+p_{InCl}=4p_{P_4}+2p_{P_2} \tag{4.9}$$

平衡定数 K_1 ，K_2を熱力学定数より求めると，それぞれ

$$K_1=-26.97+1.091\times10^{-5}T+3.5091\log T+\frac{1.64294\times10^4}{T}+\frac{1.096\times10^3}{T^2} \tag{4.10}$$

$$K_2=11.5-0.936\log T-\frac{1.209\times10^4}{T} \tag{4.11}$$

となる. ここで，$p_P=4p_{P_4}+2p_{P_2}$とおくと(4.9)式より，

$$p_P=p_{InCl}+p_{InCl_3} \quad \text{つまり} \quad p_{InCl_3}=p_P-p_{InCl}$$

(4.5)式より，

$$p_{InCl}{}^{3} = \frac{p_{InCl_3}}{K_1 \cdot p_{P4}{}^{1/2}} = \frac{p_P - p_{InCl}}{K_1 \cdot p_{P4}{}^{1/2}}$$

ここで，$p_{InCl} = x$　とおくと

$$x^3 + \frac{1}{K_1 \cdot p_{P_4}{}^{1/2}} x - \frac{p_P}{K_1 \cdot p_{P_4}{}^{1/2}} = 0 \tag{4.12}$$

この 3 次方程式より実数解 p_{InCl} が求まれば，(4.5)式より，

$$p_{InCl_3} = p_{InCl}{}^{3} \cdot K_1 \cdot p_{P_4}{}^{1/2}$$

(4.8)式より，

$$3p_{InCl_3} + p_{InCl} = \frac{n_{Cl} \cdot RT}{v} \tag{4.13}$$

任意の値 p_{P_2} に対して(4.12)式を解き，その結果が(4.9)式を満たせば p_{P_2} は正しい．p_{P_2} に関する方程式は 6 次となる．計算結果を図 4-2 に示す．

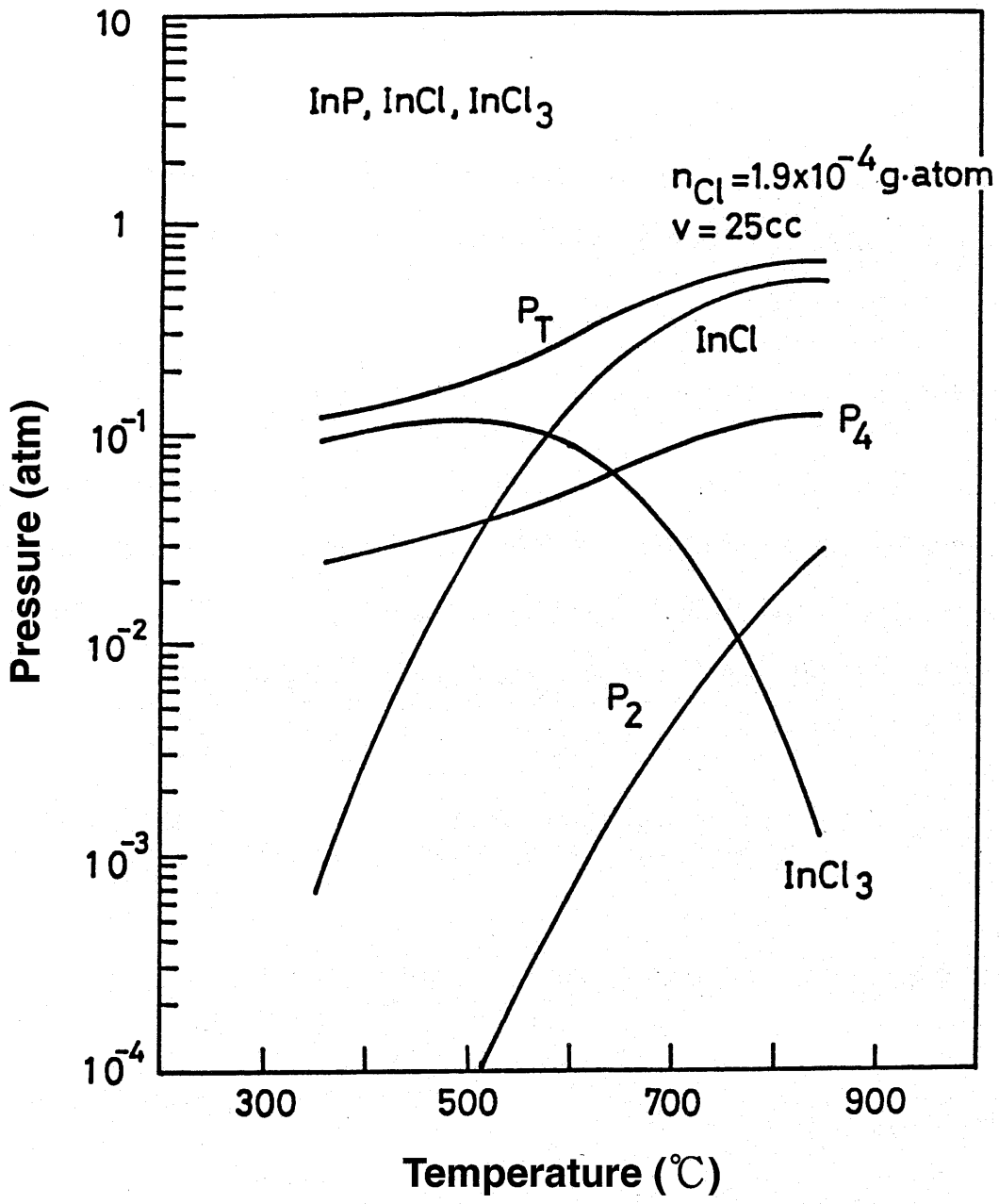


図 4-2 気相種分圧の温度依存性

図 4-2 より，高温部では InCl，P_2，P_4 の分圧が高く，低温部では逆に $InCl_3$ の分圧が高いことがわかる．高温部で $InCl_3$ のエッチング作用により発生した InCl と P_4 は低温部に，逆に $InCl_3$ は高温部に移動し平衡状態を保持しようとする．つまり，ここで拡散や対流などの輸送現象が生じ，エッチング，結晶成長の一連の化学反応が生じる．

次に結晶成長の原理を化学ポテンシャルにより議論する[10]．ある相の化学ポテンシャルは一定温度，一定圧力下で物質が 1mol 加えられたときの Gibbs 自由エネルギ

ーの増加として与えられる．

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n}\Big|_{T,P} \tag{4.14}$$

Gibbs エネルギーを $\mu = \Delta G$ とした場合，Gibbs エネルギーはエンタルピー ΔH とエントロピー ΔS と，比熱 C_P から以下の式で表される．

$$\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_f^0 + \int_{298}^{T} C_P dT - T\left(\Delta S^0 + \int_{298}^{T} \frac{C_P}{T} dT\right) \tag{4.15}$$

ここで，ΔH_f^0 は標準生成熱，ΔS^0 は標準エントロピーである．

固体の化学ポテンシャルは比熱が既知の場合，(4.15)式より計算され，一般的に比熱には温度依存性があるが，単純化のため温度に対し一定と近似し，次式となる．

$$\mu_{solid} = \Delta H_f^0 - T\Delta S^0 + C_P\left[\left(1 - \log\frac{T}{298}\right)T - 298\right] \tag{4.16}$$

気相種は理想気体と仮定し，気相種 i の化学ポテンシャルは分圧 P_i により

$$\mu_{i,gas} = \mu_i^0(T) + RT\log P_i \tag{4.17}$$

と表示できる．ここで $\mu_i^0(T)$ は 1 気圧，温度 T での標準化学ポテンシャル，R は気体定数である．一定圧力下で気相種 i の比熱 $C_{i,P}$ が既知であれば μ_i^0 は以下で表される．

$$\mu_i^0(T) = \Delta H_f^0 + \int_{298}^{T} C_{i,P} dT - T\left(\Delta S^0 + \int_{298}^{T} \frac{C_{i,P}}{T} dT\right) \tag{4.18}$$

ここで，ΔH_f^0 および ΔS^0 はそれぞれ標準生成熱，気相種 i のエントロピーである．

固体 M，気相種 A，B，C 及び D から成る系において，ある相の構成種が他の相へハロゲン輸送反応により輸送される場合，次式で表される．

$$M_{solid} + aA_{gas} \leftrightarrow bB_{gas} + cC_{gas} + dD_{gas} \tag{4.19}$$

ハロゲン原子はA及びB, C, Dのいずれかの気相種に含まれ，系が平衡に近ければ若干の摂動によるトータルな化学ポテンシャルの変化は無い．

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \tag{4.20}$$

ここでdn_iは摂動による種iのモル増加である．系への外部からの物質の流入はないので，系内部では存在する種により以下のフローバランスが成立している．

$$dn_M = \frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = -\frac{dn_C}{c} = -\frac{dn_D}{d} \tag{4.21}$$

ここで定数a,b,c,dは反応(4.19)の反応係数である．平衡状態では

$$\mu_{M,solid} + a\mu_A = b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D \tag{4.22}$$

と表示できる．理想気体近似を用いることにより，次式に変形できる．

$$\mu_{M,solid} = -a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + RT\log(P_A^{-a}P_B^bP_C^cP_D^d) \tag{4.23}$$

反応(4.19)の平衡定数は

$$K(T) = P_A^{-a}P_B^bP_C^cP_D^d \tag{4.24}$$

で与えられ，最終的に固体Mの化学ポテンシャルは

$$\mu_{M,solid} = -a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + RT\log K(T) \tag{4.25}$$

と表すことができる．

次に非平衡状態での化学ポテンシャルを考える．仮想的に固体 M の化学ポテンシャル $\mu_{M,solid}$ を仮定する．気相種 A, B, C 及び D の分圧で表すことができるとすると，

$$\begin{aligned}\mu_{M,solid} &= -a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D \\ &= -a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_C^0 + d\mu_D^0 + RT\log(P_A^{-a}P_B^bP_C^cP_D^d)\end{aligned} \tag{4.26}$$

と表すことができる．ここで固体 M が気相として存在する場合，固体 M の気相化学ポテンシャル $\mu_{M,gas}$ とすると，平衡状態では

$$\mu_{M,gas} = \mu_{M,solid} \tag{4.27}$$

となる．$\mu_{M,gas}$ が $\mu_{M,solid}$ より高い場合，気相より固体 M が堆積し結晶成長が生じる．一方，逆の場合，固体のエッチングが生じることとなる．すなわち，

$$\mu_{M,gas} > \mu_{M,solid} \quad (\text{成長}) \tag{4.28}$$

$$\mu_{M,gas} < \mu_{M,solid} \quad (\text{エッチング}) \tag{4.29}$$

となり，気相及び固相の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ が，結晶成長の駆動力となる．

$$\Delta\mu = \mu_{M,gas} - \mu_{M,solid} \tag{4.30}$$

以上，原理的に気相成長が可能であることが判った．次節では地上ならびに微小重力環境下での成長実験に先立ち閉管内の気相輸送の重力依存性を数値解析により得た．その後，実際に成長実験に必要な器材を準備し実験を実施した．この系による InP 成長の概要・特性を把握し，宇宙実験のための最適条件の探索を行った．

4.4 閉管内気相輸送の数値解析

前節での考察から閉管中で気相成長が可能であることが判った.この閉管内での気相成長において重力の影響を調べるために重力レベルをパラメータとして閉管内の気相輸送の概略的な数値解析を行った[11,12].

解析に用いたモデルを図 4-3 に示す．InP(Source)と InP(Substrate)を輸送剤 $InCl_3$ と共に真空封入し，温度条件を 2 通りとした．すなわち，ソース部 Ts=675℃，成長部 Tg=630℃，温度差ΔT=45℃，およびソース部 Ts=700℃，成長部 Tg=600℃，温度差 ΔT=100℃である．これらの温度条件に対し，重力レベルを 1G 状態と微小重力状態 1×10^{-2}G とした．表 4-1 に条件の一覧を示す．

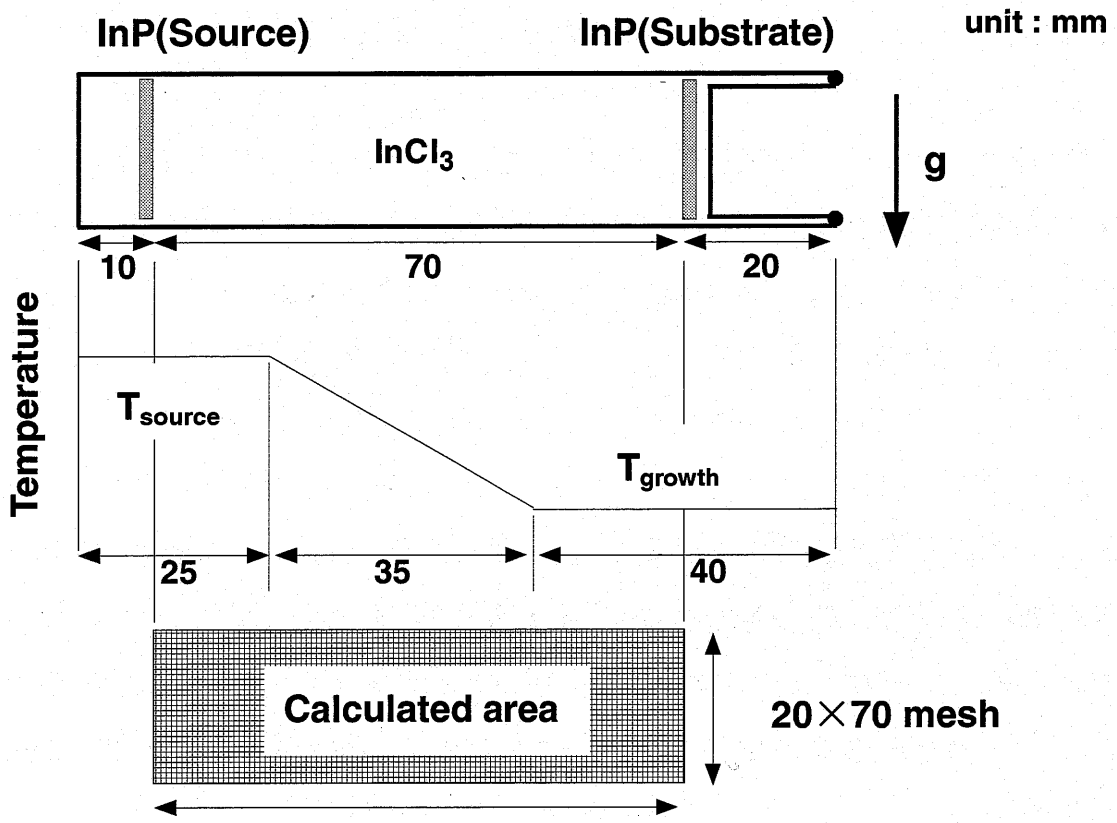


図 4-3 解析モデル図

表 4-1 数値解析条件

条件	重力加速度 (G)	ソース温度 Ts(℃)	成長温度 Tg(℃)	温度差 ΔT(℃)
1	1	675	630	45
2	1×10^{-2}	675	630	45
3	1	700	600	100
4	1×10^{-2}	700	600	100

解析には，熱流体解析用ソフトウェア STREAM®(V2.3)を用い，解析領域内は 2 次元直交座標系を用いて20×70のメッシュに分割し，さらにシミュレーションのステップ数を支障の無い範囲で十分小さくした．反応推進の駆動力は温度差と濃度差によるものとし，定常状態に達していることを前提とした．ガスの流速分布，濃度分布，温度分布を計算し比較した．

他の解析条件として，拡散係数，動粘性係数はモデル単純化のため不活性ガスであるN_2の 600℃での値を用いた．なお，化学反応およびその反応による体積変化は考慮していない．また，ソース，基板表面の単位時間・単位面積に流入流出する物質量をJとすると次式が成り立つ．

$$J = F\left(C_S - C_G\right) \tag{4.31}$$

ここでFは流入流出を規定する定数とし，C_Sは表面濃度，C_Gはガス濃度である．また，ソース表面の規格化濃度を$C_{S,source} = 1$，基板表面の規格化濃度を$C_{S,substrate} = 0$とした．基板表面に達したソースは即座に結晶中に取り込まれるものとした．流入流出を規定する定数Fは以下により規定した．InPの1G下での成長速度を400Å/min (6.67×10^{-10} (m/s))と仮定すると，

単位時間，単位面積あたりに成長する結晶の体積Vsは

$$Vs = 6.67\times10^{-10}\ (\mathrm{m^3/s})$$

同様に結晶の質量Msは，InPの結晶密度$\rho = 4.787\ \mathrm{g/cm^3}$を用いて，

$$Ms = 3.19 \times 10^{-6}\ (\mathrm{kg/s})$$

また InP の分子量は 145.795 であるから，モル数 Ns にすると，

$$Ns = 2.19 \times 10^{-5}\ (\mathrm{mol/s})$$

となる．さらに，理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \tag{4.32}$$

を用い，基板結晶表面に輸送されるガスのすべてが結晶になると仮定すると，InP ガスの体積流量は，(4.32)式より単位面積あたり，

$$V_G = \frac{N_S RT}{P} = 1.82 \times 10^{-4} \frac{T}{P} \tag{4.33}$$

である．ここで，代表値 $T = 650$℃，$P = 50.6$kPa(0.5atm)の場合の値，

$$V_G = 3.14 \times 10^{-6}\ (\mathrm{m^3/s})$$

を用いて，$F = 3.14 \times 10^{-6}$ ($\mathrm{m^3/s}$)とした．

流速分布,温度分布および InP ガスの濃度分布の 1G 下におけるΔT=45℃の解析緒果を図 4-4 から図 4-6 およびΔT=100℃の結果を図 4-10 から図 4-12 に示す．また微小重力下μG におけるΔT=45℃の解析緒果を図 4-7 から図 4-9 およびΔT=100℃の結果を図 4-13 から図 4-15 に示す．計算緒果が定常状態に達しているかを確認するため，2.5 秒後の結果図 4-4 と 5 秒後の結果図 4-5 あるいは同じく図 4-10 と図 4-11 を比較する．流速,温度の分布は 2.5 秒後と 5 秒後における値がほぼ有効数字 3 桁まで一致した．したがって，これらは 5 秒後にはすでに準定常状態に達しているといえる．しかし，濃度分布は準定常状態に達するまでに時間がかかるため 20 秒後まで計算した．その結果を図 4-6 およびと図 4-12 に示す．

温度差ΔT=45℃の場合の重力効果を調べるために，図 4-4 と図 4-7 の流速分布を比較す

ると，図 4-7 のほうが中心部の速度ベクトルの大きさが小さくなっていることがわかる．これは微小重力下では熱対流の影響が小さいためである．また，温度分布には流れの影響が見られ 1G 下では，等温線が変形している．これは，速度ベクトルの方向と大きさの不均一性のために循環流が形成されるためである．しかし，μG 下ではこのような流れは見られない．濃度分布についても 1G 下では温度と同様に流れの影響が見られ,等温線が速度ベクトルに合わせて変形している．このため，1G 下では基板上部により多量の原料ガスが供給されるため上部が厚く下部が薄い膜厚分布が形成されることが予想される．一方，μG 下では原料ガスの輸送が均一のため，膜厚分布も均一化することが予想される．

温度差の効果について調べるために，1G 下での解析結果である図 4-4 と図 4-10 を比較すると，流速，温度，濃度分布に違いが現れている．濃度分布についてはΔT=100℃の場合，等濃度線の勾配が急になっている．これは 1G 下では大きな温度差により熱対流が促進されてガスの速度ベクトルが大きくなり，ガス輸送量が大きくなることを示している．

図 4-6 と図 4-12 は濃度分布の時間変化を表したものである．ΔT=100℃の方が濃度分布変化の速度が速くなっている．一方，μG 下では図 4-7 と図 4-13 に示すように温度分布の形状に差が表れる．しかし，熱対流の効果が小さいので濃度分布に関し図 4-9 と図 4-15 に示す様に温度差による拡散速度の違いは現れていない．よって，μG 下では 1G 下と異なり，温度差ΔT の影響は濃度分布に関しては顕著ではないといえる．しかし，この解析では化学反応速度の温度依存性は考慮していないが，4.2 節での議論で図 4-2 に示したように温度が高い場合，InCl の平衡分圧が高くなり成長が促進される．よって，温度差ΔT を大きくすることにより成長速度を増加させ，成長における重力の影響をより顕著にすることが可能となる．

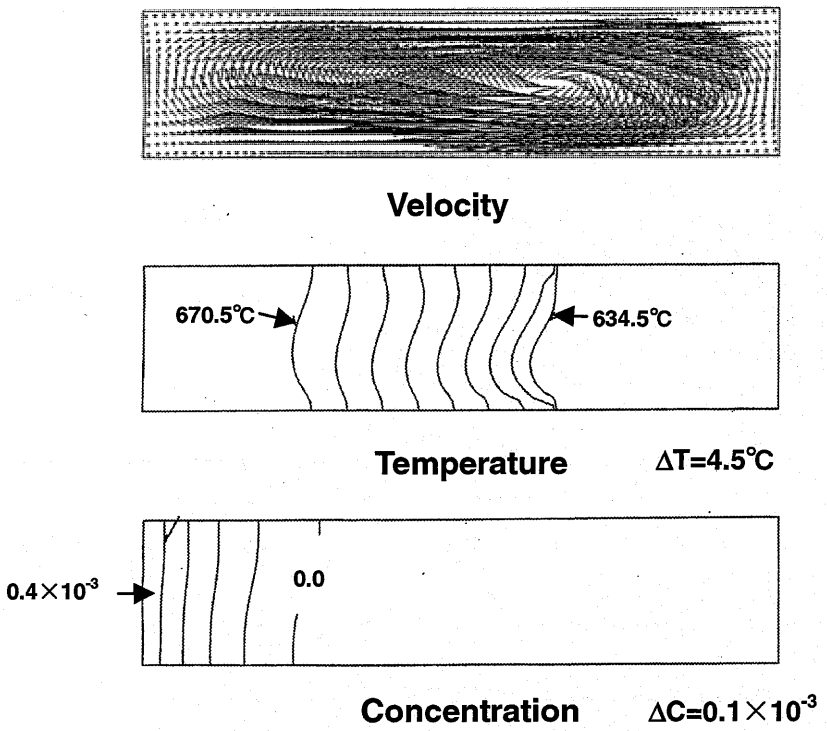


図 4-4 条件 1 (1G, Ts=675℃, Tg=630℃) t=2.5sec における

流速分布，温度分布，濃度分布

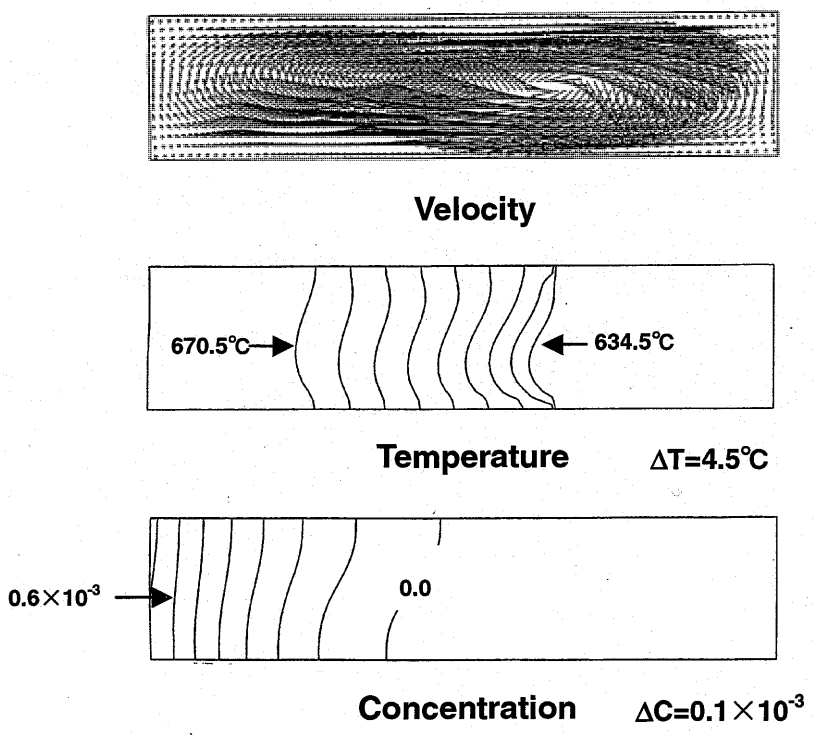


図 4-5 条件 1 (1G, Ts=675℃, Tg=630℃) t=5.0sec における

流速分布，温度分布，濃度分布

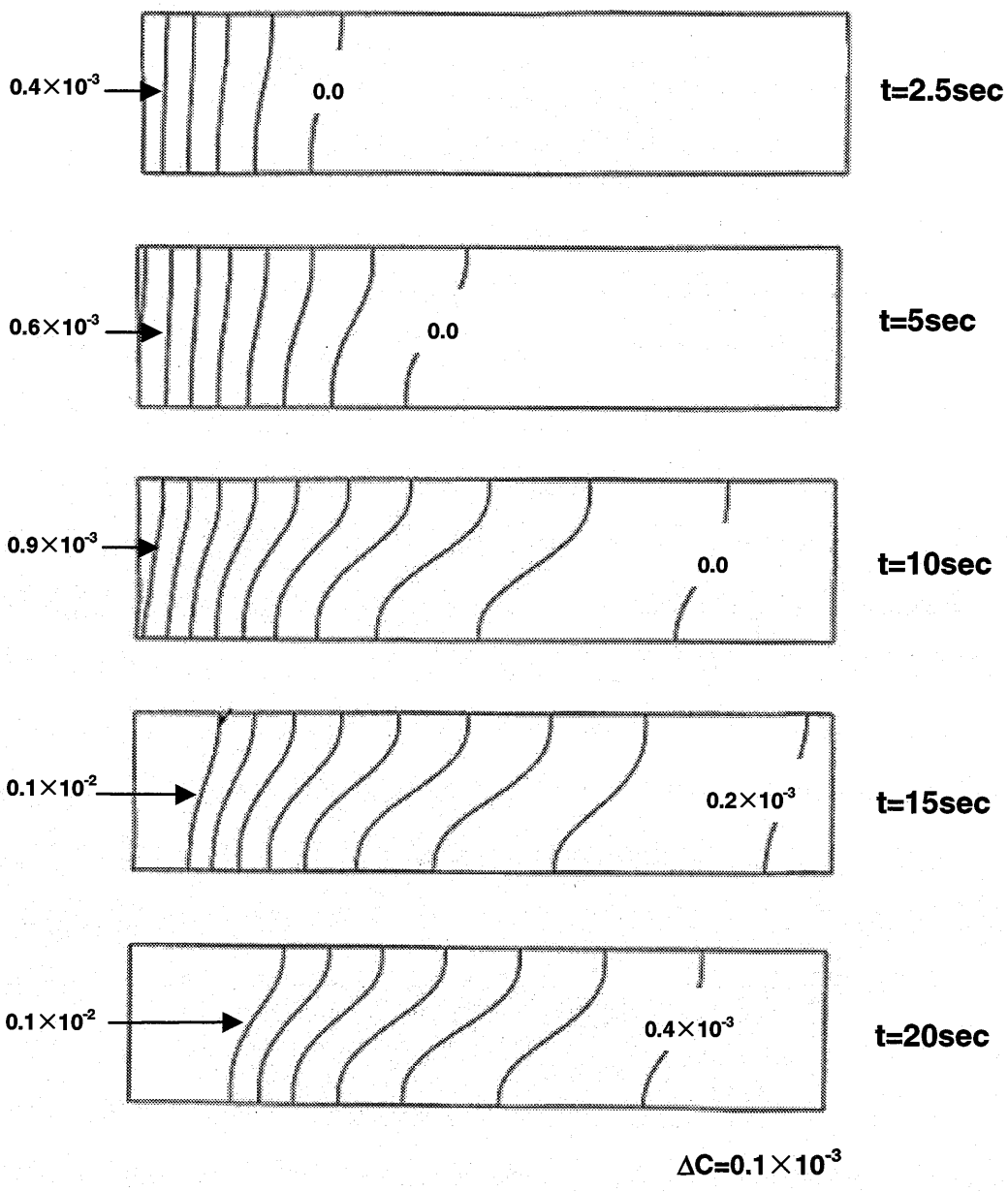


図 4-6 条件 1 (1G, Ts=675℃, Tg=630℃)での濃度の時間変化

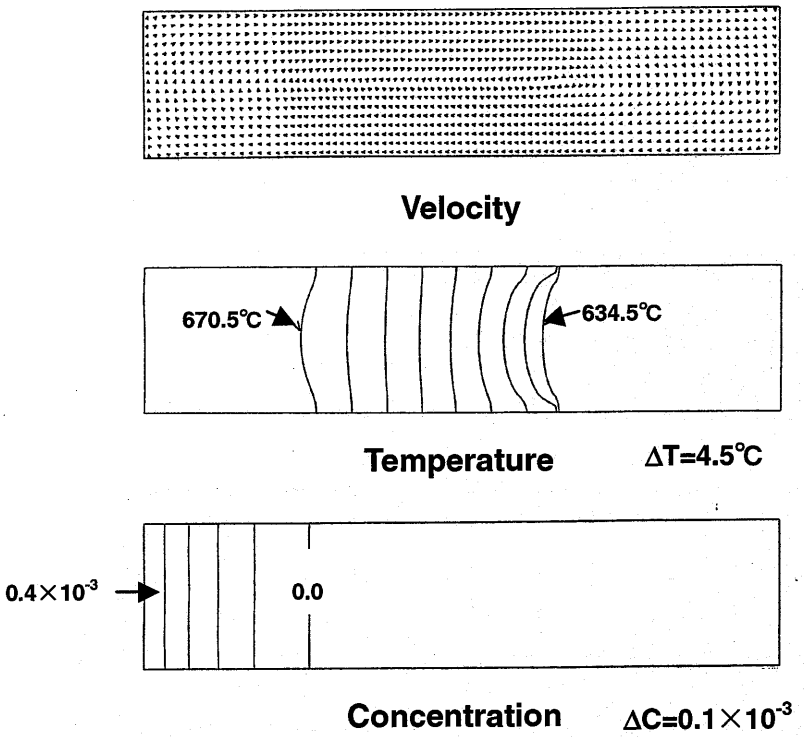


図 4-7 条件 2 (10^{-2}G, Ts=675℃, Tg=630℃) t=2.5sec における流速分布, 温度分布, 濃度分布

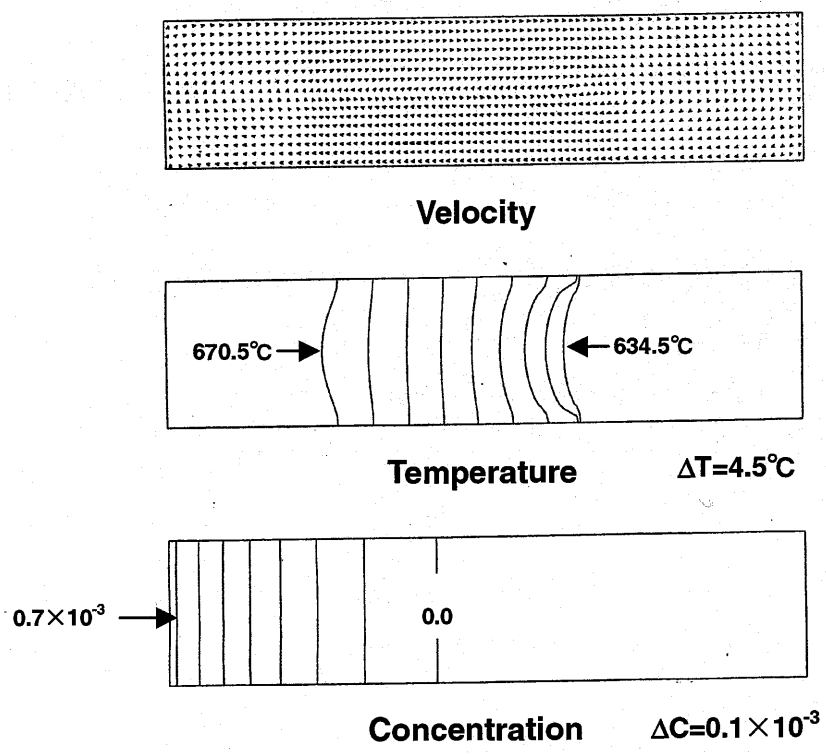


図 4-8 条件 2 (10^{-2}G, Ts=675℃, Tg=630℃) t=5.0sec における流速分布, 温度分布, 濃度分布

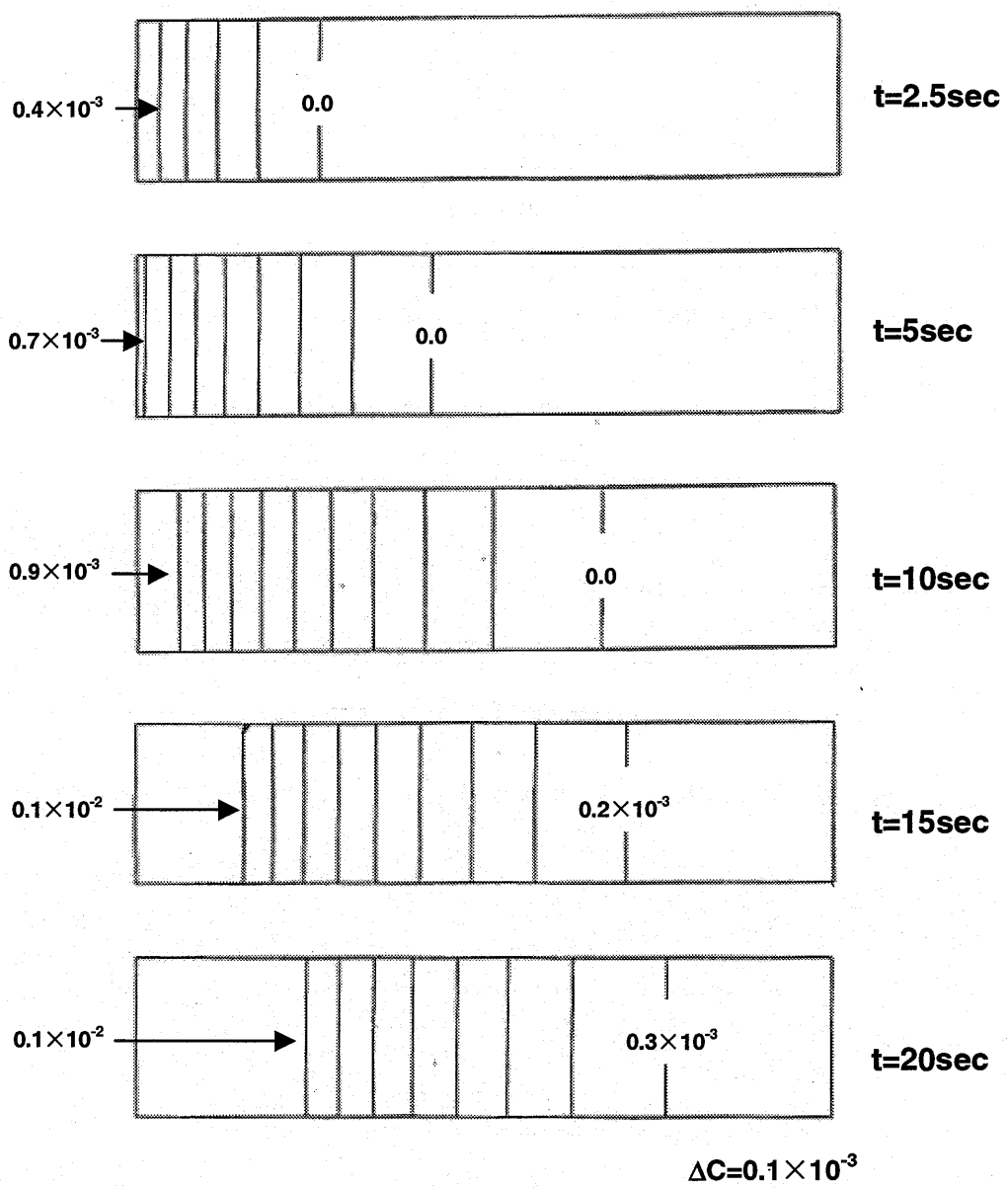
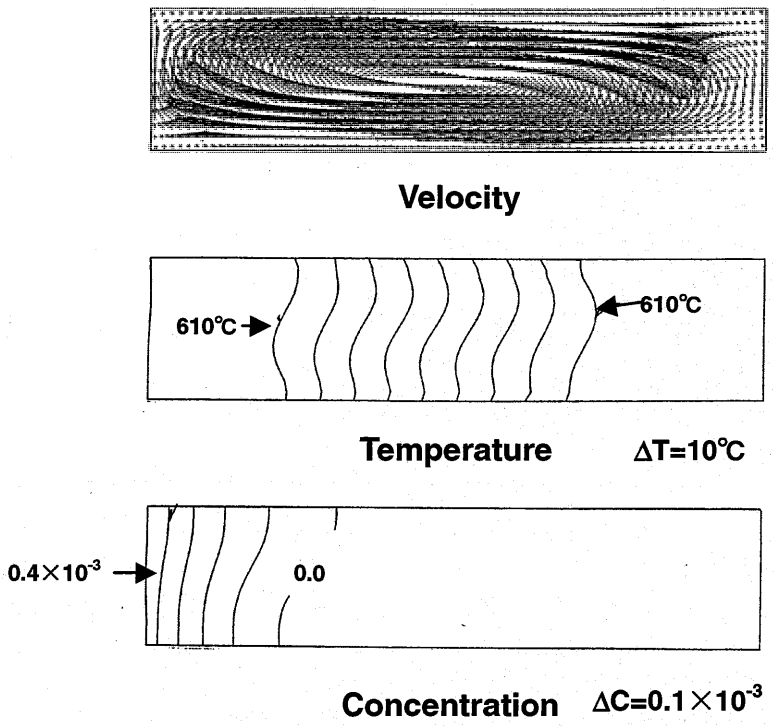


