

微小重力環境下における半導体の結晶成長

日比谷 孟 俊*

Growth of Semiconductor Crystals under Microgravity

Taketoshi HIBIYA

1. はじめに

材料処理のプロセス, 例えばエレクトロニクス用の単結晶の育成において, 我々はさまざまなパラメーターを変化させてこれを行っている. 選択すべきパラメーターとしては, 具体的には, 温度, 時間, 雰囲気, 圧力, 磁場電場などである. 多くの結晶は流体環境相から成長する. シリコンや化合物半導体などの単結晶は, 融液から育成されている. そこでは, 融液内での対流が, “熱と物質の輸送” を支配している. この対流の強さを決めるパラメーターの一つが, 重力加速度である. 地球上で流体を扱う場合, 重力加速度 G の値は 9.81 m/s^2 と一定である. 地球上での結晶育成では, 意識するしないにかかわらず, この重力加速度が支配する対流に適合するよう, 諸条件を適正化してきている. しかし, この 9.81 m/s^2 という値は, 地球の創生の過程で偶然の要素で決められた値であり¹⁾, 結晶育成のための適切な条件を探そうとするならば, 他の材料処理パラメーター同様に, 適正化がはかられるべきであるかもしれない.

ロケットやスペースシャトルなどの宇宙航行手段の発達により, 宇宙の微小重力環境を利用することが, 材料研究者にとっても可能な時代となってきた. 同時に, 重力加速度は可変なものとして, 意識されるようになってきた. 宇宙環境を利用すれば, G の値を地上の 10^{-4} 程度にまで小さくすることが可能である. 一方, 結晶成長に係わる研究者の中には, 結晶育成条件を適正化しようとの試みから, G の小さな世界だけではなく, G の大きな世界にも目を向け始めた者もいる.

我が国においては, 科学技術庁と宇宙開発事業団が米国 NASA との共同で推進する第一次材料実験 (FMPT) や国際微小重力実験室 (IML) への参加準備, 株式会社宇宙環境利用研究所 (STC) による実験, 宇宙基地計画の本格的スタートならびにこの準備のためのロケット実験計画, 航空宇宙工業会によるスペースシャトルの空

スペースを利用したゲッターウェイ・スペシャル実験, 無人宇宙実験システム (フリーフライヤ) を用いた実験の計画, さらに, 自由落下による無重力実験装置の計画など, さまざまな微小重力利用材料実験計画が同時に進行している.

米国は, アポロ・ソユーズでの実験以来, 半導体材料の宇宙実験に関しては長い歴史を有している. 西ヨーロッパの諸国は, ヨーロッパ宇宙機関 (ESA) を作り, スペースラブ実験や, 無人実験施設ユーレカ計画を進め, 宇宙基地計画では, 米国, カナダおよび日本と共同で計画を進めている. 米国が宇宙の商業化をうたって宇宙実験を進めているのに対し, ヨーロッパ諸国はサイエンスに傾注している. 我が国ではあまり知られていないが, ソ連と東欧諸国は有人宇宙実験施設 MIR を利用し, 膨大なデータの蓄積を行ってきている²⁾³⁾. 中国も 1988 年より回収型の衛星を利用して, 結晶成長の実験を開始している.

本解説記事の前半では, 結晶成長において微小重力が結晶そのもの, 固液界面および融体におよぼす効果を概観し, これらの効果に着目して行われた実験のいくつかについて紹介する. 後半では, 株式会社宇宙環境利用研究所における半導体結晶成長に係わる微小重力実験計画について紹介し, 同社が 1988 年 11 月および 1989 年 12 月に小型無人ロケット TEXUS によって実施した実験の結果を概観する.

2. 結晶の均一性と重力加速度

地球上での結晶成長において, 重力が関与するいくつかの問題点がある. これについては, Table 1 に示すように, エアランゲン-ニュルンベルク大学の MÜLLER が整理をしている¹⁾.

2.1 結晶の自重による変形

結晶の自重が結晶の品質に悪影響を及ぼす場合がある. HgI_2 は軟らかい結晶であり, 結晶成長中に自重に

平成元年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1989) (依頼展望)

* (株)宇宙環境利用研究所第 3 研究室長 工博 (日本電気(株)より出向中) (Laboratory 3, Space Technology Corporation, 34 Miyukigaoka Tsukuba 305)

Key words : micro-gravity ; crystal growth ; semiconductor ; convection ; interface break down ; floating zone ; segregation.