図 4-9 条件 2 (10^{-2}G, Ts=675℃, Tg=630℃)での濃度の時間変化



4-10 条件 3 (1G, Ts=700℃, Tg=600℃) t=2.5sec における

流速分布, 温度分布, 濃度分布

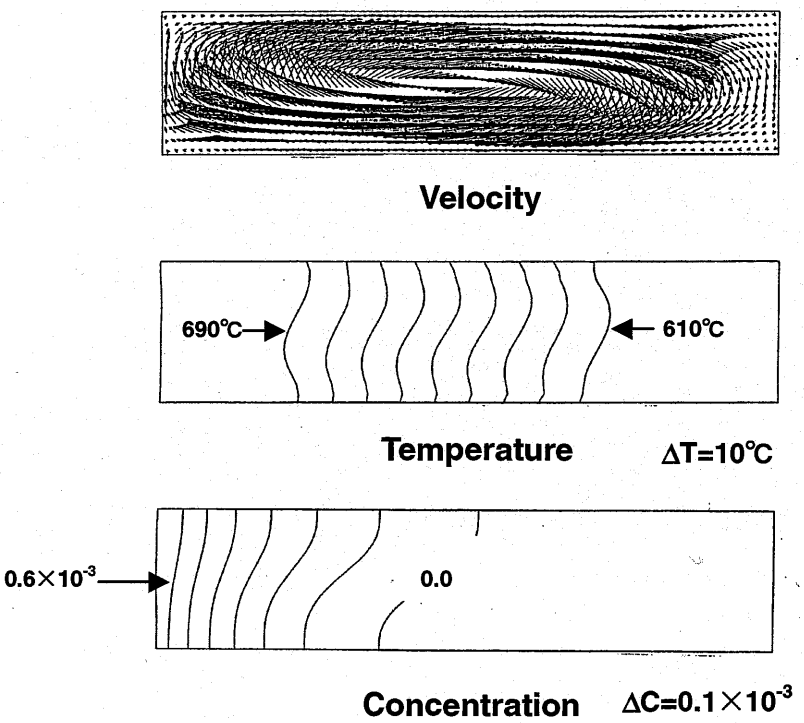


図 4-11 条件 3 (1G, Ts=700℃, Tg=600℃) t=5.0sec における

流速分布, 温度分布, 濃度分布

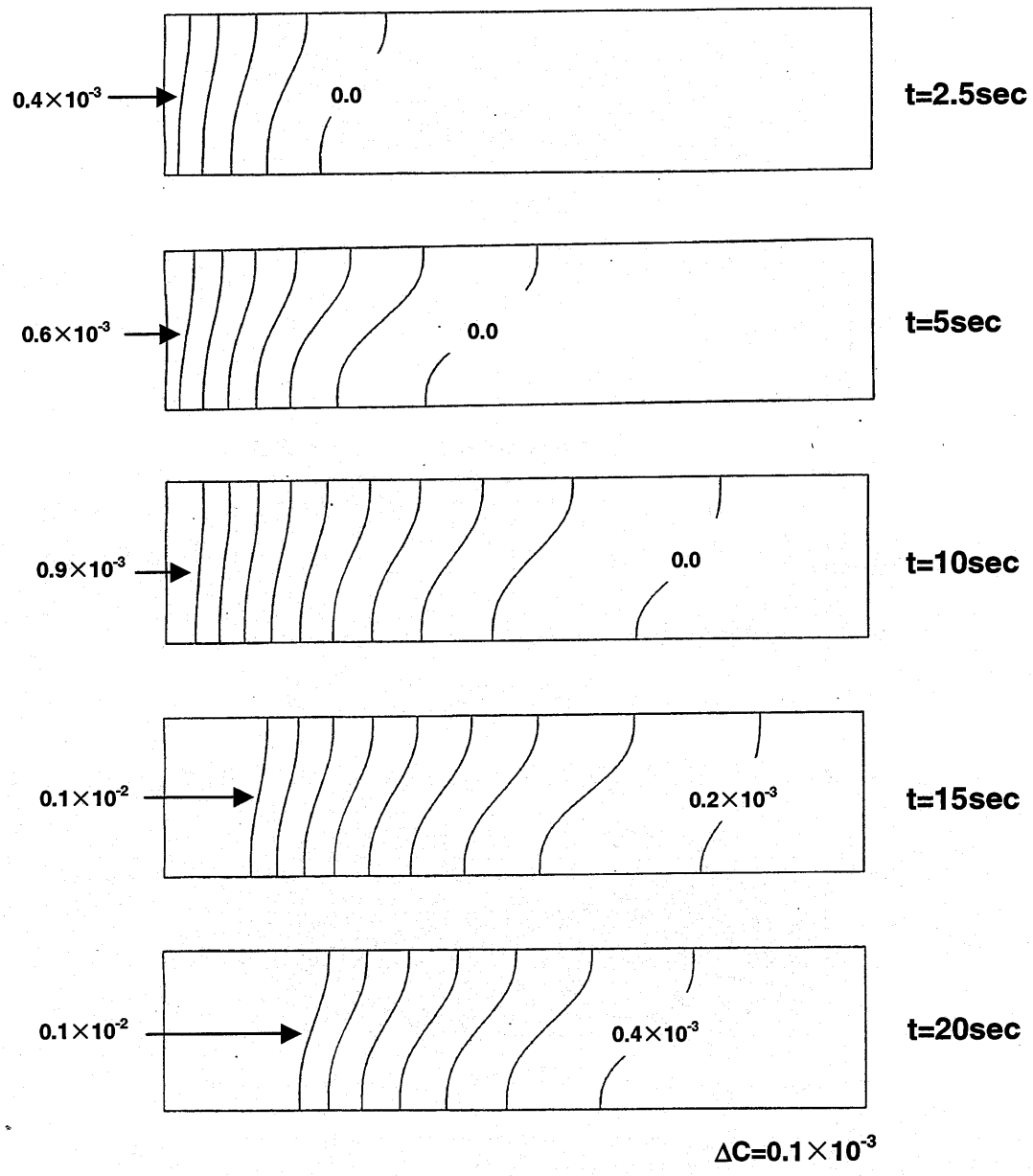


図 4-12 条件 3 (1G, Ts=700℃, Tg=600℃)での濃度の時間変化

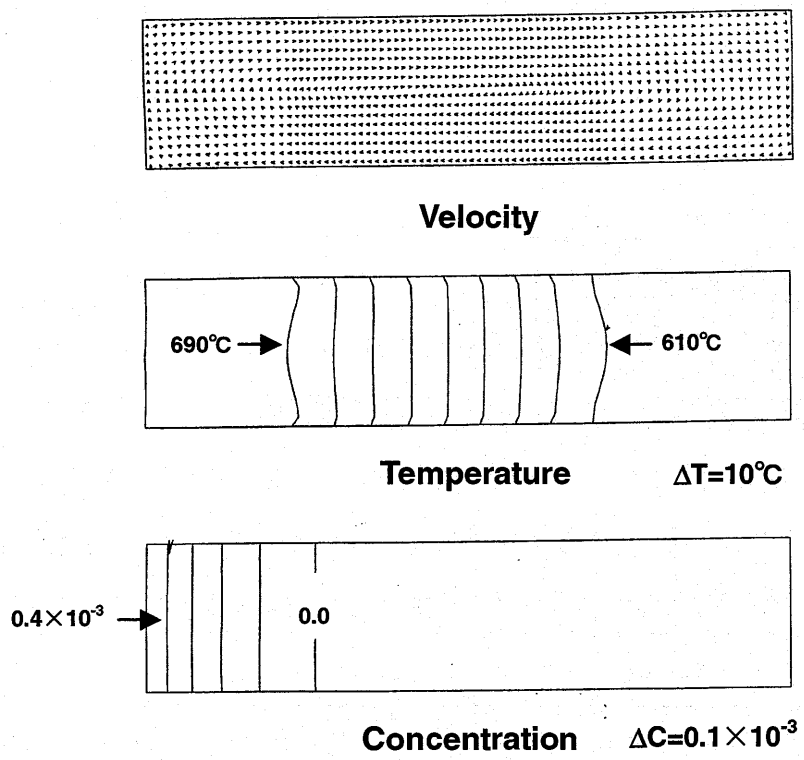


図 4-13 条件 4 (10^{-2}G, Ts=700℃, Tg=600℃) t=2.5sec における流速分布, 温度分布, 濃度分布

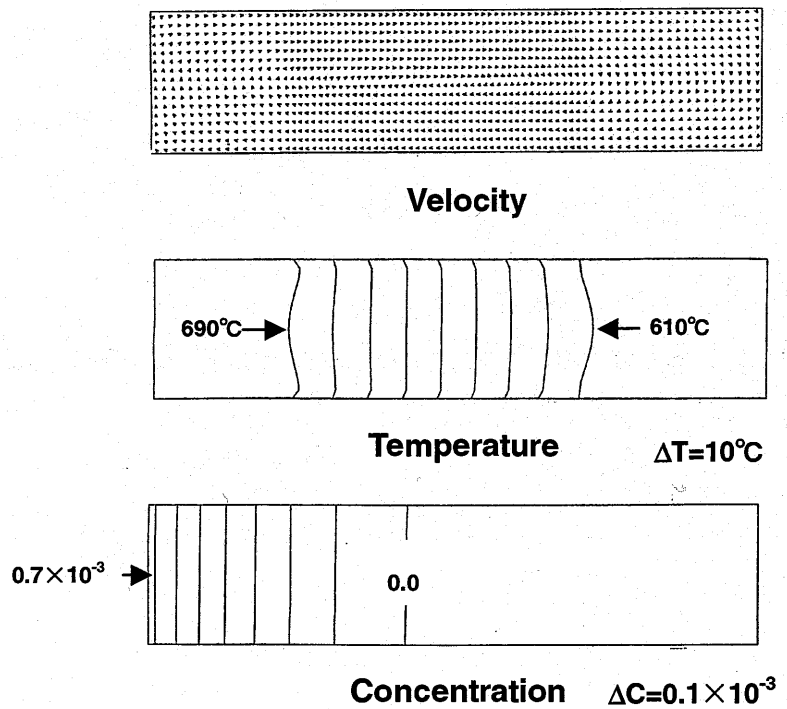


図 4-14 条件 4 (10^{-2}G, Ts=700℃, Tg=600℃) t=5.0sec における流速分布, 温度分布, 濃度分布

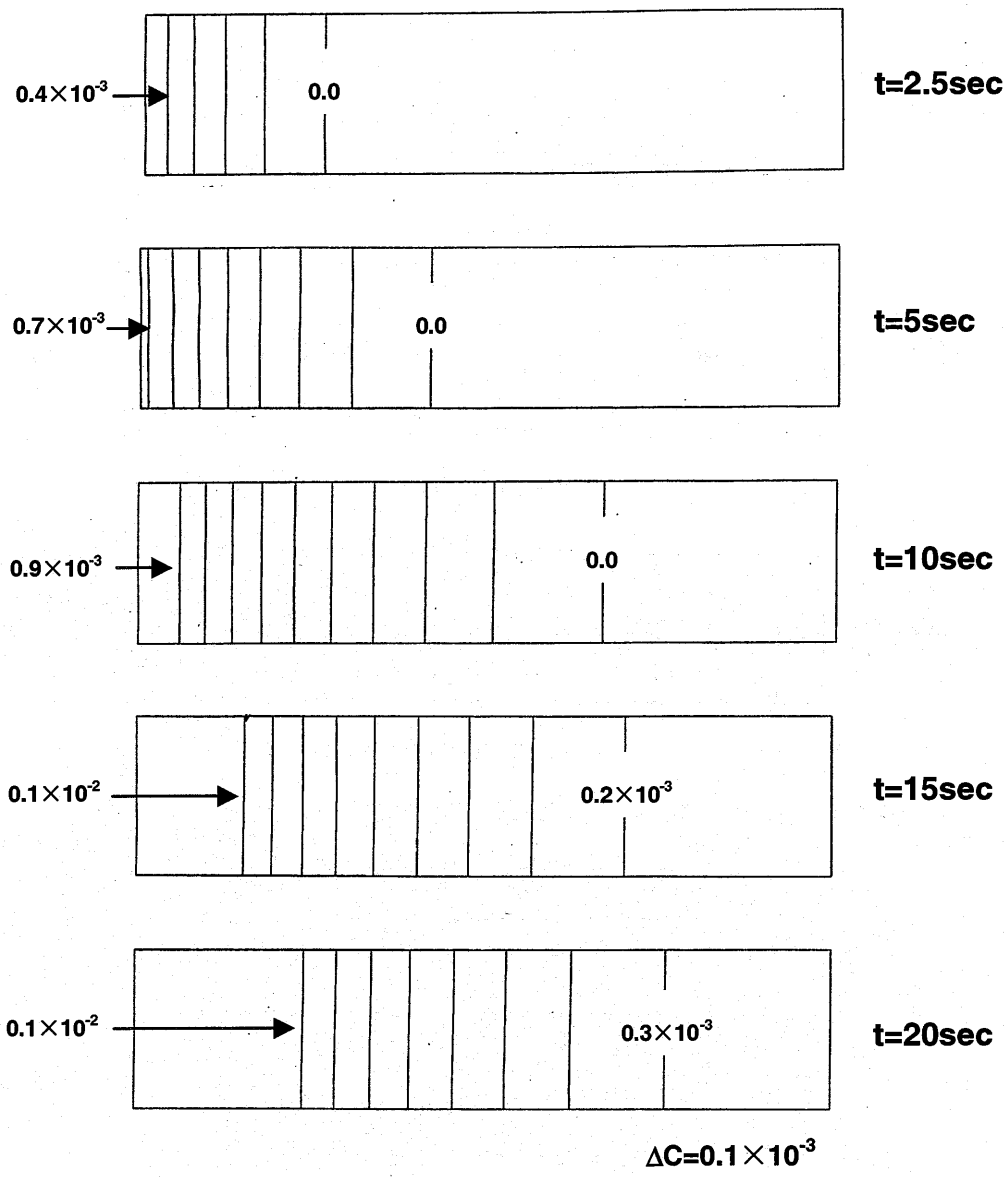


図 4-15 条件 4 (10^{-2}G, Ts=700℃, Tg=600℃)での濃度の時間変化

4.5 気相成長実験用装置開発

4.5.1 アンプル開発

前述の気相成長を石英アンプル中で行うため，試行錯誤を重ねながら具体的なアンプル構造の検討を実施した．2 枚の InP ウェハを固定し，石英アンプル内に真空封入するためのアンプル構造を図 4-16(a)から図 4-16(c)に示す．当初，ウェハ固定治具を石英管に入れ排気口を直接封じる方法(単純封じ切り型)を用いたが，固定治具の石英管内での固定ができず，ウェハ位置決定に大きな誤差を生じた．その後，内管で治具固定を行い，アンプル中央部から排気，封入を行う方式(すり合わせ型)とした．しかし，加熱作業が 2 回となり工程が複雑であり，また InP ウェハへの熱ダメージが無視できず採用を断念した．最終的には内管による治具固定を行い，真空排気後，内管と外管を熱加工し真空封入する方式(内管挿入型)を採用した．

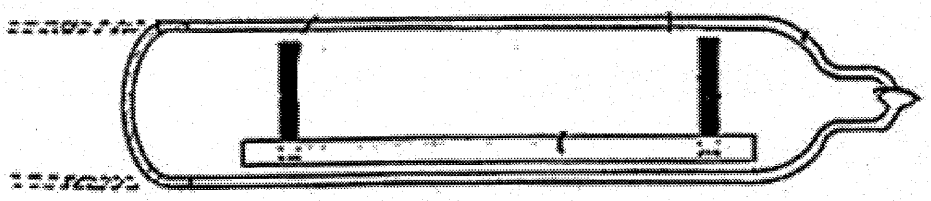


図 4-16(a) 単純封じ切り型アンプル

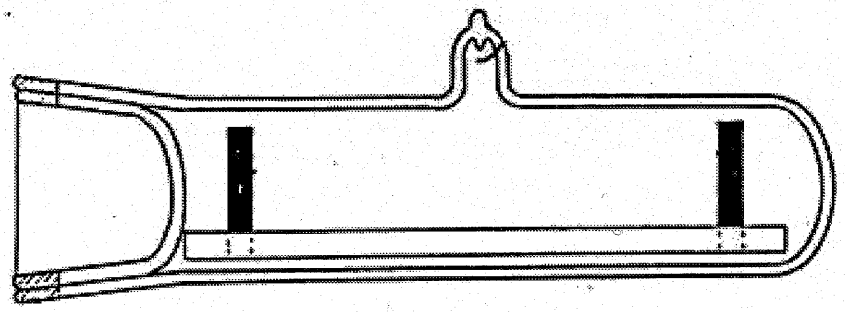


図 4-16(b) すり合わせ型アンプル

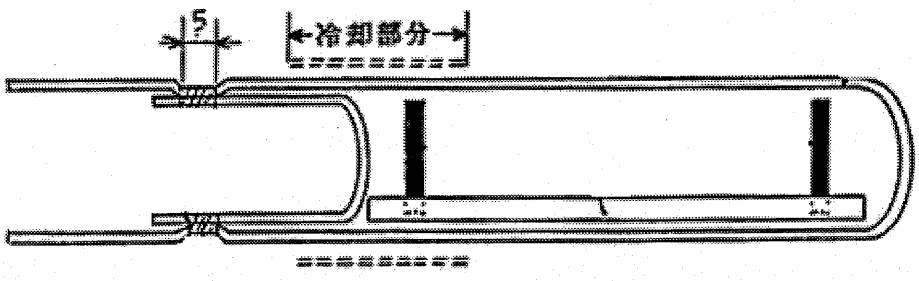


図 4-16(c) 内管挿入型アンプル

基本的なアンプル構造は図 4-16(c)の内管挿入型としたが，実際の地上実験や微小環境下実験を行うためにはさらに構造に工夫を重ねる必要があった．詳細は本章 4.6 項で述べる．

4.5.2 試料作製装置

前節で開発したアンプルを効率的に作製するため，同時に 4 本のアンプルを作製できる石英アンプル真空封止装置を設計作製した．この装置は半導体ウェハと輸送剤を石英アンプル中にセットし，真空引きした後，水素酸素バーナーにより封止するものである．この装置にはアンプルの封止のみならず使用アンプルの吸着水分を除去するための真空ベーキングが出来るよう 1,000℃まで加熱できる電気炉を備えた．さらに，吸湿性の高い輸送剤 $InCl_3$ を取り扱うため，ゴム製グローブを介してアンプルへの輸送剤導入作業を行う窒素ボックスを装備し，石英アンプルの真空ポートへの移動も窒素雰囲気中で行うことができる構造とした．また，真空ポンプのオイル蒸発などによるアンプル内への汚染を防止するため可動部を有する機械的ポンプは一切使用せず，ソープションポンプ，チタンサブリメーションポンプ，スパッタイオンポンプなどのドライポンプのみを使用した．さらに，水素酸素バーナーによる石英管融着を均一にするため磁気シールにより真空を保持したままアンプルを回転させる機構も組み入れた．この装置により，同時に 4 本のアンプルを作製することができるようになり，成長実験の効率化に大いに貢献した．

4.5.3 温度勾配炉

実験室で成長実験を行うための電気炉を作製した．この電気炉は温度勾配型であり，実際の宇宙実験に使用するフランス CNES(Centre National d'Etudes Spatiales)製の GHF(Gradient Heating Facility)炉(図 4-17)を模擬し，閉管気相成長実験に適用させるため高温部と低温部の温度勾配が形成でき，最高温度 1,000℃まで加熱できる 3 ゾーンヒータ構造とする構成とした．3 ヒータのうちの中央ヒータ部にマスター温度制御機構を設け，他の 2 ヒータにはそのマスターに繋がるスレーブ方式の温度制御機構を設けた．GHF 炉は同時に三試料の加熱処理が可能であるが，作製した電気炉の加熱処理可能数は一試料である．また，成長メカニズムの重力方向依存性が検討できる様，炉本体の方向を水平，垂直と可変固定できる構造とした．炉本体は図 4-18 に示す筐体に収納設置され，安全性を考慮し筐体内は常に窒素雰囲気となるよう密閉構造とした．操作はゴム製グローブを介して行うものとした．筐体横に打点式の多点型温度計を配し，炉の温度状態を常にモニタしながら実験を行った．

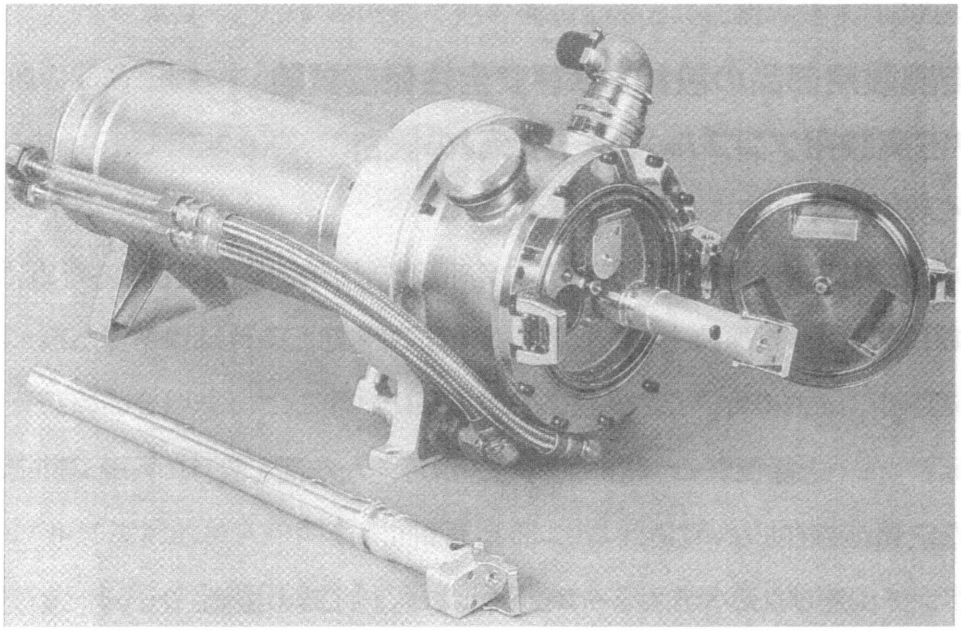


図 4-17 CNES 製 GHF 炉外観

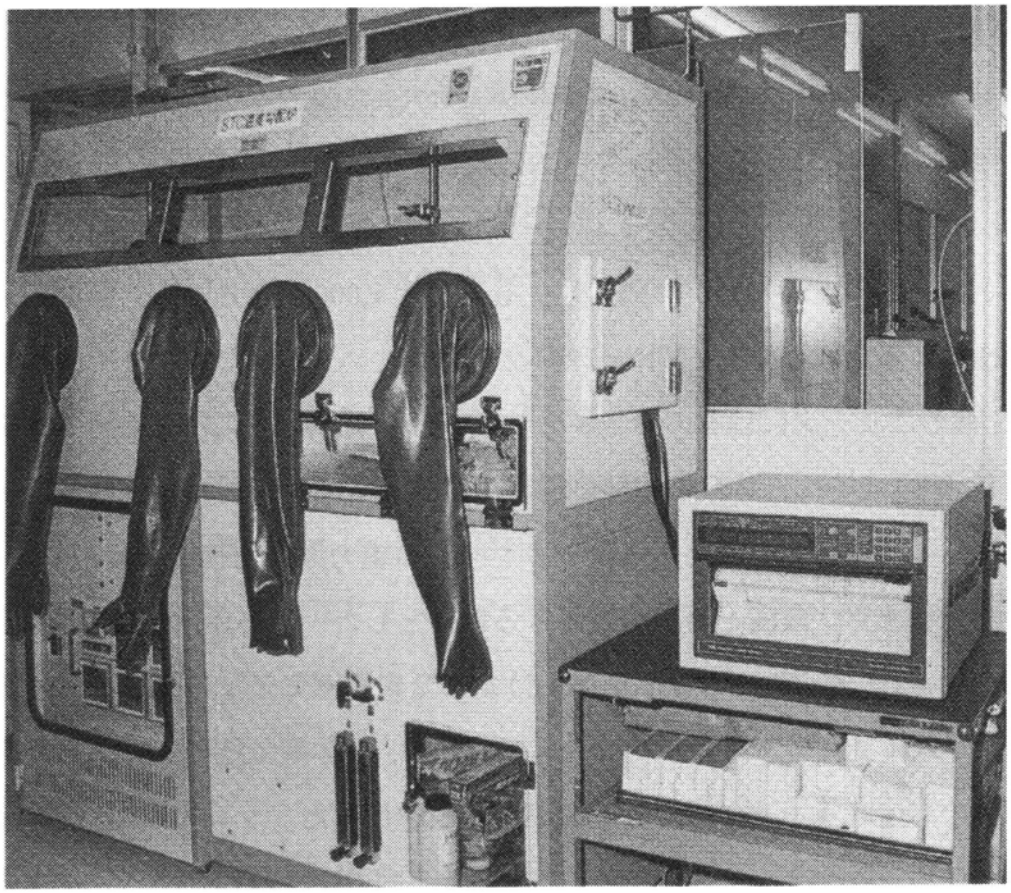


図 4-18 温度勾配炉収納筐体外観

4.6 宇宙実験用部品の設計および安全性保証試験

4.6.1 宇宙実験用アンプル，カートリッジの設計

(1) アンプル設計

前述の反応による成長を効果的に行い，各種の制約条件を満足させるためにアンプル構造ならびにウェハ材料保持方法を検討した[13]．考慮した条件は以下である．

(a) 原料ウェハと基板ウェハ間に気相輸送が可能な空間を設け，ウェハ裏面には不要な空間が存在しないこと．

(b) アンプル及びウェハがスペースシャトル打ち上げ時の振動・ショックに耐えること．

(c) 吸湿性・帯電性の高い輸送剤$InCl_3$の導入が容易，かつ秤量が正確であること．

(d) 真空封止時に容易に封止可能で，かつウェハに熱ダメージを与えぬこと．

(e) 入手の容易さとコスト低減のため石英材料は標準サイズ品を用いること．

上記の要求のうち，特に(b)の耐振性を最も重要と考え，基板InPウェハおよび原料InPウェハのアンプル内での固定方法を詳細に検討した．最終的には，両ウェハを石英製ブロックに設けた研削スリット内に挿入固定し，輸送剤$InCl_3$は管壁中央部の開口より導入する構造と内管を別途，外管に挿入する二重管方式とした．さらに真空封止のため，後述する選択破壊安全弁を組み込んだ真空封止用内管を上記の外管に挿入し，両者の隙間を熱融着する方法を選択した．

本実験条件でのアンプル内圧力は最大2気圧以下であるため，正常な状態では石英アンプルが破壊する可能性はない．しかし，GHF炉が万一暴走し，炉内温度が900℃を越えた場合，アンプル内のInP結晶の分解が進み，数気圧を越える圧力になる可能性が否定できない． 最悪のケースでは石英アンプルが爆発し，さらにその衝撃で金属カートリッジの構造的に弱い溶接部分などが破壊することが懸念された．この最悪の事態でも安全性を確保するため，一定圧力以上で選択的にアンプルに穴が開き，アンプル内の余剰圧力の解放によりアンプル不特定部分での破壊を防ぐ選択破壊安全弁の付加を検討した．この機構を前述の真空封止用内管内に設けた．図4-19および図4-20に選択破壊安全弁を組み込んだアンプル構造図ならびに外観写真を示す．

石英アンプルは金属カートリッジの内部に他の構造部品と共に組み込まれるため，石英アンプルが他の部品と接触する部分に高い加工精度が要求される．その理由は隙間なく固定することによって振動によるアンプル破壊を防止するとともに温度プロファイルの再現性確保のためである．そのため，石英アンプルと他の部品との接触状態の再現性確保が不可欠であり，アンプルの加工精度もカートリッジ内の他の構造部品と同等レベルとすることが必須である．よって，通常の石英加工技術ではなく，精度の高い光学セル用の石英加工技術を活用して石英部品を作成した．これらの石英部品を熱融着して±0.1mmの精度を確保しながら最終形状に組み立てた．

石英アンプルに選択的に穴の開く部位は高温部よりは低温部の方が望ましい．これは漏れ出たガスがカートリッジ金属と反応する場合，高温である程その反応が激しいためである．従って，選択破壊安全弁の位置は低温となるアンプル封じ切り用の内管の先端部分を選んだ．破壊圧力を数気圧と想定して，選択的に破壊される部分の形状を直径6mm ϕ，厚さ0.3mmの円形とした．図4-19のRupture windowと表示されている部分がそれに当たる．図4-21の実験系統図に示すように，配管部中央のリークバルブを通じアンプル内にHeガスを

徐々に導入し，円形部分を破壊させる．その際，アンプル内圧力を計測記録する．図4-22に実験装置本体の写真を示す．図4-23にアンプル内圧の変化の一例を示す． 実験の結果，破壊圧力は7.7kg/cm^{2}から12.1kg/cm^{2}の範囲にあった．破壊部分は意図したとおり，選択破壊安全弁部のみで生じた．

以上の結果から万一，過剰圧力がアンプル内に発生しても不特定部分で破壊するのではなく，より低温部の特定部分からガス圧力が解放される．よって，選択破壊安全弁は安全対策として効果があることがわかった．

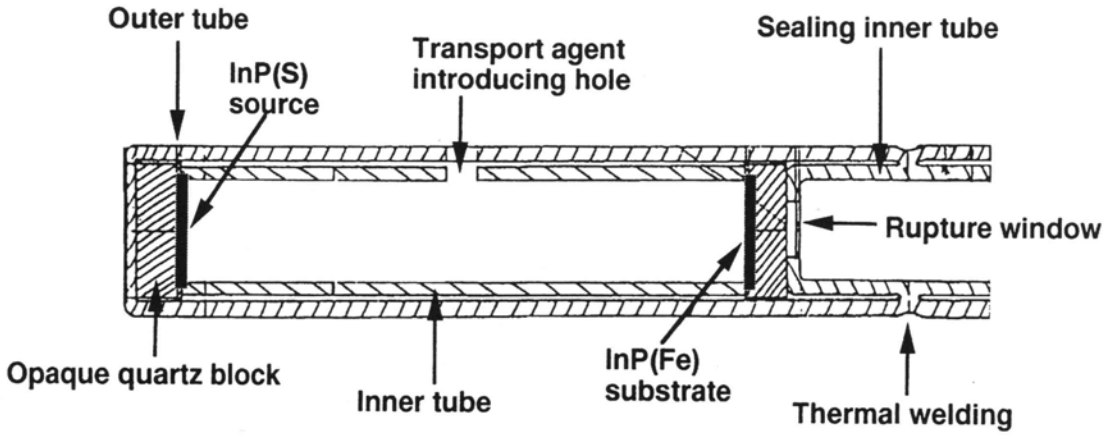


図4-19 選択破壊安全弁を組み込んだアンプル構造

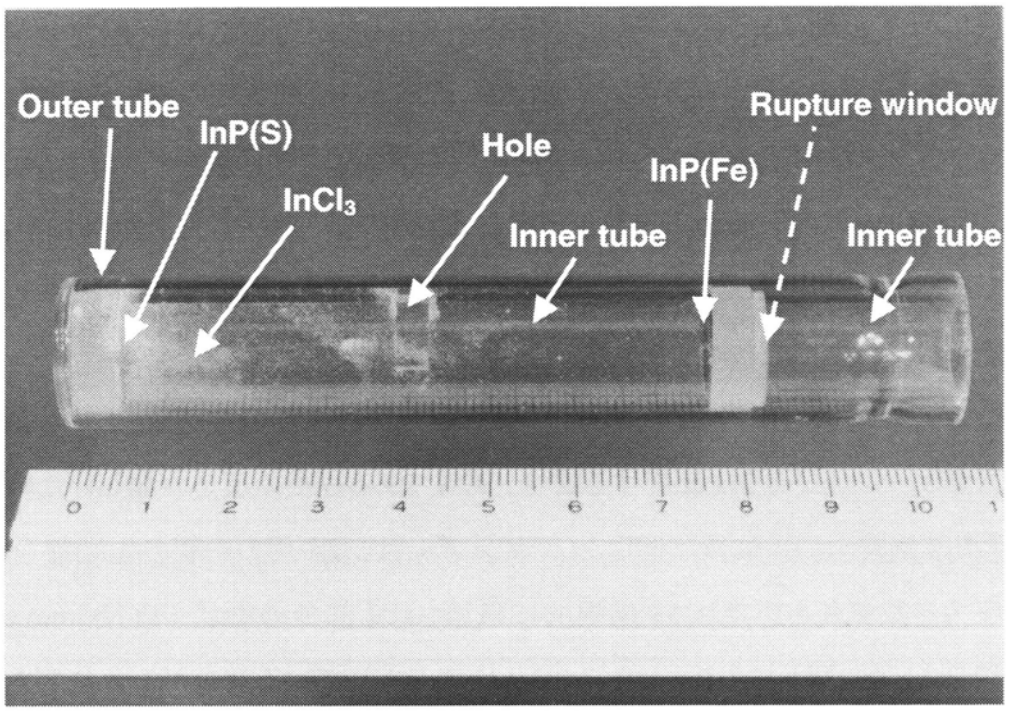


図4-20 ウェハ，内管等を組み込んだ石英アンプル外観

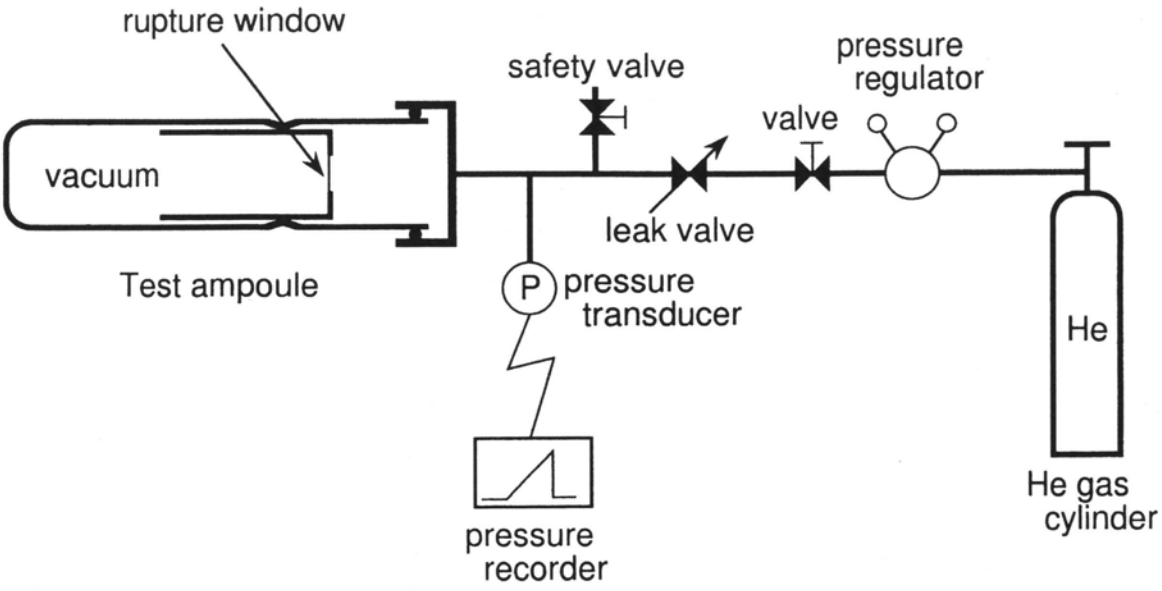


図4-21 アンプル破壊試験体系

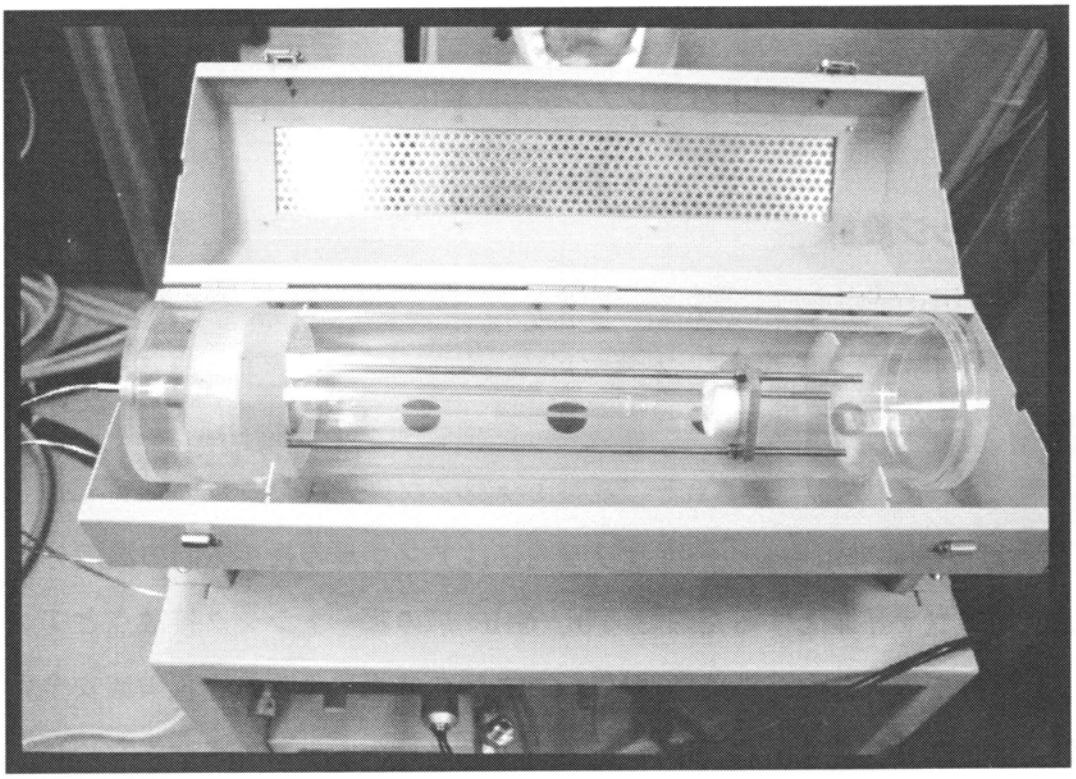


図4-22 アンプル破壊試験装置

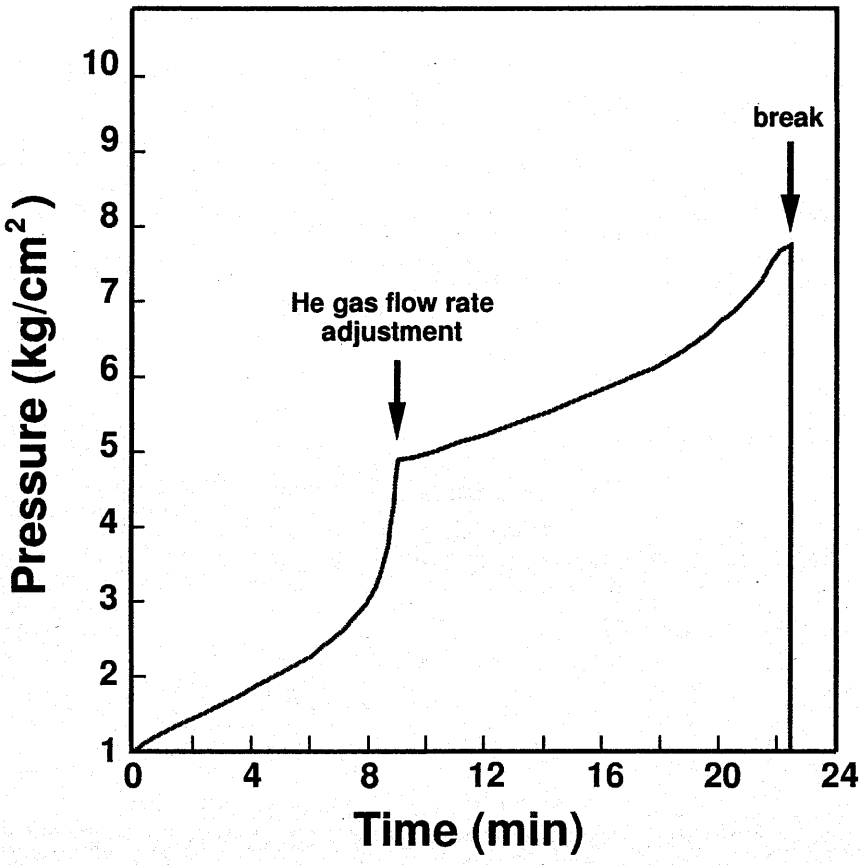


図4-23 アンプル破壊試験圧力変化

(2) カートリッジ設計

カートリッジ内部構造の設計指針は，設定する温度-時間プロファイルが再現性よく実現され，かつ収納された石英アンプルがカートリッジ内部で移動しないことである．そのため熱伝導性の高い銅ブロックをアンプル先端部に接触させ，また前節で述べた圧力の異常上昇時に解放されたガスが吸収される多孔性セラミックブロックをアンプル後部に配置した[14]．これは，実験で用いるカートリッジ内にはアンプルの長手方向の温度分布を所望の温度プロファイルとするためであり，GHF 炉のヒートシンク接触点とアンプルの間に断熱材を挿入した．この断熱材は GHF 炉の暴走による，選択破壊安全弁動作時に発生する腐食性ガス(InCl，$InCl_3$ など)を凝集させ，トラップさせるために吸着断面積の大きい多孔性セラミックフォームとした．置かれている位置が GHF 炉のヒートシンクに近いために比較的低温であり高温のガス吸着には適している．その他，セラミック製クッション材，アンプル内部回転防止用金属ピン，温度測定用熱電対などを組み

込んだ．カートリッジ内部構造を図 4-24(a)に示す．これらアンプルおよび部品はカートリッジに収納後，圧力 2.7×10^3 Pa (20Torr)の He ガスを充填し，電子ビーム溶接により封止し，最終的には図 4-24(b)に示す外観となる．

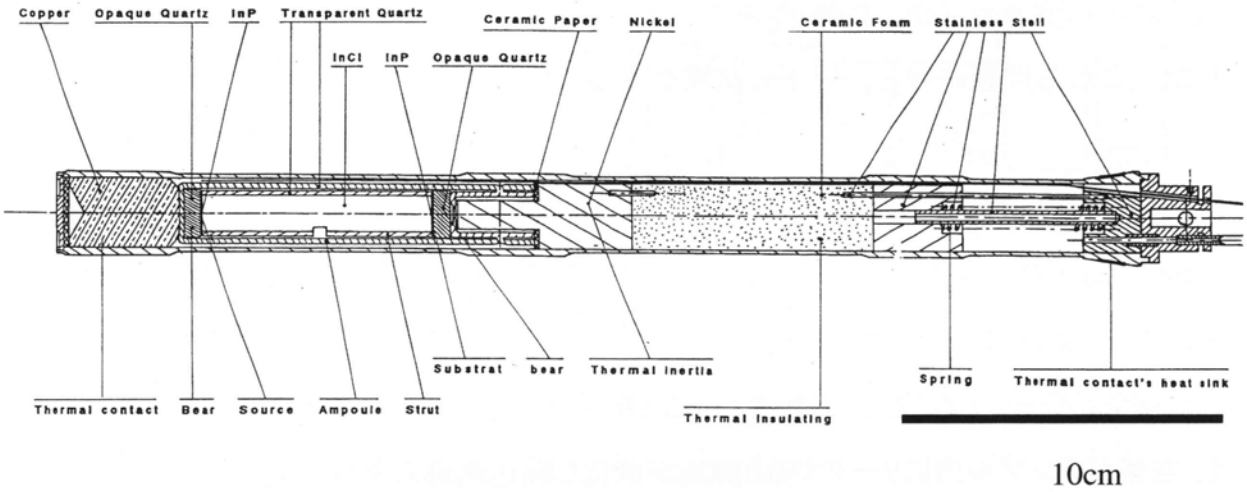


図 4-24(a) カートリッジ内部構造

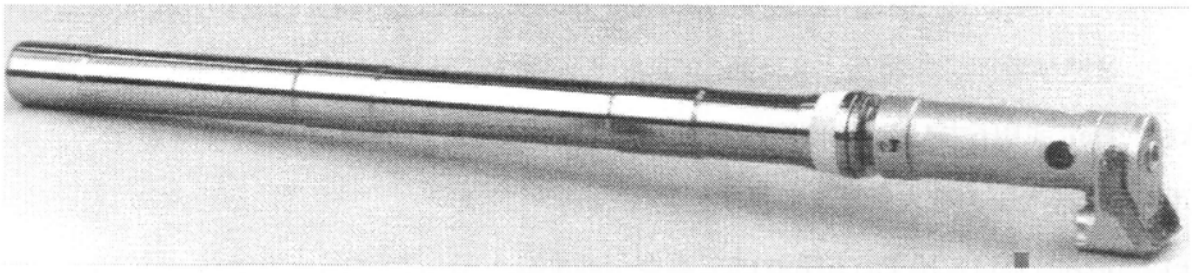


図 4-24(b) カートリッジ外観

4.6.2 安全性保証試験

以上，宇宙実験に必要な部品類の設計が完了した後，有人のスペースシャトル内で実際の宇宙実験に使用可能であることを確認するため安全性に関する試験を実施した．有人宇宙船での安全性確保には様々な面から細心の注意が払われる[15,16]. 本実験では特に有害ガス(P_2, P_4等)のスペースシャトル内でのリークの危険性が問題視された．これら問題に対し，以下の試験を実施し危険性がないことを実証した．

(1) Heリーク試験

InPや$InCl_3$などのアンプル内容物がアンプル外部に漏れ出ることも危険である. しかし，アンプルが実験者の手を離れた後，カートリッジ内に収納封入されるまでの期間にアンプル内に空気がリークすることも，実験者としては無視出来ない問題である. $InCl_3$は吸湿性が高く，空気がアンプル内にリークすると$InCl_3$が液化し輸送剤封入条件が変化するため，成長実験を行う上で問題となるからである. このため，作製したアンプル全数に対し，Heリーク試験を行った. Heリークレートが検出限界以下であることを確認後，カートリッジ作製・組立担当者(フランスSICN社)に提出した. リークレートは以下の(a)から(g)に至る手順で図4-25に示す試験システムにより測定した[17].

(a) 試験アンプルならびに参照用アンプルを真空容器に収納する.

(b) RP(Roughing pump)及びDP(Diffusion pump)により1.33×10^3Pa (10Torr)まで真空引きする.

(c) Heにより圧力4.2kg/cm^{2}にて2時間加圧する.

(d) 容器内圧力を大気圧まで戻す.

(e) 再度，1.33×10^3Pa (10Torr)まで真空引きする.

(f) 再度，容器内圧力を大気圧まで戻す.

(g) アンプルを試験用ベルジャー内に移動し，1.0×10^{-4}Pa (7.5×10^{-7}Torr)まで真空引きし，Heリークレートを測定する. (MIL-STD-883C Notice Method 1014.7)

この試験の後，本方式によるHeリークレートの検出限界である1.33×10^{-3} Pa *l*/sec (1×10^{-5} Torr *l*/sec)以下のアンプルのみを宇宙実験用として提出した.

A/AV	Air admit valve
BV	Backing valve
TV	Test valve
RV	Roughing valve
GV	Gross leak valve
QL	Quartz leak
ML	Massive leak
BVOL	Backing volume
MS	Mass spectrometer
PA	Pre amplifier
DP	Diffusion pump
BP	Backing pump
CV	Calibration valve
RP	Roughing pump
AV	Accumulator valve
PR1	Backing pirani
PR2	Test port pirani
PR3	Mass spec pirani
CT	Cold trap
TP	Test port
AAM	Manual air admit (to system)
R	Special restrictor
VV	Visco probe valve and connection
BJ	Bell jar
A	Test sample

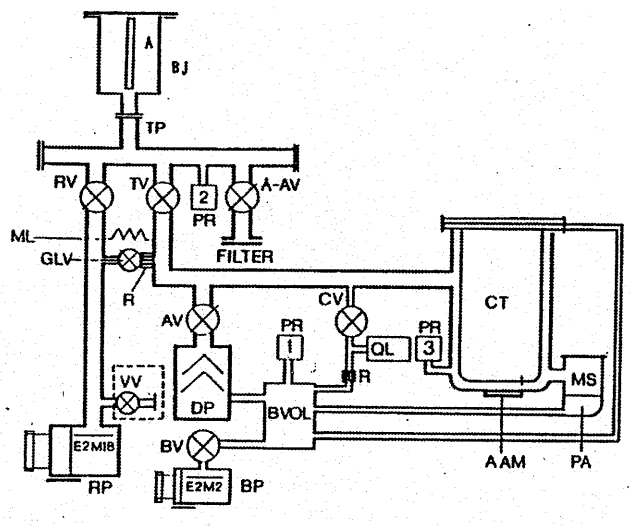


図4-25 ヘリウムリーク試験体系

(2) アンプル内容物とカートリッジ金属との高温反応

万一，スペースシャトルの打ち上げのショックなどによって，アンプルが破壊する可能性も否定できない．この場合には内容物がカートリッジ内に飛散した状態になると考えられる．この状態に気が付かないままスペースシャトル搭乗実験者が成長実験を開始し，さらにGHF炉が暴走した場合，アンプルの内容物 (InP, $InCl_3$) とカートリッジ材のステンレス合金Hastalloyとが反応する可能性がある．または，成長中に過剰圧力が発生し本章4.6.1節で述べたアンプル破壊が生じ，内容ガスがカートリッジ内に漏れ出した場合も同様の危険がある．有人の宇宙材料実験では，このような極端と思われる最悪事態でも安全確保が要求される．

アンプルの内容物のInP結晶，輸送剤$InCl_3$，カートリッジ材ステンレス合金Hastalloyとほぼ同等組成のステンレス合金Pyrad 49Dをその代替品として，これら三者を同一アンプル内に封じて高温での反応試験を行った．

サンプル外観写真を図4-26に，試験体系を図4-27に示す．$InCl_3$を50mg，また10mm×10mm×0.4mmのInPを2枚封入した．GHF炉本体は，通常の実験最高温度を100℃越えると自動的に電源が絶たれる．従って，実験最高温度より約100℃高い800℃で予定実験時間の3倍の24時間加熱放置した後，金属表面の浸食状態を評価した．表面状態を図

4-28(a)に示す．表面が侵食されている．断面の侵食深さを調べた結果，約10μm程度であった(図4-28(b))．また，X線マイクロアナリシス(XMA:X-ray Micro Analysis)により断面内のIn, Cl, Pの分布を測定した結果，侵食部からはInが検出された．Cl, Pは侵食部，母材部ともにバックグラウンドレベルであった．よって，侵食はステンレス合金中のNiとソースまたは輸送剤のInとの反応による結果と考えられ，一般に腐食性ガスと考えられるClの影響は少ないことが判った．

また，前述の自動電源遮断機能が動作しなかった場合を想定し，さらに高い温度での表面状態変化も調べた．図4-29(a)に温度900℃，1,000℃，1,100℃でそれぞれ24時間，加熱放置した後の表面写真を示す．温度の上昇と共に，表面状態の荒れの増加が認められる．しかし，金属カートリッジの最薄部(厚さ0.5mm)に穴が開き，ガスが炉内に漏れ出る致命的損傷を受けないことが確認された(図4-29(b))．GHF炉には前述の通り，設定温度を上回ると自動的に電源が遮断されるソフトウェア機構および温度ヒューズによるハードウェア機構が装備されているため，この高温反応試験で実施した温度には事実上到達しないと考えられる．よって，本試験の結果，全ての安全機構が機能せず，考え得る最も危険な状況下でも金属カートリッジ材料の安全性は確保されていることが確認できた．

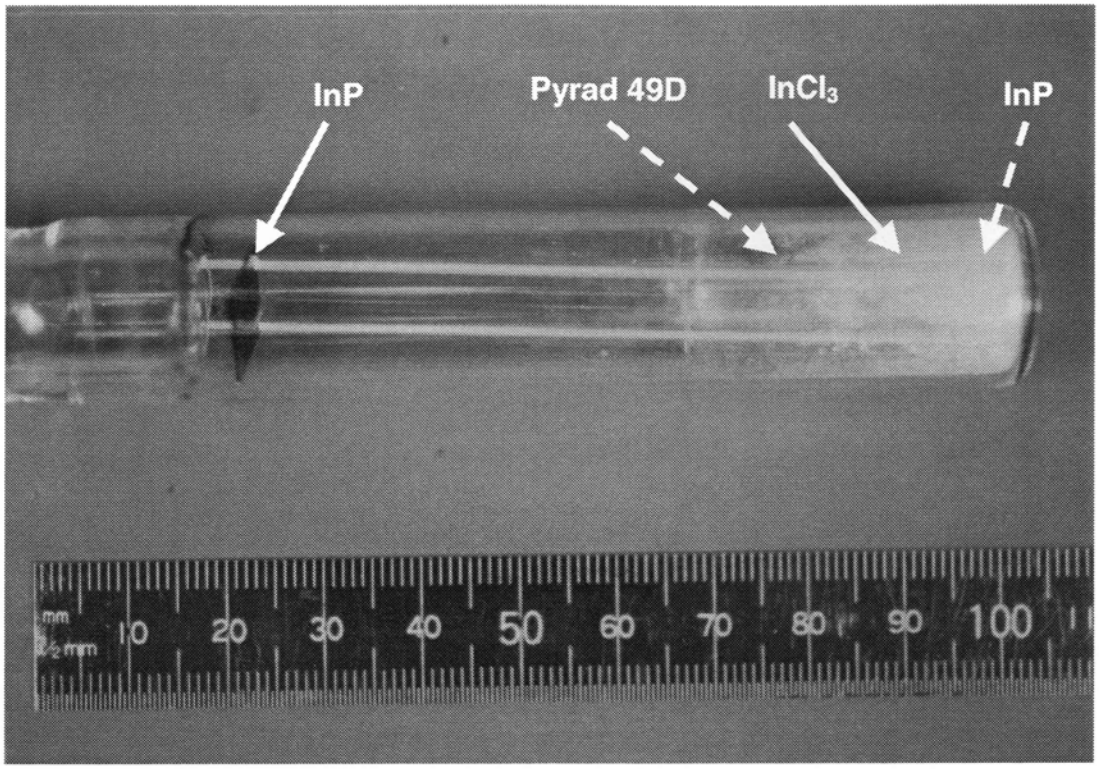


図4-26 カートリッジ金属高温反応試験サンプル外観

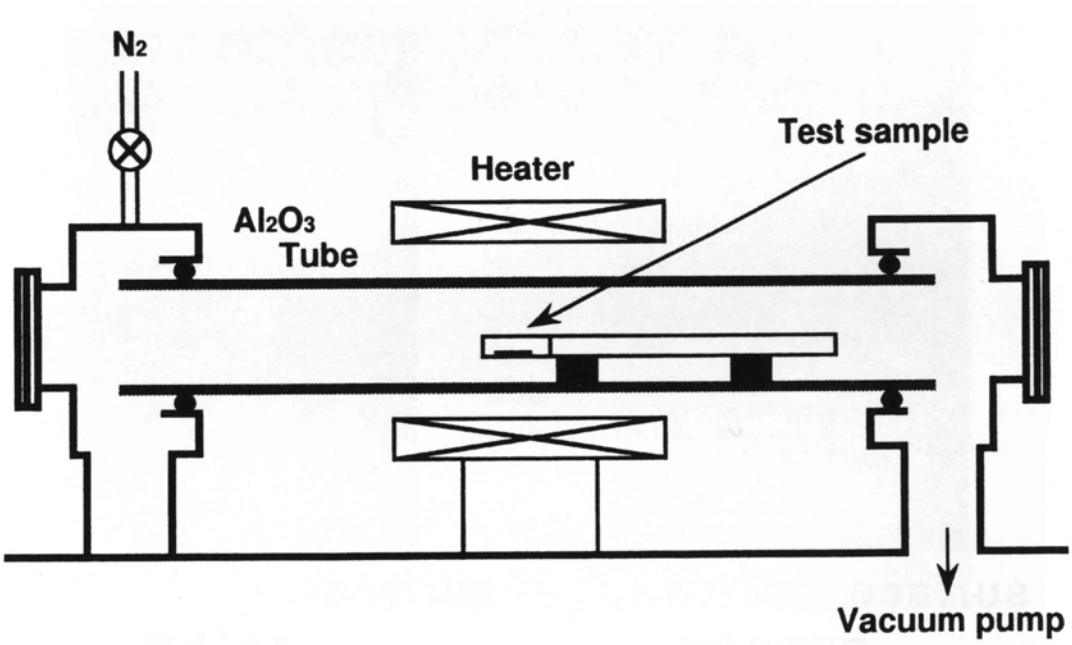


図4-27 カートリッジ金属高温反応試験体系

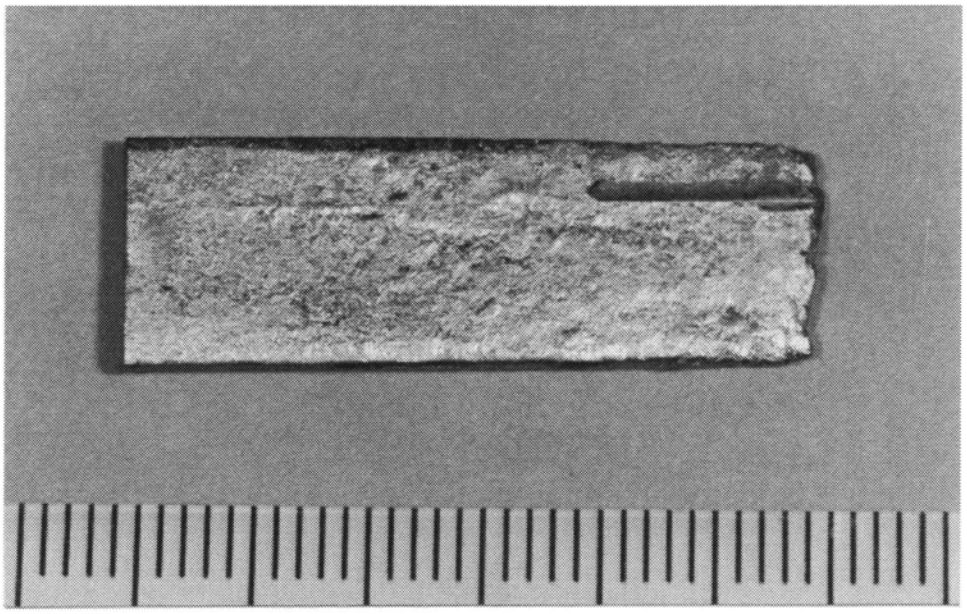


図4-28(a) 高温反応試験後のサンプル表面 (800℃)

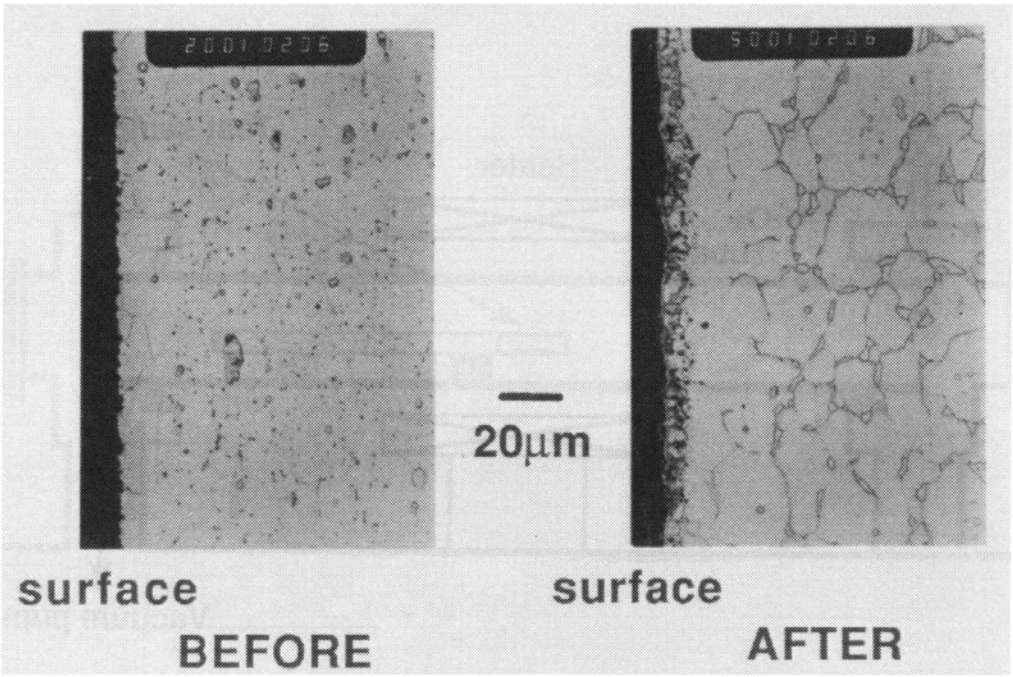


図4-28 (b) 高温反応試験前後のサンプル断面写真 (800℃)

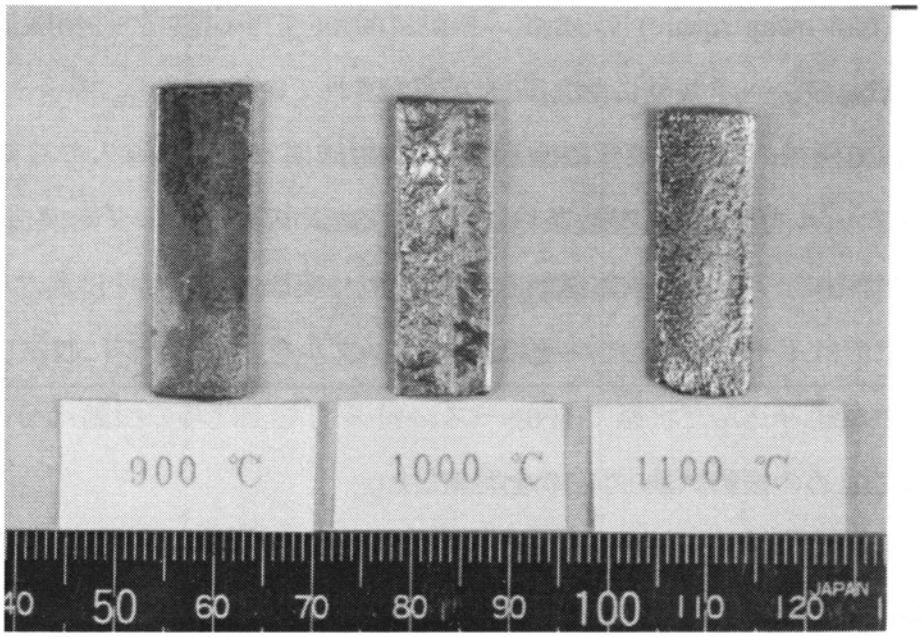


図4-29 (a) 試験サンプルの加熱温度依存性

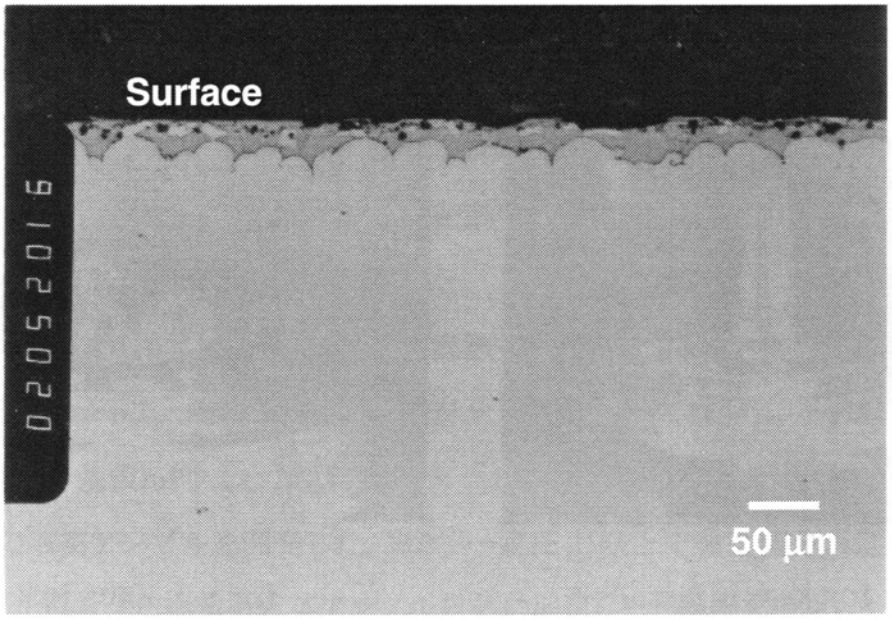
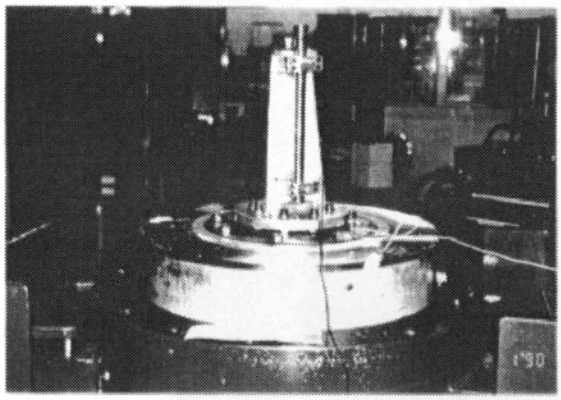


図4-29(b) 高温反応試験後のサンプル断面写真 (1,100℃)

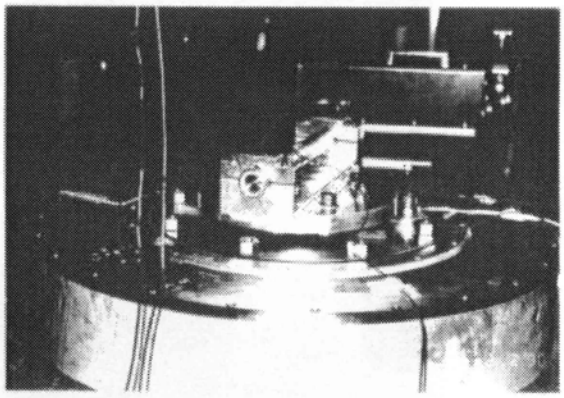
(3) 振動試験

本実験のアンプル構造については金属カートリッジに収納しないアンプル単体での振動試験で20G_{rms} (root mean square) のランダム振動に耐え，また小型ロケット実験においても着地時の約45G_{rms}のショック振動に耐えることが実証されていた．しかし，スペースシャトル用アンプルではで機械的強度を故意に低下させた選択破壊安全弁の導入や石英アンプル内の温度プロファイルを精度良く実験条件に合わせるためのカートリッジ内構造部品が使用されている．従って，アンプル単体試験や小型ロケット実験での条件とは異なるため，それらの実績だけでは不十分と考えた． そのため，アンプルをカートリッジに収納し，かつ他の構造部品と共に組み込んだ状態で，スペースシャトル打ち上げ時の振動・ショックに耐えることを確認するための振動試験(図4-30)を実施した．

この試験では石英アンプル，カートリッジ内構造部品および原料・基板InPウェハに損傷が発生するか否かを調査した．専用の固定治具を用いてカートリッジを固定し，サイン波によるスウィープ加振，およびランダム波振動(表4-2)を与えた．試験の結果，石英アンプル，カートリッジ内構造部品には何ら損傷は発生しなかった．また，ウェハに割れや欠けなどの損傷も発生しなかった．従って，石英アンプル構造およびウェハ固定方法は宇宙実験に十分耐え得ることが確認された．



for x-axis test



for y,z-axes test

図4-30 振動試験(左:x方向，右:y及びz方向)

表4-2 振動試験条件

Axes	Frequency	Level
x-axis	20 Hz	0.0002 G^2/Hz
	20 Hz – 100 Hz	+12 dB/Oct
	100 Hz – 400 Hz	0.12 G^2/Hz
	400 Hz – 2000 Hz	-6 dB/Oct
	2000 Hz	0.0049 G^2/Hz
	Composite:	8.78 Grms
y-, z-axes	20 Hz	0.00014 G^2/Hz
	20 Hz – 100 Hz	+12 dB/Oct
	100 Hz – 500 Hz	0.25 G^2/Hz
	500 Hz – 2000 Hz	-6 dB/Oct
	2000 Hz	0.015 G^2/Hz
	Composite:	14.13 Grms

4.7 まとめ

石英アンプル中にソースInP(S)，基板InP(Fe)および輸送剤$InCl_3$を真空封入し温度勾配を与え，エピタキシャル成長を行い成長層厚の分布からInP気相成長の原料気相種輸送過程の重力依存性を調べる方法を提案した．気相種分圧計算，化学ポテンシャル計算から成長可能との結論を得た．また，数値解析より閉管内の気相輸送が重力の影響を受け，成長層の厚さ分布に差異が生じることが示唆された．

提案した閉管InP気相エピタキシャル成長実験をスペースシャトル内で実施するために，アンプル構造とカートリッジ内部構造および安全対策について検討し，それらの安全性保証試験を行った．基板InPウェハ，原料InPウェハおよび輸送剤$InCl_3$をリークタイトに収納する二重構造の石英アンプルを開発した．また，一定圧力以上で特定部分が選択的に破壊し，過剰圧力を解放する機構を石英アンプル自体に設け，その機能を確認した．また万一，スペースシャトル打ち上げ時のショックによりアンプルが破壊し，内容物がカートリッジ内に漏れ出た状態で成長実験が開始され，かつGHF炉が暴走する極端な条件下でも，カートリッジ金属が浸食され穴が開き有害ガスが炉内に漏れ出る危険性がないことを確認した．さら

に，アンプルを収納する金属カートリッジの内部構造を検討し，スペースシャトル打ち上げ時の振動に充分耐えることを確認した．

以上，一連の安全性保証試験の結果により，閉管InPエピタキシャル結晶成長実験を有人のスペースシャトル内で実施可能との結論に至った．

参考文献

[1] Brian R Pamplin, "CRYSTAL GROWTH", Pergamon Press, (1980).

[2] 永井治男，安達定雄，福井孝志，"III-V 族半導体混晶"，コロナ社 (1988).

[3] 赤崎勇編著，"III-V族化合物半導体"，培風舘 (1994).

[4] 中島一雄，"エピタキシャル成長のメカニズム"，共立出版 (2002).

[5] T. Arizumi and T. Nishinaga, "Transport reaction in closed tube process" Japan J. Appl. Phys. Vol**4**, No. 3 (1965) 165-172.

[6] H. Watanabe, T. Nishinaga and T. Arizumi, "Rate determining processes of gaseous transport in A Ga-As-Cl closed tube system", J. Cryst. Growth **31** (1975) 179-182.

[7] N. Kitamura, M. Kakehi and T. Wada, "Vapor growth of $Ga_xAl_{1-x}Sb$", J. Cryst. Growth **45** (1978) 176-180.

[8] 佐々木昭夫，竹田美和，受託研究 "混晶化合物半導体の気相成長技術に関する研究" 報告書 (1988).

[9] 佐々木昭夫，竹田美和，受託研究 "混晶化合物半導体の気相成長技術に関する研究その 2" 報告書 (1989).

[10] H.Watanabe, "Halogen transport epitaxy", Handbook of crystal growth 3 Thin films and epitaxy Part A:Basic techniques, Elsevier (1994).

[11] 首藤浩明，行本善則，木村忠，"微小重力下での気相成長実験における反応管内での気体の挙動の解析"，三菱電機研究報告，DRR88-139 (1988).

[12] 石川博章，首藤浩明，行本善則，木村忠，"微小重力下での気相成長実験における反応管内での気体の挙動の解析(第二報)"，三菱電機研究報告，DRR88-273 (1988).

[13] 木村忠，西村隆司，室谷利夫，早川泰弘，熊川征司，“スペースシャトル内封管 InP 気相エピタキシャル成長における安全性保証試験”，静岡大学大学院電子科学研究科研究報告，第 **19** 号（1997) 151-156.

[14] CNES (Centre National d'Etude Spatiales), Private communication.

[15] D.Bohle, J.Boßler, F.Claasen, H.P.Luttenberg, H. Schurmanns, G. Fabritius, T. Hummel, R. Gratz and W. Wiechmann, “Guidelines to the safe design of furnaces on manned space missions”, Microgravity Q **3** (1993) 265-276.

[16] NASA, “Safety policy and requirements for payloads using the national space transportation system”, NSTS 1700.7B (1989).

[17] 東京スペクトロン株式会社，私信.

第 5 章

InP 閉管気相エピタキシャル成長地上実験

5.1 はじめに

本章では二元化合物半導体InPの気相エピタキシャル成長に関し，小型ロケットおよびスペースシャトルを用いた微小重力環境において成長実験を実施するにあたり，地上での予備実験を行い，実験条件の最適化を図った.

5.2 閉管 InP 気相エピタキシャル成長地上予備実験

第 4 章の分圧計算から InP と $InCl_3$ の系において適切な温度勾配を与えることにより，結晶成長が原理的に可能であることがわかった[1-3]. しかし，その詳細は十分明確であるとは言えない為，InP の成長を確認する基本的な実験を行った. アンプル中に InP ウェハ(サイズ:12mm×12mm×0.4mm)を固定し高温部 675℃，低温部 630℃にて 1 時間加熱した. 第 4 章で検討した構造のアンプルを用い，サイズは図 5-1 に示すとおりである.

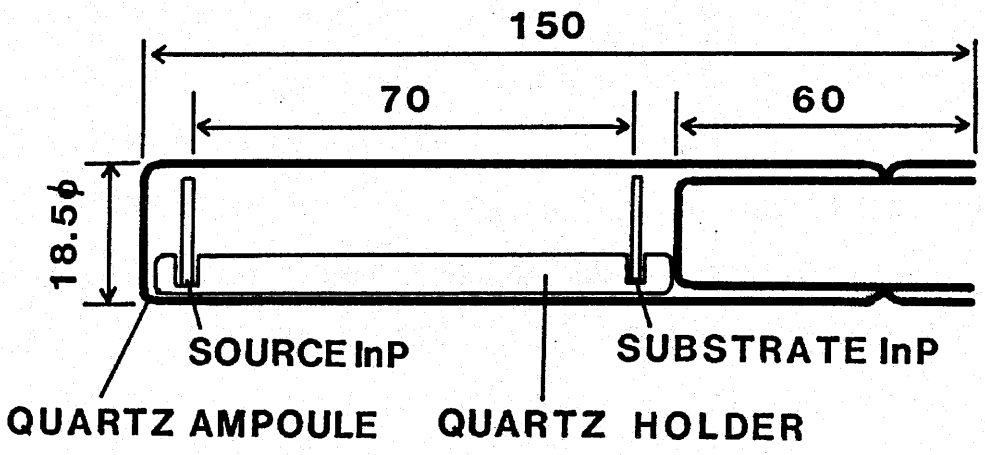


図 5-1 地上予備実験用アンプル構造

実験後の InP(S)ソース表面写真を図 5-2(a), InP(Fe)基板表面を図 5-2(b), 基板へきかい断面を図 5-2(c)にそれぞれ示す. 図 5-2(a)よりソース InP(S)は $InCl_3$ のエッチング作用により In, P が分解し表面状態が荒れている. 一方, 基板側の InP(Fe)の表面はうねりが在るものの結晶の成長を示唆する表面状態となっていることがわかる. この試料を(110)面でへきかいし, ステインエッチングを施し Normalski 干渉顕微鏡により断面を観察した結果, 約 1.4μm の InP エピタキシャル層の成長が認められた. さらに成長時間と成長膜厚の関係を調査した結果を図 5-3 に示す. 成長層厚はほぼ成長時間に比例するが, 加熱初期には成長しないことが判った. これは第4章に述べた化学ポテンシャル差[3]による過飽和が基板付近では十分形成されず, 基板がエッチングされるためであると考えられる. 以上の実験から閉管による気相エピタキシャル成長が可能であることが実験的に確認された.

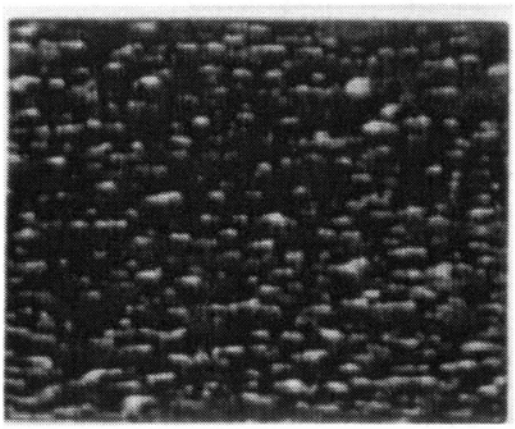


図 5-2(a) InP(S)ソース表面(×100)

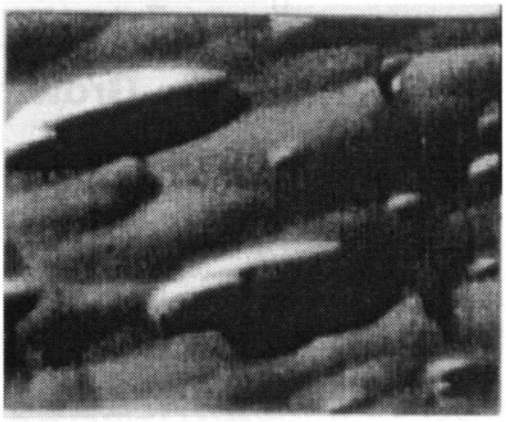


図 5-2(b) InP(Fe)基板表面(×100)

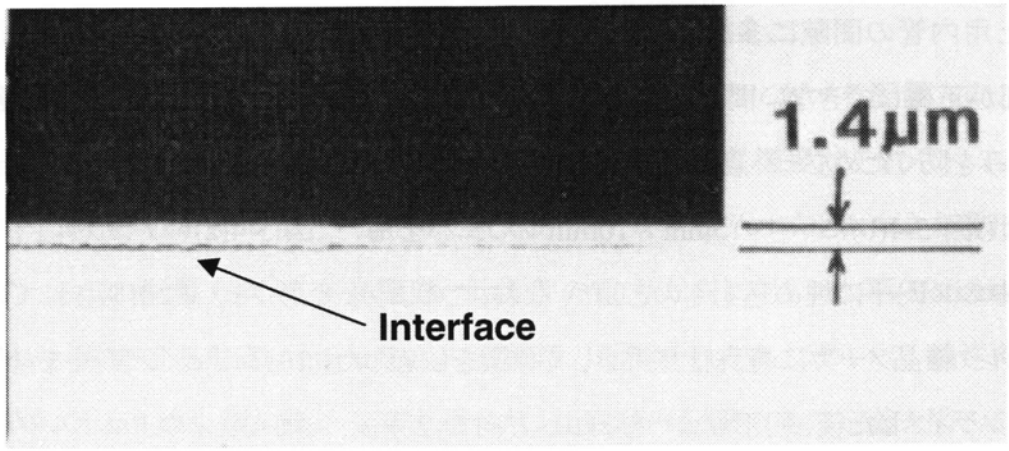


図 5-2(c) 成長後の基板断面写真

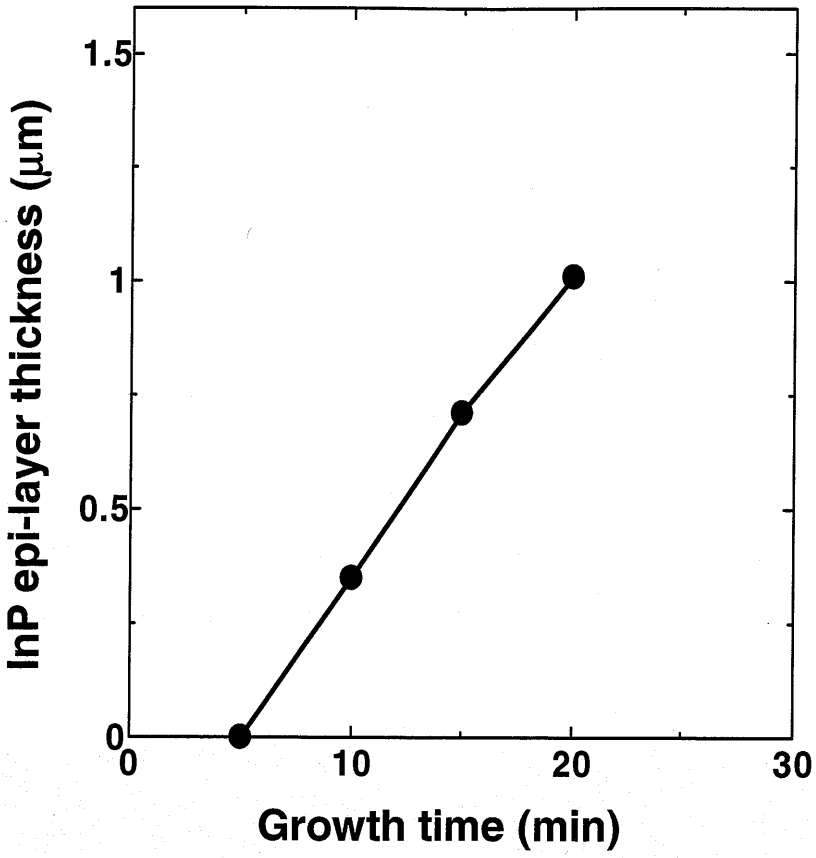


図 5-3 成長時間と成長膜厚の関係

5.3 宇宙実験条件の最適化

5.3.1 石英アンプルの配置方向と成長速度・膜厚の関係

前節までの予備検討で基本的な成長の確認ができた. しかし, 図 5-1 に示すアンプル構造では加熱成長中に気相種が基板の裏側にも回り込み基板裏面にも成長し, さらに外管と真空封止用内管の間隙に多結晶と思われる粒塊が発生することも分った. つまり, 成長膜厚の評価が正確にできない問題が生じる. そのため図 5-4(a)に示す構造とし, ウェハ裏面への回り込みを防ぐためウェハ裏には余分なスペースを全く無くした構造とした. また, InP ウェハの形状も図 5-4(b)に示す 15mm×10mm のウェハを用い, 図 5-4(a)のアンプル内の石英ブロック中のスリットに埋め込むものとした. なお, このような変形ウェハは市販されていないので, バルク結晶メーカに特殊仕様品として作製を依頼した. 2 インチφインゴットを 15mm φに研削しスライスした後, 円形ウェハを<110>方向で 2 ヶ所へきかいし, ウェハホルダに収納可能な形状とした.

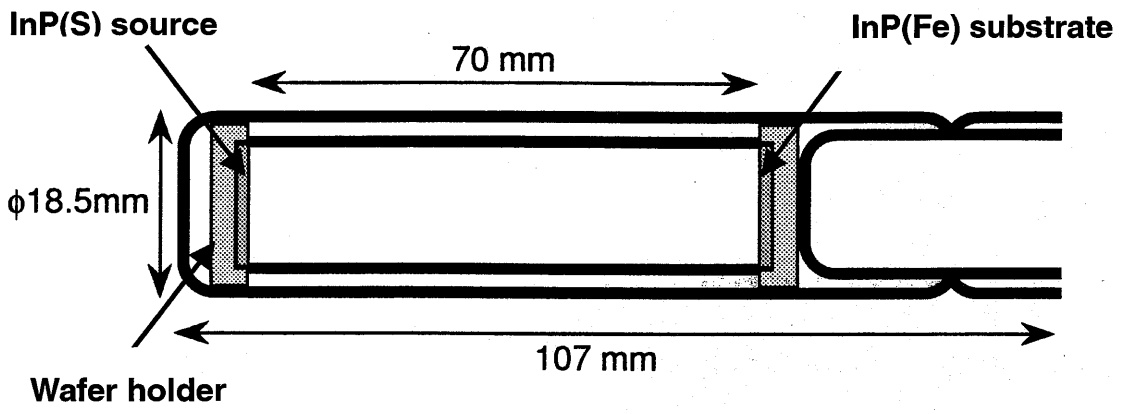


図 5-4(a) 地上実験用アンプル構造

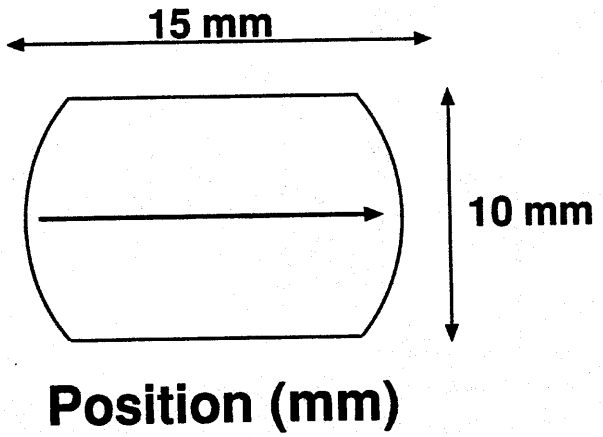


図 5-4(b) ウェハ形状及びサイズ

気相エピタキシャル成長は気相種の輸送過程を伴うため，何らかの形で重力の影響を受けているはずである．特に閉管内での気相流は基板への原料供給量に大きく影響を与えるため，その影響はエピ結晶層の厚さ分布に直接現れるものと考えた．

そこで膜厚の重力依存性を調べるため，石英アンプルの重力に対する配置方向とInP成長層の膜厚の関係について実験を行った．ソース温度及び成長温度はそれぞれ Ts=675℃，Tg=630℃，成長時間 8 時間と一定とし，重力方向に対するアンプルの向きを変化させた[4,5]．アンプルの配置方向として高温部と低温部の重力方向に対し，水平(Horizontal)，垂直(Vertical)，および逆垂直(Antivartical)の三種類の配置それぞれについて，輸送剤 $InCl_3$ の量を変えて，InP成長層の膜厚分布を調べた．三種類の配置方向の定義を図 5-5 に示す．三種類の配置についての膜厚分布曲線は，図 5-6 から図 5-8 に示す．各図において，横軸の Position は基板ウェハの端部からの距離を表わしている．図 5-6 の水平配置の場合には，

Position は，図 5-4(b)に示すように，垂直に配置された基板ウェハの下端部から上端部方向(同図矢印方向)に向けて測られている．一方，垂直および逆垂直配置の場合には，基板ウェハは重力に対して対称性を保持しているので，横軸の Position は，一方の端から他方の端に向けて測られている．

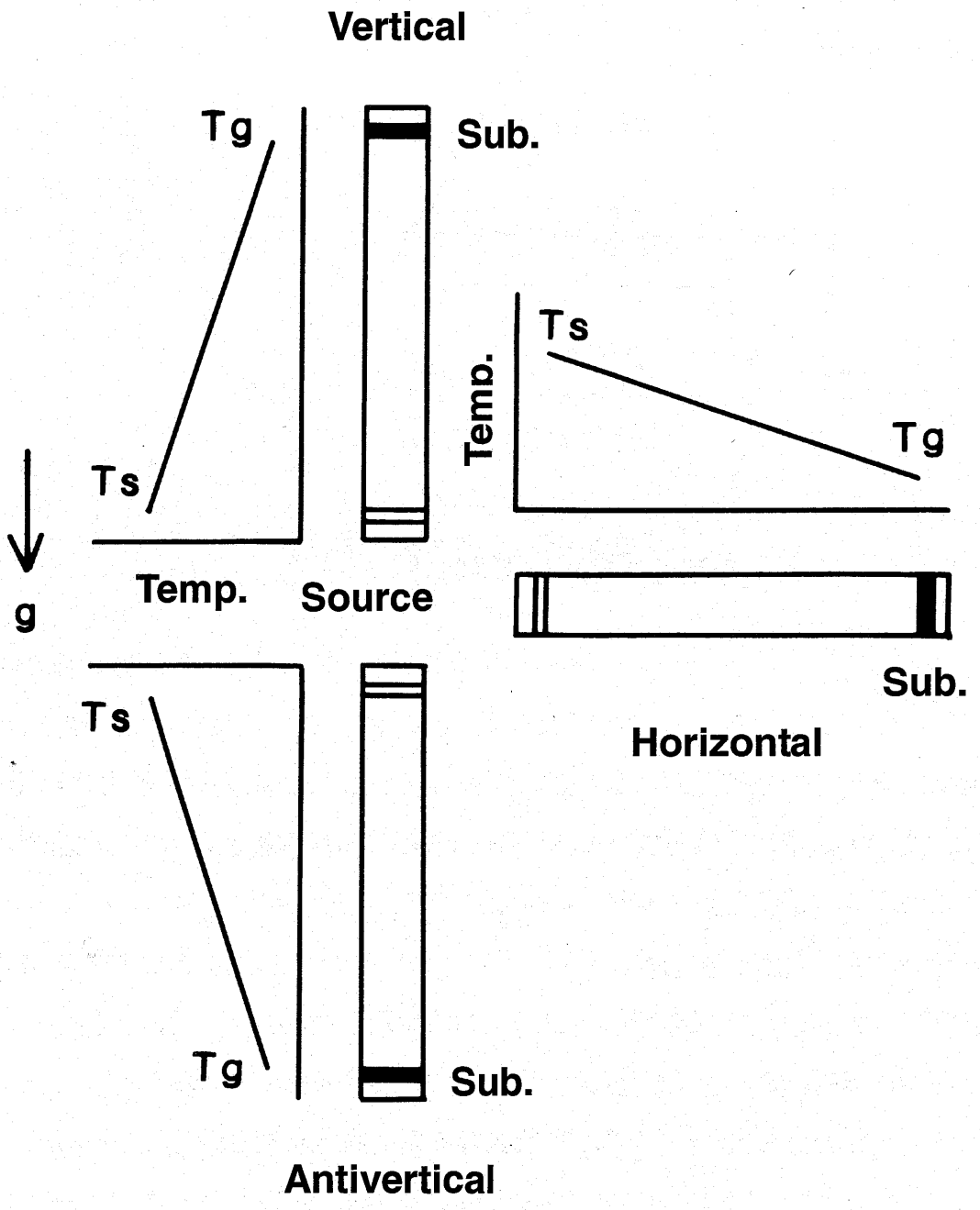


図 5-5 石英アンプルの重力方向に対する配置方向の定義

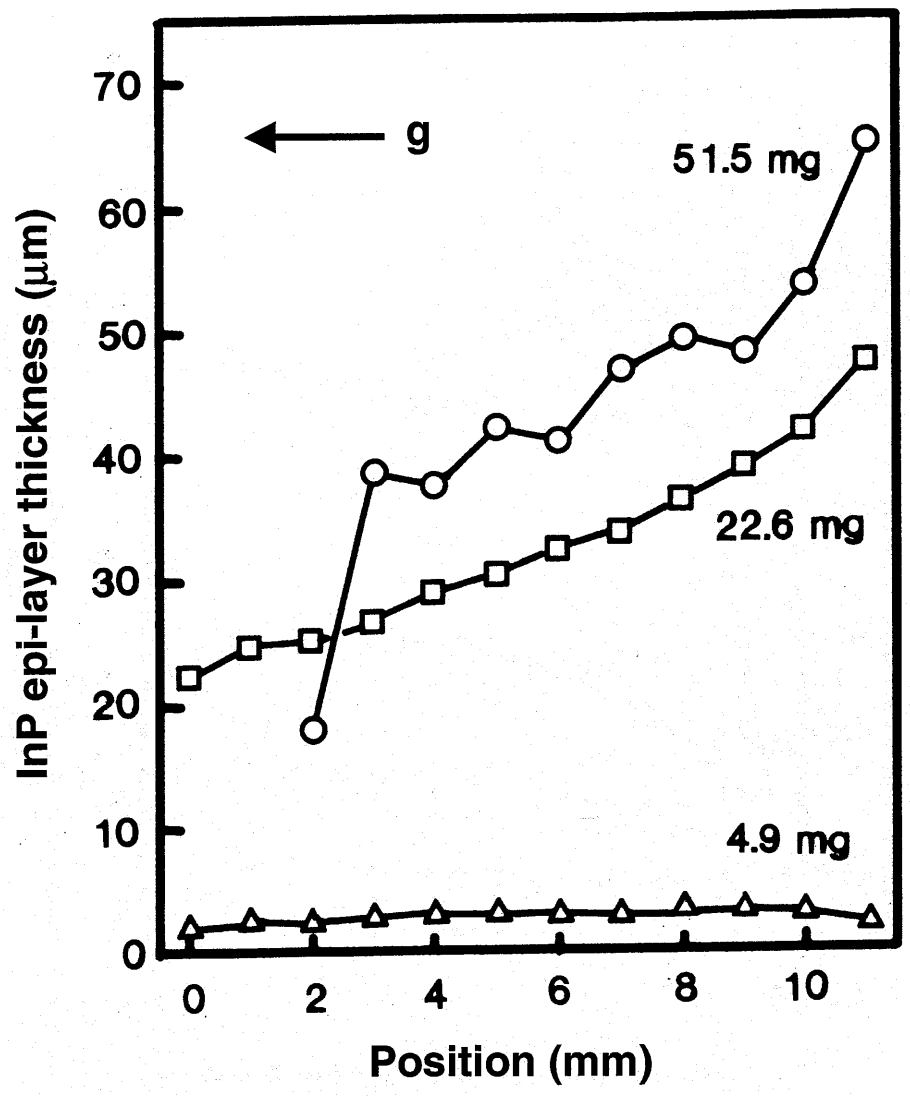


図 5-6 水平配置における InP 成長層の膜厚分布

(Ts=675℃, Tg=630℃, 成長時間:8hours).

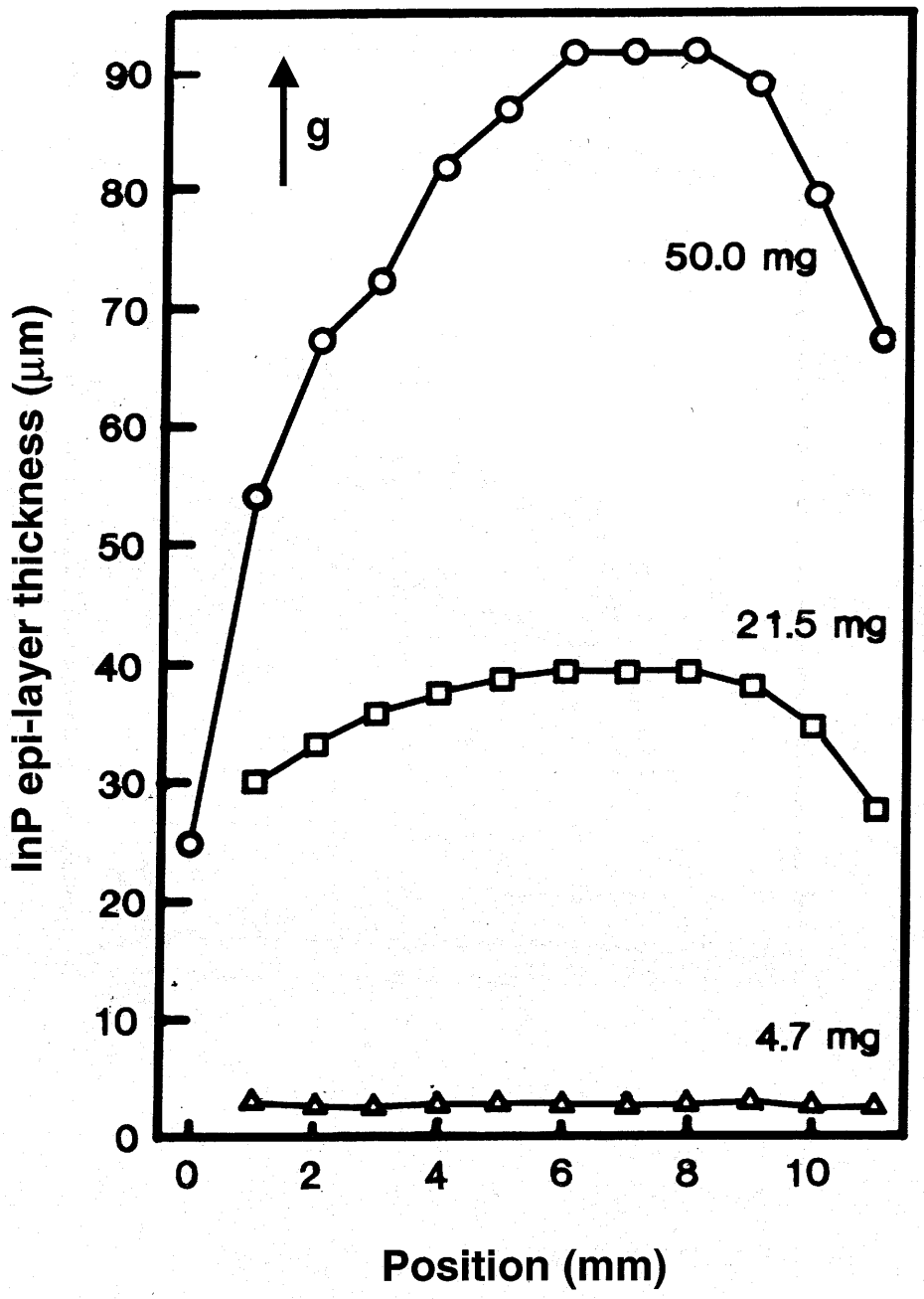


図 5-7 垂直配置における InP 成長層の膜厚分布

(Ts=675℃, Tg=630℃, 成長時間:8hours)

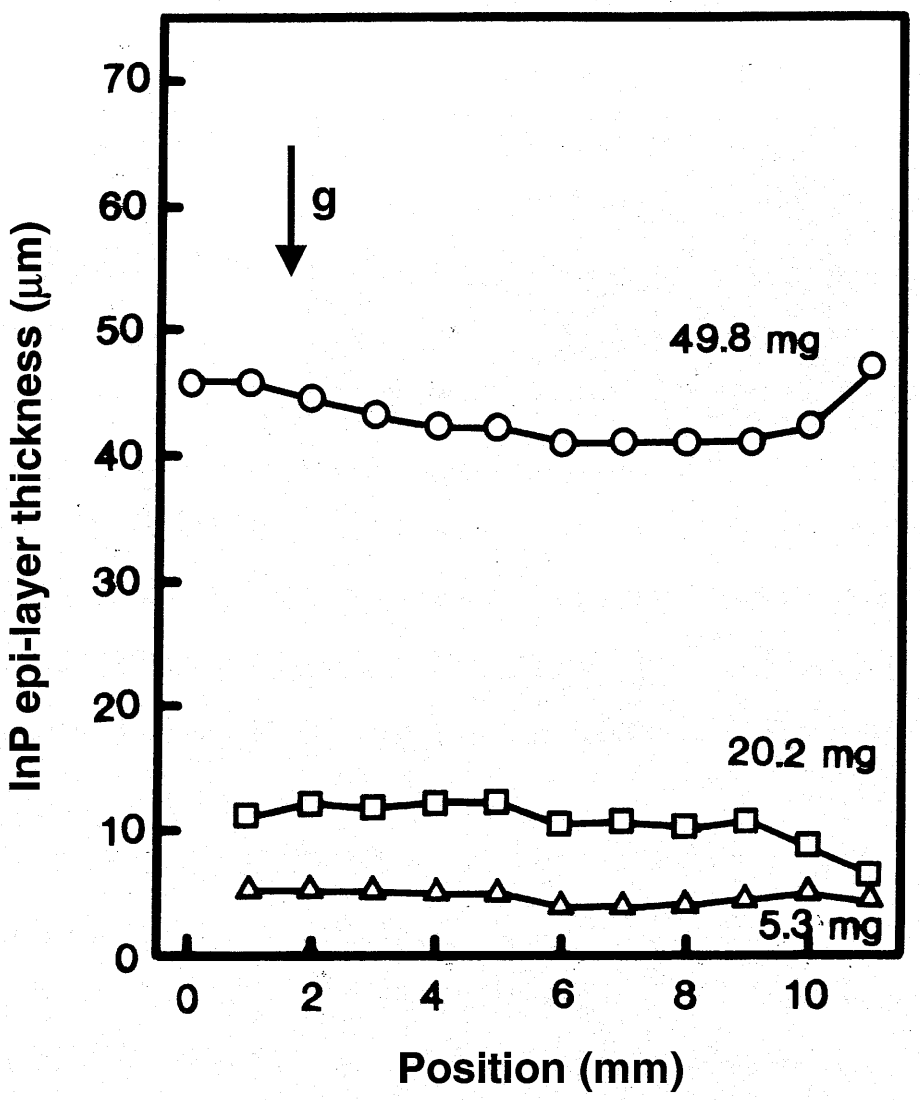


図 5-8 逆垂直配置における InP 成長層の膜厚分布

(Ts=675℃, Tg=630℃, 成長時間:8hours)

実験結果は, エピ層厚分布は重力の影響を大きく受け, また重力のみならず輸送剤の封入量にも依存することがわかった. 先ず, 輸送剤量が多い場合の膜厚分布曲線について考える. この場合, 気体の流れは図 5-9(a)から図 5-9(c)に模式的に示すパターンとなると考えられる. 水平配置の場合には, 図 5-9(a)において, 石英アンプル内部の温度は, 下部よりも上部の方が高くなるので, ソースウエハ側で上昇気流が起る. ソースウエハ面で InP と $InCl_3$ の反応で発生した InCl は $InCl_3$ に比べて軽い気体なので, InCl と $InCl_3$ は二つの流れに分離され, InCl ガスはアンプル内部の上部を, $InCl_3$ は下部を流れる. したがって, InCl と P_4 の反応によって, 基板ウェハ上で生成する InP の量は, 図 5-9(a)に示すように基板ウェハの

上部ほど多くなる筈である. 実験結果は図 5-6 に示すように, 輸送剤量が多い 51.5mg と 22.6mg の場合には, この傾向が明瞭に表われており, Position の増加につれて膜厚が増加している. さらに, その増加の度合は輸送剤量が多い方が大きい. これは, 輸送剤量が大きいほど, 対流によるガス輸送の影響が大きくなることを示している[6].