Table 1. Influence of gravity on crystal growth from melts¹⁾.

Crystal (Solid)	Deformation due to own weight
Solid liquid interface	Interface instability (Constitutional supercooling)
Liquid	Macroseggregation due to steady buoyancy convection Microscopic inhomogeneity due to unsteady buoyancy convection Instability of molten zone (Floating zone)

よって転位が入るとされており⁴⁾、宇宙の微小重力を利用することにより、無転位化が可能とされている。しかし、シリコンやⅢ-V族化合物半導体などの多くのエレクトロニクス用結晶の場合、転位の導入は結晶育成後の冷却過程で導入される熱ひずみによるものであり、自重による転位の導入は問題となっていない。

2.2 固液界面の不安定性と重力加速度の効果

多くの実用上の結晶は、単一組成として作られることはほとんどない。例えば、Siの場合には電気的特性を制御するために、Ⅲ族元素のBやV族元素のPが添加不純物として使用されている。また、結晶自身の機械的強度が原因で転位が入りやすいGaAs単結晶の場合には、転位を減らすためにIn(Gaと同じⅢ族元素、結晶中ではGa位置を占める)が添加されている。これらの添加元素の分配係数 k は必ずしも1ではない。従って、固液界面には、分配係数の小さな成分が吐き出されて濃縮される。また、レーザー結晶の液相エピタキシャル成長のような場合には、Gaを溶媒としてⅢ-V族化合物半導体結晶が育成されている。

このような場合の結晶成長は、界面での結晶化熱の放出が支配的な「融液成長」ではなく、拡散境界層をとおして溶質が拡散していく「溶液成長」である。ところが、成長速度が大きすぎると、はき出された成分が固液界面の凹部に濃縮し、これがそのまま結晶中に取り込まれるなどして、結晶は多結晶化していく。すなわち、固液界面の不安定性(組成的過冷却)が生じる。

固液界面の不安定性が生じる条件は、MULLINとSEKERKA⁵⁾により次式で表現されており、固液界面の温度勾配 dT/dz と結晶成長速度 v との比で与えられている。

$$\frac{mn(1-k)v}{kD} > \frac{dT}{dz} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 m は液相線の勾配、 n は不純物濃度、 v は成長速度、 D は拡散定数である。すなわち、添加成分があるような固溶体の結晶成長の場合や、溶液成長の場合には、結晶成長速度を小さくするか、固液界面の温度勾配を大きくするかのいずれかの対策を講じないと、単結晶として成長させ続けることは困難である。一般に、固液界面の温度勾配は、ろつぼやヒーターの形状などで決まり、これを極端に大きくすることはできない。

従って、固溶体単結晶の育成や液相エピタキシャル成長では、成長速度を小さくするしかないというのがいわば常識であり、溶液成長の場合の固液界面の不安定性に関しては、重力加速度の効果はないと考えられていた。

MÜLLERとNEUMANN⁶⁾は、20Gという大きな加速度のもとで、Gaを溶媒にしてGaSbの結晶をトラベリングヒーター法で育成する実験を行い、大きな G のもとで結晶を育成した方が、1Gのときよりも固液界面の不安定性を生ずることなく、成長速度を大きくすることが可能であることを示した。この理由として、大きな重力加速度を与えることにより、熱の輸送が促進され、固液界面での温度勾配が大きくなるためとしている。

2.3 対流(定常流)によるマクロな偏析

固溶体系(Fig. 1参照)での結晶育成の問題は、成長する結晶の最初の部分と最後の部分では組成に差が生じることである。これは、対流の効果により液相中での物質輸送が促進され、系が固液平衡状態に容易に到達しやすいからである。もし、対流が抑制され拡散境界層を通してのみの物質輸送が行われるようになると、結晶成長時の実効分配係数は1に近くなる。この結果、結晶成長の初期と最後の過程を除いて、組成が均一な固溶体結晶が得られることになる。Fig. 2に示すように、CAMELとFAVIER⁷⁾によって、水平ブリッジマン配置の場合に関して、詳細に理論計算がなされた。対流による熱の輸送の強さを示す、グラスホフ数 Gr とシュミット数 Sc の積と、無次元化された成長速度ペクレ数 Pe の組合せとして、成長がどのようなモードでおきるかを分類している。領域aとeは拡散支配となる領域で、均一な組成の固溶体結晶が得られる領域である。