次に, アンプルの配置が垂直の場合について考える. この配置では, 高温のソースウエハがアンプルの下部に置かれ, より低温の基板ウェハがアンプルの上部に配置されているので, 気体は高温側から低温側に, すなわち, 図 5-9(b)に示すように, アンプルの下部から上部に向けて流れ, 対流が環を形成する. この場合, 基板ウェハ上の InP 成長層は中央部が厚くなると予想される. 実験結果は図 5-7 に示す通りで, 輸送剤量が多い 50.0mg と 21.5mg の場合には成長層は中央部が厚くなっており, 特に 50.0mg の場合には, 中央部は端部に比べて著しく厚くなっている. このように, アンプル配置が水平と垂直の場合には, 輸送剤量が多いと対流が発生し, ガス輸送全体に占める対流の割合は輸送剤量が多いほど大きくなることがわかる.

最後に逆垂直配置, すなわち高温のソースウエハが上部に置かれた場合について考える. この場合には, ガスは上部から下部に向かって流れるので, 図 5-9(c)に示すように対流は起りにくく, InP 成長層の厚さは均一になることが期待される. 図 5-8 に示した実験結果からわかるように, この実験に用いた輸送剤量の範囲で, InP 成長層の膜厚は殆ど均一である.

輸送剤量が約 5mg と少ない場合には, 水平, 垂直, 逆垂直いずれの配置の場合にも膜厚は殆ど均一で, 厚さの絶対値もほぼ一定であることがわかった: この結果は, 輸送剤量が少ない場合には, いずれの配置をとっても, 対流が殆ど起らないことを示している. つまり, 対流形成にはある程度以上の圧力が必要で, 物質輸送は低圧の場合は拡散が支配し, 圧力の増加により対流が支配的になると考えられる.

しかし, 逆垂直配置で見られる分布は単純な層流的な対流の環が形成されずむしろ乱流的な流れが形成された結果であろうと考えられる.

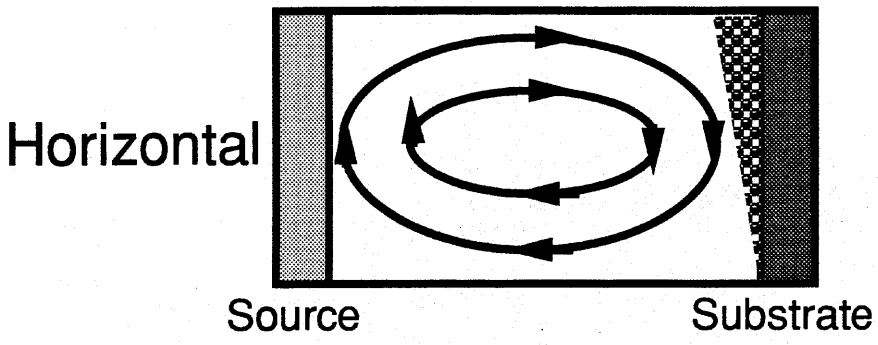


図 5-9(a) 水平配置での気体流れパターンと

成長エピ層厚の模式図

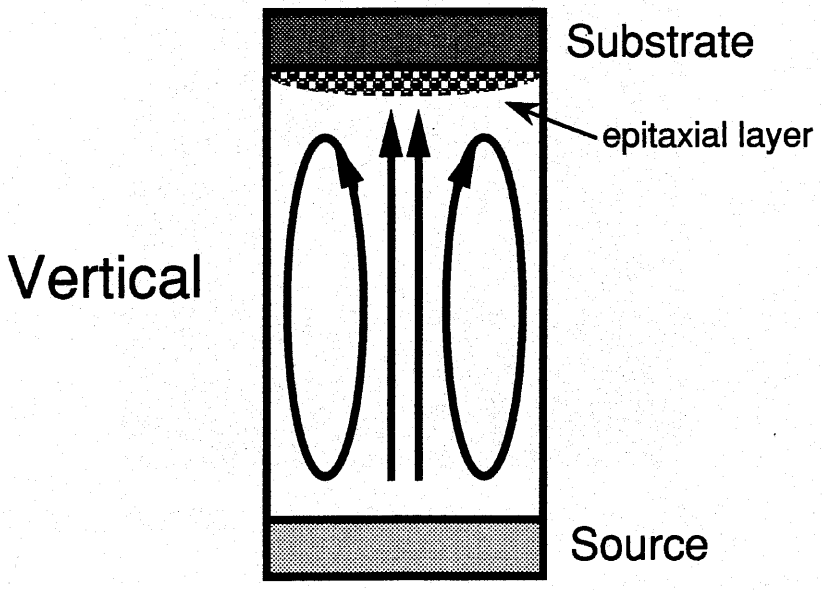


図 5-9(b) 垂直配置での気体流れパターンと

成長エピ層厚の模式図

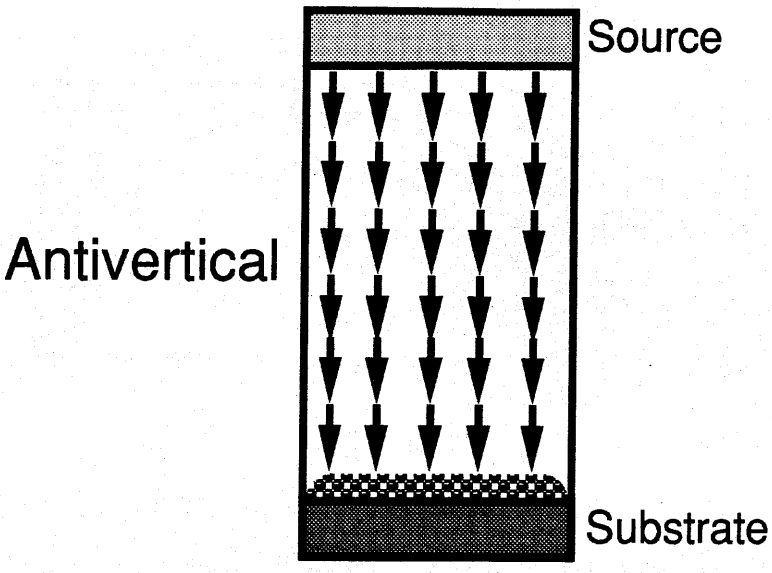


図 5-9(c) 逆垂直配置での気体流れパターンと
成長エピ層厚の模式図

以上述べたアンプルの配置方向と輸送剤量をパラメータとして変化させた一連の地上での InP 成長実験の結果は以下にまとめられる.

(1) 輸送剤量が或る程度以上になると, 水平配置および垂直配置では, 重力の影響によって対流が発生し, 成長膜厚が不均一になる.

(2) 対流の影響を受けた場合, 水平配置では, 膜厚は上部ほど厚くなる.

(3) 同様に, 対流の影響があると, 垂直配置では, 基板ウェハの中央部の膜厚が大きくなる.

(4) 逆垂直配置では, 輸送剤量がかなり多くなっても, 膜厚の均一性は高い.

(5) 輸送剤量が相当少ない場合には, 水平, 垂直, 逆垂直のいずれの配置でも対流は殆ど起らず, 膜厚は殆ど均一である.

5.3.2 閉管 InP 気相エピタキシャル成長層の結晶性

閉管法により InP の気相エピタキシャル成長が基本的に可能であるとの結論を受け，さらに詳しい成長特性を把握するための実験を行った．成長した InP 層に品質が基板 InP に比べどの程度のものであるかをX線回折ロッキングカーブの半値幅から評価した．結晶成長させた試料の断面写真を図 5-10 に示す．エピ成長層の厚さは約 17μm である．成長後の試料と成長前の InP 基板それぞれの(400)面回折の X 線ロッキングカーブを図 5-11 に示す．InP エピ層の半値幅は 9sec で基板のそれとまったく遜色が無く，閉管法により単結晶 InP 層が成長することがわかった．

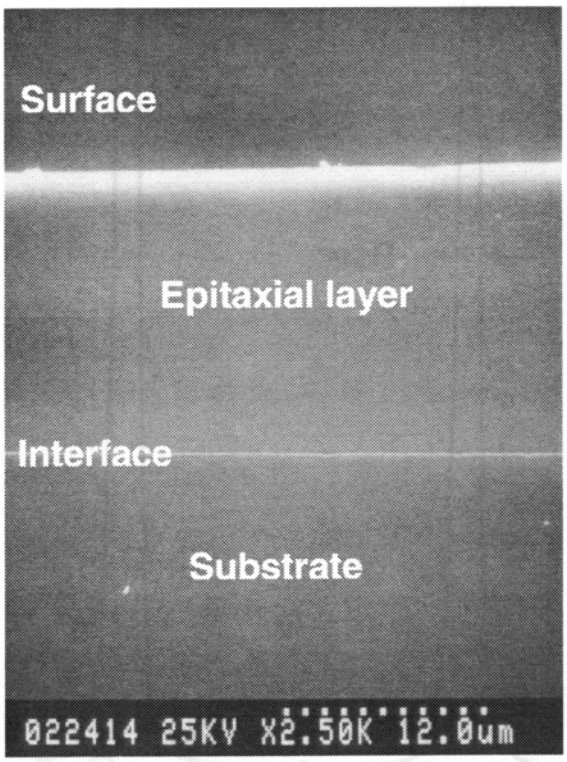


図 5-10　InP 基板及びエピ結晶の断面 SEM 写真

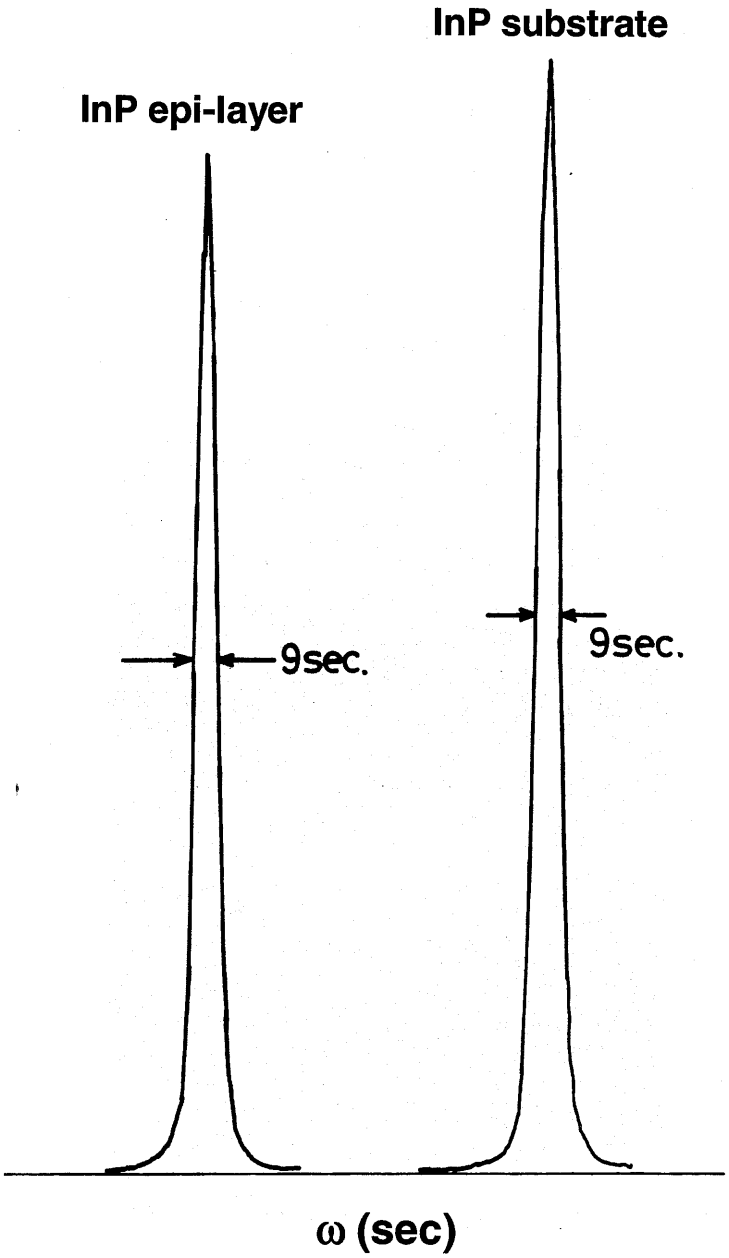


図 5-11　InP 基板及びエピ結晶の X 線ロッキングカーブ

5.3.3 輸送剤量と成長速度の関係

宇宙実験で使用する輸送剤量を決定するため，石英アンプルに封入する$InCl_3$輸送剤の量とInP成長厚の関係を求めた．図5-12にアンプル単位容積あたりの輸送剤量に対する成長速度の関係を示す．この実験より成長厚は封入する輸送剤 $InCl_3$ の量に対しほぼ単調に増加することが分った．しかし，封入量6.6mg/cm^{3}以上では成長中にソースが完全にガス化せず一部，液体の状態でアンプル内壁に付着していた．これは成長速度の算出に多大な誤差が含まれることになる．従って，内容積 15cm^3 のアンプルでの輸送剤の封入量は100mg以下に制限しなければならないことがわかった．

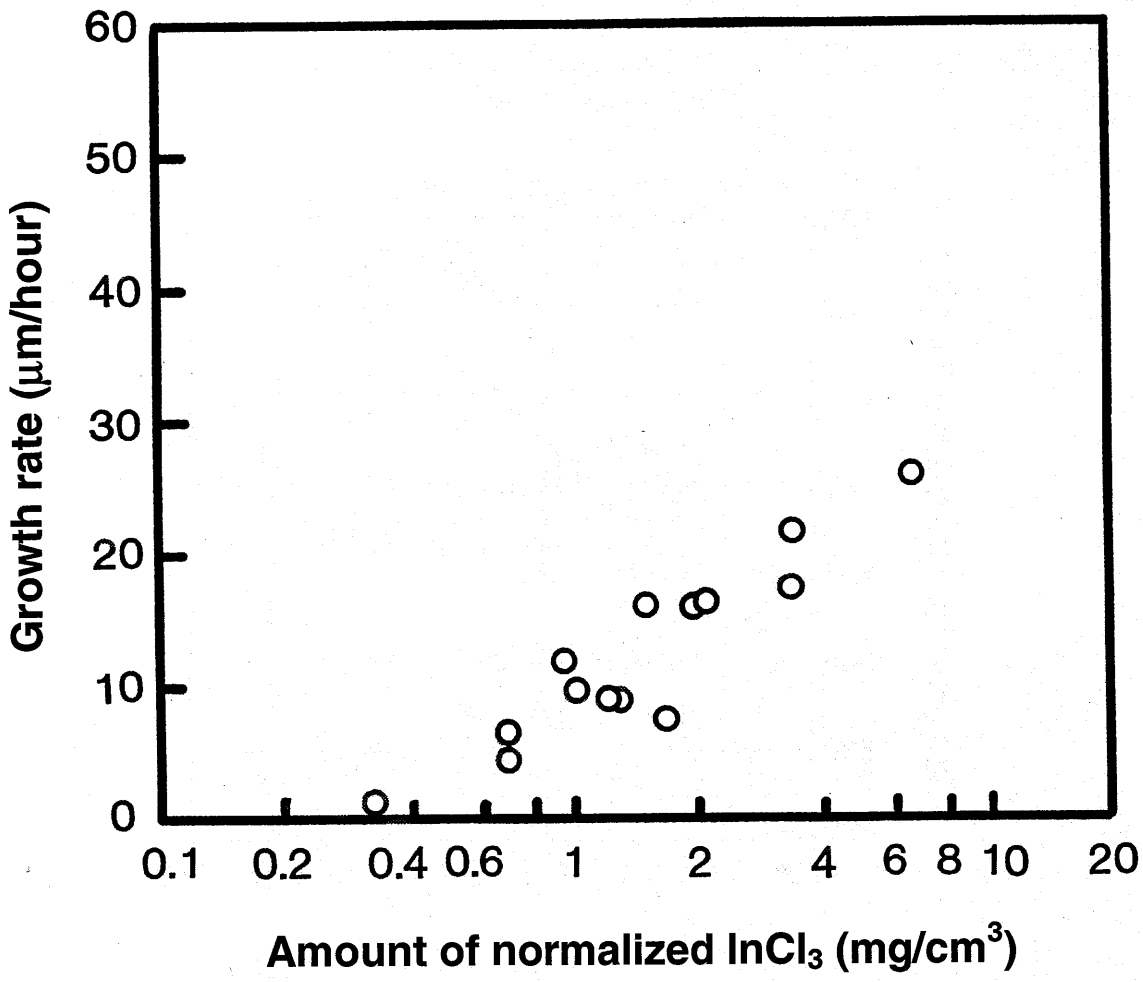


図 5-12 輸送剤の量とInP成長厚の関係

5.3.4 宇宙成長実験の温度許容幅の決定

以上，述べた基本検討実験により閉管による InP の気相エピタキシャル成長は可能であることはわかった．しかし，さらにスペースシャトル内での宇宙結晶成長実験でより有効なデータが得られる成長温度ならびにソース温度を決定する必要があった．また，実際に使用する GHF(Gradient Heating Facilities)炉の詳細な特性が不明であったため，或る程度の余裕ある実験条件の把握も必要であった．そのために，成長実験として許容できる温度範囲を調べた．成長温度 Tg，ソース温度 Ts，輸送剤量 $InCl_3$ をパラメータとして成長実験を行い，InP エピ成長厚のウェハ内分布を調べた．

ソース温度 Ts を 660～730℃，成長温度 Tg を 630～680℃としてアンプルを水平に配し，つまり基板ウェハ自体は重力方向に対し垂直に配置して，図 5-13 に示す温度領域にて成長時間 8 時間の実験を行った．その結果を図 5-14 から図 5-17 に示す．

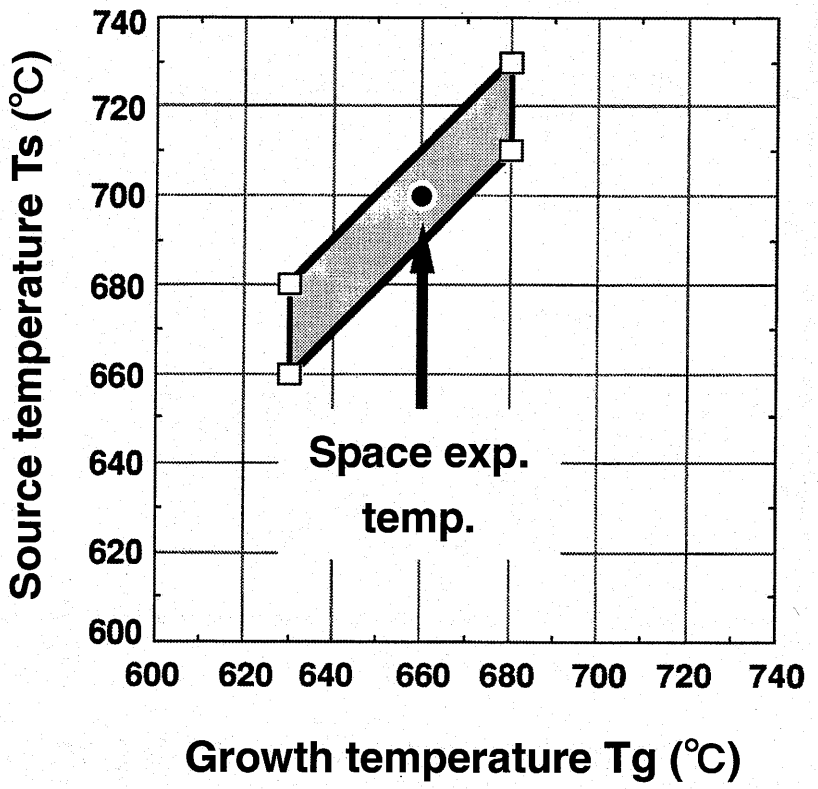


図 5-13 実験温度領域

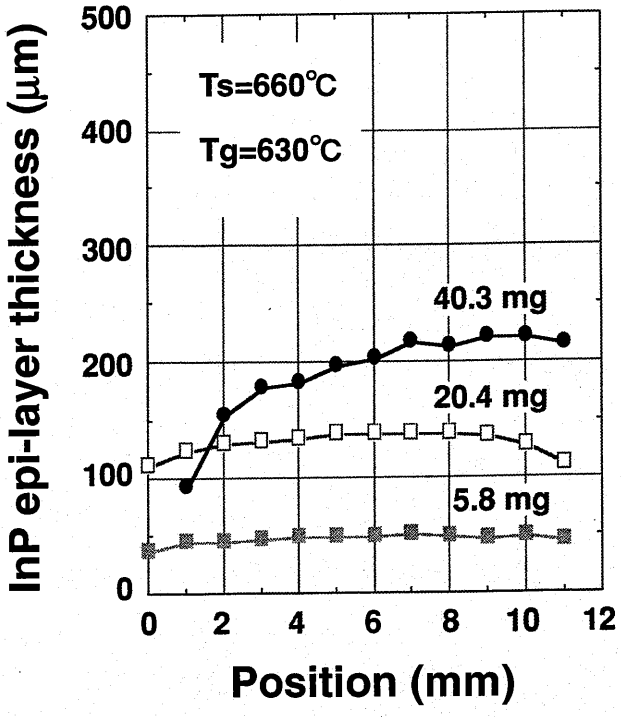


図 5-14　InP エピ成長厚のウェハ内分布

(Ts=660℃, Tg=630℃, 8hours)

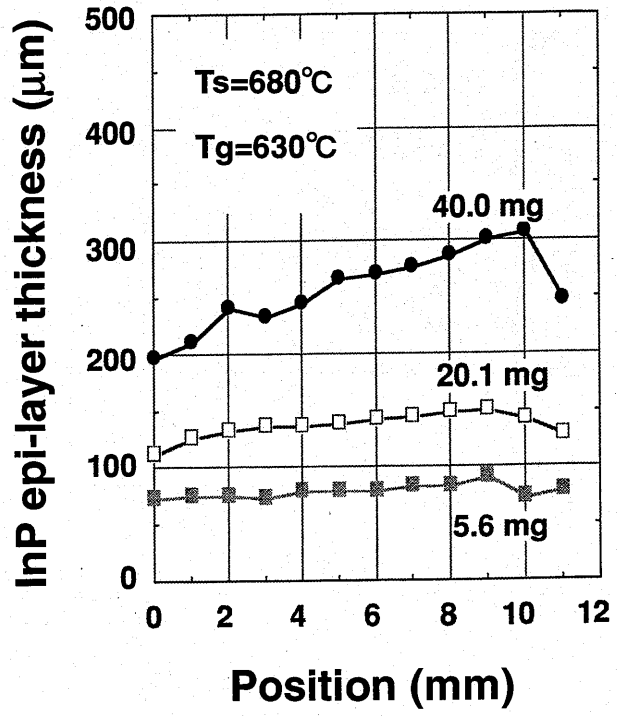


図 5-15　InP エピ成長厚のウェハ内分布

(Ts=680℃, Tg=630℃, 8hours)

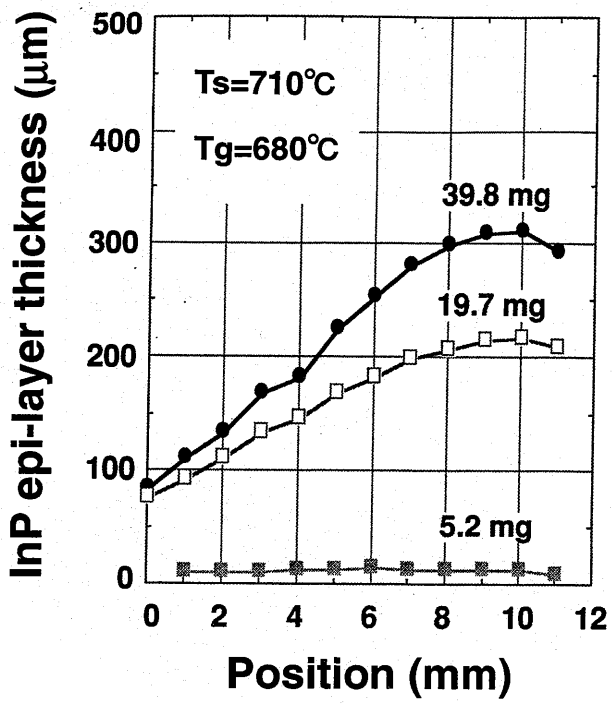


図 5-16　InP エピ成長厚のウェハ内分布

(Ts=710℃, Tg=680℃, 8hours)

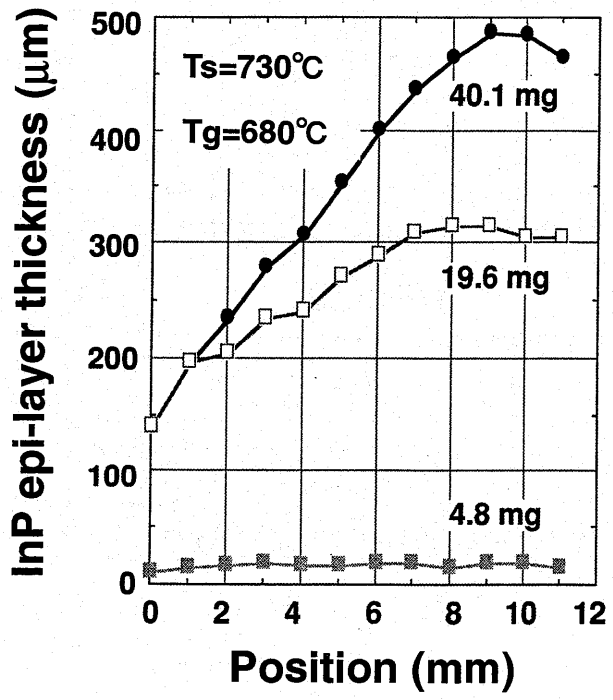


図 5-17　InP エピ成長厚のウェハ内分布

(Ts=730℃, Tg=680℃, 8hours)

InP のエピタキシャル成長はかなり広い温度範囲で起るが，成長層厚分布パターンはかなり変化することが判明した．成長温度が比較的低い場合 (Tg=630℃)， 輸送剤量がいずれであってもウェハ面内での InP エピ膜厚分布はほぼ平坦であることがわかった．それに対し成長温度が高い場合(Tg=680℃)には輸送剤量が少量であると膜厚分布は平坦であるが，多量の場合，ウェハ上下方向に著しい膜厚分布の変化が生じることがわかった．輸送剤量の多少により膜厚分布のパターンに大きな変化が現れるのはアンプル内での気相種の輸送メカニズムが変化する為と考えられる．

宇宙実験に用いるフランス CNES 製 GHF 炉は同時に 3 サンプルの処理が可能である．地上と微小重力環境での輸送メカニズムの差異を際だたせるには，膜厚分布パターンが平坦な状態と大きく変化する状態が同時に得られる条件が好都合である．よって，3 サンプルに対する変化パラメータとして輸送剤封入量を選択する．また，輸送メカニズムの差異を顕在化するにはソース温度，成長温度共に比較的高めに設定すればよいことがわかる．しかし，高すぎるとソースウェハが成長時間中に全てガス化し，成長が途中で終了する懸念がある．そこで最終的な地上成長実験，宇宙実験は図 5-18 に示すようにソース温度 Ts = 700℃，成長温度 Tg = 660℃，温度差ΔT=40℃とほぼ中間の条件を採用し，成長時間は 8 時間とすることに決定した．なお，成長の停止は電源の切断と He ガスの注入による強制冷却による．冷却は約 2 時間必要である．

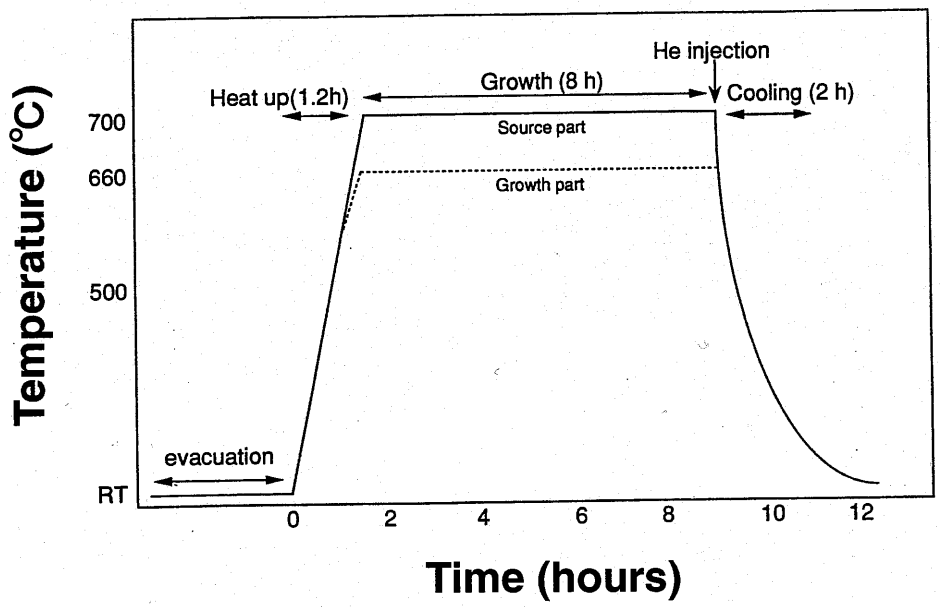


図 5-18　InP 気相成長温度条件

5.4 まとめ

本章では第4章での理論検討を受けて実験的に二元化合物半導体InPの閉管気相エピタキシャル成長の温度，輸送剤量変化による成長条件依存性を調べた．閉管法による InP エピタキシャル成長は可能であること，その結晶性はX線回折による評価から基板と同等レベルであることがわかった．輸送剤の量と成長層厚分布の関係から層厚分布は閉管内部の圧力に依存し，成長に寄与する気相種の輸送メカニズムが低圧では拡散支配となり，一方，高圧では対流支配となることがわかった．また，基板の重力方向に対する配置方向により成長層厚分布に差異が生じることが見出された．これは気相種の輸送が重力の影響を受けるためである．

さらにスペースシャトルを用いた微小重力環境において成長実験を実施するにあたり，上記の重力依存性の効果と閉管内圧効果をより顕著にするための実験条件の最適化を図った．その結果，ソース温度 Ts=700℃，成長温度 Tg=660℃，温度差ΔT=40℃とすれば，重力効果と輸送剤 $InCl_3$ 封入量による成長機構の変化をより明確にすることができるとの結論を得た．

参考文献

[1] 佐々木昭夫, 竹田美和, 受託研究 "混晶化合物半導体の気相成長技術に関する研究" 報告書 (1988).

[2] 佐々木昭夫, 竹田美和, 受託研究 "混晶化合物半導体の気相成長技術に関する研究その 2" 報告書 (1989).

[3] H.Watanabe, "Halogen transport epitaxy", Handbook of crystal growth 3 Thin films and epitaxy PartA:Basic techniques, Elsevier (1994).

[4] J. A. Zutendyk and W. M. Akutagawa, "Gravity-driven convection studies in compound semiconductor crystal growth by physical vapor transport", Material processing in the reduced gravity environment of space, Guy E. Rindone ed. (Elsevier Science Publishing Company Inc. 1982) 449-458.

[5] D. Chandra and H. Wiedemeier, "Chemical vapor transport and thermal behavior of the GeSe-GeI_4 system for different inclinations with respect to the gravity vector; comparison with theoretical and microgravity data", J. Crystal Growth, **57** (1982) 159-176.

[6] K. Klosse and P. Ullersma, "Convection in a chemical vapor transport process", J. Crystal Growth **18** (1973) 167-174.

第 6 章

微小重力環境下における InP 閉管気相エピタキシャル成長

6.1 はじめに

第 5 章において，InP エピタキシャル成長が重力の影響を受けて成長層厚分布に変化が生じることを述べた．本章では実際に小型ロケットおよびスペースシャトルを用いた微小重力環境において成長実験を行い，不純物分布および層厚分布の様子からその重力の影響に関し議論する[1-5].

6.2 小型ロケットによる閉管 InP 気相エピタキシャル成長実験

宇宙実験は電力，真空ポンプ，実験可能時間等の各種リソースが極端に限られているので，複雑な機構・装置は使用できない．また装置トラブルを避けるためにも，できるだけ単純な実験装置が望ましい．そこで，宇宙実験では，ソースウエハ，基板半導体ウェハおよび輸送剤を入れた石英アンプルを温度勾配炉中で加熱して，基板ウェハ上に半導体結晶をエピタキシャル成長させる方法を採った．

宇宙実験は小型ロケットとスペースシャトルの二手段を利用した．小型ロケット実験[1-3]は，スペースシャトルによる長時間の結晶成長実験[4,5]に先立つ予備実験として位置付け，下記の二点を目的とした．

(1) 微小重力環境下において，InP が気相成長することの予備確認．

(2) 石英ガラス閉管と内部の InP ウェハがロケットの打ち上げ時および地表への落下時の機械的振動，衝撃に耐え得るかの検証．

6.2.1 実験方法

実験に使用した小型ロケットは TEXUS(Technologie Experimente Unter Schwerelosigkeit)と呼ばれ，ドイツ DLR(Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt)のもとドイツ MBB/ERNO

社のオペレーションによりスウェーデン，キルナ郊外の SSC(Swedish Space Corporation) Esrange ロケット射場より打ち上げられた.

ロケットの飛翔概念図を図 6-1 に示す. 打ち上げ約 70 秒後から約 430 秒後まで微小重力状態となる. 高度約 250km まで上昇し，約 6 分間の微小重力時間が得られる. 落下後，直ちにヘリコプターによりロケットが回収される.

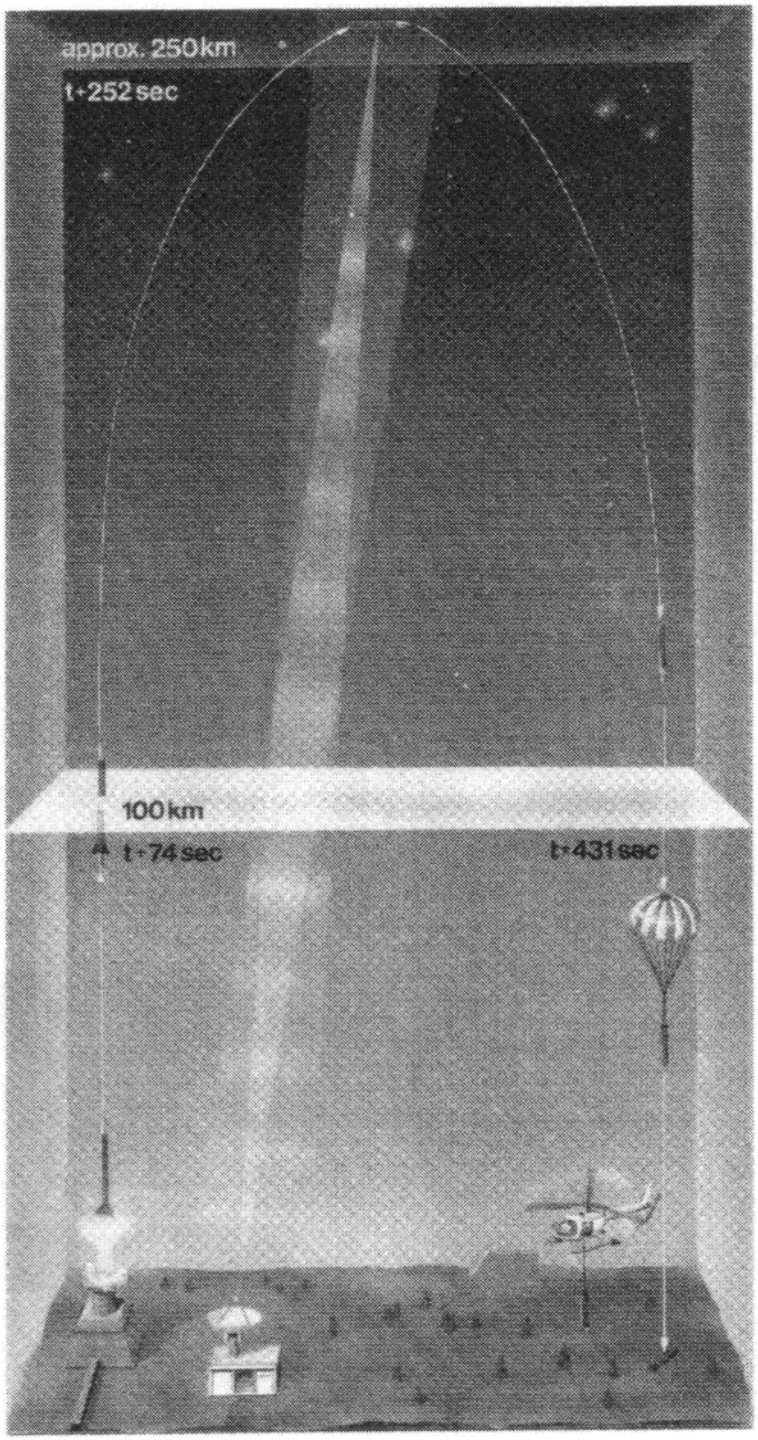


図 6-1　TEXUS ロケット飛翔概念

小型ロケット実験に先立ち，下記の打合せおよび予備実験を行った．小型ロケット実験は安全上の制約が比較的少ないため，簡便な手続きにより実施することができた．

1987 年 8 月　実験要求調整会議 (実験内容，使用リソースの提示)

1988 年 3 月　ダミーアンプル熱試験 (熱条件の確認)

1988 年 8 月　実験条件最終確認会議 (熱試験結果の検討等)

1988 年 9 月　地上実験 (リハーサル)

この実験は,1988 年 12 月 2 日に TEXUS 20 号にて実施された．打ち上げの瞬間を図 6-2 に示す．本実験装置は他の実験者の装置と共に TEM01-3.1 モジュールに組み込まれた (図 6-3)．微小重力状態はロケット発射の 71.5 秒後に始まり，352 秒間持続した．結晶成長は，He ガスによる強制冷却により停止した．

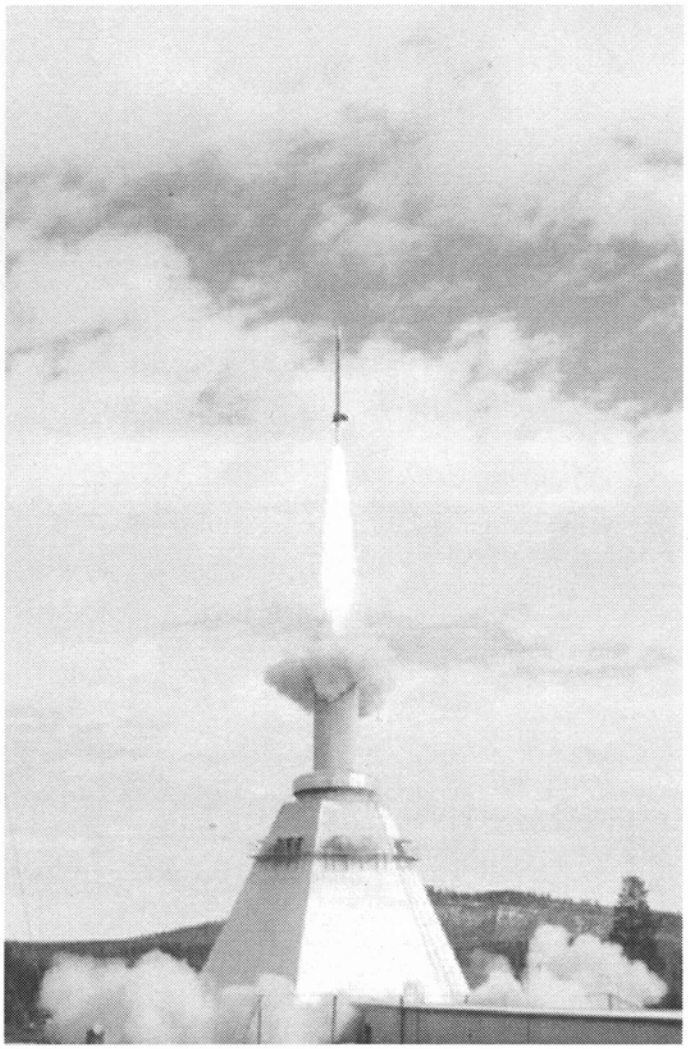


図 6-2　TEXUS ロケット打ち上げの瞬間

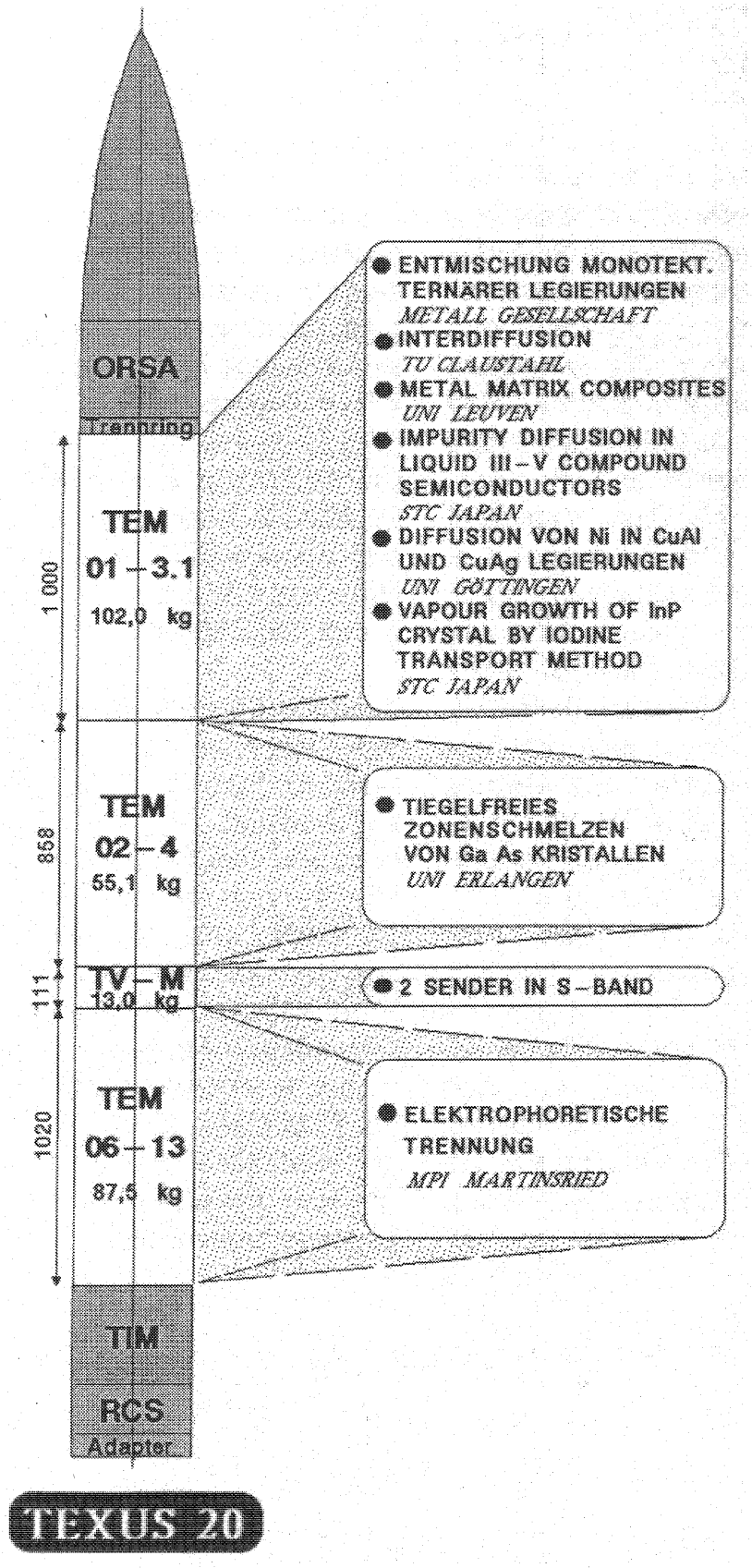


図 6-3　TEXUS 20 号ペイロード

温度-時間プロファイルを図6-4に示す．温度の測定は図6-8に示すようにソース部および基板部の石英管外壁に固定した熱電対により行なった．ソース温度は 720℃，基板温度は630℃に設定した．ロケット打ち上げの 270 秒前に電気炉の加熱を開始し，打ち上げ 70 秒後に基板部の成長温度がほぼ設定値となる条件とした．

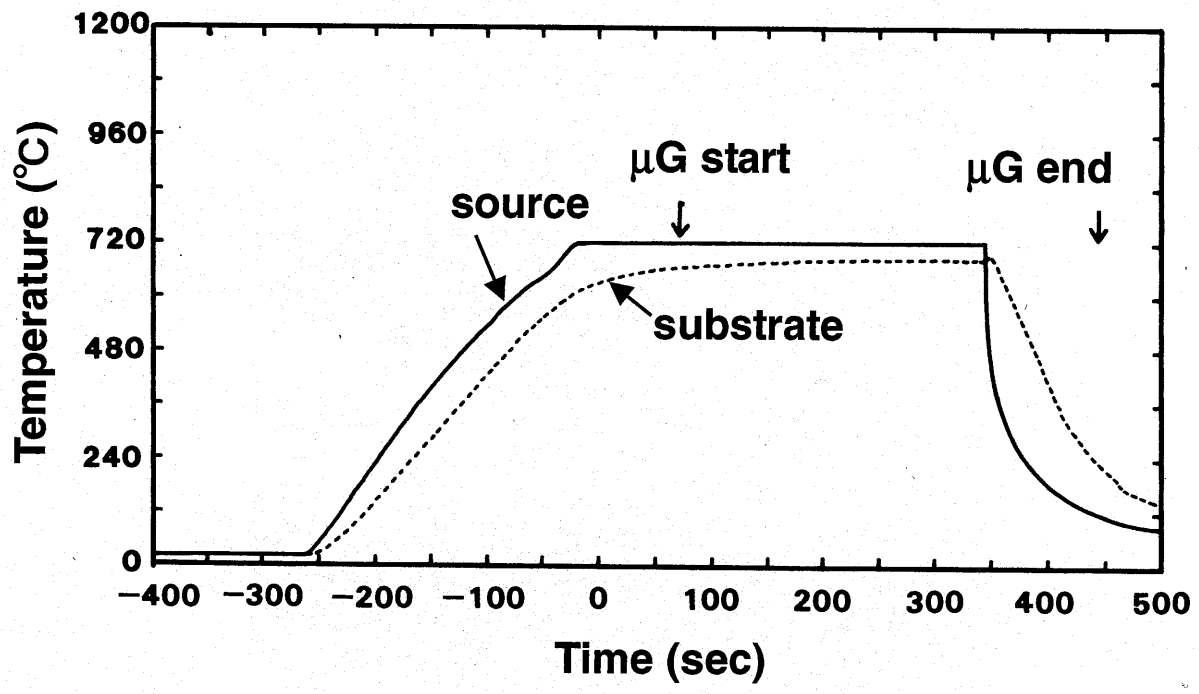


図 6-4　ロケット実験時の温度−時間プロファイル

6.2.2 成長試料の評価

本実験で得られたサンプルは表面観察，室温フォトルミネッセンス(PL:Photo Luminescence)，走査形電子顕微鏡(SEM：Scanning Electron Microscope)および二次イオン質量分析法(SIMS：Secondary Ion Mass Spectroscopy)の各手法により評価した．

表面観察からは，基板ウェハ上に何らかの物質の付着が認められた．光学顕微鏡写真によるモホロジー(形態)観察の結果，表面が著しく荒れていた．基板ウェハの付着物の室温 PL スペクトル(図 6-5)には，波長λ=920nm に発光ピークが観測された．

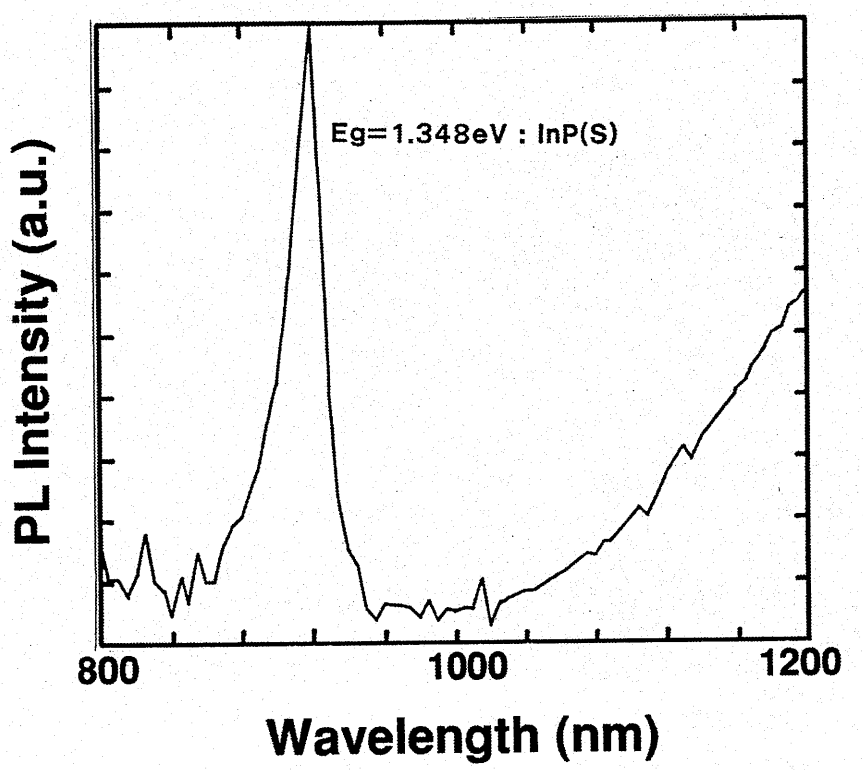


図 6-5 ロケット実験試料の室温 PL スペクトル

基板ウェハには Fe をドープした InP を用いているので非発光の深い準位を形成する．よって，基板 InP からはこの発光は生じない．この発光波長は InP のバンド間エネルギーギャップに対応しており，S がドープされた InP の基板ウェハ上への成長が示唆される．

試料をへきかいした断面 SEM 写真(図 6-6)では，基板と成長層の界面が見られ，その成長膜厚は約 0.1μm であった．またドーパント S が基板ウェハ上の成長層に含まれているかを SIMS で調べた．深さ方向 SIMS スペクトル(図 6-7)において，表面から深さ約 0.1 μm の領域で，強い強度の S が観測された．

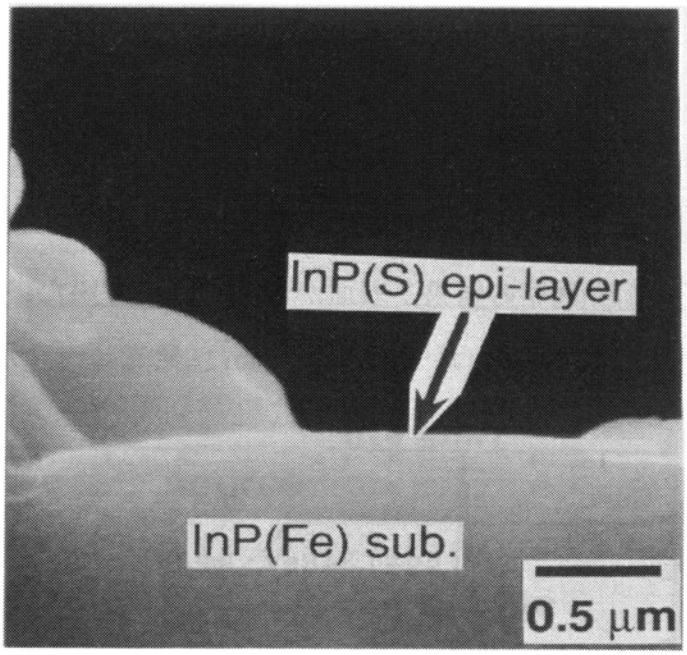


図 6-6　TEXUS 実験試料の断面 SEM 写真

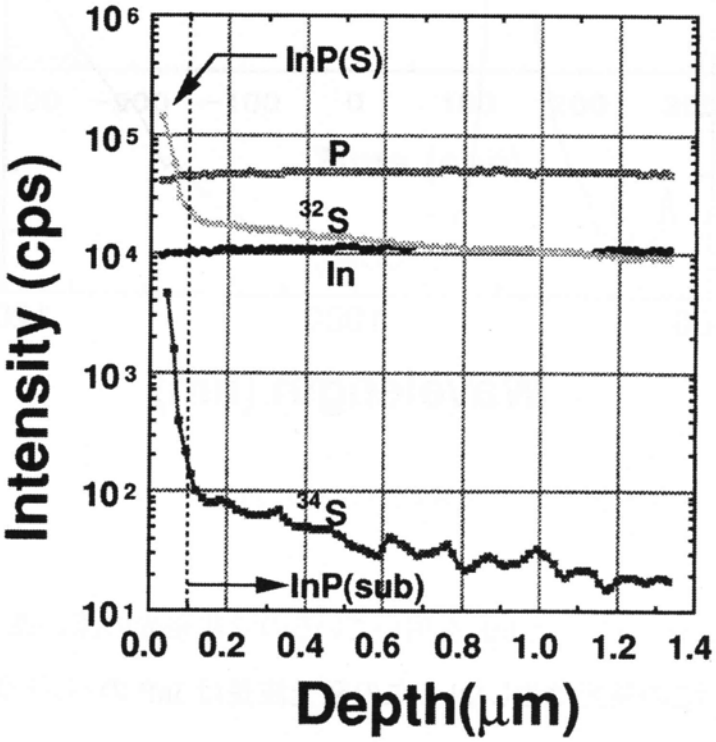


図 6-7　TEXUS 実験試料の SIMS スペクトル

以上の評価の結果，基板ウェハ上に，厚さ約 0.1μm の S ドープ InP 層が成長していることが確認された．しかし，成長層が薄いため単結晶であることは確認できなかった．

6.2.3 石英アンプルの評価

TEXUS 実験後のアンプルを図 6-8 に示す．石英アンプルをステンレス製ホルダに固定し，熱電対を金属ベルトのスポット溶接により固定した簡便な構造である．ロケットが着地する際のショックは約 45G に達していた．このような衝撃が石英管に印加されても破損せず，充分実験に耐えられることが判った．よって，スペースシャトル実験に向け安全性確保が可能であることの確証を得ることができた．

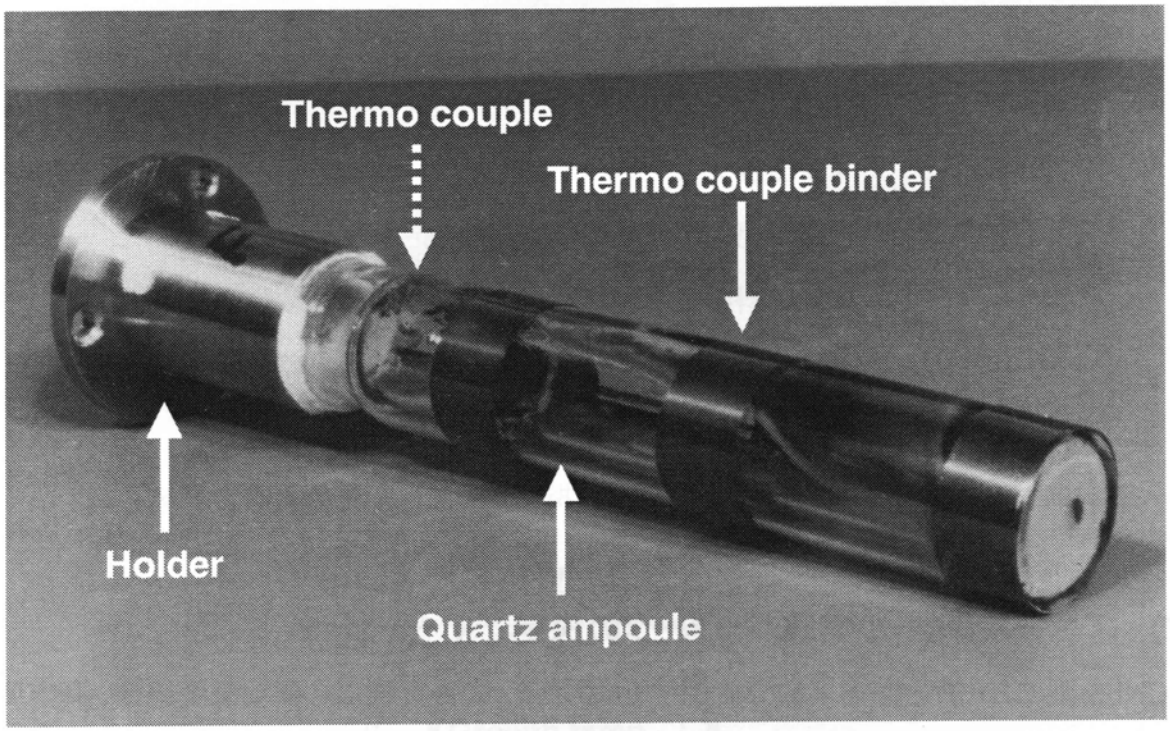


図 6-8　TEXUS 実験後の石英アンプル

6.3 スペースラブ D-2 ミッションによる閉管 InP 気相エピタキシャル成長実験

6.3.1 実験方法

(1) スペースシャトル実験の経緯

微小重力環境下における InP 気相結晶成長過程の重力依存性を調べるため，D-2 ミッションにおいてスペースシャトル内で実験を行った．D-2 ミッションとは 1993 年 4 月 26 日から 5 月 6 日にかけてドイツ DLR(Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt : German Aerospace Research Establishment)により，スペースシャトルコロンビア号に実験室をペイロードとして搭載し，ヨーロッパ 9 ヶ国，米国，日本から提案された 88 件の実験を実施したものである．D-2 シャトル実験に先立ち，下記の実験および打ち合わせ，訓練が行われた．

1990 年 11 月	成長温度プロファイルの検討(プロトタイプモデル実験)
1991 年 9 月	時間-温度プロファイルの最終決定および地上成長比較
	参照試料の成長実験(エンジニアリングモデル実験)
1991 年 11 月	実験担当ドイツ人宇宙飛行士への実験内容説明
1992 年 7 月	高温，長時間での安全性確認実験(認定実験)
1992 年 12 月	D-2 シャトル実験の模擬訓練(地上管制合同総合訓練)

(2) スペースシャトル実験パラメータの決定

CNES 製 GHF 炉を宇宙実験で使用するにあたり，成長実験に必要な温度範囲，真空度，冷却水温度，その他制御性の確認実験とフライト実験に備えての実験条件の決定が必要であった．そのため 1990 年 11 月，1991 年 9 月の 2 回に分け，フランス，トゥールーズの CNES において GHF 炉を使用して地上実験を行った．

1990 年 11 月に行った 1 回目の実験は PM(Prototype Model)実験と称し，GHF 炉の基本的特性を把握することを目的とした．第 5 章で得た成長温度条件，高温部 700℃，低温部 660℃，昇温時間 1 時間を得るためのコントローラ設定値および昇温率などの各種パラメータを取得した．ソースガス発生用高温部ヒータと結晶成長用低温部ヒータの昇温率を幾度かに渡る試行錯誤により適切な設定値を求めた．図 6-9 に GHF 炉地上実験体系を示す．電気炉本体と真空排気系，制御系から構成される．

最終的にこの GHF 炉運転実験で得られたパラメータ(昇温率，ヒータ設定温度等)を用いた時間-温度(T-t)プロファイルを図 6-10 に示す．

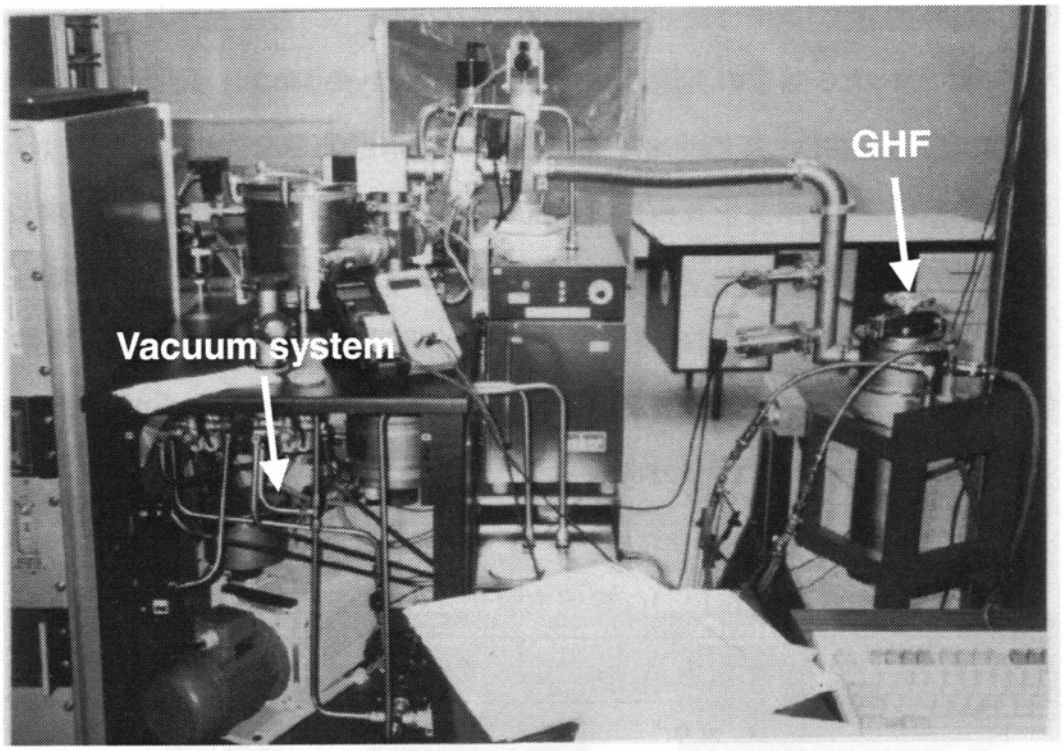


図 6-9　GHF 炉地上実験体系

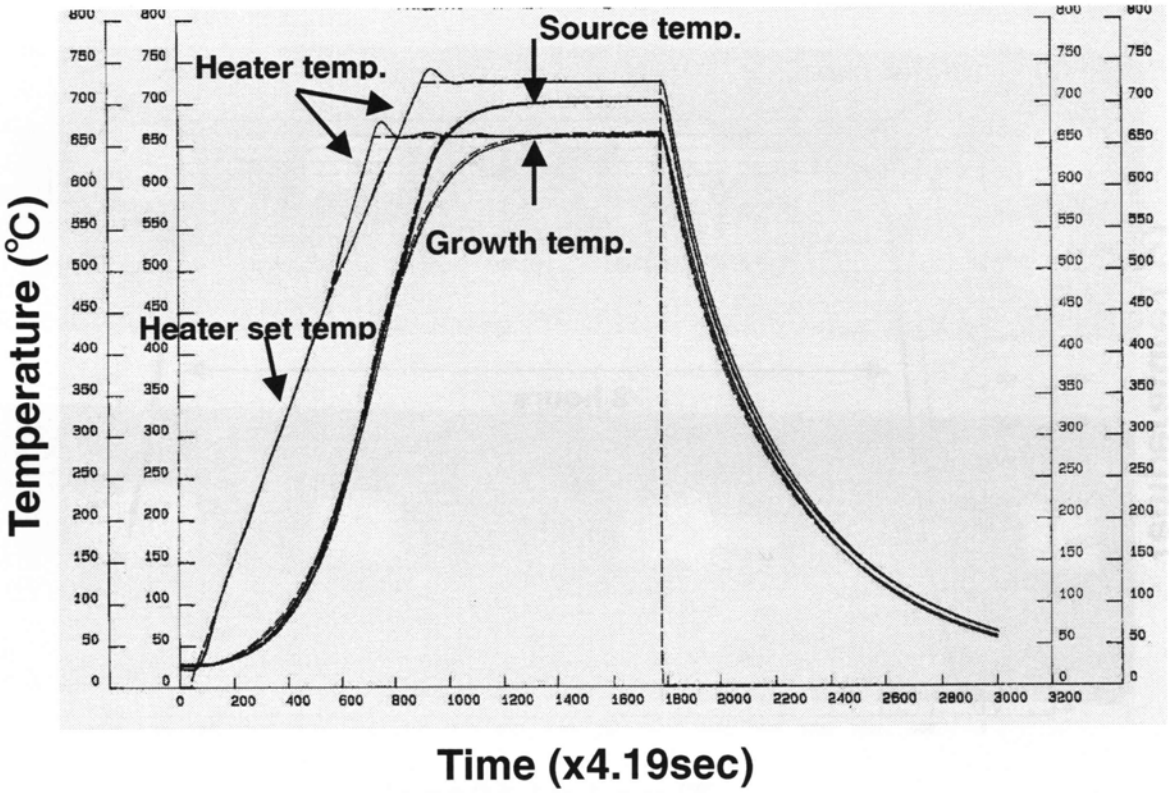


図 6-10　GHF 炉 T-t プロファイル

(3) 地上参照実験

1991年9月に行った2回目の実験はEM (Engineering type Model) 実験と称し，宇宙実験サンプルの地上参照用としてのサンプルを得るための成長実験を行った．以下，1G参照実験と称する．サンプルの諸元を表6-1に示す．PM実験(1990年11月)において求めた設定条件に若干の変更を行った後，実験を行った．ソース温度は700℃，成長温度660℃，成長時間8時間とした．この実験におけるT-tプロファイルを図6-11に示す．なお，実験開始約4時間後の温度のディップはヒータ電源系の瞬時停電によるアクシデントが原因であるが，結晶成長には影響は無かったと思われる．

表6-1　1G参照実験サンプルの諸元

サンプル名	$InCl_3$封入量(mg)	成長時間(hours)	配置
EM-1	4.9	8	垂直
EM-2	20.0		
EM-3	40.1		

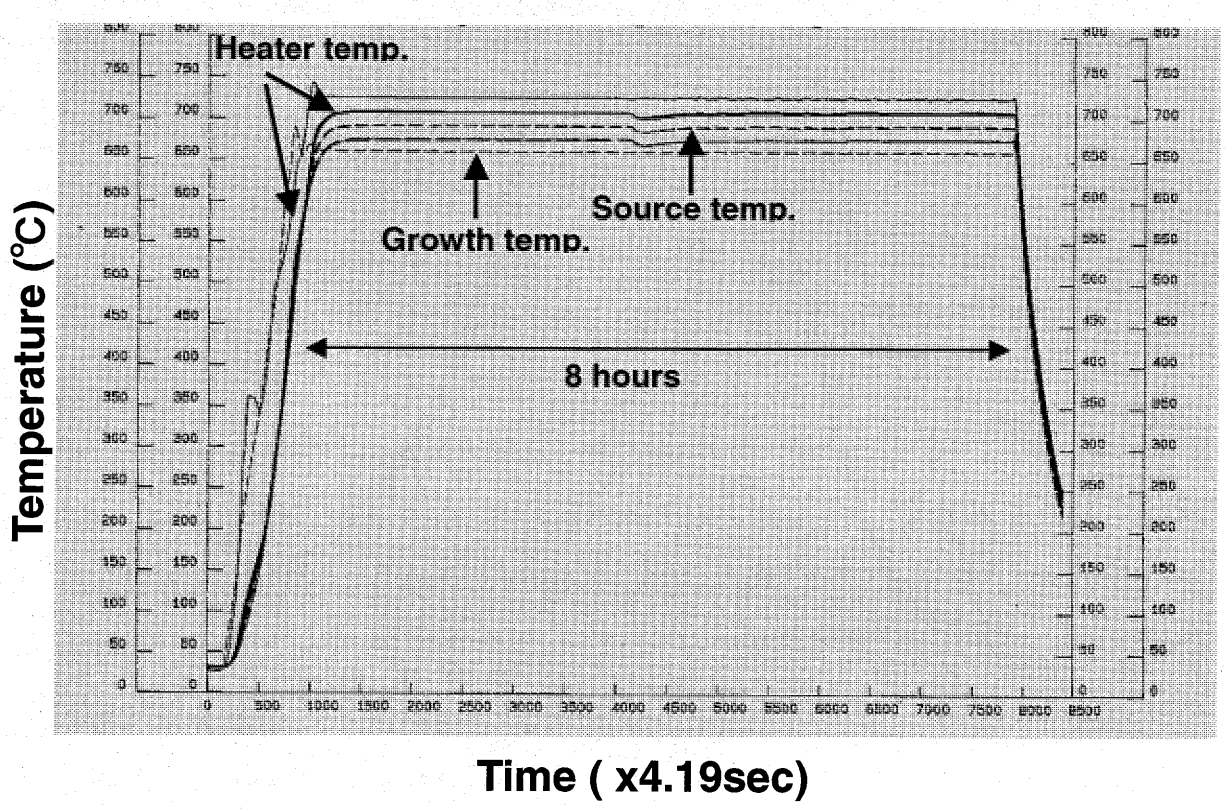


図6-11 1G参照実験T-tプロファイル

この 1G 参照実験終了後にカートリッジの X 線透視写真を撮影した. 図 6-12(a)にそのネガ写真を示す. しかし, ネガ写真では構造物は判別できるがアンプルや InP サンプル部の様子が分りにくいのでポジ写真を図 6-12(b)に示す. カートリッジ内部およびアンプルに破損は見られず, また成長ウェハ自体にも破損は見られなかった. また, 基板の InP の厚さも増加しているのが認められた. このためこの成長実験は成功と考え, ここで用いた T-t プロファイルを最終的に宇宙実験で採用することとした. 以後, この実験で得られた試料のアンプルは開封せずに D-2 ミッションで得られる予定の宇宙実験サンプルと同じ条件で評価することとした.

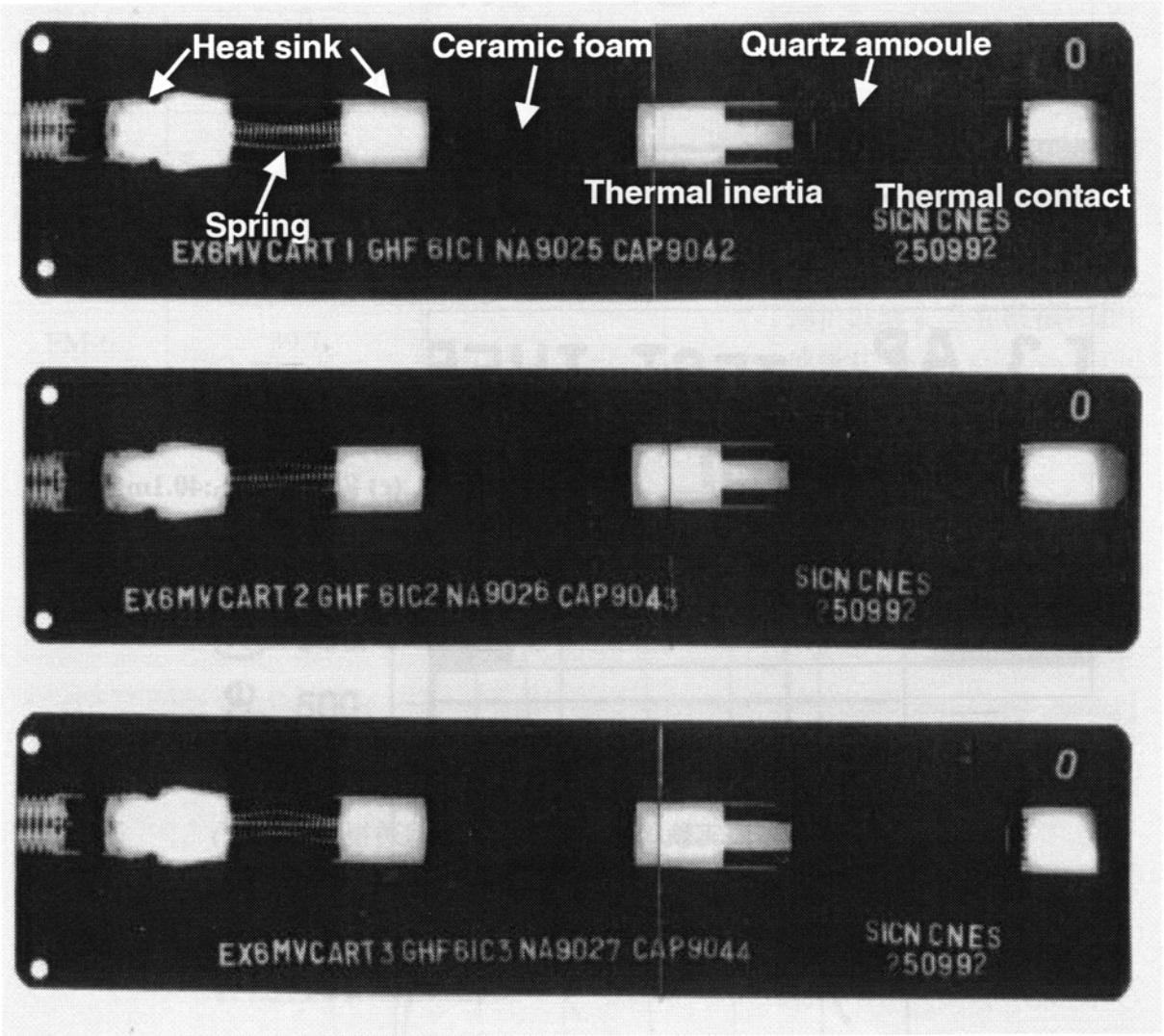
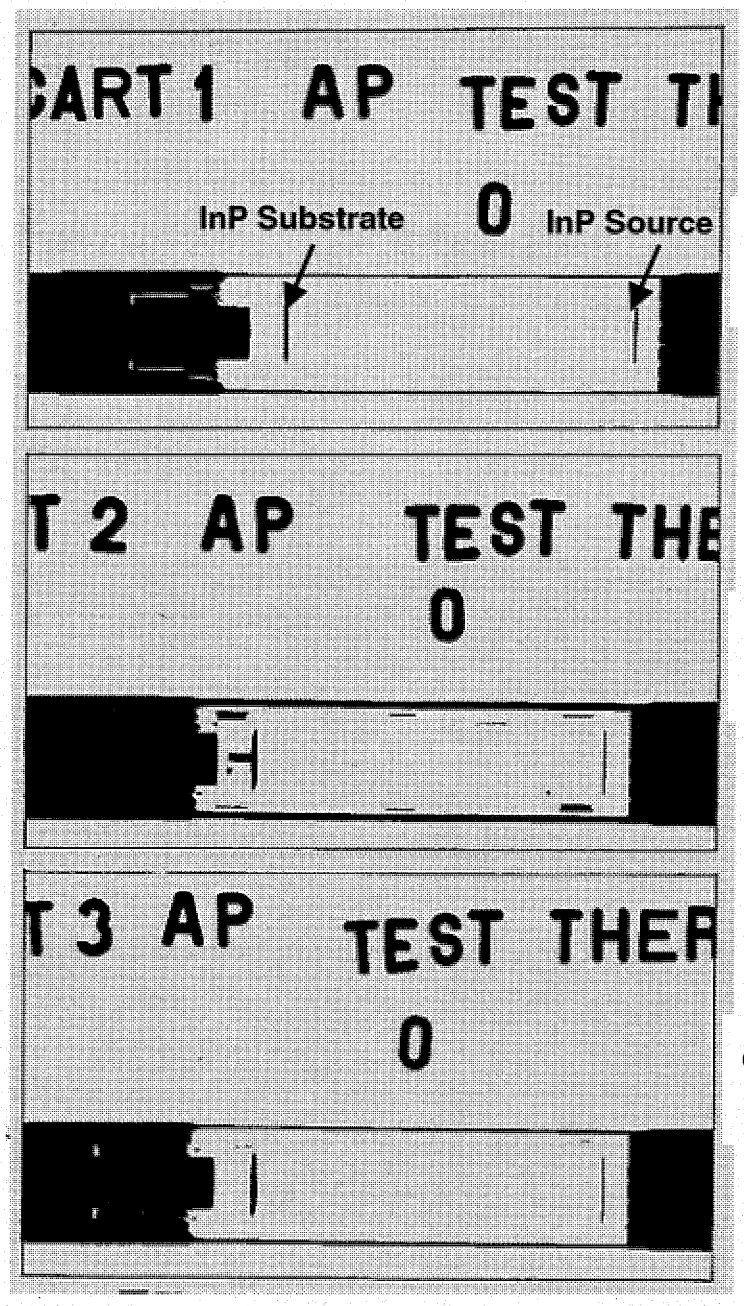


図 6-12(a)　1G 参照実験後のカートリッジ X 線透視写真(ネガ)



(a) EM-1($InCl_3$:4.9mg)

(b) EM-2($InCl_3$:20.0mg)

(c) EM-3($InCl_3$:40.1mg)

図 6-12(b)　1G 参照実験後のカートリッジ X 線透視写真(ポジ)

(4) スペースシャトルによる微小重力環境下実験

以上の各種準備を経て，1993 年4月 26 日に STS-55 として打ち上げられたスペースシャトル，コロンビア号にて 1993 年 5 月に本研究の実験が実施された．微小重力環境下(μG)実験のサンプル諸元を表 6-2 に示す．成長実験時の温度プロファイルを図 6-13 に示す．ソースウェハの温度は Ts=700℃，基板ウェハの温度は Tg=660℃で，両者の温度差は ΔT=40℃である．

表 6-2　μG 実験サンプルの諸元

サンプル名	$InCl_3$ 封入量(mg)	成長時間(hours)	配置	備考
FM-1	5.0	8	–	ウェハサイズ: 15mm×10mm×0.4mm
FM-2	19.4			
FM-3	39.8			
FM-4	4.6	2		
FM-5	19.3			
FM-6	39.7			選択破壊安全弁破損により成長せず

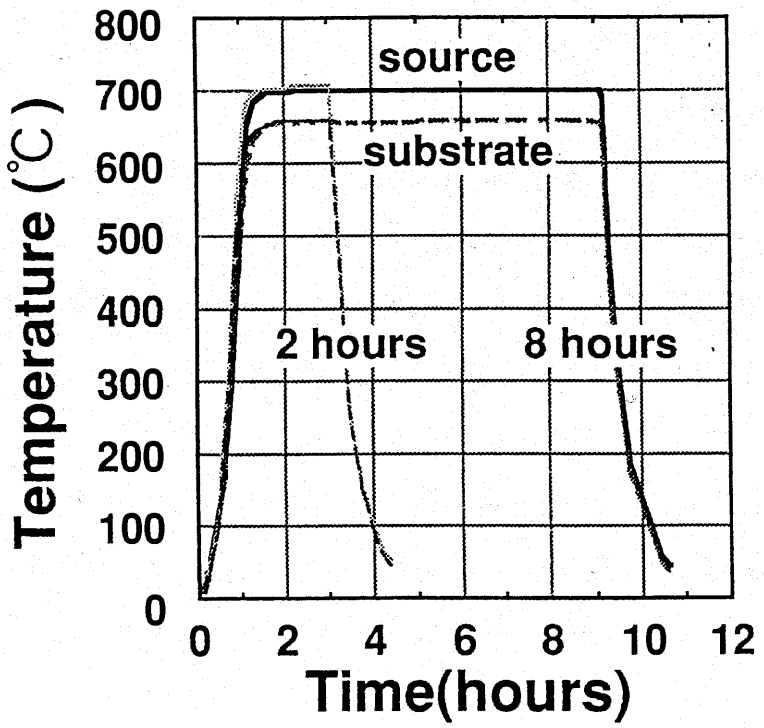


図 6-13　μG 実験 T-t プロファイル

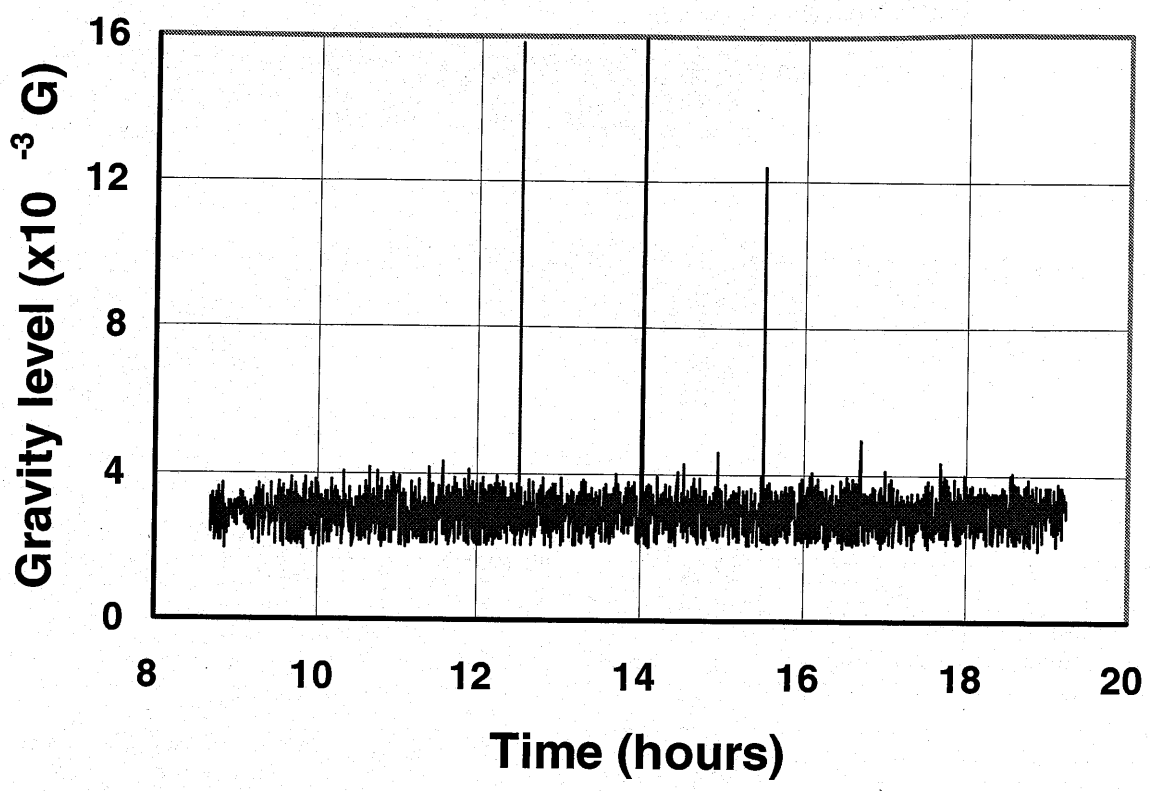


図 6-14 μG 実験中のスペースシャトル内重力レベル

また，図 6-14 にμG 実験中のスペースシャトル内の重力レベルを示す．時折，スパイク状の変化があるが概ね実験中は約 3×10^{-3} G の重力レベルが保持されていたことがわかる．

6.3.2 成長試料の評価

μG 実験後のカートリッジの X 線透視写真を図 6-15 に示す．試料ウェハのいずれにも割れなどの損傷はみられなかった．本実験では 8 時間の成長実験を行った．しかし，実験当日のシャトル内の電力と実験スケジュールに余裕ができ，予備として搭載しておいたカートリッジを用いて成長時間 2 時間の追加実験を行うことができた．従って，8 時間成長サンプル 3 個，2 時間成長サンプル 3 個が得られた．しかし，6 個のμG 実験試料のうち 1 個(成長時間:2 時間，輸送剤量:40mg)は，安全性保証のために石英アンプル自体に設けた選択破壊安全弁(Rupture window)と呼ぶ強度を意図的に弱くした部分が成長実験のごく初期段階で破れていたため，基板上への InP の成長はなく，気相種は多孔質セラミックに吸収され黒化していた．

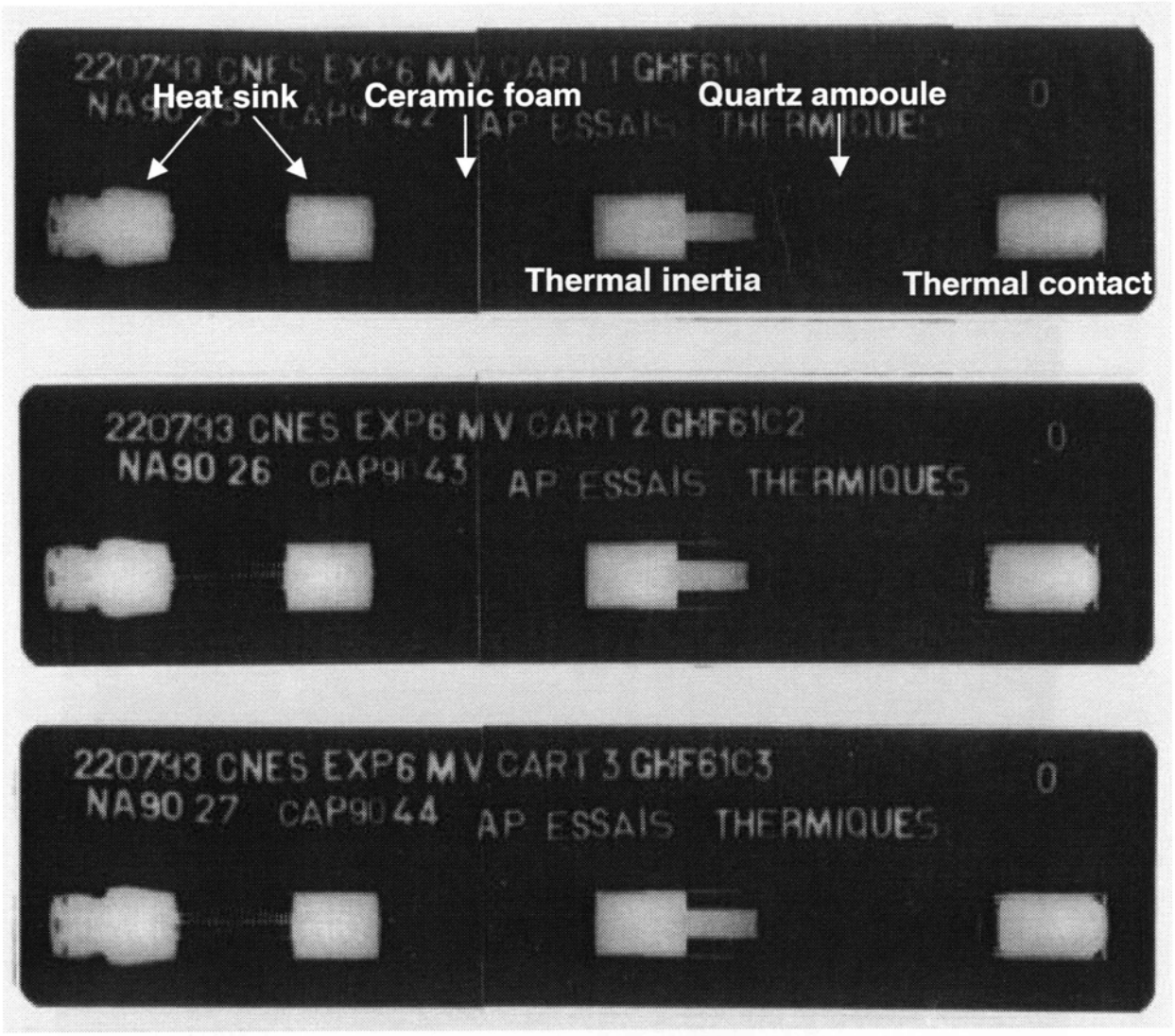


図 6-15 μG 実験後のカートリッジ X 線透視写真(ネガ)

(1) アンプルおよびウェハ外観観察

図 6-16 に実験後にカートリッジを分解して取り出した石英アンプルおよび内部部品の外観写真を示す. アンプル内壁にはガスが凝縮した黒い痕がみられる. また, 多孔質セラミックの一部が茶褐色に変色している.