木下らは⁸⁾、微小重力下での拡散支配の状況のもとで、組成が均一な $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の固溶体単結晶を育成しよ

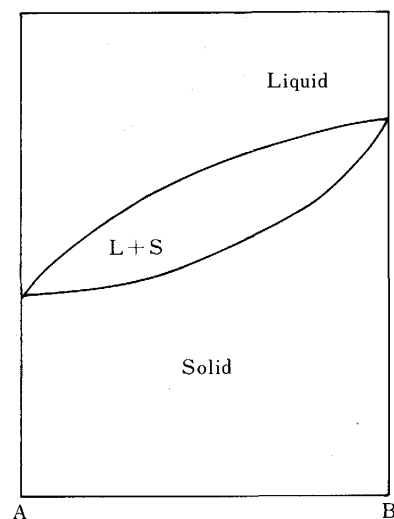


Fig. 1. Phase relationship for solid solution system.

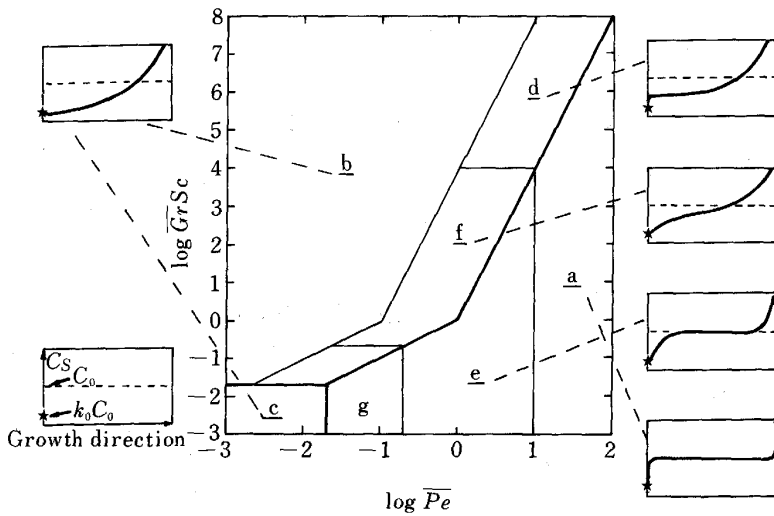


Fig. 2. Map for crystal growth by different solute transport regimes: from the regions a and e solid solution single crystals with homogeneous compositions are available through diffusive boundary layer regime⁷⁾. C_S is solid concentration. C_0 is initial solute concentration in the melt. k_0 is equilibrium distribution coefficient.

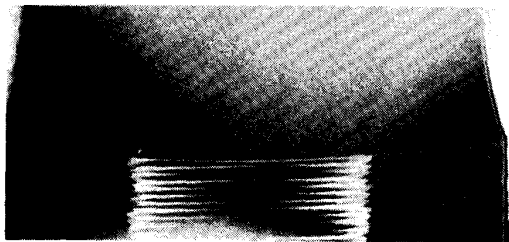


Photo. 1. Striation-free InSb single crystal grown under microgravity on the striated substrate⁹⁾. (Reprinted by permission of the publication, The Electrochemical Society, Inc.)

うとしている。この材料は、10 μm 帯の長波半導体レーザー結晶として注目されている。

2.4 対流 (非定常流) によるマイクロな偏析

地上において結晶を育成するときの問題に、成長縞と呼ばれる、不純物や成分の空間的な不均一分布の発生がある。Photo. 1 に、地上で育成された結晶を種子結晶とし、この上に宇宙の微小重力環境のもとで成長させた InSb の結晶を示す⁹⁾。微小重力下で育成された結晶には、成長縞が見られない。成長縞の発生は、地上での対流が必ずしも定常流ではなく、非定常流であることに起因している。Fig. 3 に示すように、特に、プラントル数の小さな半導体メルトの場合には、対流は定常流から非定常流に遷移しやすい¹⁰⁾。宇宙の環境を利用し、重力加速度を 10^{-4} G 程度とすることにより、対流の強さを表すレイリー数 (式(2)参照) は 10 000 の 1 に小さくなる。

$$Ra = \frac{G\Delta T\beta l^3}{\eta\kappa} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 G は重力加速度、 ΔT はるつぼ内の温度差、 β は融体の熱膨張係数、 l はるつぼの代表長、 η は動粘性係数、 κ は熱拡散率。この結果、宇宙環境では、対流が残存したとしても定常流となると予想され、Photo. 1

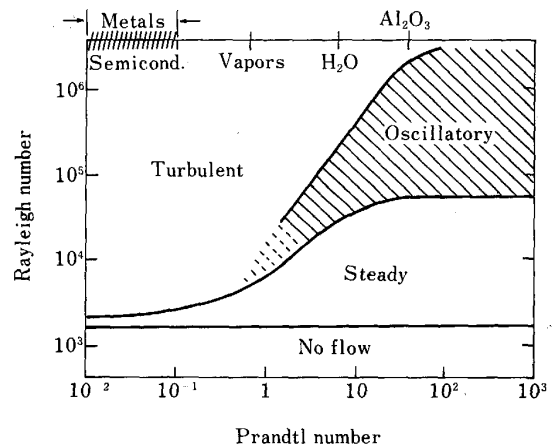


Fig. 3. Convection mode diagram in the combination of Prandtl- and Rayleigh numbers¹⁰⁾.

に示すように、結晶からは成長縞が消滅すると考えられる。

化合物半導体 GaSb および InP の単結晶を、それぞれ Ga および In を溶媒としたトラベリングヒーター法によって育成する実験が、スペースラブ SL1 および D1 で行われた¹¹⁾。微小重力環境では結晶成長が定常状態になると、試料回転に起因する成長縞以外は見出されていない。しかし、成長開始直後と、実験終了の際の急冷時には、成長が不安定になるために、タイプ II と呼ばれるマクロステップが生じている。

遠心力によって加速度を大きくしていく場合にも、突然、結晶中に成長縞が現れなくなることが見出されている¹⁾。回転によるコリオリ力によって、遠心力で生じている流れとは反対方向の流れが生じ、遠心力による対流の不安定領域を減らし、定常流の領域を増すためと理解されている。

対流を非定常流から定常流へと変化させる試みは、Si や GaAs の結晶の育成を磁場中で行うことでも試みら

れており、成長縞が消滅し、結晶育成中の温度変動が抑制されることが知られている¹²⁾¹³⁾。

2.5 フローティングゾーン法における融帯の安定性

フローティングゾーン法は、融帯を種子結晶と原料棒とで挟み、原料棒を融帯中に溶かし込み、融帯から種子結晶上に結晶を成長させる技術である。ろつばからの汚染を嫌うような場合や、Congruent melt しない系での結晶成長に有効な手段である。例えば、Fig. 1 に示す固溶体での結晶成長では、原料棒と種子結晶側の組成を状態図の固相線上の組成にしておき、融帯の組成を平衡する液相線上の組成しておく。これにより、固溶体結晶を引上げ法やブリッジマン法で育成する際に問題となる、固化率の増加に伴う析出組成の変化(2.3 参照)は避けられる。

フローティング・ゾーン法では、融帯は、メルトの表面張力と重力加速度による静水圧とがバランスして保持されており、表面張力の大きいメルトほど融帯を安定に保てるが、小さい場合には困難となる¹⁴⁾。シリコン単結晶を地上でフローティング・ゾーン法により育成する場合には、この問題を解決するために、レベテーション・コイルを用いて融帯を浮かせて径を大きくしている。重力が小さければ小さいほど、融帯を大きくすることが可能となる。

フローティング・ゾーン法を微小重力下で使いこなせるようになると、これまで、育成が困難であった III-III'-V や、III-V-V' 族化合物半導体の、大きな固溶体バルク単結晶の育成が可能になっていくと予想される。

3. マランゴニ対流

液体に自由表面があり、しかもこれに温度勾配がある場合には、表面張力の温度による差が原因となるマランゴニ対流が存在する。マイクログラビティ下において、浮力に起因する対流が抑制された状態では、このマランゴニ対流の効果がより顕著となることが予想される。