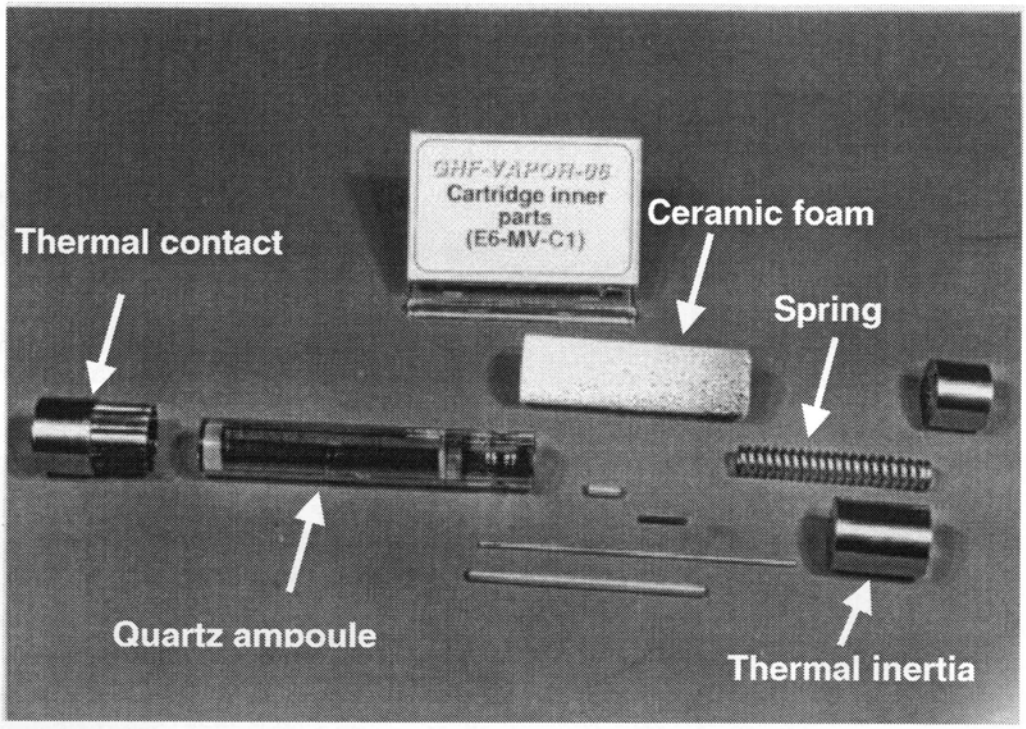


図 6-16 μG 実験後の石英アンプルおよび内部部品

図 6-17(a)および図 6-17(b)に地上と微小重力環境下での 8 時間成長試料のアンプル外観写真を示す. 写真中の数字は $InCl_3$ の封入量である. μG 試料では, ガスが凝縮した黒い痕が見られるのに対し, 地上成長試料では褐色の痕が見られ, 凝縮痕の色調が異なっていた. この凝縮痕の色調の違いは, 石英アンプル内壁への付着厚みが異なるためと考えられる. このことより, 加熱時のソースガス発生量が地上と微小重力環境下では異なっていたことが示唆される.

図 6-17(a)　1G での 8 時間成長試料のアンプル外観

図 6-17(b)　μG での 8 時間成長試料のアンプル外観

図 6-18 には，輸送剤 $InCl_3$ の量が約 20mg，成長時間が 8 時間の 1G 試料とμG 試料の表面拡大写真を示した．μG 試料の方が表面のピットが少なく，一部分に集中しているのに対し，地上成長試料ではピットがほぼ全面に存在することが判る．ただし，表面ピットの発生状況は地上実験においても必ずしも再現性はなく，この結果から重力との関連は議論できない．

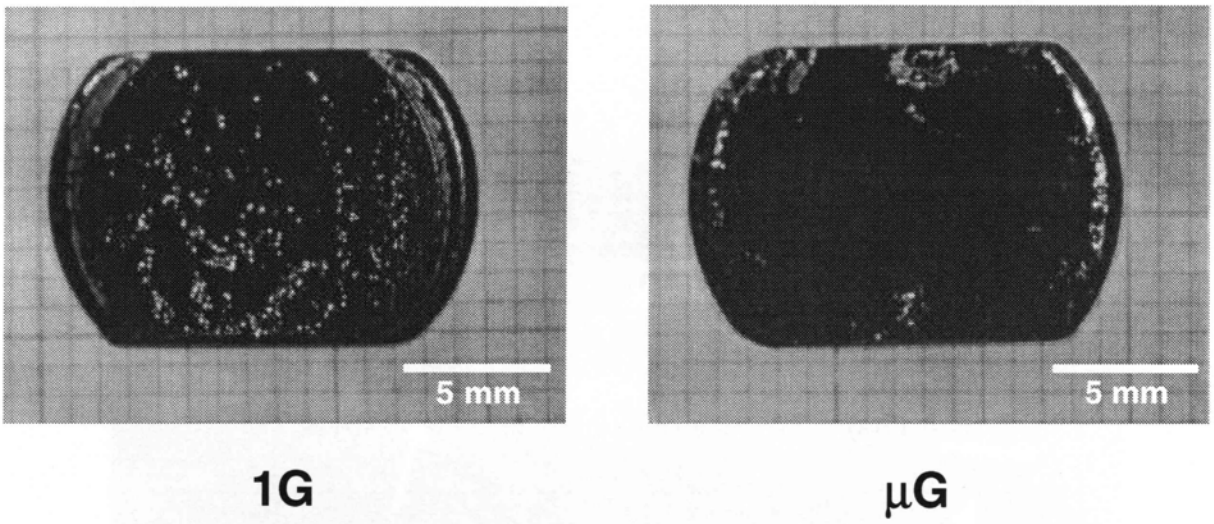


図 6-18　1G 試料とμG 試料の表面写真

(2) 結晶成長の確認

基板に Fe ドープ InP ウェハを，ソースに S ドープ InP ウェハをそれぞれ用いた今回の InP 成長実験においては，フォトルミネッセンス(PL)スペクトルによって基板ウェハ上への S ドープ InP の成長を確認することができる．図 6-19 に微小重力環境実験で成長した InP の室温 PL スペクトルを示す．基板ウェハ上の成長層の PL スペクトルには波長 920nm に発光ピークが見られる．この発光は InP のバンドギャップに起因しており，S がドープされた InP ではこの発光が認められるが，Fe をドープした InP を用いた半絶縁性基板ウェハからは，図に示すように，この発光は起らない．よって，この PL スペクトルから，基板ウェハ上への S ドープ InP 層の成長を確認することができる．

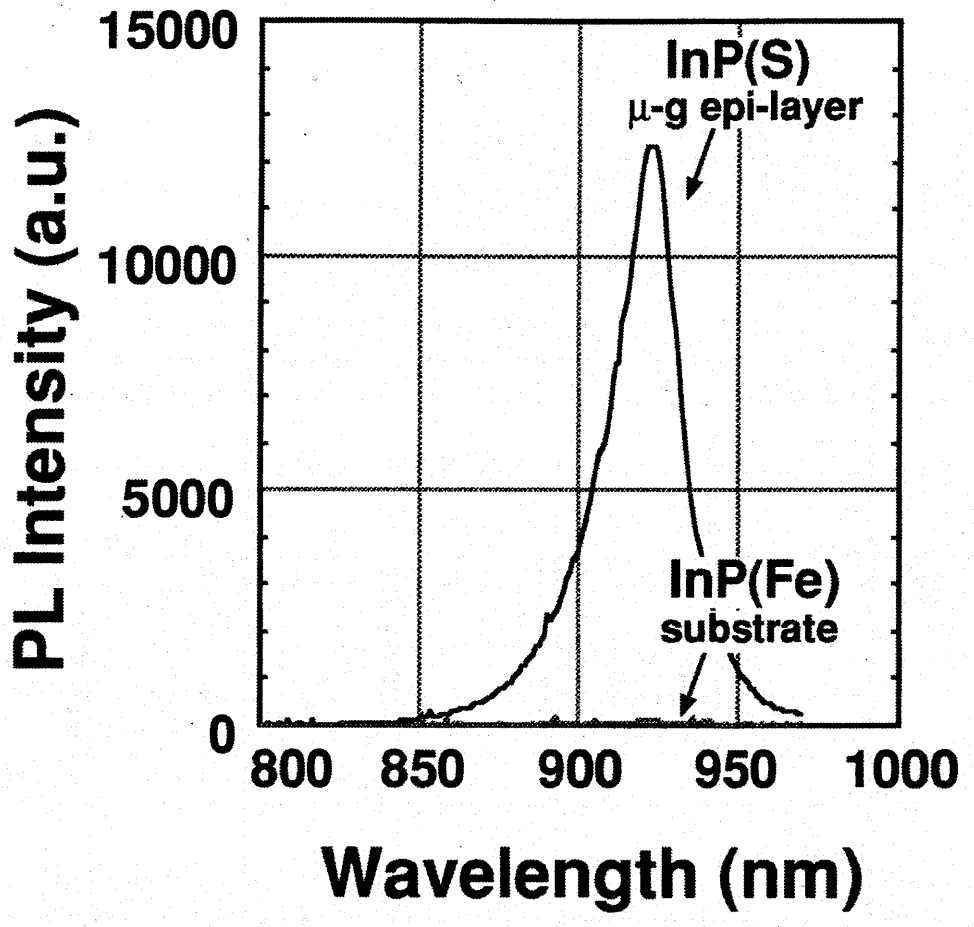


図 6-19　μG 環境下で成長した InP の室温 PL スペクトル

(3) X 線回折による結晶性の評価

InP 成長層の結晶性は特性 X 線 Cu $K\alpha_1$ による X 線回折法により調べた. InP 基板, 地上成長試料, およびスペースシャトルによる宇宙実験で得られた試料の(400)面 X 線ロッキングカーブを図 6-20 に示す. 図中の数値は半値幅で, 地上および微小重力環境下で成長した InP の半値幅は基板ウェハに比べ, やや大きく結晶性も若干劣るが, いずれも単結晶と判断できる値である. よって, エピタキシャル成長が実現されていると判断できる.

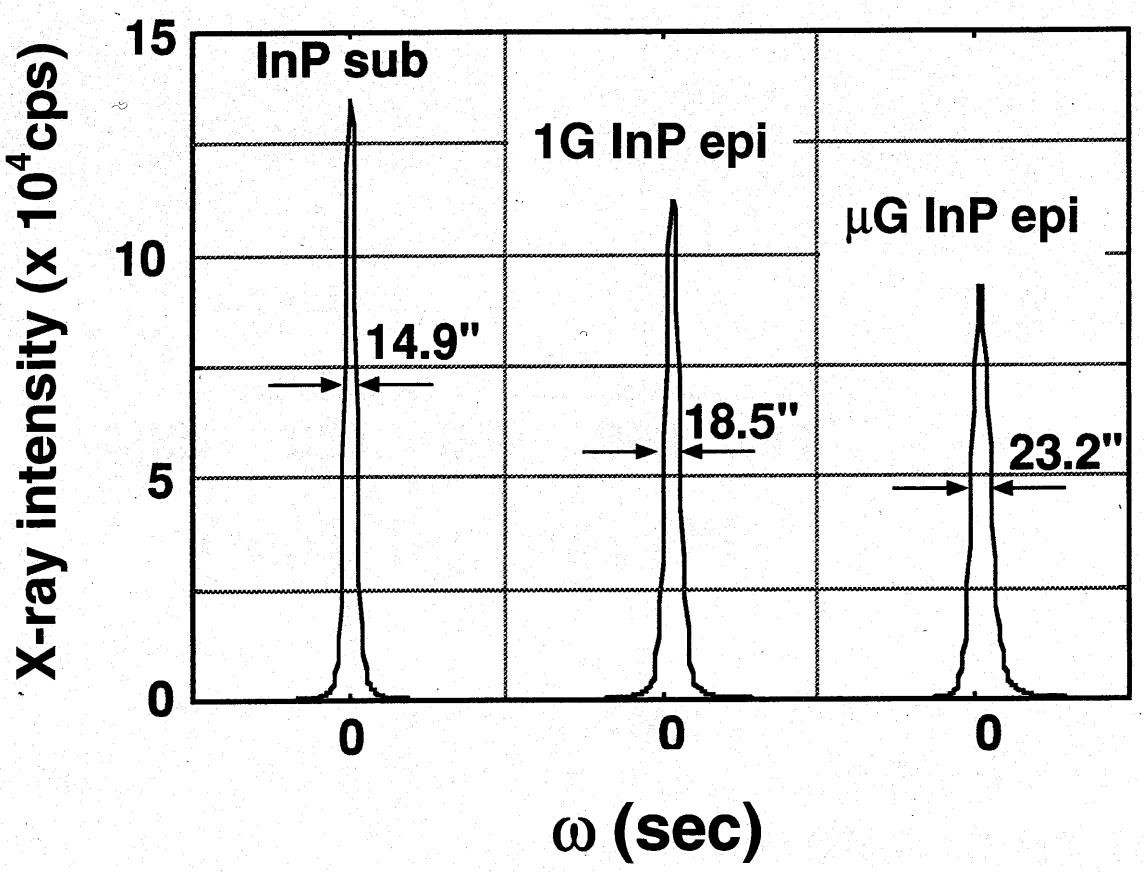


図 6-20　InP 基板, 1G 試料, μG 試料の X 線ロッキングカーブ

(4) 二次イオン質量分析法によるドーパント分布評価

InP 成長層に含まれるドーパント元素 S (ソースウェハより供給)の濃度分布を二次イオン質量分析(SIMS)法により調べた.

図 6-21 はソースに用いた InP(S)の SIMS プロファイルである. 図 6-22(a)には輸送剤量が 4.9mg, 成長時間 8 時間の 1G 試料の SIMS 深さ方向プロファイルを示す. 一方, 図 6-22(b), 図 6-22(c)には輸送剤量が約 5mg, 成長時間 2 時間及び 8 時間のμG 試料の SIMS 深さ方向プロファイルを示す. 測定位置はすべてウェハのほぼ中央である. これらの図より, ドーパント元素 S の深さ方向の濃度は 1G 試料では成長方向に対して漸減しているが, μG 試料では表面のごく近傍を除けば,成長時間によらず測定範囲のほぼ全域に渡り一定の値をとることが判る.

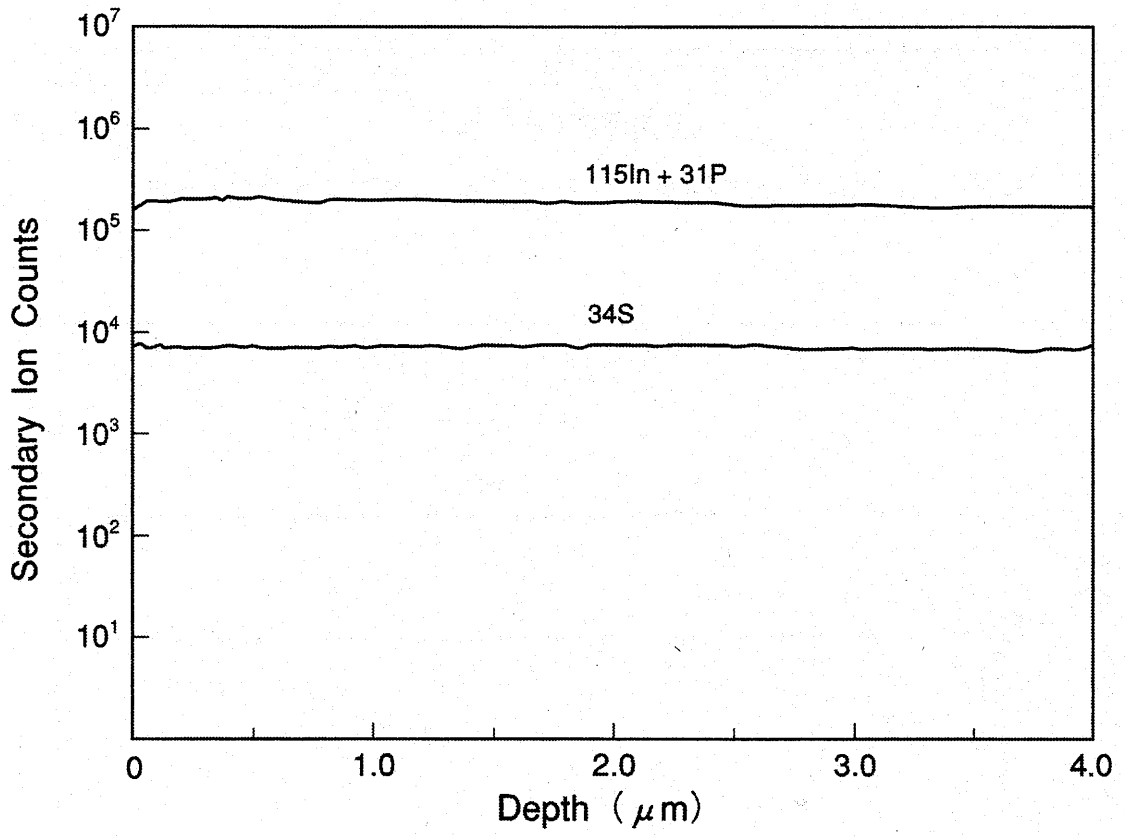


図 6-21　ソース InP(S)の SIMS プロファイル

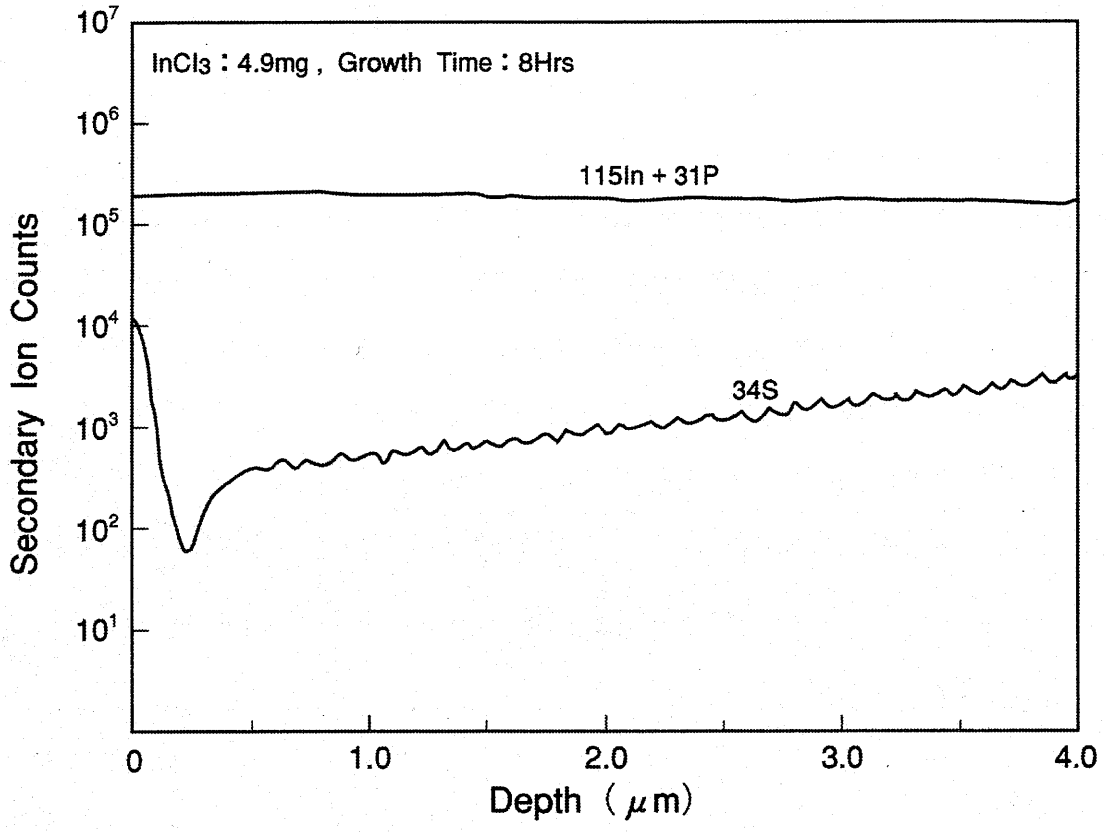


図 6-22(a)　1G 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:4.9mg, 8 時間成長)

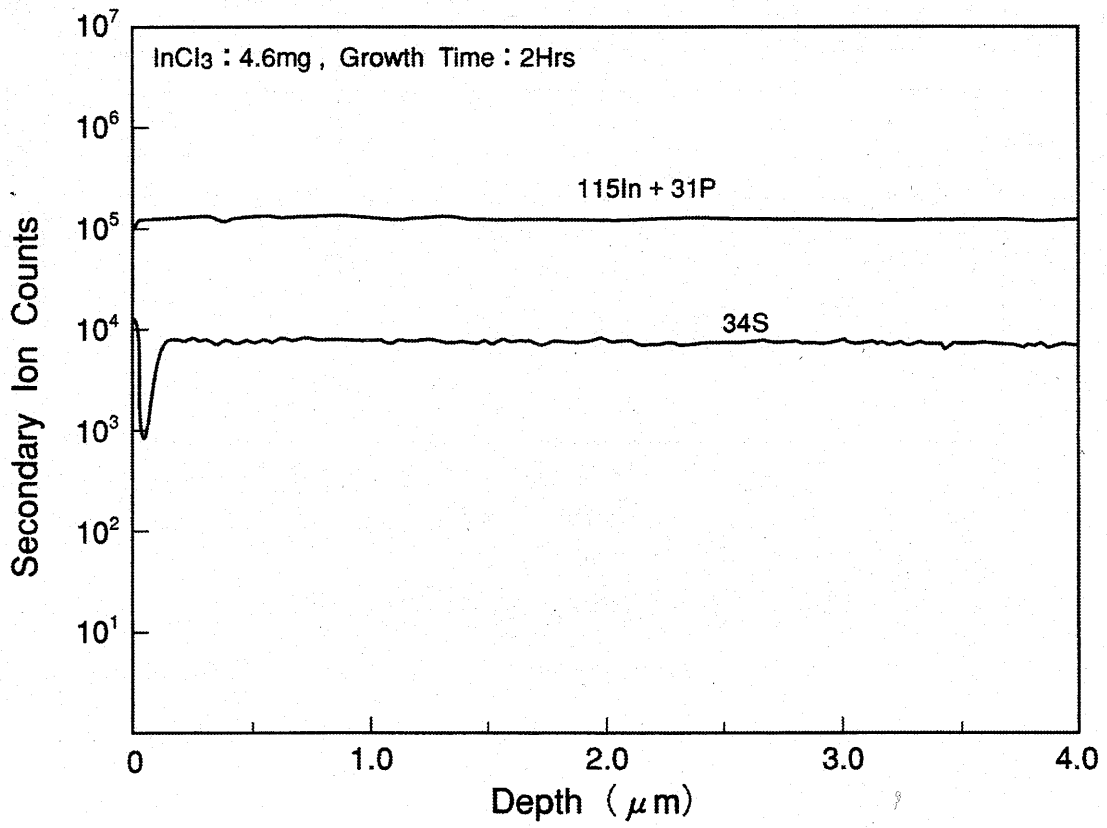


図 6-22(b)　μG 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:4.6mg, 2 時間成長)

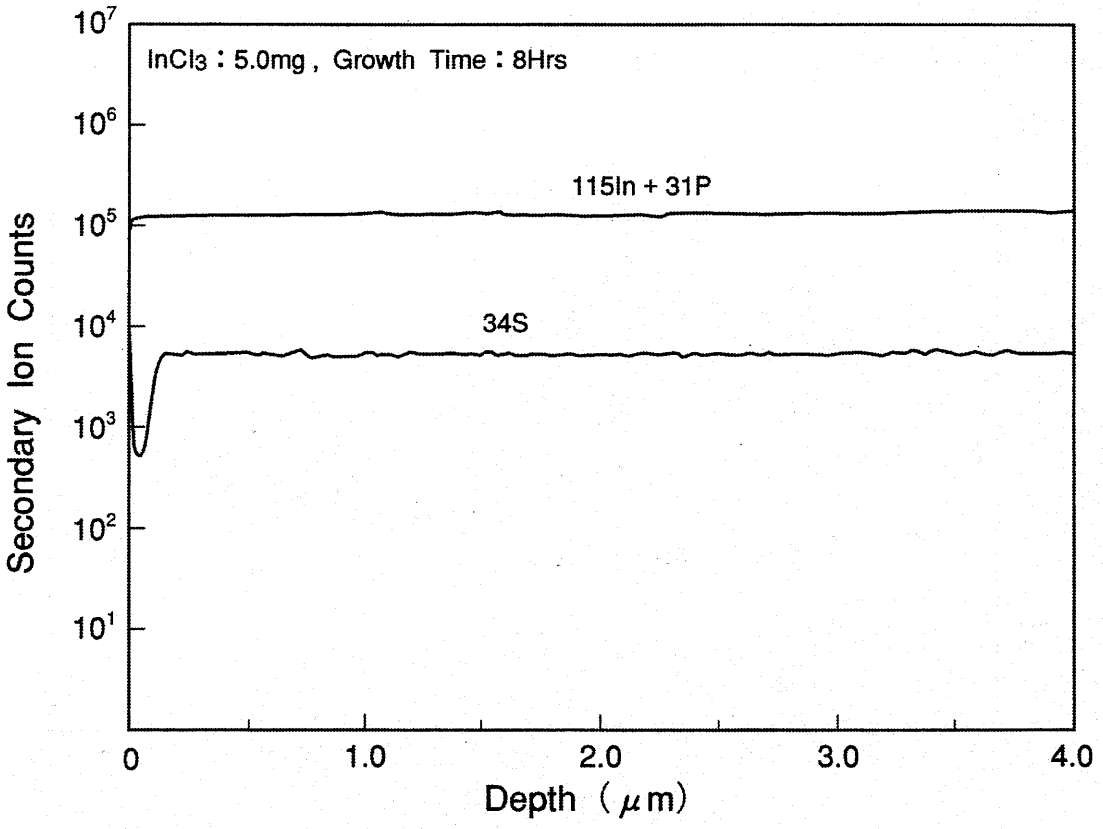


図 6-22(c)　μG 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:5.0mg, 8 時間成長)

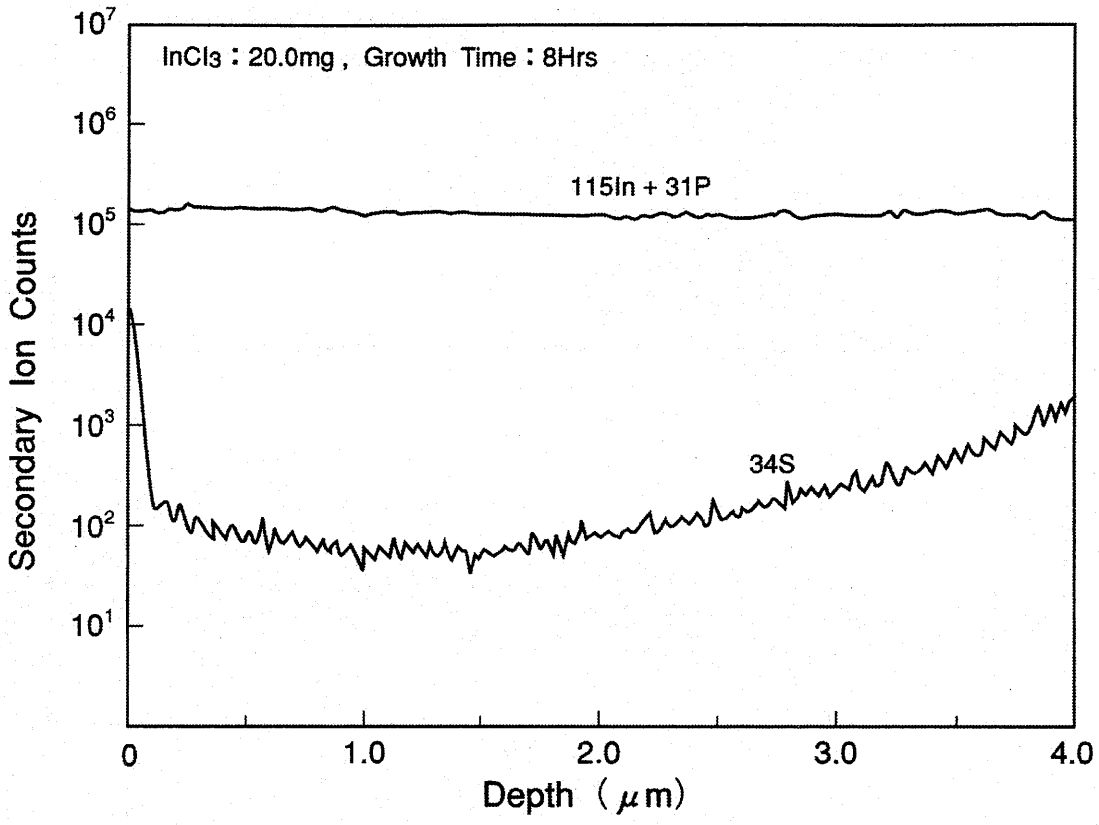


図 6-23(a)　1G 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:20.0mg, 8 時間成長)

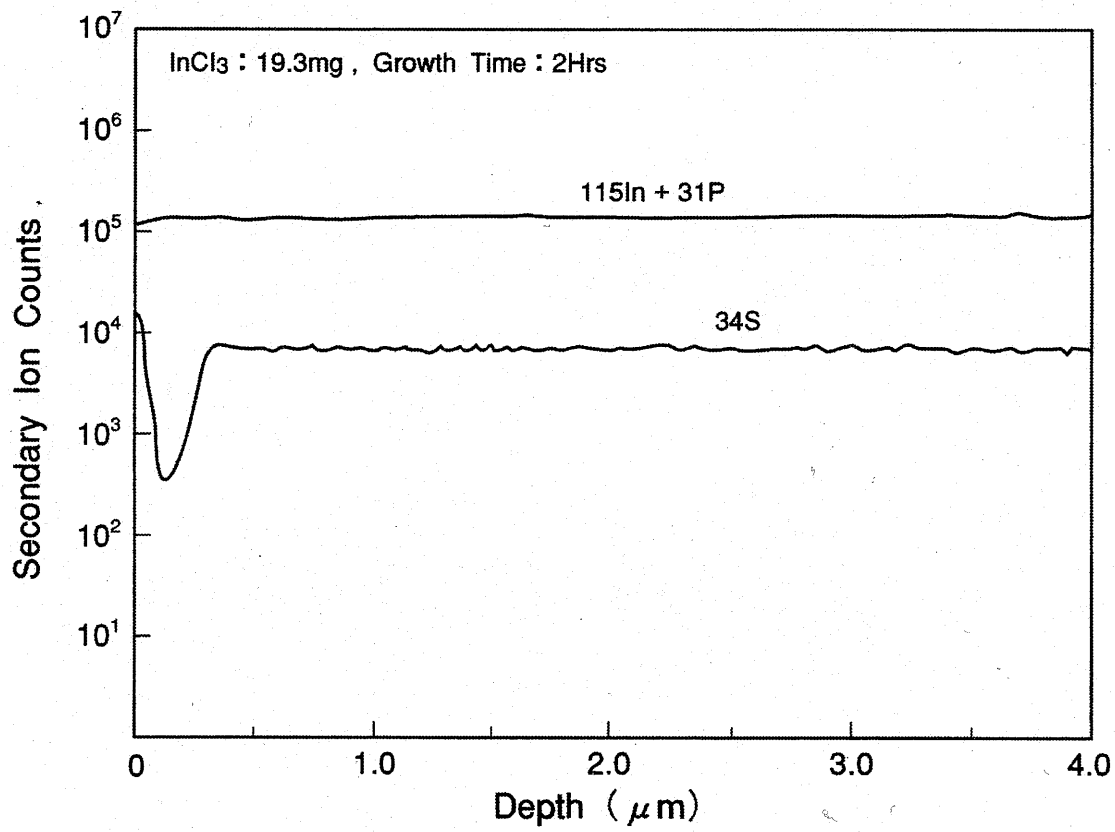


図 6-23(b)　μG 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:19.3mg, 2 時間成長)

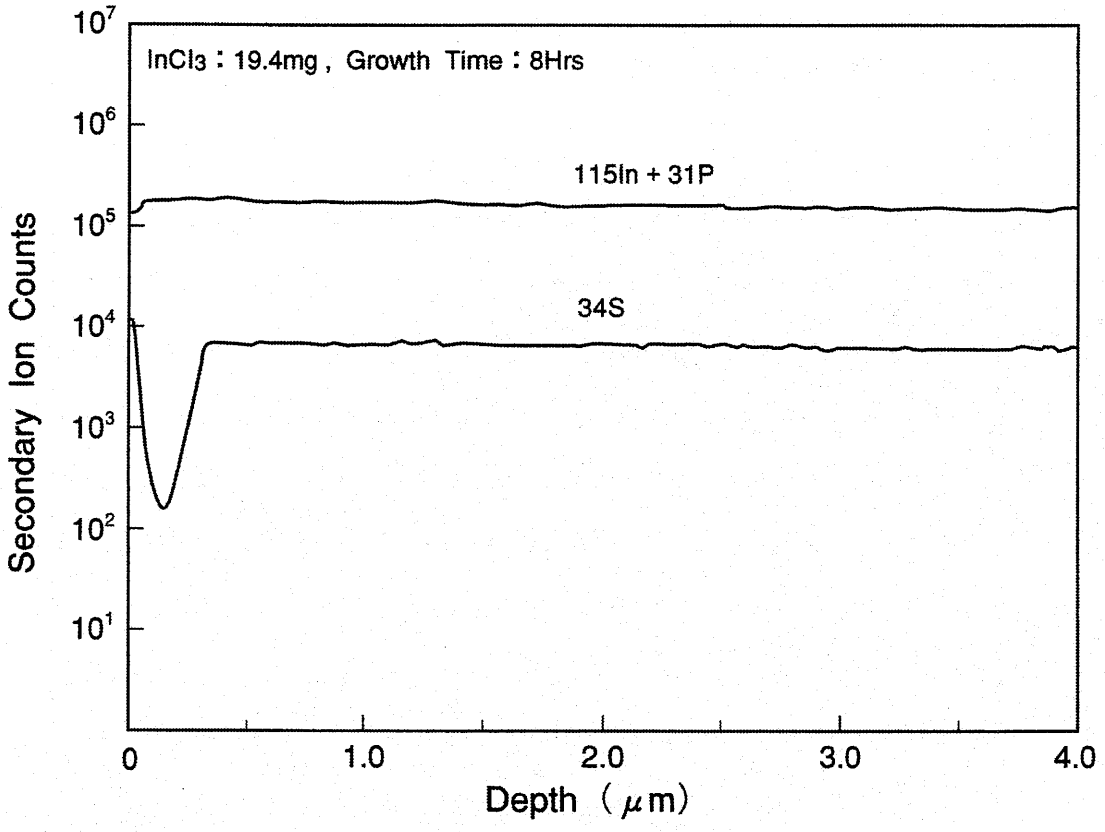


図 6-23(c)　μG 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:19.4mg, 8 時間成長)

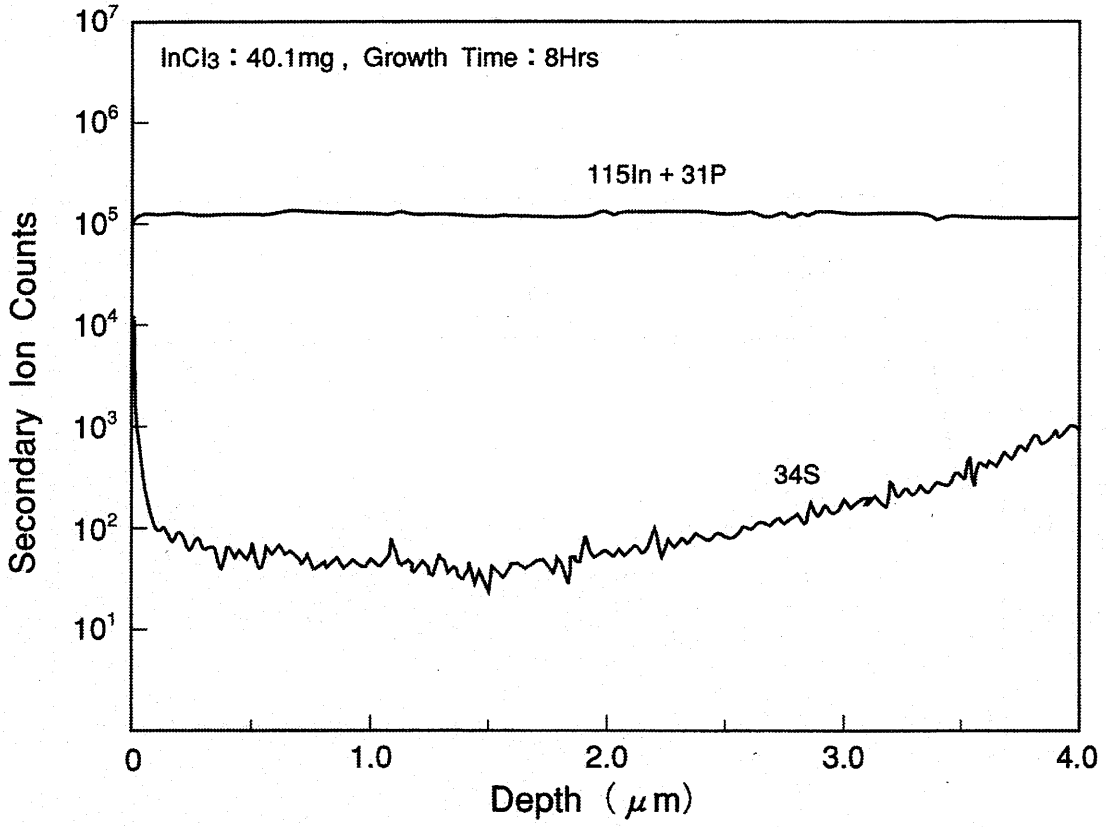


図 6-24(a)　1G 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:40.1mg, 8 時間成長)

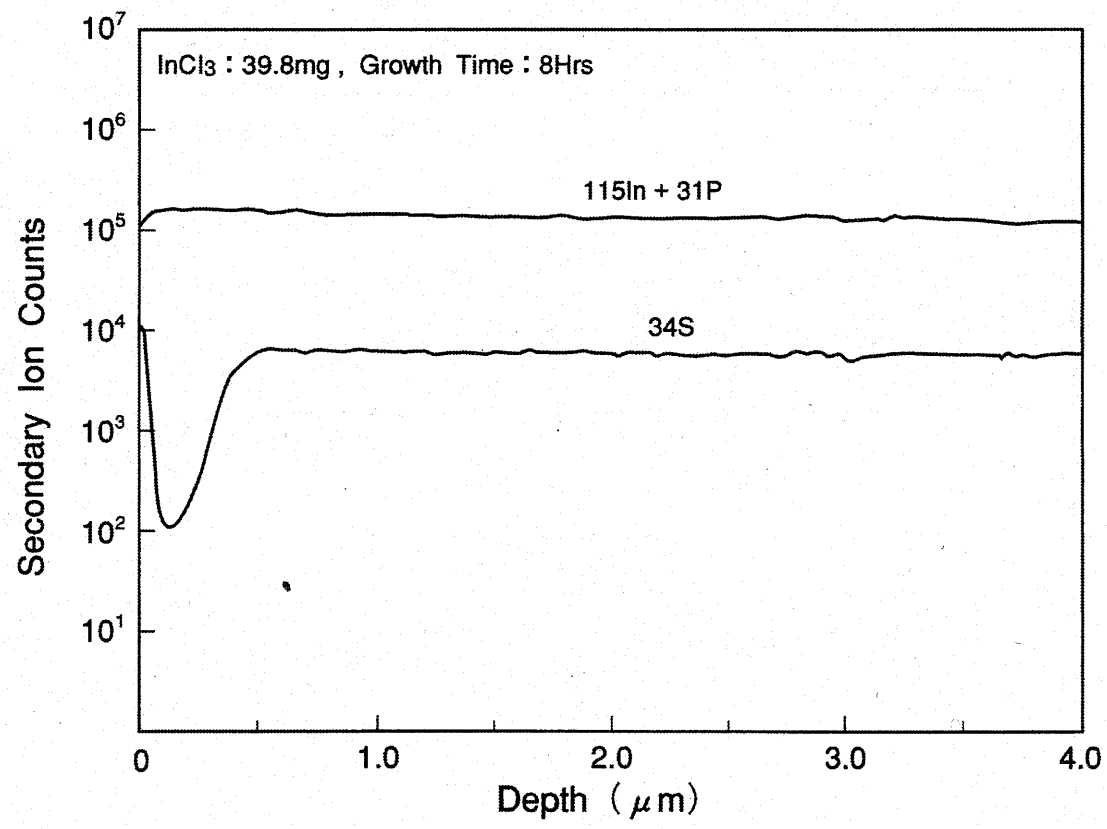


図 6-24(c)　μG 試料の SIMS プロファイル($InCl_3$:39.8mg, 8 時間成長)

一方，図 6-22(a)，図 6-23(a)および図 6-24(a)には，地上成長試料の SIMS プロファイルを示す．これらの図より，ドーパント元素 S の濃度は一定ではなく深さが増すにつれて増加している．つまり成長終了の間際ではあるが成長の進行と共にドーパント元素の含有量が減少している．重力の大きさに依存する特徴的な変化である．

通常の SIMS 分析では測定部分をイオンエッチングにより掘り込みながら測定するため，測定深さは数μm が限界である．そのため図 6-22 から図 6-24 で見られたドーパント元素 S の濃度変化がごく表面近傍のみの変化である可能性がある．そこでへきかい断面に対し SIMS 分析を 2 次元で行い基板エピ界面から表面に至る広い範囲でのドーパント元素 S の濃度分布を調べた．図 6-25(a)に 1G での地上試料を示し，図 6-25(b)にμG 試料の測定結果を示す．1G 試料では界面部分から中央部にかけ赤色部分が漸減し，表面に向うにつれ青色部分が増加している．つまり，界面から表面にかけて不純物元素 S が減少していることが判る．一方，μG 試料では赤色部分がほぼ測定面全域に亘り，成長方向に対する増減が見られず，ほぼ一定のドーパント量が認められる．以上より表面からの SIMS 分析とへきかい断面に対する SIMS 分析において整合性のある評価結果となった．

この現象に関し考察する．1G の輸送剤量が多い場合，気相種の輸送は対流に支配されるため閉管内に循環流が生じ，高温のソース部分においてエッチングが促進され，比較的早期に InCl，P_4，S が大量に発生し，結晶が成長する．その際，ドーパントである S も成長初期に結晶中に取り込まれる．その後，ソースガスの減少とともに成長速度が低下し，ドーパント取り込み量も低下するため，成長方向に対しドーパントの濃度傾斜が形成される．一方，μG および 1G の輸送剤量が少ない場合，明確な循環流は発生せずソースガスおよびドーパントの発生も緩慢となり，拡散によりこれらが輸送され結晶の成長過程とドーパントの取り込みが緩やかに進行するため，成長方向全域にわたりドーパント分布は均一になると考えられる．

以上述べたように，InP 成長膜のドーパント元素濃度分布はμG 試料ではきわめて高いのに対し，1G 試料では深さ方向において変動が大きいことがわかった．最近，ZnSe 中の点欠陥の分布に重力方向依存性が存在することが明らかとなり[6]，本研究での結果はこれを支持するものである．

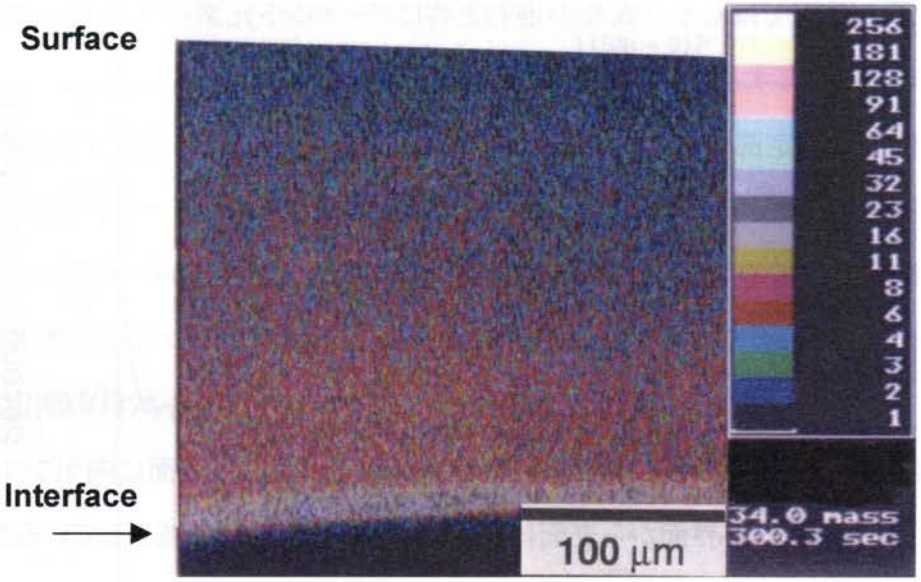


図 6-25(a)　2 次元 SIMS 分析(1G)による S 濃度分布

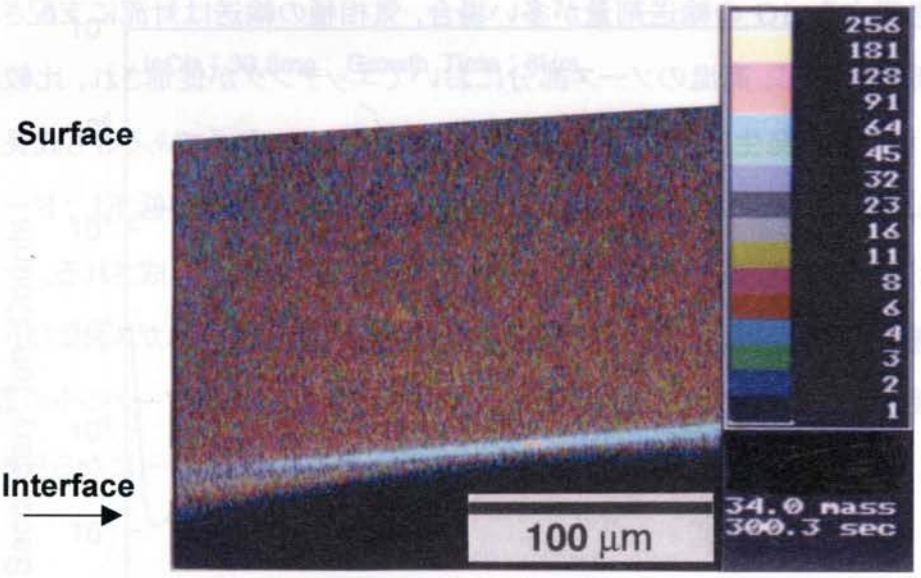


図 6-25(b)　2 次元 SIMS 分析(μG)による S 濃度分布

6.3.3 輸送剤の量と成長膜厚の関係

(1) 実験前後の重量変化

μG および 1G での 8 時間成長試料の重量増加量の封入輸送剤量依存性を図 6-26 に示す. 地上成長試料では, 使用した輸送剤量の範囲内で, 重量増加量は輸送剤量に比例して増加している. 一方, 微小重力環境下成長試料では, 重量増加量が飽和する傾向がある. 輸送剤量が約 5mg の場合には, 地上と微小重力環境下での重量増加量がほぼ等しく, 気相種は拡散のみで輸送されていることを示している. 一方, 輸送剤量が 20mg と 40mg の場合に観測された重量増加量の差異は, 地上での成長の際に発生する対流に起因していると考えられる. 40mg の場合の差が 20mg の場合に比べ大きいのは対流の影響がより大きいためであることを明示している. これら, 重量変化を解析し, 輸送量の差異と重力の関係は従来から議論されてきた[7-20].

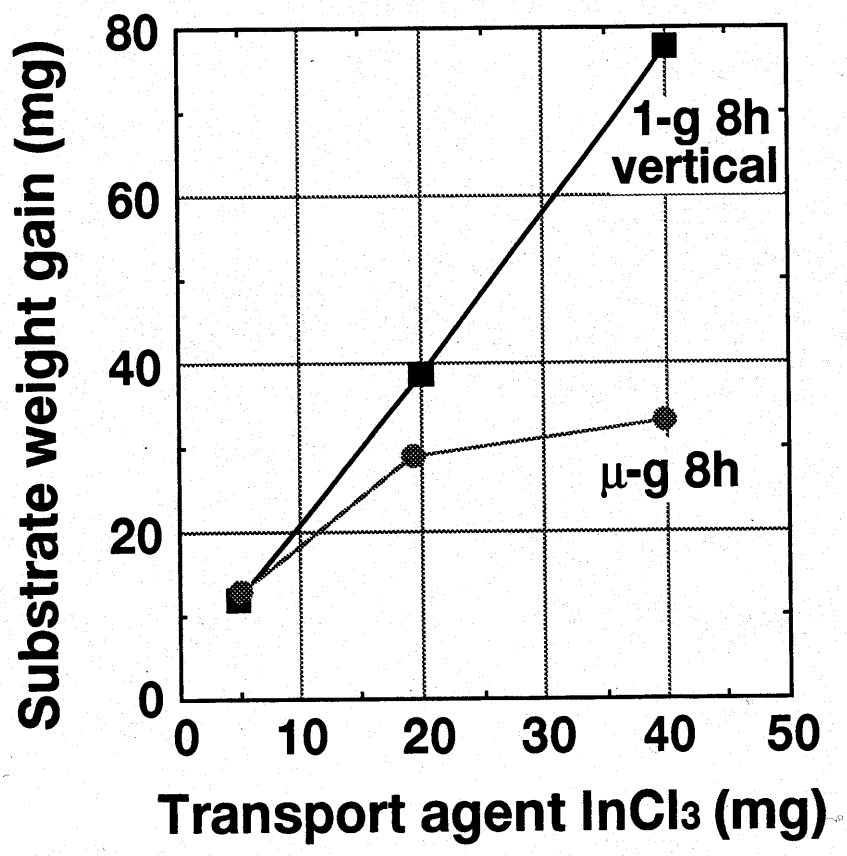


図 6-26　重量増加量の封入輸送剤量依存性

しかし, 本研究ではこの重量変化のみならず, 成長後の基板ウェハ全体の厚みを厚さ計で測定した. ウェハ形状とサイズを図 6-27(a)に示し, 1G 及びμG 試料の測定結果の斜視図

を図 6-27(b)に示す．微小重力環境下の試料では厚さがほとんど均一であるのに対し，地上成長の試料では中央部が両端部に比べ著しく厚くなっていることが明瞭に読みとれる．

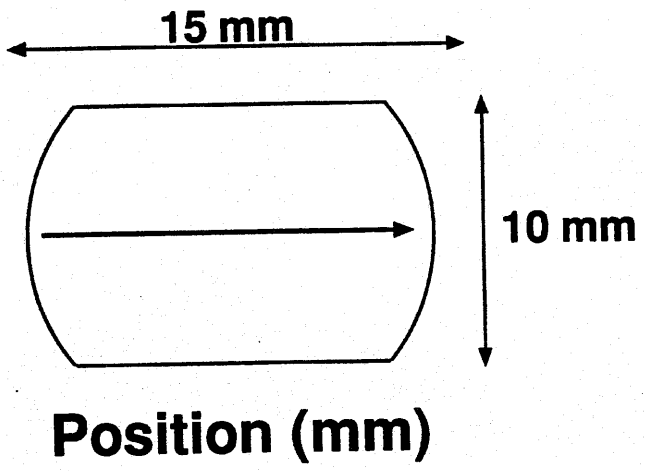


図 6-27(a)　ウェハの形状とサイズ

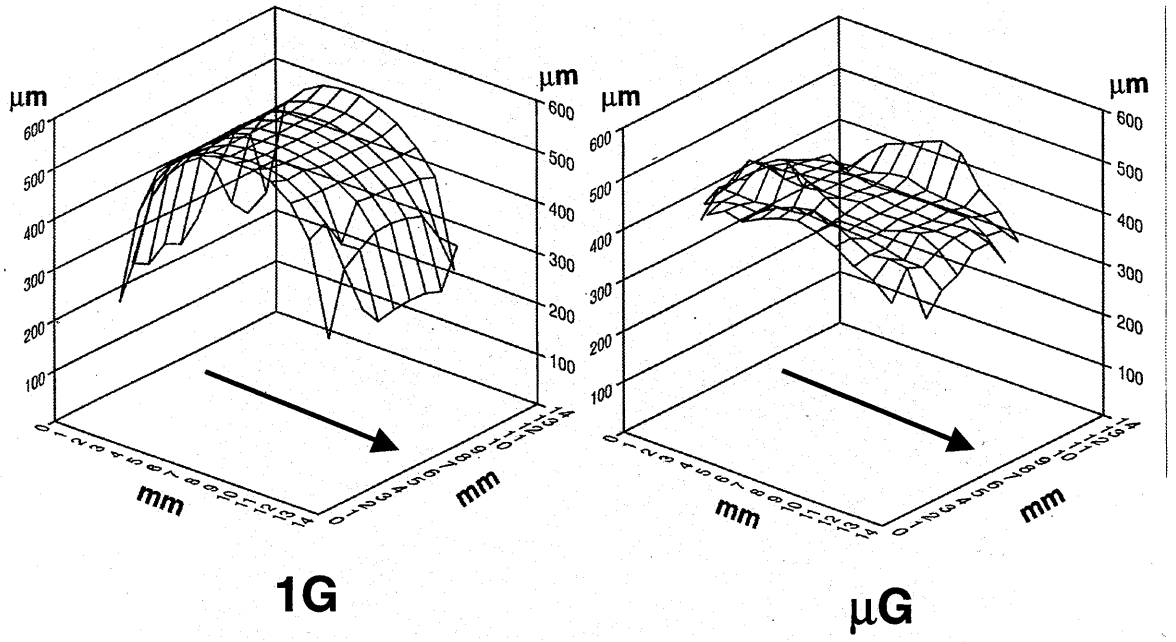


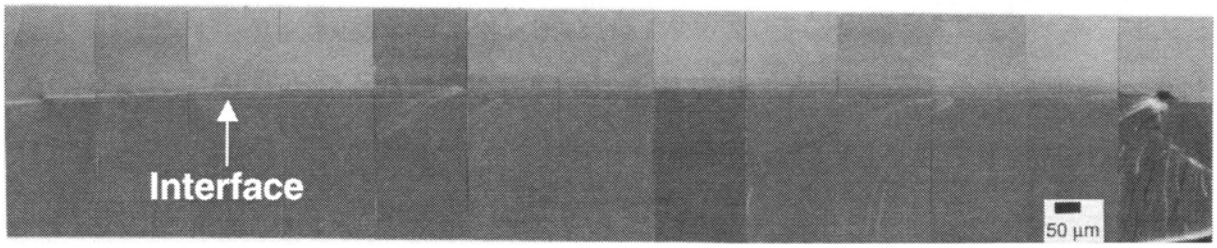
図 6-27(b)　成長実験後ウェハ全面の厚さ(基板+エピ)分布の比較

(図中の矢印は図 6-27(a)内の矢印に対応)

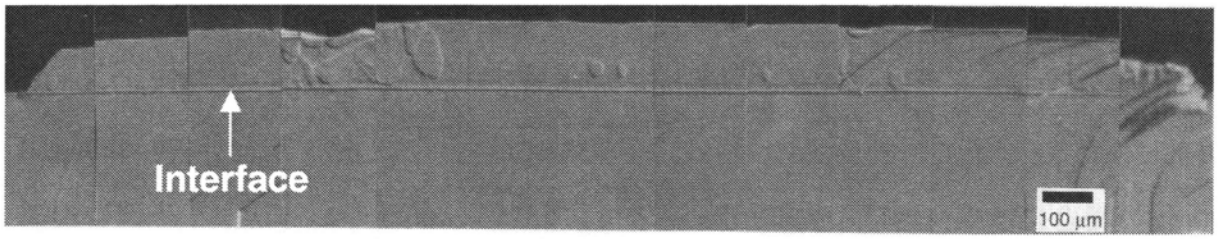
(2) エピタキシャル成長層厚分布の評価

さらに，本研究では基板上にエピタキシャル成長したことにより両者を区別し，エピタキシャル層の膜厚分布の評価が可能である．図 6-28，図 6-29 及び図 6-30 には，それぞれ 1G 並びにμG 環境下で成長した試料を長軸方向中央でへきかいし，ステインエッチングにより基板とエピタキシャル層の界面を明確化し，その断面の光学顕微鏡写真を示した．1G 試料では成長膜厚がウェハの中央部で厚く，端に向かうに従い減少している．それに対し，μG 環境下での成長試料では膜厚が殆ど均一であることが判る．図 6-31，図 6-32 及び図 6-33 には，これらの断面写真から求めた InP エピタキシャル成長層の膜厚分布曲線を示す．図中の横軸の Position は基板ウェハの端部からの距離を示しており，6mm の位置がウェハ中央部にあたる．地上での成長においては，図 6-31 に示すように，輸送剤量が多い 40mg と 20mg の場合には成長層は中央部が厚くなっており，特に 40mg のときには，中央部は両端部に比べ著しく厚くなっている．

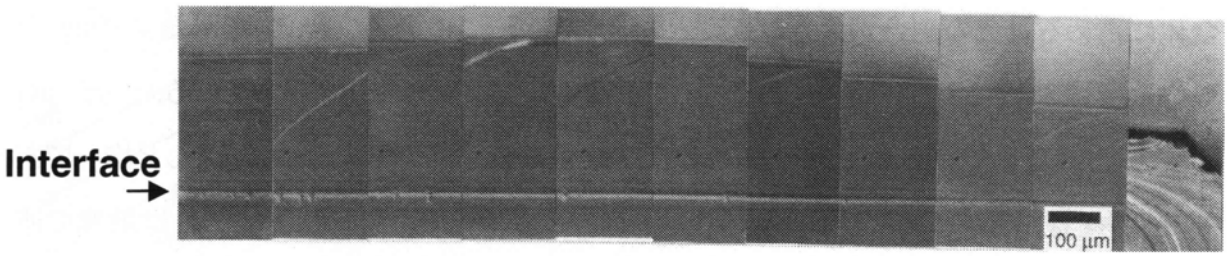
これは先に示した図 6-10 に記された対流によるものであり，輸送剤量が多いと，ガス輸送全体に占める対流の割合が大きくなることを示している．この場合でも，輸送剤量が 5mg の場合には膜厚はほとんど均一であり，対流がほとんど起らないことを示している．一方，μG 環境下では図 6-32，図 6-33 から判るように，輸送剤量が増えても膜厚はほとんど均一である．輸送剤量が多い，40mg の場合に中央部の膜厚がやや厚くなっている．これは前章で述べたソースウェハ上でのエッチング反応の際，生成するガスのモル数が増えるため，体積変化(圧力変化)による対流発生が原因であろうと考えられる．以上，輸送剤量が多い 20mg と 40mg の場合には地上では対流が支配的となり，成長速度が大きくなる共に，中央部が厚くなることが判った．



(a) $InCl_3$:4.9mg

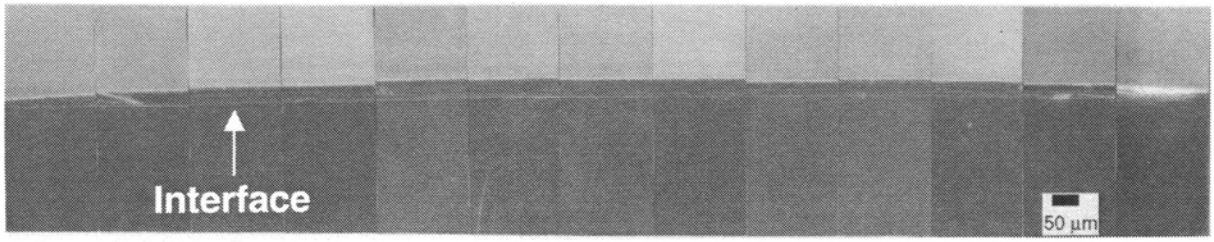


(b) $InCl_3$:20.0mg

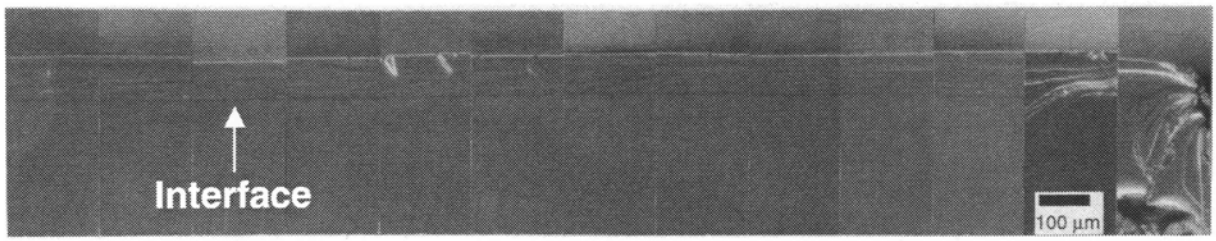


(c) $InCl_3$:40.1mg

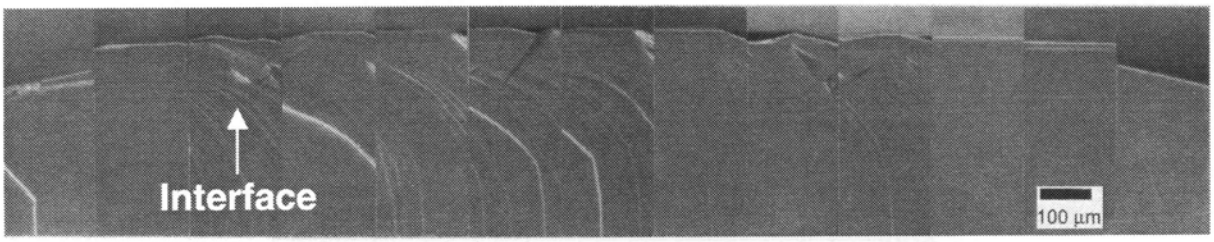
図 6-28　試料断面(1G)の光学顕微鏡写真(8 時間成長)



(a) $InCl_3$:5.0mg

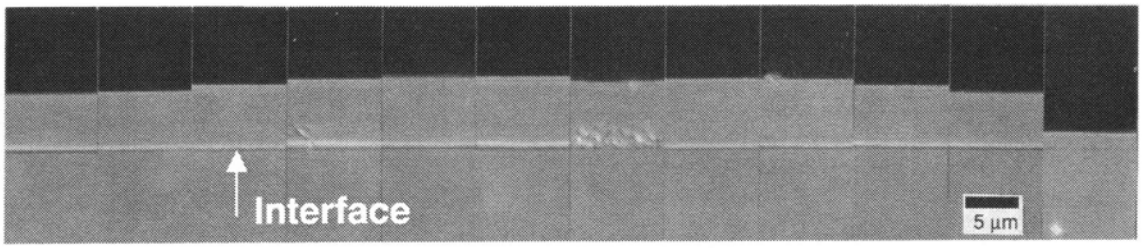


(b) $InCl_3$:19.4mg

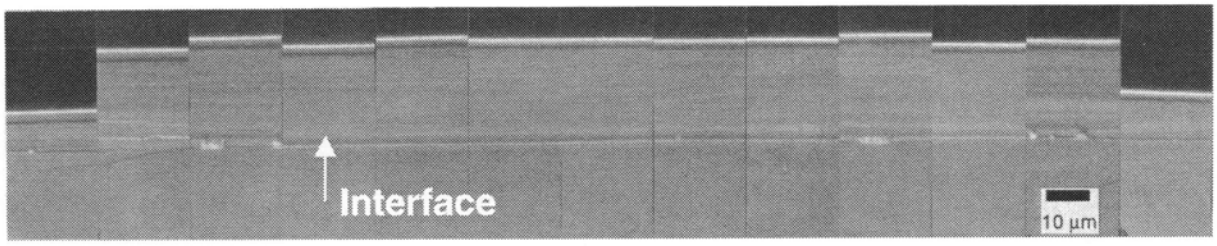


(c) $InCl_3$:39.8mg

図 6-29　試料断面(μG)の光学顕微鏡写真(8 時間成長)



(a) $InCl_3$:4.6mg



(b) $InCl_3$:19.3mg

図 6-30　試料断面(μG)の光学顕微鏡写真(2 時間成長)

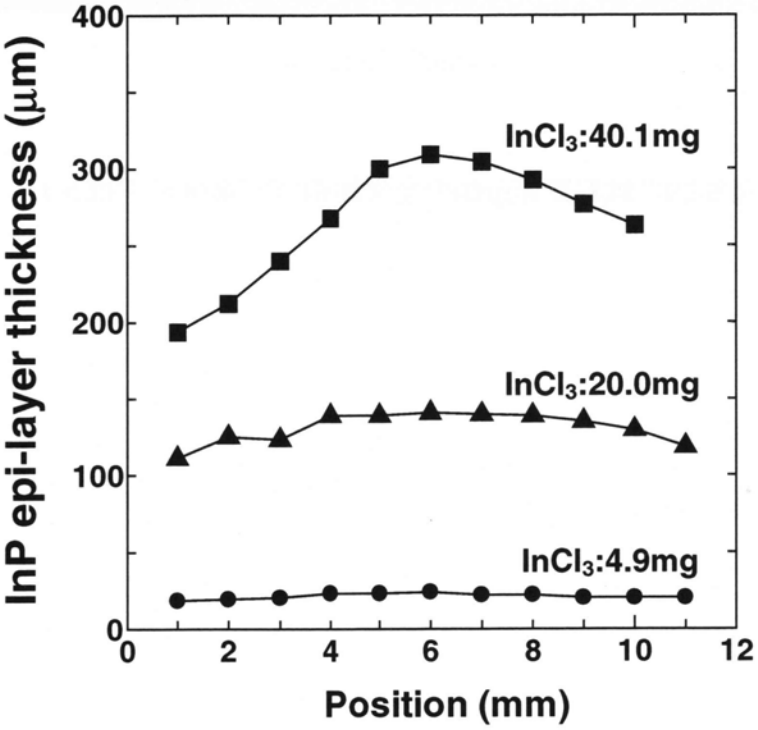


図 6-31　1G 成長 InP エピ層厚分布(8 時間成長)

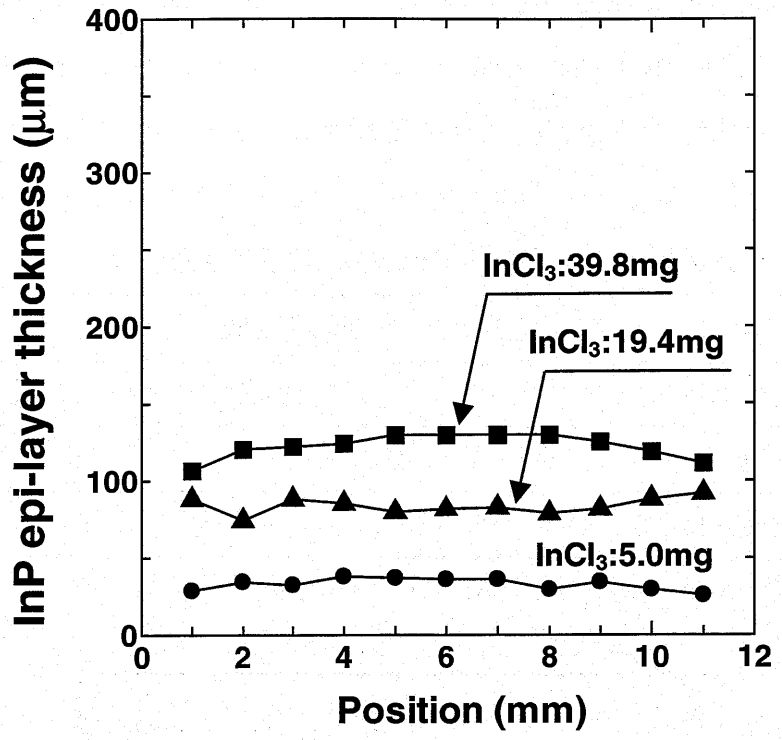


図 6-32　μG 成長 InP エピ層厚分布(8 時間成長)

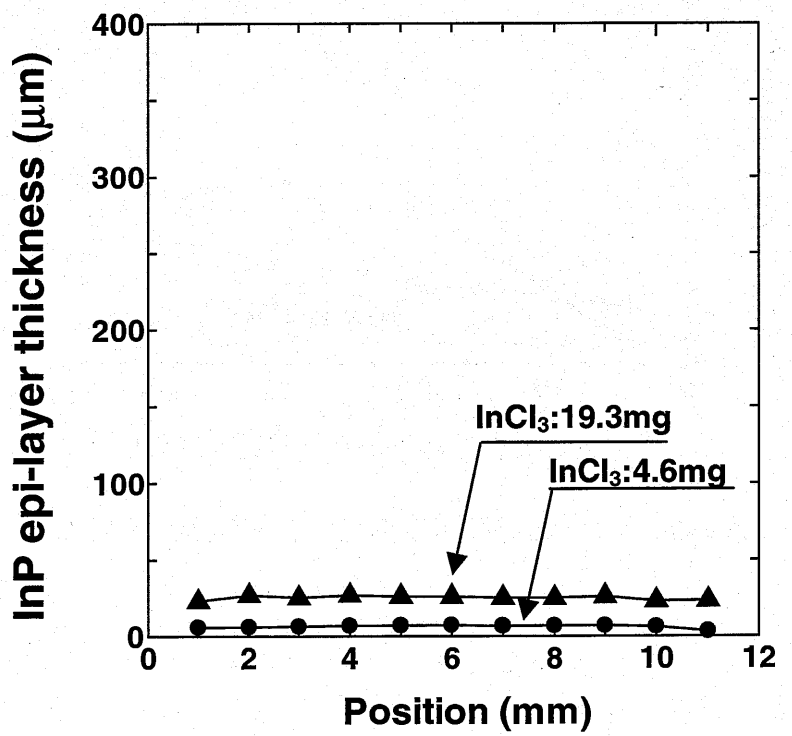


図 6-33　μG 成長 InP エピ層厚分布(2 時間成長)

エピ層厚分布形状を議論するため標準偏差により数値化した．表6-3に1G及びμG試料のエピ層厚の標準偏差を示し，図 6-34 に各成長条件での標準偏差の輸送剤量依存性を示す．1Gでは輸送剤量の増加により急激に標準偏差が増加し層厚均一性が崩れるが，μG試料においては成長時間にかかわらずわずかな増加に留まっていることがわかる．

表 6-3 エピ層厚分布標準偏差の成長条件依存性

成長条件	$InCl_3$:5mg	$InCl_3$:20mg	$InCl_3$:40mg
1G　8時間成長	1.8	10.1	39.6
μG　8時間成長	3.9	5.2	7.9
μG　2時間成長	1.1	1.4	-

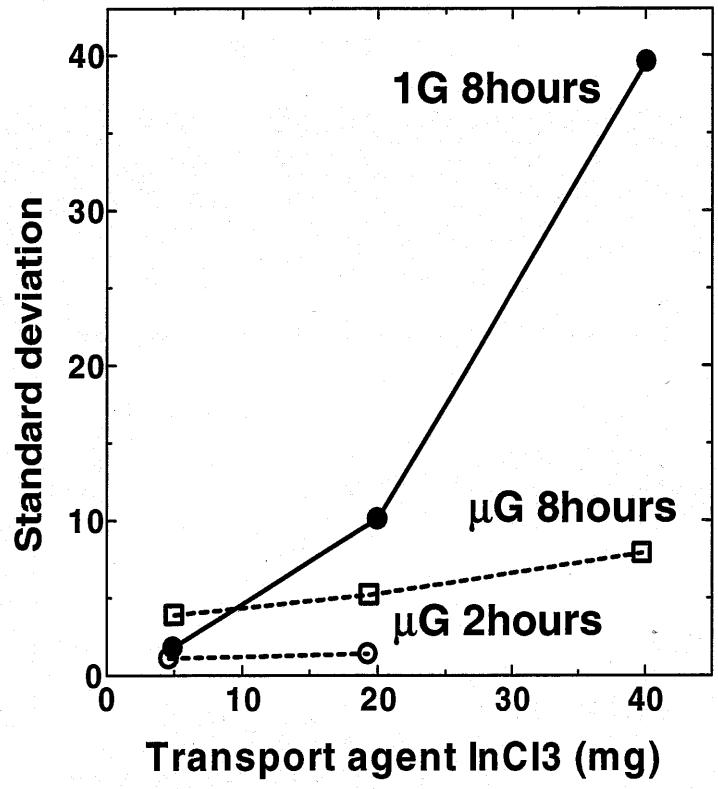


図 6-33 InP エピ層厚標準偏差の輸送剤量依存性

6.4 まとめ

小型ロケット及びスペースシャトルを用いたμG 実験および地上での1G 実験の結果に関し述べた．小型ロケット実験では設計した実験サンプルがロケット着地時のショック振動に耐えられることを実証し，スペースシャトルでの実験に適用可能であることを確認した．また，僅かではあるが InP の成長が確認された．

さらにスペースシャトルによる長時間成長実験を実施し，InP エピタキシャル成長層を得た．SIMS 分析の結果，μG 試料では結晶の成長方向に関しドーパント濃度分布が均一となることがわかった．しかし，地上の1G 試料では成長に伴いその濃度は漸減することがわかった．一方，断面観察の結果，μG 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量によらずエピ層厚分布の高い均一性が得られ，気相種輸送過程が拡散により支配されていたことを実証した．しかし，地上の1G 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加と共に対流による循環流を示唆する層厚不均一性が見られた．

以上の結果より，基板ウェハに対してエピタキシャル成長を行いドーパント濃度分布，層厚分布の測定により，重力の効果により成長結晶の品質，特にドーパント濃度分布，エピタキシャル層厚分布が大きく異なることを実証した．従来，重力の影響が現れにくいと考えられていた気相系結晶成長であるが，数値解析ならびに微小重力環境での実験から溶液系成長より，むしろ重力に敏感であり，10^{-2}G～10^{-3}G でもその効果が顕著に現れることがわかった．

参考文献

[1] 行本善則, 木村忠, 西村隆司, 水口一男, 室谷利夫, "TEXUS による InP の気相成長実験", 日本マイクログラビティ応用学会会報 **6**, No. 2, (1989) 48-51.

[2] T.Kimura, T. Nishimura, Y. Yukimoto, K. Mizuguchi and T. Murotani, "Vapor phase epitaxial growth of InP by halogen transport on earth and under microgravity environment", J. Cryst. Growth **99** (1990) 1304-1308.

[3] T. Kimura, T. Nishimura, T. Murotani, H. Ono, "Vapor phase epitaxy of InP with halide transport on earth and under microgravity", J. Appl. Phys., **75** (1994) 624-626.

[4] 木村忠, 西村隆司, 高宮三郎, 小野博, "InP 気相エピタキシャル成長における重力効果", 日本結晶成長学会誌 **21** (1994) 444-450.

[5] T. Kimura, T. Nishimura, H. Ono, S. Takamiya, "Vapor phase epitaxy of InP with halide transport", Proceedings of the Norderney symposium on scientific results of the German Spacelab Mission D-2 (1995) 509-513.

[6] Ching-Hua Su, S. Feth, D. Hirchfeld, T.M. Smith, Ling Jun Wang, M.P. Voltz, S.L. Lehoczky, "Point defect distributions in ZnSe crystals: effects of gravity vector orientation during physical vapor transport growth", J. Cryst. Growth **204** (1999) 41-51.

[7] Frantz Rosenberger, "Masstransfer in closed ampoule vapor crystal growth", Material processing in the reduced gravity environment of space, Guy E. Rindone ed. (Elsevier Science Publishing Company Inc. 1982).

[8] H. Wiedemeier and E. A. Irene and A. Chaudhuri, "Crystal growth by vapor transport of GeSe, $GeSe_2$, and GeTe and transport mechanism and morphology of GeTe", J. Crystal Growth, **13/14** (1972) 393-396.

[9] H. Wiedemeier and E. A. Irene, "The chemical transport rates and crystal morphology of GeSe", Z. anorg. allg. Chem. **400** (1973) 59-66

[10] H. Wiedemeier, F. C. Klaessig, S. J. Wey and E. A. Irene, "Vapor growth of GeSe and GeTe single crystals in micro-gravity", Proceedings of the Third Space Processing Symposium on Skylab Results, vol. **1** June (1974) 235-256.

[11] H. Wiedemeier, F. C. Klaessig, E. A. Irene and S. J. Wey, "Crystal growth and transport rates of GeSe and GeTe in micro-gravity environment", J. Crystal Growth **31** (1975) 36-43.

[12] H. Wiedemeier, H. Sadeek, F. C. Klaessig, M. Norek and R. Santandrea, "Morphology and transport rates of mixed IV-VI compounds in micro-gravity", J. Electrochem. Soc. **124** (1977) 1095-1102.

[13] H. Wiedemeier, "Growth of single crystals by vapor transport in zero-gravity environment (Ground-based experiments)", NASA-CR-150680 (1978).

[14] H. Wiedemeier and D. Chandra, "Chemical vapor transport, crystal growth, thermodynamic analysis of the $Hg_{1-x}Cd_xTe$ system" in Material processing in the reduced gravity environment of space Guy E. Rindone ed. (Elsevier Science Publishing Company Inc. 1982).

[15] H Wiedemeier, S. B. Trivedi, X. R. Zhong and R. C. Whiteside, "Crystal growth and transport rates of the GeSe-Xenon system under microgravity conditions", J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 1015-1021.

[16] H. Wiedemeier and S. B. Trivedi, "Initial observatins of GeSe-Xenon transport Experiments Performed on the D1 Space Flight", Naturwissenschaften **73** (1986) 376-377.

[17] J. C. Launay, J. Miroglio and B. Roux, "Contribution to the study of natural convection in a sealed tube for growing of single crystals by gas phase transport", J. Crystal Growth, **51** (1981) 61-70.

[18] J. C. Launay and B. Roux, "Chemical vapor deposition: Numerical models applied to transport of Ge by GeI_4 and GeI_2", J. Crystal Growth, **58** (1982) 354-364.

[19] J. C. Launay, "Étude de l'influence de la convection sur la vitesse de transport par réaction chimique dans une ampoule placée dans trios zones de temperature", J. Crystal Growth, **60** (1982) 185-190.

[20] J. C. Launay, C. Salducci and R. Cadoret, "Vapor transport and epitaxial growth of Ge in a Ge/GeI_4 closed system by the forced flux method", J. Crystal Growth **74** (1986) 559-567.

第Ⅱ部 まとめ

本研究では宇宙実験の制約ならびに実用上の観点から閉管気相法によるエピタキシャル成長を選択し，成長特性と重力の関係に関する知見の蓄積により，より効果的な成長技術の発展に寄与させることを意図し，InP の気相成長を宇宙の微小重力環境下で行った．成長の可能性に関し原理的検討を行い，さらに有人宇宙船にて結晶成長実験を行うための実験装置開発ならびに安全性保証に関し検討した．石英アンプル中にソース InP(S)，基板 InP(Fe)並びに輸送剤 $InCl_3$ を真空封入し温度勾配を与え，エピタキシャル成長を行い成長層厚の分布から InP 気相成長の原料気相種輸送過程の重力依存性を調べる方法を提案した．気相種分圧計算，化学ポテンシャル計算から成長可能との結論を得た．また，本実験を実施するための装置，サンプル設計に関し述べ，通常考えられ得る極限状況においても実験系に損傷が発生せず，安全であることを実証した．原理的検討の結果を受け，閉管エピタキシャル成長の詳細を把握するため地上での予備実験を行った．理論的予想通り，閉管法により InP のエピタキシャル成長ができた．実験の結果，InP 成長層厚の分布は輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加，また基板 InP の対重力方位により大きく変化することがわかった．InP 成長層厚の分布の重力依存性をより顕著にするための成長条件を探索し，宇宙での μG 実験の条件とした．

予備実験で得られた条件をもとに小型ロケット及びスペースシャトルを用いたμG 実験および地上での1G 実験を実施した．小型ロケット実験では設計した実験サンプルがロケット着地時のショック振動に耐えられることを実証し，スペースシャトルでの実験に適用可能であることを確認した．スペースシャトルによる長時間成長実験を実施した結果，μG 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量によらず高い均一性が得られ，気相種輸送過程が拡散により支配されていたことを層厚分布より実証した．一方，地上の1G 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加と共に対流による循環流を示唆する層厚不均一性が見られた．また，SIMS 分析の結果，μG 試料では結晶の成長方向に関しドーパント濃度分布が均一となることがわかった．気相エピタキシャル成長における重力の効果を実証した初の実験結果である．従来，気相系成長では重力の効果は発現しにくいと考えられていたが，本研究の結果から溶液系成長より，むしろ重力効果に敏感であり，10^{-2}G～10^{-3}G でもその効果が顕著に現れることがわかった．

第7章　結論

7.1 本研究の結論

本研究では結晶の高品質化の観点から，物質輸送に重要な役割を与える物理量である重力に注目し，結晶成長との関係について実験，議論を行った．溶液系と気相系の二面からアプローチした．溶液系結晶成長では InGaSb を対象材料とし，原料形成の溶解過程に着目し溶解形状，溶質組成に焦点を当てた．また，気相系結晶成長では InP を対象材料とし，エピタキシャル成長層の厚さ分布，ドーパント濃度分布という従来無かった観点から結晶成長メカニズムに与える重力の影響を明らかにすることを研究課題とした．

InGaSb の溶解・成長に関し，地上および回収衛星を用いた微小重力環境において実験を行い，その重力の影響について議論した．均一組成 InGaSb の作製は InSb-GaSb 擬似二元相図での液相線と固相線の乖離のため非常に困難である．しかし，自然対流，マランゴニ対流の抑制，適切な原料の供給によりその可能性が期待される．そこで本研究では GaSb/InSb/GaSb 構造の試料において結晶成長プロセスの初期段階である溶液の形成に着目し，その重力依存性に関し微小重力環境下および地上にて実験を行った．

回収衛星を用いた重力レベル 10^{-5} G～10^{-4} G の微小重力環境下での実験結果は，溶解領域内の Ga 濃度分布は結晶径方向にほぼ均一であった．溶解領域はほぼ円筒形状であり，固液界面形状は結晶径方向にほぼ平坦であった．一方，地上の重力環境下では，溶解領域内の上部に密度の小さな GaSb 高濃度領域，下部に密度の大きな InSb 高濃度領域が存在し，径方向に大きな密度差が生じていた．従って，溶液内は濃度差に起因する自然対流が支配的であることがわかった．溶解領域は重力方向に向うほど大きく，固液界面形状は重力方向に拡がる形状を示した．

上記の実験結果を理解するため，モデルを仮定し数値解析を行った．衛星実験を模擬した解析を行うために，重力レベルを0Gとし，溶液内が純粋に拡散が支配する非定常解析を行った．固液界面形状はほぼ平坦であり，GaSb 濃度分布は固液界面に対してほぼ平行に溶液中央方向に拡散している．地上実験を模擬した重力レベル 1G とした解析結果では，固液界面は重力方向に拡がる形状を示し，GaSb 濃度分布は溶液上部では高濃度となり，

溶液下部は低濃度，つまり InSb が高濃度となることがわかった．よって，仮定したモデルは実験結果を反映しており現象の理解に有効であることが確認された．

さらに詳細な理解および今後の微小重力下での実験の指針を得るため上記のモデルをベースに，InSb 融液への非定常 GaSb 溶解における濃度差対流の効果を温度勾配，昇温率及び重力レベルをパラメータとして解析を行った．その結果，温度勾配の増加により InSb 溶液中に溶解する GaSb の量は減少し，固液界面の形状は非対称から対称に変化する．温度保持を行わない場合，溶解量は昇温率の増加に伴い減少する．しかし，温度保持により溶解量が増加する．短時間に定常状態を得るには高い昇温率と温度保持の併用が低い昇温率による安定した昇温より適している．1G 条件においては固液界面の形状は強く歪んでいるが，重力レベルの減少に伴い，形状は平坦となり，等濃度線は界面に対し平行となった．その境界は 10^{-4}G であることがわかった．以上の結果，溶解過程において溶液内の溶質流および溶質濃度分布は重力の影響を大きく受けることがわかった．また，物質輸送が対流支配から拡散支配への移行は結晶高品質化および組成均一化の重要な要素であるがわかった．

また，気相エピタキシャル成長における重力の効果を明らかにするため，InP の閉管エピタキシャル成長を小型ロケットおよびスペースシャトルによる微小重力環境下で行った．石英アンプル中にソース InP(S)，基板 InP(Fe)並びに輸送剤 $InCl_3$ を真空封入し温度勾配を与え，エピタキシャル成長を行い成長層厚の分布から InP 気相成長の原料気相種輸送過程の重力依存性を調べる方法を提案した．成長の可能性に関しあらかじめ原理的検討を行い，気相種分圧計算，化学ポテンシャル計算から成長可能との結論を得た．さらに，気相成長と重力の関係に関し簡単な数値解析の結果，重力レベル 10^{-2}G にて閉管内の気相輸送が影響を受けることが示唆された．一方，有人宇宙船にて結晶成長実験を行うための実験装置の開発ならびに安全性保証に関し検討を行い，通常考えられ得る極限状況においても実験系に損傷が発生せず，安全であることを実証した．

原理的検討の結果を受け，閉管エピタキシャル成長の詳細を把握するため地上での予備実験を行った．理論的予想通り，閉管法により InP のエピタキシャル成長に成功した．実験の結果，InP 成長層厚の分布は輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加，また基板 InP の対重力方位により大きく変化することがわかった．InP 成長層厚の分布の重力依存性をより顕著にするための成長条件を探索し，宇宙でのμG 実験の条件を得た．

地上予備実験で得られた条件をもとに小型ロケット及びスペースシャトルを用いたμG 実験および地上での1G 参照実験を実施した．小型ロケット実験では設計した実験サンプルがロケット着地時のショック振動に耐えられることを実証し，スペースシャトルでの実験に適用可能であることを確認した．また，僅かではあるが InP の成長が確認された．さらにスペースシャトルによる長時間成長実験を実施し，μG 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量によらず高い均一性が得られ，気相種輸送過程が拡散により支配されていたことを層厚分布より実証した．一方，地上の1G 試料では輸送剤 $InCl_3$ 封入量の増加と共に対流による循環流を示唆する層厚不均一性が見られた．また，SIMS 分析の結果，μG 試料では結晶の成長方向に関しドーパント濃度分布が均一となることがわかった．これらは，気相エピタキシャル成長における重力の効果を実証した初の実験結果である．従来，気相系成長では重力の効果は発現しにくいと考えられていたが，本研究の結果から溶液系成長より，むしろ重力効果に敏感であり，10^{-2}G～10^{-3}G でもその効果が顕著に現れることがわかった．

以上，InGaSb 溶液成長系および InP 気相エピタキシャル成長系の両者において結晶成長過程において重力の影響を受けることを明らかにした．さらに，対流の抑制と拡散律速への移行が結晶品質の向上の重要な要素であることを示した．

7.2 今後の課題，展望

本研究の溶液系成長では溶解による溶質形成と輸送に主に着目したが，他に結晶成長には表面過程等の重要な問題が存在する．たとえば固液界面や溶液，融液の原子スケールでの構造，成長時における固液界面での点欠陥，不純物のダイナミックな振る舞い，固液界面での転位の導入プロセスなどである．バルク結晶成長にはこれら，理解，解決すべき基本的問題が数多く残されている．

また，本研究の気相系成長では輸送現象の結果であるエピタキシャル層厚分布とドーパント濃度分布に注目したが，やはり気相系成長においても溶液系成長と同様，表面過程の問題が存在する．また，関連する化学反応の理解には各種物性値の把握も重要である．工業上の応用への観点からは微小重力下での結晶成長をそのまま宇宙等で実施することは現実的ではない．本研究等で得られた知見，例えば対流の抑制等を地上での結晶成長技術にフィードバックさせることが重要である．これらの手段として微小重力環境を利用することは，今後益々意味のあることと考えられる．

付録 InGaSb 溶液数値解析式

a. 解析基礎式および境界条件

解析基礎式および境界条件を以下に示す.