スペースラブ SL1 で行われた、シリコン単結晶のフローティングゾーン法による育成実験では、浮力による対流がかなり抑制されていたにもかかわらず、結晶中には成長縞が発生していた¹⁵⁾。その後の TEXUS ロケットによる実験¹⁶⁾ およびスペースラブ D1 実験¹⁷⁾ では、融帯に酸化膜を取り付けると成長縞が消失することが明らかとなり、浮力による対流と同様に、マランゴニ対流も時間依存性を示し、これが成長縞の原因であることが証明された。すなわち、マランゴニ対流があったとしても、定常流であればこの原因とはならない。

最近の TEXUS 実験では、溶融シリコンのマランゴニ対流が、定常流から時間依存性を示す非定常流へと遷移する際の臨界マランゴニ数は、約 200 と推定されている¹⁸⁾。また、プラントル数(動粘性率と熱拡散率との比)を変化させたいくつかの液体を用いて、マランゴ

ニ対流が定常流から非定常流に遷移する臨界値が実験的に求められた。プラントル数を溶融シリコンのそれである 10^{-2} に外挿した場合には、フローティングゾーン法による結晶育成実験から求められた値と同様に、 10^2 程度と推定されている¹⁹⁾。

4. (株)宇宙環境利用研究所におけるロケット実験

株式会社宇宙環境利用研究所は、通産省の指導のもとに、財団法人基盤技術研究促進センターと石川島播磨重工業、東芝、日本電気、日立、富士通、三菱電機など、民間6社が出資して設立され、化合物半導体の結晶成長に関して宇宙実験を行うことを目的とする、極めてユニークな会社である。微小重力を得る手段としては、西ドイツが1992年に実施するスペースラブ実験 D2、同じく西ドイツが打上げを行っている小型無人ロケット TEXUS の利用などである。

そのテーマは、結晶成長における輸送パラメーターの精密測定に関するものが3件、微細構造にかかわる研究1件、結晶成長そのものを取り上げた実験が2件となっている。

輸送パラメーターの精密測定に関するテーマは、

- I) $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の成分拡散係数測定、
- II) InSb の自己拡散および不純物拡散定数の測定、
- III) InSb の熱伝導率測定、

である。

凝固微細構造の研究としては、

- IV) GaAs/Ge 共晶の微細構造制御である。

結晶成長そのものを微小重力環境で行わせるテーマは、

- V) GaAs 結晶の Ga 溶液からの成長、
- VI) InP の気相成長、

である。

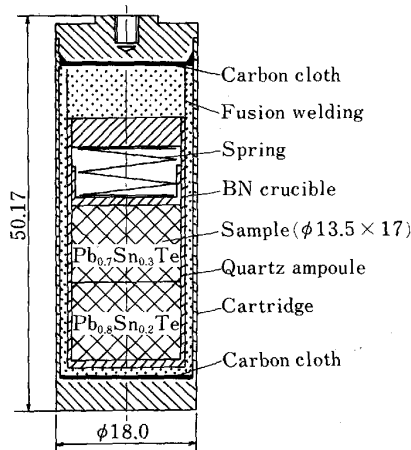


Fig. 4. Cartridge for measurement of diffusion constant of Sn for $Pb_{1-x}Sn_xTe$ system²⁰⁾.

このうち、I、II、V および VI のテーマに関し、主として D2 実験の予備実験を目的として、1988 年 11 月に小型無人ロケット TEXUS-19 および 20 を用いた微小重力実験が行われた。

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ の成分拡散係数測定実験では²⁰⁾、Fig. 4 に示すように、 x の異なる拡散対を微小重力下で熔融急冷するようにした。しかしながら残念なことに、冷却速度が予定よりも遅すぎ、試料が熔融したまま 6 min の微小重力状態が終了してしまい、熔融状態で試料の混合が生じた。同時に行った毛細管による拡散実験では、Sn の拡散定数として $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を得ている。

Te をドーブした InSb の拡散実験の場合も、試料が完全に凝固する前に微小重力状態が終了してしまった。試料を分析した結果では、不純物 Te の分布は、地上で参照試験を行い試料が完全に混合した場合と、理想的な拡散が生じた場合の中間の状況を示すものであった²¹⁾。

GaAs 結晶の Ga 溶液からの成長では、Fig. 5 に示すように、6 枚の GaAs 基板をサイコロ型に組み合わせ、その中に GaAs を溶解した Ga 溶液を保持し、微小重力下で温度を下げながら結晶を基板表面に成長させていこうとするものである。ロケットの打上げ前に試料を溶か