● 連続式:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}=0 \tag{A.1}$$

● Navier-Stokes 式

① x 軸方向

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right)-g\beta_T\Delta T_l-g\beta_c c_l \tag{A.2}$$

② y 軸方向

$$\frac{\partial v_y}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_y}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_y}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}\right) \tag{A.3}$$

● エネルギー方程式:

①融液領域

$$\frac{\partial T_l}{\partial t}+v_x\frac{\partial T_l}{\partial x}+v_y\frac{\partial T_l}{\partial y}=\alpha\left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_l}{\partial y^2}\right) \tag{A.4}$$

②結晶領域 1 および結晶領域 2

$$\frac{\partial T_s}{\partial t}=\alpha_s\left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2}\right) \tag{A.5}$$

③坩堝領域 1 および坩堝領域 2

$$\frac{\partial T_c}{\partial t}=\alpha_s\left(\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T_c}{\partial y^2}\right) \tag{A.6}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial c_l}{\partial t}+v_x\frac{\partial c_l}{\partial x}+v_y\frac{\partial c_l}{\partial y}=D\left(\frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c_l}{\partial y^2}\right) \tag{A.7}$$

■ 境界条件:

(Ⅰ) 溶液領域

(a) 坩堝壁 1; $x=d,\ \ f(d)\le y\le s(d)$

$$v_x=v_y=0,\ \ \lambda_l\frac{\partial T_l}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_l=T_c,\ \ \frac{\partial c_l}{\partial x}=0 \tag{A.8}$$

(b) 坩堝壁 2; $x=d+H,\ \ f(d+H)\le y\le s(d+H)$

$$v_x=v_y=0,\ \ \lambda_l\frac{\partial T_l}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_l=T_c,\ \ \frac{\partial c_l}{\partial x}=0 \tag{A.9}$$

(Ⅱ) 結晶 1 領域

(c) 左端; $d\le x\le d+H,\ \ y=0$

$$T_s=T_{W1}(t) \tag{A.10}$$

(d) 坩堝壁 1; $x=d,\ \ 0\le y\le f(d)$

$$\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_s=T_c \tag{A.11}$$

(e) 坩堝壁 2; $x=d+H,\ \ 0\le y\le f(d+H)$

$$\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_s=T_c \tag{A.12}$$

(Ⅲ) 結晶 2 領域

(f) 右端; $d\le x\le d+H,\ \ y=W$

$$T_s=T_{W2}(t) \tag{A.13}$$

(g) 坩堝壁 1; $x=d,\ \ s(d)\le y\le W$

$$\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_s=T_c \tag{A.14}$$

(h) 坩堝壁 2; $x=d+H,\ \ s(d+H)\le y\le W$

$$\lambda_s\frac{\partial T_s}{\partial x}=\lambda_c\frac{\partial T_c}{\partial x},\ \ T_s=T_c \tag{A.15}$$

(Ⅳ) 固液界面

(i) 固液界面 1 部分; $d\le x\le d+H,\ \ y=f(x)$

$$v_x=v_y=0 \tag{A.16}$$

$$\rho_s L\frac{\partial f}{\partial t}=\left\{\lambda_s\left(\frac{\partial T_s}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial T_s}{\partial x}\right)-\lambda_l\left(\frac{\partial T_l}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial T_l}{\partial x}\right)\right\} \tag{A.17}$$

$$c_l(1-k_0)\frac{\partial f}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial c_l}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial c_l}{\partial x}\right) \tag{A.18}$$

$$c_i=c(T_i) \tag{A.19}$$

(j) 固液界面 2 部分; $d\le x\le d+H,\ \ y=s(x)$

$$v_x=v_y=0 \tag{A.20}$$

$$\rho_s L\frac{\partial s}{\partial t}=\left\{\lambda_s\left(\frac{\partial T_s}{\partial y}-\frac{\partial s}{\partial x}\frac{\partial T_s}{\partial x}\right)-\lambda_l\left(\frac{\partial T_l}{\partial y}-\frac{\partial s}{\partial x}\frac{\partial T_l}{\partial x}\right)\right\} \tag{A.21}$$

$$c_l(1-k_0)\frac{\partial s}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial c_l}{\partial y}-\frac{\partial s}{\partial x}\frac{\partial c_l}{\partial x}\right) \tag{A.22}$$

$$c_i=c(T_i) \tag{A.23}$$

(Ⅴ) 坩堝 1 領域

(k) 坩堝 1 側壁; $x=0,\ \ 0\le y\le W$

$$T_c=T_{y1}(y,t) \tag{A.24}$$

(l) 左端; $0 \le x \le d,\quad y = 0$

$$T_c = T_{W1}(t) \tag{A.25}$$

(m) 右端; $0 \le x \le d,\quad y = W$

$$T_c = T_{W2}(t) \tag{A.26}$$

(n) 結晶 1 接点; $x = d,\quad 0 \le y \le f(d)$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x},\quad T_c = T_s \tag{A.27}$$

(o) 結晶 2 接点; $x = d,\quad s(d) \le y \le W$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x},\quad T_c = T_s \tag{A.28}$$

(p) 溶液接点; $x = d,\quad f(d) \le y \le s(d)$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x},\quad T_c = T_l \tag{A.29}$$

(VI) 坩堝 2 領域

(q) 坩堝 2 側壁; $x = 2d + H,\quad 0 \le y \le W$

$$T_c = T_{y2}(y, t) \tag{A.30}$$

(r) 左端; $d + H \le x \le 2d + H,\quad y = 0$

$$T_c = T_{W1}(t) \tag{A.31}$$

(s) 右端; $d + H \le x \le 2d + H,\quad y = W$

$$T_c = T_{W2}(t) \tag{A.32}$$

(t) 結晶 1 接点; $x = d + H,\quad 0 \le y \le f(d + H)$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x}, \quad T_c = T_s \tag{A.33}$$

(u) 結晶 2 接点; $x = d + H, \quad s(d+H) \le y \le W$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x}, \quad T_c = T_s \tag{A.34}$$

(v) 溶液接点; $x = d + H, \quad f(d+H) \le y \le s(d+H)$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = \lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x}, \quad T_c = T_l \tag{A.35}$$

以上で示した解析基礎式および境界条件を次に示す渦度関数, 流関数を用いて変換する.

$$\omega = \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{\partial v_y}{\partial y} \tag{A.36}$$

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y} \tag{A.37}$$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \tag{A.38}$$

b. 解析基礎式および境界条件の座標変換

・結晶 1 領域;

$$\eta = \frac{Y}{F(X,\tau)} \tag{A.39}$$

・融液領域;

$$\xi = \frac{Y - F(X,\tau)}{S(X,\tau) - F(X,\tau)} \tag{A.40}$$

・結晶 2 領域

$$\gamma = \frac{Y - S(X,\tau)}{A - S(X,\tau)} \tag{A.41}$$

座標変換後の解析基礎式および境界条件を以下に示す.

● Navier-Stokes 式;

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\tau} + \frac{\partial\Omega}{\partial\tau} + V_X\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} + \frac{\partial\Omega}{\partial X}\right) + V_Y\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}$$

$$= P_r\left[\left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\xi^2} + 2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\Omega}{\partial X\partial\xi} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} + \frac{\partial^2\Omega}{\partial X^2}\right]$$

$$+ Gr_T P_r^{\,2}\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi} + Gr_c P_r^{\,2}\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial\xi} \tag{A.42}$$

ただし,

$$V_X = \frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\psi}{\partial\xi} \tag{A.43}$$

$$V_Y = -\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\psi}{\partial\xi} + \frac{\partial\psi}{\partial X}\right) \tag{A.44}$$

● 渦度方程式

$$\Omega = \left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} + 2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\Psi}{\partial X\partial\xi} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2} \tag{A.45}$$

● エネルギー方程式

① 溶液領域

$$\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\tau} + \frac{\partial\theta_l}{\partial\tau} + V_X\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi} + \frac{\partial\theta_l}{\partial X}\right) + V_Y\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\theta_l}{\partial V}$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\theta_l}{\partial\xi^2} + 2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\theta_l}{\partial X\partial\xi} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi} + \frac{\partial^2\theta_l}{\partial X^2} \tag{A.46}$$

② 結晶領域 1 および結晶領域 2

$$\frac{\partial\theta_s}{\partial\varsigma}\frac{\partial\varsigma}{\partial\tau}+\frac{\partial\theta_s}{\partial\tau}=\frac{\alpha_s}{\alpha_l}\left[\left\{\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial\varsigma}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\theta_s}{\partial\varsigma^2}+2\frac{\partial\varsigma}{\partial X}\frac{\partial^2\theta_s}{\partial X\partial\varsigma}+\frac{\partial^2\varsigma}{\partial X^2}\frac{\partial\theta_s}{\partial\varsigma}+\frac{\partial^2\theta_s}{\partial X^2}\right] \tag{A.47}$$

$\varsigma=\eta$ (結晶領域 1) または γ (結晶領域 2)

③ 坩堝領域 1 および坩堝領域 2

$$\frac{\partial\theta_c}{\partial\tau}=\frac{\alpha_c}{\alpha_l}\left(\frac{\partial^2\theta_c}{\partial X^2}+\frac{\partial^2\theta_c}{\partial Y^2}\right) \tag{A.48}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial c_l}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\tau}+\frac{\partial c_l}{\partial\tau}+V_X\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial\xi}+\frac{\partial c_l}{\partial X}\right)+V_Y\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial V}$$

$$=\frac{P_r}{Sc}\left[\left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 c_l}{\partial\xi^2}+2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2 c_l}{\partial X\partial\xi}+\frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial c_l}{\partial\xi}+\frac{\partial^2 c_l}{\partial X^2}\right] \tag{A.49}$$

■ 境界条件:

(Ⅰ) 溶液領域

(a) 坩堝壁 1; $X=\dfrac{d}{H},\quad F\left(\dfrac{d}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d}{H}\right)$

$$\Omega=-\frac{\partial V_Y}{\partial X}=\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}=\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2}+2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\Psi}{\partial X\partial\xi}+\frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}$$

$$V_X=\frac{\partial\Psi}{\partial Y}=\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}=0,\quad V_Y=-\frac{\partial\Psi}{\partial X}=-\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}+\frac{\partial\Psi}{\partial X}\right)=0,\quad \Psi=0$$

$$\lambda_l\left(\frac{\partial\theta_l}{\partial X}+\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}\right)=\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X},\quad \theta_l=\theta_c,\quad \frac{\partial c_l}{\partial X}+\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial\xi}=0 \tag{A.50}$$

(b) 坩堝壁 2; $X=\dfrac{d+H}{H},\quad F\left(\dfrac{d+H}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d+H}{H}\right)$

$$\Omega = -\frac{\partial V_Y}{\partial X} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} = \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + 2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \partial \xi} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2}$$

$$V_X = \frac{\partial \Psi}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} = 0, \quad V_Y = -\frac{\partial \Psi}{\partial X} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + \frac{\partial \Psi}{\partial X}\right) = 0, \quad \Psi = 0$$

$$\lambda_l\left(\frac{\partial \theta_l}{\partial X} + \frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi}\right) = \lambda_c \frac{\partial \theta_c}{\partial X}, \quad \theta_l = \theta_c, \quad \frac{\partial c_l}{\partial X} + \frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial \xi} = 0 \tag{A.51}$$

(Ⅱ) 結晶 1 領域

(c) 左端; $\frac{d}{H} \le X \le \frac{d+H}{H}, \quad Y = 0$

$$\theta_s = \theta_{W1}(\tau) \tag{A.52}$$

(d) 坩堝壁 1; $X = \frac{d}{H}, \quad 0 \le Y \le F\left(\frac{d}{H}\right)$

$$\lambda_s\left(\frac{\partial \theta_s}{\partial X} + \frac{\partial \eta}{\partial X}\frac{\partial \theta_s}{\partial \eta}\right) = \lambda_c \frac{\partial \theta_c}{\partial X}, \quad \theta_s = \theta_c \tag{A.53}$$

(e) 坩堝壁 2; $X = \frac{d+H}{H}, \quad 0 \le Y \le F\left(\frac{d+H}{H}\right)$

$$\lambda_s\left(\frac{\partial \theta_s}{\partial X} + \frac{\partial \eta}{\partial X}\frac{\partial \theta_s}{\partial \eta}\right) = \lambda_c \frac{\partial \theta_c}{\partial X}, \quad \theta_s = \theta_c \tag{A.54}$$

(Ⅲ) 結晶 2 領域

(f) 右端; $\frac{d}{H} \le X \le \frac{d+H}{H}, \quad Y = A$

$$\theta_s = \theta_{W2}(\tau) \tag{A.55}$$

(g) 坩堝壁 1; $X = \frac{d}{H}, \quad S\left(\frac{d}{H}\right) \le Y \le A$

$$\lambda_s\left(\frac{\partial\theta_s}{\partial X}+\frac{\partial\gamma}{\partial X}\frac{\partial\theta_s}{\partial\gamma}\right)=\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X},\quad \theta_s=\theta_c \tag{A.56}$$

(h) 坩堝壁 2; $X=\dfrac{d+H}{H},\quad S\left(\dfrac{d+H}{H}\right)\le Y\le A$

$$\lambda_s\left(\frac{\partial\theta_s}{\partial X}+\frac{\partial\gamma}{\partial X}\frac{\partial\theta_s}{\partial\gamma}\right)=\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X},\quad \theta_s=\theta_c \tag{A.57}$$

(IV) 固液界面

(i) 固液界面 1 部分; $\dfrac{d}{H}\le X\le\dfrac{d+H}{H},\quad Y=F(X)$

$$\Omega=\frac{\partial V_X}{\partial Y}\left\{1+\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^2\right\}=\frac{\partial^2\Psi}{\partial Y^2}\left\{1+\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^2\right\}=\left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2}\left\{1+\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^2\right\}$$

$$V_X=\frac{\partial\Psi}{\partial Y}=\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}=0,\quad V_Y=-\frac{\partial\Psi}{\partial X}=-\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}+\frac{\partial\Psi}{\partial X}\right)=0,\quad \Psi=0$$

(A.58)

$$\frac{\partial F}{\partial\tau}=Ste\left[\frac{\lambda_s}{\lambda_l}\left\{\frac{\partial\eta}{\partial Y}\frac{\partial\theta_s}{\partial\eta}-\frac{\partial F}{\partial X}\left(\frac{\partial\theta_s}{\partial X}+\frac{\partial\eta}{\partial X}\frac{\partial\theta_s}{\partial\eta}\right)\right\}-\left\{\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}-\frac{\partial F}{\partial X}\left(\frac{\partial\theta_l}{\partial X}+\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}\right)\right\}\right]$$

(A.59)

$$c_l(1-k_0)\frac{\partial F}{\partial\tau}=-\frac{\Pr}{Sc}\left\{\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial\xi}-\frac{\partial F}{\partial X}\left(\frac{\partial c_l}{\partial X}+\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial\xi}\right)\right\} \tag{A.60}$$

$$c_i=c(\theta_i) \tag{A.61}$$

(j) 固液界面 2 部分; $\dfrac{d}{H}\le X\le\dfrac{d+H}{H},\quad Y=S(X)$

$$\Omega=\frac{\partial V_X}{\partial Y}\left\{1+\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)^2\right\}=\frac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}\left\{1+\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)^2\right\}=\left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}\left\{1+\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)^2\right\}$$

$$V_X=\frac{\partial\Psi}{\partial Y}=\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}=0,\quad V_Y=-\frac{\partial\Psi}{\partial X}=-\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}+\frac{\partial\Psi}{\partial X}\right)=0,\quad \Psi=0 \tag{A.62}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = Ste\left[\frac{\lambda_s}{\lambda_l}\left\{\frac{\partial \eta}{\partial Y}\frac{\partial \theta_s}{\partial \eta} - \frac{\partial S}{\partial X}\left(\frac{\partial \theta_s}{\partial X} + \frac{\partial \eta}{\partial X}\frac{\partial \theta_s}{\partial \eta}\right)\right\} - \left\{\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} - \frac{\partial S}{\partial X}\left(\frac{\partial \theta_l}{\partial X} + \frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi}\right)\right\}\right]$$

(A.63)

$$c_l\left(1-k_0\right)\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\frac{\Pr}{Sc}\left\{\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial \xi} - \frac{\partial S}{\partial X}\left(\frac{\partial c_l}{\partial X} + \frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial c_l}{\partial \xi}\right)\right\} \tag{A.64}$$

$$c_i = c(\theta_i) \tag{A.65}$$

(V) 坩堝 1 領域

(k) 坩堝 1 側壁; $X = 0,\quad 0 \le Y \le A$

$$\theta_c = \theta_{Y1}(Y,\tau) \tag{A.66}$$

(l) 左端; $0 \le X \le \frac{d}{H},\quad Y = 0$

$$\theta_c = \theta_{W1}(\tau) \tag{A.67}$$

(m) 右端; $0 \le X \le \frac{d}{H},\quad Y = A$

$$\theta_c = \theta_{W2}(\tau) \tag{A.68}$$

(n) 結晶 1 接点; $X = \frac{d}{H},\quad 0 \le Y \le F\left(\frac{d}{H}\right)$

$$\lambda_c\frac{\partial \theta_c}{\partial X} = \lambda_s\left(\frac{\partial \eta}{\partial X}\frac{\partial \theta_s}{\partial \eta} + \frac{\partial \theta_s}{\partial X}\right),\quad \theta_c = \theta_s \tag{A.69}$$

(o) 結晶 2 接点; $X = \frac{d}{H},\quad S\left(\frac{d}{H}\right) \le Y \le A$

$$\lambda_c\frac{\partial \theta_c}{\partial X} = \lambda_s\left(\frac{\partial \gamma}{\partial X}\frac{\partial \theta_s}{\partial \gamma} + \frac{\partial \theta_s}{\partial X}\right),\quad \theta_c = \theta_s \tag{A.70}$$

(p) 溶液接点; $X=\dfrac{d}{H}$, $F\left(\dfrac{d}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d}{H}\right)$

$$\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X}=\lambda_l\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}+\frac{\partial\theta_l}{\partial X}\right),\quad \theta_c=\theta_l \tag{A.71}$$

(VI) 坩堝 2 領域

(q) 坩堝 1 側壁; $X=\dfrac{2d+H}{H}$, $0\le Y\le A$

$$\theta_c=\theta_{Y2}(Y,\tau) \tag{A.72}$$

(r) 左端; $\dfrac{d+H}{H}\le X\le\dfrac{2d+H}{H}$, $Y=0$

$$\theta_c=\theta_{W1}(\tau) \tag{A.73}$$

(s) 右端; $\dfrac{d+H}{H}\le X\le\dfrac{2d+H}{H}$, $Y=A$

$$\theta_c=\theta_{W2}(\tau) \tag{A.74}$$

(t) 結晶 1 接点; $X=\dfrac{d+H}{H}$, $0\le Y\le F\left(\dfrac{d+H}{H}\right)$

$$\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X}=\lambda_s\left(\frac{\partial\eta}{\partial X}\frac{\partial\theta_s}{\partial\eta}+\frac{\partial\theta_s}{\partial X}\right),\quad \theta_c=\theta_s \tag{A.75}$$

(u) 結晶 2 接点; $X=\dfrac{d+H}{H}$, $S\left(\dfrac{d+H}{H}\right)\le Y\le A$

$$\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X}=\lambda_s\left(\frac{\partial\gamma}{\partial X}\frac{\partial\theta_s}{\partial\gamma}+\frac{\partial\theta_s}{\partial X}\right),\quad \theta_c=\theta_s \tag{A.76}$$

(v) 溶液接点; $X=\dfrac{d+H}{H}$, $F\left(\dfrac{d+H}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d+H}{H}\right)$

$$\lambda_c\frac{\partial\theta_c}{\partial X}=\lambda_l\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}+\frac{\partial\theta_l}{\partial X}\right),\quad \theta_c=\theta_l \tag{A.77}$$

c. 濃度項の取り扱い方法

$$C_L=\frac{c_l-1}{\Delta C} \tag{A.78}$$

ただし, $\Delta C=-1$とする.

(A.78)式に示す濃度を導入し, 座標変換後の濃度項を含む解析基礎式および境界条件を以下のように書き換える.

● Navier-Stokes 式

① X 軸方向

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}+v_x\frac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right)-g\beta_T\Delta T_l-g\beta_C C_L \tag{A.79}$$

上記(A.79)式を渦度・流関数で変換し, 無次元化したのち, 座標変換を行う.

$$\begin{aligned}&\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\tau}+\frac{\partial\Omega}{\partial\tau}+V_X\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}+\frac{\partial\Omega}{\partial X}\right)+V_Y\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}\\&=P_r\left[\left\{\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial\xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2\Omega}{\partial\xi^2}+2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial^2\Omega}{\partial X\partial\xi}+\frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi}+\frac{\partial^2\Omega}{\partial X^2}\right]\\&\qquad+Gr_T P_r^{\,2}\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi}+Gr_C\frac{\partial\xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial\xi}\end{aligned} \tag{A.80}$$

● 拡散方程式

$$\frac{\partial C_L}{\partial t}+v_x\frac{\partial C_L}{\partial x}+v_y\frac{\partial C_L}{\partial y}=D\left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C_L}{\partial y^2}\right) \tag{A.81}$$

上記(A.81)式を無次元化したのち，座標変換を行う．

$$\frac{\partial C_L}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau}+\frac{\partial C_L}{\partial \tau}+V_X\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}+\frac{\partial C_L}{\partial X}\right)+V_Y\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}$$

$$=\frac{P_r}{Sc}\left[\left\{\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right)^2+\left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2\right\}\frac{\partial^2 C_L}{\partial \xi^2}+2\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial^2 C_L}{\partial X \partial \xi}+\frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}+\frac{\partial^2 C_L}{\partial X^2}\right] \quad \text{(A.82)}$$

■ 境界条件:

(Ⅰ) 溶液領域

(a) 坩堝壁 1; $x=d,\ \ f(d)\le y\le s(d)$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x}=0 \quad \text{(A.83)}$$

(b) 坩堝壁 2; $x=d+H,\ \ f(d+H)\le y\le s(d+H)$

$$\frac{\partial C_L}{\partial x}=0 \quad \text{(A.84)}$$

(Ⅳ) 固液界面

(i) 固液界面 1 部分; $d\le x\le d+H,\ \ y=f(x)$

$$C_L\frac{\partial f}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial C_L}{\partial y}-\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial C_L}{\partial x}\right) \quad \text{(A.85)}$$

(j) 固液界面 2 部分; $d\le x\le d+H,\ \ y=s(x)$

$$C_L\frac{\partial s}{\partial t}=-D\left(\frac{\partial C_L}{\partial y}-\frac{\partial s}{\partial x}\frac{\partial C_L}{\partial x}\right) \quad \text{(A.86)}$$

(A.82)式から(A.85)式を無次元化したのち，座標変換をする．

(Ⅰ) 溶液領域

(a) 坩堝壁 1; $X=\dfrac{d}{H}$, $F\left(\dfrac{d}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d}{H}\right)$

$$\frac{\partial C_L}{\partial X}+\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}=0 \tag{A.87}$$

(b) 坩堝壁 2; $X=\dfrac{d+H}{H}$, $F\left(\dfrac{d+H}{H}\right)\le Y\le S\left(\dfrac{d+H}{H}\right)$

$$\frac{\partial C_L}{\partial X}+\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}=0 \tag{A.88}$$

(IV) 固液界面

(i) 固液界面 1 部分; $\dfrac{d}{H}\le X\le\dfrac{d+H}{H}$, $Y(X)=F$

$$C_L\frac{\partial F}{\partial \tau}=-\frac{\Pr}{Sc}\left\{\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}-\frac{\partial F}{\partial X}\left(\frac{\partial C_L}{\partial X}+\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}\right)\right\} \tag{A.89}$$

(j) 固液界面 2 部分; $\dfrac{d+H}{H}\le X\le\dfrac{d+H}{H}$, $y=S(X)$

$$C_L\frac{\partial S}{\partial \tau}=-\frac{\Pr}{Sc}\left\{\frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}-\frac{\partial S}{\partial X}\left(\frac{\partial C_L}{\partial X}+\frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial C_L}{\partial \xi}\right)\right\} \tag{A.90}$$

また, InSb-GaSb 擬似二元相図の近似式についても, (A.78)式による変更を行ったうえで溶液成長の解析を行う. ただし, 解析基礎式および境界条件の座標変換に伴い生じた項については, 以下のように定義する.

・ 溶液領域

$$\frac{\partial \xi}{\partial X}=\frac{\partial \xi}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial X}+\frac{\partial \xi}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial X}=\frac{\xi-1}{S-F}\frac{\partial F}{\partial X}-\frac{\xi}{S-F}\frac{\partial S}{\partial X} \tag{A.91}$$

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial \xi}{\partial X}\right) = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\xi - 1}{S - F}\frac{\partial F}{\partial X} - \frac{\xi}{S - F}\frac{\partial S}{\partial X}\right)$$

$$= \frac{2(\xi - 1)}{(S - F)^2}\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^2 - 2\frac{2\xi - 1}{(S - F)^2}\frac{\partial F}{\partial X}\frac{\partial S}{\partial X} + \frac{2\xi}{(S - F)^2}\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)^2$$

$$+ \frac{\xi - 1}{S - F}\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} - \frac{\xi}{S - F}\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \tag{A.92}$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial Y} = \frac{1}{S - F} \tag{A.93}$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial \tau} = \frac{\partial \xi}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial \tau} + \frac{\partial \xi}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial \tau} = \frac{\xi - 1}{S - F}\frac{\partial F}{\partial \tau} + \frac{\xi}{S - F}\frac{\partial S}{\partial \tau} \tag{A.94}$$

- 結晶 1 領域:

$$\frac{\partial \eta}{\partial X} = \frac{\partial \eta}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial X} + \frac{\partial \eta}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial X} = -\frac{\eta}{F}\frac{\partial F}{\partial X} \tag{A.95}$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial \eta}{\partial X}\right) = \frac{\partial}{\partial X}\left(-\frac{\eta}{F}\frac{\partial F}{\partial X}\right) = 2\frac{\eta}{F^2}\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)^2 - \frac{\eta}{F}\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \tag{A.96}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial Y} = \frac{1}{F} \tag{A.97}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{\partial \eta}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial \tau} + \frac{\partial \eta}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\frac{\eta}{F}\frac{\partial F}{\partial \tau} \tag{A.98}$$

- 結晶 2 領域:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial X} = \frac{\partial \gamma}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial X} + \frac{\partial \gamma}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial X} = -\frac{\gamma - 1}{A - S}\frac{\partial S}{\partial X} \tag{A.99}$$

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial X}\right) = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\gamma - 1}{A - S}\frac{\partial S}{\partial X}\right) = \left(\frac{\gamma - 1}{A - S}\right)\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} + \frac{2(\gamma - 1)}{A - S}\frac{\partial S}{\partial X} \tag{A.100}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial Y} = \frac{1}{A-S} \tag{A.101}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{\partial \gamma}{\partial F}\frac{\partial F}{\partial \tau} + \frac{\partial \gamma}{\partial S}\frac{\partial S}{\partial \tau} = -\frac{\gamma - 1}{A-S}\frac{\partial S}{\partial \tau} \tag{A.102}$$

d. 解析モデルの簡略化

■ 境界条件

(Ⅰ) 溶液領域

(w) 対象部分; $d \le x \le d+H,\quad y = \frac{W}{2}$

$$v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0,\quad \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0,\quad \omega = \frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} = 0,\quad \psi = 0,\quad \frac{\partial T_l}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial y} = 0 \quad \text{又は} \quad \frac{\partial C_L}{\partial y} = 0 \tag{A.103}$$

(Ⅴ) 坩堝 1 領域

(x) 対象部分; $0 \le x \le d,\quad y = \frac{W}{2}$

$$\frac{\partial T_c}{\partial y} = 0 \tag{A.104}$$

(Ⅵ) 坩堝 2 領域

(y) 対象部分; $d+H \le x \le 2d+H,\quad y = \frac{W}{2}$

$$\frac{\partial T_c}{\partial y} = 0 \tag{A.105}$$

(A.103)式から(A.105)式を無次元化した後，座標変換する.

(Ⅰ) 溶液領域

(w) 対象部分; $\dfrac{d}{H} \le X \le \dfrac{d+H}{H}$, $y = A$

$$V_Y = -\frac{\partial \Psi}{\partial X} = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \xi}{\partial X}\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}\right) = 0, \quad \frac{\partial V_Y}{\partial Y} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial Y}\right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} = 0$$

$$\Omega = \frac{\partial V_X}{\partial Y} - \frac{\partial V_Y}{\partial X} = 0, \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \theta_l}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_l}{\partial \xi} = 0$$

$$\frac{\partial c_l}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial c_l}{\partial \xi} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial C_L}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial C_L}{\partial \xi} = 0 \tag{A.106}$$

(Ⅴ) 坩堝 1 領域

(x) 対象部分; $0 \le X \le \dfrac{d}{H}$, $Y = A$

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_c}{\partial \xi} = 0 \tag{A.107}$$

(Ⅵ) 坩堝 2 領域

(y) 対象部分; $\dfrac{d+H}{H} \le X \le \dfrac{2d+H}{H}$, $Y = \dfrac{A}{2}$

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial Y} = \frac{\partial \xi}{\partial Y}\frac{\partial \theta_c}{\partial \xi} = 0 \tag{A.108}$$

ただし, $d \le x \le d+H$ および $\dfrac{d}{H} \le X \le \dfrac{d+H}{H}$ の領域において

$$s(x) = \frac{W}{2}, \quad S(X) = \frac{A}{2} \tag{A.109}$$

とする.

謝辞

本論文は筆者が静岡大学大学院電子科学研究科において研究指導を受けた InGaSb 結晶成長に関する研究ならびに株式会社宇宙環境利用研究所への出向中に行った InP 気相成長に関する研究をまとめたものです.

本研究を進めるにあたり研究の機会を与えて下さり, 日頃から暖かいご指導と有益なご助言を賜りました静岡大学電子工学研究所前所長, 多元素物質創製分野 熊川征司教授に心より感謝いたします. また本論文を審査して頂き, 内容, 構成, 議論展開等に関し, ご指導を頂きました静岡大学工学部 桒原弘教授, 宮澤政文教授に深く感謝致します. また, 研究の具体的方法について細部にわたり懇切丁寧にご指導いただきました静岡大学電子工学研究所 早川泰弘助教授に感謝いたします.

実験結果, 数値解析等に関しご指導, 議論頂きました同研究所前助手 K. Balakrishnan 博士(Virginia 大学), 同助手 新船幸二博士, 静岡理工科大学 小澤哲夫助教授に感謝いたします. また EPMA 測定等において同研究所 小山忠信技官には大変お世話になりました. 有益な議論をさせて頂きました同研究所多元素物質創製分野(旧完全バルク結晶分野)に在籍された柴田尚弘博士, 飯田晋博士, 和田哲也氏, 廣瀬大介氏, 安達広樹氏, 中村徹郎氏, 小松秀輝氏, 村上倫章氏, 中村慎吾氏, 工学部物質工学科清水順氏ら研究員, 学生諸氏に感謝いたします.

また, 筆者が旧宇宙環境利用研究所に出向中, 学位取得を勧めて頂き, ご指導と激励を賜りました同研究所専務 石田一男氏(石川島播磨重工業株式会社), 加納剛博士(株式会社日立製作所), 谷島百合子氏(財団法人日本宇宙フォーラム)に感謝いたします. また, 宇宙材料実験を行う意義等に関し議論をさせて頂くと共に, 地上予備実験等にてお世話になりました同研究所各研究室室長の篠田仁氏(石川島播磨重工業株式会社), 中田裕二氏(株式会社東芝), 日比谷孟俊博士(東京都立科学技術大学教授), 古畑芳男氏(株式会社日立製作所), 鈴木悠一氏(株式会社富士通研究所)に感謝いたします.

また, 宇宙実験実施にあたりドイツ政府窓口としてご尽力頂きましたドイツ航空宇宙研究センター(DLR) W. Klein 博士, K.M. Kramp 博士に感謝いたします. TEXUS 小型ロケット実験において, ドイツ MBB/ERNO 社, スウェーデン宇宙公社(SSC)の各位にご協力を頂きました. 改めてお礼申し上げます. また, 科学発展のため身の危険をも顧みず勇敢にスペー

スシャトルに搭乗し筆者らの実験を実施して頂きましたDLR宇宙飛行士 U. Walter博士ならびにH. Schlegel氏に感謝いたしますと共に同氏らの勇気に敬意を表します．フランス国立宇宙研究センター(CNES) H. BenAïm博士，R. Capraro氏，D. Buso氏には筆者らの実験でのGHF炉使用に関する諸手続き，運転条件の探索等におきまして多大なるご協力を頂きました．フランスCOMAT社 G. Laurant氏にはカートリッジ構造の詳細設計をご担当頂きました．数少ない打ち合わせにて実験内容を即座にご理解され的確な機械設計・熱設計して頂きましたことに感謝と敬意を表します．フランスSICN社C. Roederer女史，M. Honore氏にはサンプルインテグレーション，X線写真撮影等をご担当頂きました．宇宙実験に耐えうるサンプルを具現化して頂きましたことに感謝いたします．ドイツ INTOSPACE社 Von de Lippe博士，R. Fellerer博士，H. Janczikowski博士には本宇宙実験プロジェクトの推進をして頂きました．また，日欧間の文化の違いによる意思疎通上の諸問題の解決，各関係機関との仲介役としてご尽力いただきました．改めてお礼申し上げます．また，特殊仕様のInPウェハの供給いただきました住友電工株式会社 近澤光氏，高精度石英アンプルの供給にご尽力いただきました株式会社共図計装社 山本真司氏にお礼申し上げます．

本論文をまとめる機会を与えて頂きました三菱電機旧光マイクロ波デバイス開発研究所歴代所長 藤川恭一郎博士(元青森大学教授)，坪内夏夫博士，三菱電機高周波光素子事業統括部前部長 松川隆行博士にお礼申し上げます．また，本研究の実施にあたりご指導いただきました三菱電機旧光・マイクロ波デバイス開発研究所 行本善則博士(竜谷大学教授)，小野博博士，室谷利夫博士(上越教育大学教授)，高宮三郎博士(金沢大学教授)，平野良一博士，水口一男氏，三橋豊博士，三井興太郎氏に感謝いたします．地上実験，計算機シミュレーション，写真撮影，大学院通学の事務手続き等に石川博章氏，首藤浩明氏，西村隆司博士，越智誠司氏，門岩薫氏，大柿政昭氏，南俊樹氏，山部(藤原)優子氏，藤木雅恵氏ら先輩，同僚各位のご協力を頂きました．改めてお礼申し上げます．

また，本研究の分野が現職務と大幅に異なるにもかかわらず論文執筆ならびに大学院通学に多大なるご理解と心温まる励ましを頂きました三菱電機通信機製作所前副所長 杉江清和氏，同製作所通信情報システム部部長 安井正彰氏，同製作所電子情報技術部次長 川相隆氏，同製作所電子情報システム部部長 宮島信一氏，同部次長 楠田陽一郎氏，同部技術担当部長 西田豊氏，同部前専任部長 木田寛治氏に感謝いたします．

また，筆者に三菱電機入社の機会を与えて頂き，博士論文執筆にあたり数々のご助言を

いただきました同窓の先輩でもあります三菱電機モバイルターミナル製作所 高野博三博士に感謝いたします.

最後に本論文執筆に協力してくれた, 妻 典子, 息子 駿一, 亡き娘 梨乃, 義母 末石清子, 父 直治, 母 みよしに感謝します.

研究業績目録

(A) 研究論文

(1) T. Kimura, T. Nishimura, Y. Yukimoto, K. Mizuguchi and T. Murotani, "Vapor phase epitaxial growth of InP by halogen transport on earth and under microgravity environment", J. Cryst. Growth **99** (1990) 1304-1308.

(2) T. Kimura, T. Nishimura, T. Murotani, H. Ono, "Vapor phase epitaxy of InP with halide transport on earth and under microgravity", J. Appl. Phys., **75** (1994) 624-626.

(3) 木村　忠，西村隆司，高宮三郎，小野　博，"InP 気相エピタキシャル成長における重力効果"，日本結晶成長学会誌 **21** (1994) 444-450.

(4) 木村　忠，西村隆司，室谷利夫，早川泰弘，熊川征司，"スペースシャトル内封管 InP 気相エピタキシャル成長における安全性保証試験"，静岡大学大学院電子科学研究科研究報告,vol.**19**, (1998) 151-156.

(5) T. Kimura, Y. Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, A.Hirata, M.Miyazawa, N.Imaishi, K.Arafune, T.Yamaguchi and M.Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations", J.Jpn.Soc.Microgravity Appl., vol.**15**, Supplement Ⅱ (1999) 472-475.

(6) T.Kimura, K.Arafune, K.Balakrishnan, T.Ozawa, N.Murakami, H.Adachi, Y.Hayakawa and M.Kumagawa, "Numerical analysis of the dissolution process of GaSb into InSb melt under different gravity conditions", J. Cryst. Growth, **247**, (2003) 291-300.

(B) 関連研究論文

(1) T. Haga, T. Kimura, Y. Abe, T. Fukui, H. Saito, "Channeling studies of InGaAs ternary alloys and InGaAs/InP superlattices grown by metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 1162-1164.

(2) 行本善則，木村　忠，西村隆司，水口一男，室谷利夫，"TEXUS による InP の気相成長実験"，日本マイクログラビティ応用学会会報, vol. **6**, No.2, (1989) 48-51.

(3) E. Ishimura, T. Kimura, T. Shiba, Y. Mihashi, and H. Namizaki, "Dark current and diffusion length in InGaAs photodiodes grown on GaAs substrates", Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 644-646.

(4) Tt. Kimura, T. Kimura, E. Ishimura, F. Uesugi, M. Tsugami, K. Mizuguchi and T. Murotani, "Improvement of InP crystal quality grown on GaAs substrates and device applications", J. Cryst. Growth **107** (1991) 827-831.

(5) H. Sugimoto, T. Isu, H. Tada, T. Miura, T. Kimura, A. Takemoto, "Suppression of side-etching in $C_2H_6/H_2/O_2$ reactive ion etching for the fabrication of an InGaAs/InP p-substrate buried-heterostructure laser diode", J. Electrochem. Soc., **140** (1993) 3615-3620.

(6) M. Takemi, T. Kimura, K. Mori, K. Goto, Y. Mihashi, S. Takamiya, "Microscopic analysis of interface structure in InGaAs/InP MQW using Pendellösung oscillation around a satellite peak in high-resolution X-ray diffraction", Applied Surface Science **82/83**(1994) 115-121.

(7) T. Itagaki, T. Kimura, K. Goto, Y. Mihashi, S. Takamiya, S. Mitsui, "Analysis of the in-plane bandgap distribution in selectively grown InGaAs/InGaAsP multiple quantum well by low pressure metalorganic chemical vapor deposition", J. Cryst Growth **145** (1994) 256-262.

(8) Y. Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, T. Kimura, N.Shibata, D.Hirose, Y. Enomoto, T. Ozawa, K.Arafune, N.Imaishi, Y.Kumagiri, X.Zhong, X.Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M.Kumagawa, "Dissolution of GaSb in InSb Melt under microgravity using a Chinese recoverable satellite", Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 98) and Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) (1998.8) 117-120.

(9) N.Murakami, T.Kimura, H.Adachi, T.Ozawa, Y.Okano, K.Balakrishnan, T.Arafune, T. Koyama, Y.Hayakawa and M.Kumagawa, "Numerical analysis of gravity influence on dissolution of GaSb into InSb melt", Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 2001) (Hangzhou, Republic of China, 2001) 280-283.

(10) Y.Hayakawa, K.Balakrishnan, Y.Okano, T.Ozawa, T.Kimura, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, K.Arafune, T.Koyama, M.Miyazawa, A.Hirata, N.Imaishi, S.Dost, Le.H.Dao and M.Kumagawa, "Experimental and numerical analysis of crystallization processes of $In_xGa_{1-x}Sb$ under different gravity conditions", The Journal of Space Technology and Science **15** [1] (2002) 11-20.

(C) 研究会及び学術講演発表

A. 国際会議　(10 件)

(1) T. Kimura, T. Nishimura, Y. Yukimoto, K. Mizuguchi and T. Murotani, "Vapor phase epitaxial growth of InP by halogen transport on earth and under microgravity environment", 9th International Conference on Crystal growth (Sendai, Japan, 1989) 1304-1308.

(2) H.Ono, T. Kimura, T. Nishimura, K. Mizuguchi, T. Murotani, "Vapor growth of InP-crystal with halogen transport in a closed ampoule", In Space '93 (Tokyo, Japan, 1993) 219.

(3) T. Kimura, T. Nishimura, H. Ono, S. Takamiya, "Vapor phase epitaxy of InP with halide transport", Symposium on Scientifc Results of the German Spacelab Mission D-2 (Norderney, Germany, 1994) 509-513.

(4) T. Kimura, T. Nishimura, S.Takamiya and H.Ono, "Vapor phase epitaxy of InP with halide transport", 19th International Symposium on Space Technology and Science (Yokohama, Japan, 1994), ISTS 94-h-16.

(5) T. Itagaki, M. Takemi, T. Takiguchi, T. Kimura, Y. Mihashi and S. Takamiya, "Effects of the mask geometry on the selective-area growth by metalorganic chemical vapor deposition", 22nd Int. Symp. Compound Semiconductors, (Cheju Island, Korea, 1996).

(6) T. Kimura, Y. Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, N.Shibata, D.Hirose, T.Yamaguchi, J.Shimizu, Y.Enomoto, T.Ozawa, M.Miyazawa, N.Imaishi, K.Arafune, Y.Kumagiri, X.Zhong, X.Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M.Kumagawa, "Dissolution and growth processes of GaSb/InSb/GaSb combination", 49th International Astronautical Congress (Melbourne, Australia, 1998) 36.

(7) N.Shibata, Y. Hayakawa, Y.Okano, T.Ozawa, K.Balakrishnan, T. Kimura, Y.Enomoto, M.Katsumata, S.Abe, H.Komatsu, M.Miyazawa, A.Hirata, K.Arafune, N.Imaishi, T.Koyama, T.Yamaguchi and M.Kumagawa, "Preliminary experiments of InGaSb growth in the space station", 50th International Astronautical Congress (Amsterdam, The Netherland, 1999) IAF-99-J.4.02.

(8) T.Ozawa, T.Kimura, Y.Hayakawa, Y.Okano, M.Ueno, K.Balakrishnan, K.Arafune, N.Murakami, and M.Kumagawa, "Effect of gravity force on the growth process of InGaSb semiconductors", Advance in Computational Engineering & Science 2002,

(Reno, Nevada, USA,2002) (207 file in CD-ROM).

(9) T. Kimura, Y. Hayakawa, T.Ozawa, Y.Okano, A.Hirata, M.Miyazawa, N.Imaishi, K.Arafune, T.Yamaguchi and M.Kumagawa, "Dependence of dissolution and growth processes of compound semiconductors on crystal surface orientations", The 1st Pan-Pacific Basin Workshop and 4th Japan-China Workshop (Tokyo, Japan, 1998) 10-B-18.

(10) Y. Hayakawa, A.Hirata, Y.Okano, T. Kimura, N.Shibata, D.Hirose, Y.Enomoto, T.Ozawa, K.Arafune, N.Imaishi, Y.Kumagiri, X.Zhong, X.Xie, B.Yuan, F.Wu, H.Liu and M.Kumagawa, "Dissolution of GaSb in InSb melt under microgravity using a Chinese recoverable satellite", Joint International Conference on Advanced Science and Technology by Shizuoka University and Zhejiang University (JICAST 98) and Joint Conference on Photonic Science and Technology (CPST 98) (Hamamatsu, Japan, 1998) SEM1-P3.

B. 国内会議 (9 件)

(1) 芝　哲夫, 石村栄太郎, 木村　忠, 大村悦司, 浪崎博文, "光通信用長波長 InGaAs アバランシェホトダイオード",電子情報通信学会, OQE88-104,(1988 年 12 月) 33-39.

(2) 木村　忠, 西村隆司, 水口一男, 室谷利夫, 行本善則, 越智誠司, 三井興太郎, "閉管ハロゲン輸送法による InP 気相成長　—微小重力下成長予備実験—" 第 50 回応用物理学会学術講演会(1989 年 10 月), 27p-W-1.

(3) 越智誠司, 木村　忠, 上原　康, 片岡正行, 三井興太郎, 室谷利夫, "閉管法による InGaP/GaAs 気相成長", 第 50 回応用物理学会学術講演会(1989 年 10 月), 27p-W-2.

(4) 柴田尚弘, 早川泰弘, 岡野泰則, 木村　忠, 榎本祥一, 勝又政光, 阿部　悟, 平田　彰, 今石宣之, 新船幸二, 小澤哲夫, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, "μg 及び 1g 条件下での三元半導体の溶解と結晶成長律速過程", 第 15 回宇宙利用シンポジウム [材料科学] (1999 年 1 月) 61-64.

(5) 柴田尚弘, 早川泰弘, 岡野泰則, 木村　忠, 榎本祥一, 勝又政光, 阿部　悟, 平田　彰, 今石宣之, 新船幸二, 小澤哲夫, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, "μg 及び 1g 下での GaSb/InSb/GaSb 試料の溶解実験", 第 46 回応用物理学関係連合講演会(1999 年 3 月), 28aV1.

(6) 柴田尚弘, 早川泰弘, 岡野泰則, 小澤哲夫, 平田　彰, 今石宣之, 宮澤政文, 木村　忠, 榎本祥一, 勝又政光, 阿部　悟, 小松秀輝, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, "μg 及び 1g 条件下での三元半導体の溶解と結晶成長律速過程", 電子情報通信学会, 電子デバイス研究会, 信学技報, ED99-51, CPM99-25, SDM99-25,(1999 年 5 月) 69-74.

(7) 柴田尚弘, 早川泰弘, 岡野泰則, 小澤哲夫, K.Balakrishnan, 木村　忠, 榎本祥一, 勝又政光, 阿部　悟, 小松秀輝, 平田　彰, 今石宣之, 新船幸二, 小山忠信, 山口十六夫, 熊川征司, "GaSb/InSb/GaSb 試料の溶解に関する地上参照実験", 第 60 回応用物理学会学術講演会(1999 年 9 月), 3pS3.

(8) K.Balakrishnan, Y.Hayakawa, Y.Okano, H.Komatsu, N.Murakami, T.Nakamura, H.Adachi, T.Kimura, T.Koyama, T.Ozawa, M.Miyazawa, K.Arafune, A.Hirata, S.Dost, Le H.Dao and M.Kumagawa, "Microgravity crystallization of $In_xGa_{1-x}Sb$ semiconductors", 第 22 回静岡コロキウム 1st HI-ChEC(International Hamamatsu Chemical Engineering Colloquium) Materials Science in Chemical Engineering (Hamamatsu, Japan, 2001) 5-28.

(9) 早川泰弘, K.Balakrishnan, 岡野泰則, 小澤哲夫, 木村　忠, 小松秀輝, 村上倫章, 中村徹郎, 安達広樹, 新船幸二, 小山忠信, 宮澤政文, 平田　彰, 今石宣之, 熊川征司, "微小重力環境下と地上における混晶半導体結晶成長実験と数値解析", 第 50 回日本結晶成長学会, バルク結晶成長分科会研究会(2001 年 8 月) 6-13.