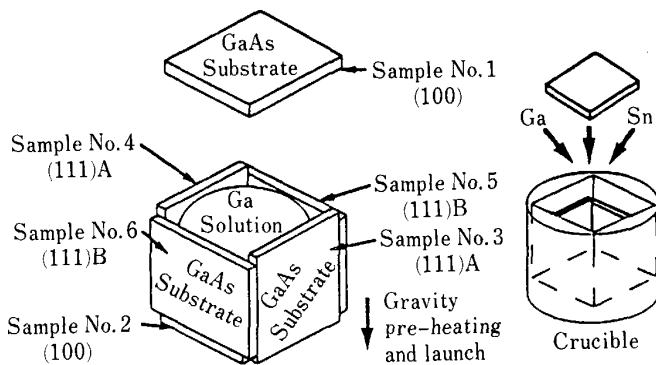


Fig. 5. GaAs solution growth experiment²²⁾.

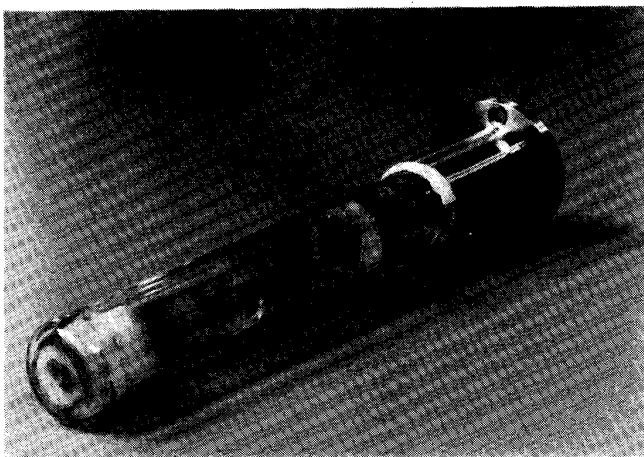


Photo. 2. The retrieved quartz ampoule for vapor growth of InP after TEXUS 20 flight²³⁾.

しておくので、基板は、いったんは溶解することになる。ロケットに搭載された装置で成長した結晶の表面モルフロジーは、地上参照実験のそれとはかなり異なっており、多数のヒルロックとボイドが生成していた²²⁾。

InP の気相成長は石英封管中で、Fe をドーブした 10 mm × 10 mm の (100) InP 基板上に、S をドーブした InP ソースから $InCl_3$ を輸送剤として行われた (Photo. 2 参照)²³⁾。小型ロケットで得られる微小重力状態は 6 min と極めて短い、0.1 μm の厚さの結晶が得られており、気相成長実験がスペースラブ D2 でも可能であることが明らかとなった。

また、1989 年 12 月には、非定常細線法による溶融化合物半導体 InSb の熱伝導率測定実験が、TEXUS-24 に搭載した宇宙環境利用研究所独自の装置とセンサーを用いて実施された。非定常細線法は、液体中に張られた金属細線を通電加熱したときに、細線の温度上昇が液体試料の熱伝導率に依存して生ずることを利用するものである。Fig. 6 に示すように、時間の対数に対してプロットされた細線の昇温曲線は、微小重力下ではみごとな直線となった。一方、同一の測定を地上で行った場合には、細線への通電時間の経過とともに昇温曲線は直線からずれていく。この結果、昇温曲線の勾配の逆数に比例する見かけの熱伝導率（溶融 InSb の熱伝導率と基板のそれとの和、および対流の寄与を含む）は、微小重力下で測定した場合にはほぼ一定の値となるが (Fig. 6 参照)、地上では測定時間の経過とともに大きくなってしまふ。このことは、細線の発熱による対流の発生を地上では避けることが困難であり、微小重力環境がこの方法による熱伝導率測定に優れた場所であることを示している。今回の実験の結果から溶融 InSb の熱伝導率として、557

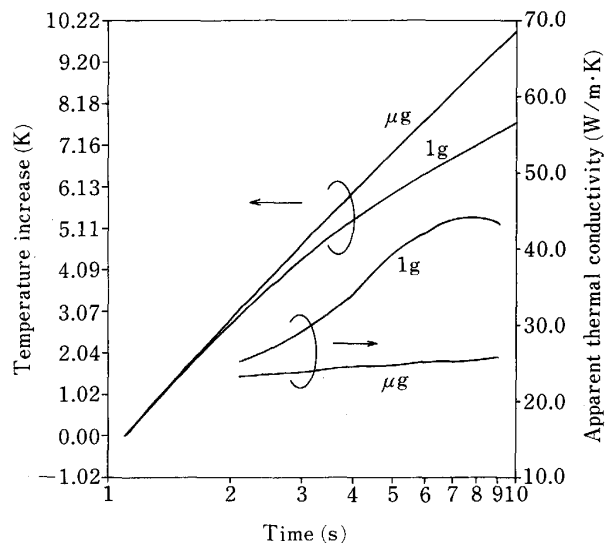


Fig. 6. Result of thermal conductivity measurement for molten InSb under microgravity²⁴⁾.

および 617°C においてそれぞれ 15.8 および 18.2 (W/m·K) と求まった²⁴⁾。

文 献

- 1) G. MÜLLER: 9th International Conference on Crystal Growth, Sendai (1989)
- 2) V. S. AVDUYEVSKY: Manufacturing in Space, Processing Problems and Advances (1985) [MIR Publishers Moscow]
- 3) L. REGEL: Materials Science in Space, Theory-Experiments-Technology (1984)[Halsted Press] (English translation)
- 4) W. SCHNEPPE, L. van den BERG, N. SKINNER and C. ORTALE: NASA Conference Publication 2429 Space Lab 3 Mission Science Review (1985) Dec.
- 5) W. W. MULLIN and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., **34** (1963), p. 323
- 6) G. MÜLLER and G. NEUMANN: J. Crystal Growth, **63** (1983), p. 58
- 7) D. CAMEL and J. J. FAVER: J. Crystal Growth, **67** (1986), p. 42
- 8) K. KINOSHITA and T. YAMADA: 9th International Conference on Crystal Growth, Sendai (1989)
- 9) A. F. WITT, H. C. GATOS, M. LICHTENSTEIGER, M. C. LAVINE and C. J. HERMAN: J. Electrochem. Soc., **122** (1975), p. 276
- 10) R. KRISHNAMURTI: J. Fluid. Mech., **60** (1973), p. 285
- 11) K. W. BENZ, A. DANILEWSKY, B. NOTHEISEN and G. NAGEL: Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Proc. Norderney Symp. (1986) Aug., p. 275
- 12) A. F. WITT, C. J. HERMAN and H. C. GATOS: J. Mater. Sci., **5** (1970), p. 822
- 13) K. HOSHI, T. SUZUKI, Y. OKUBO and N. ISAWA: Extended Abstracts of Electrochem. Soc. 1980 Spring Meeting, p. 811
- 14) W. HEYWANG and G. ZIEGLER: Z. Naturforsch., **9A** (1954), p. 561
W. HEYWANG: Z. Naturforsch., **11** (1956), p. 238
- 15) A. EYER, H. LEISTE and R. NITSCHKE: Proc. 5th Europ. Symp. Mater. Sci. under Microgravity, Schloss Elmau, FRG (1984) Nov.
- 16) A. CRÖLL, W. MÜLLER and R. NITSCHKE: J. Crystal Growth, **79** (1986), p. 65
- 17) A. CRÖLL, W. MÜLLER and R. NITSCHKE: Scientific Results of the German Spacelab Mission D1, Proc. Norderney Symp. (1986) Aug., p. 260
- 18) A. CRÖLL, W. MÜLLER-SEBERT and R. NITSCHKE: Mat. Res. Bull., **24** (1989), p. 995
- 19) D. SCHWABE, R. VELTEN and A. SCHRMAN: 9th International Conference on Crystal Growth, Sendai (1989)
- 20) 兼子 稔, 片山美佐子, 中川達也: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **6** (1989), p. 38
- 21) 中田裕二, 渡辺 実: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **6** (1989), p. 42
- 22) S. KODAMA and Y. SUZUKI, O. UEDA and O. OHTSUKI: 11th European Symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity, Oxford, UK (1989) Sep.
- 23) 行本善則, 木村 忠, 西村隆司, 水口一男, 室谷利夫: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **6** (1989), p. 48
- 24) 中村 新, 日比谷孟俊, 横田孝夫, 山本文雄: 第 37 回応用物理学関係連合講演会 (1990 年 3 月)