

2. Application for GaAs pulling from the melt
 - 1) Apparatus
 - a) Horizontal magnetic field applied LEC apparatus
 - b) Vertical magnetic field applied LEC apparatus
 - 2) Effect of magnetic field on GaAs melt
 - a) Horizontal magnetic field
 - b) Vertical magnetic field
 - 3) Effect of magnetic field on the growth of GaAs single crystals
 - i) Growth experiment
 - ii) Crystal quality
 - a) Striation
 - b) Dislocation
 - c) Microdefect
 - iii) Impurity concentration
 - a) Contamination from crucible
 - b) Segregation coefficient
 - IV) Electrical properties
3. Advantages of magnetic field applied technique for obtaining compound semiconductors

Chapter III. Growth of high purity and low defect InSb single crystals

1. Introduction
2. History of high purity and low defect crystal growth
3. Growth of high quality InSb single crystals
 - i) Purification process
 - ii) Low defect InSb single crystal by InN doping
 - iii) Growth of homogeneous InSb single crystals by inclination of pulling direction
4. Advantages for growing InSb single crystals with high purity and low defect

Chapter IV. Conclusion

Acknowledgements

References

論文内容要旨

要旨

自然界に産出する単結晶中に見られる不均質性は結晶の成長過程で起こった出来事を反映しているので、古くから多くの研究があった。しかし、これを正しく理解する為には、基準として完全均質な単結晶を育成しそれをもとに成長条件がどの様にこれらの性質に影響を与えるのかを調べる事が必要である。

結晶中の不均質性の原因として

1) 組成的過冷却 2) 熱変動 3) 濃度変動 4) 成長期導入欠陥 5) ファセット等が考えられる。これらが結晶の完全性、均質性にどの様に影響するかを検討するために、GaAsとInSbを取り上げ、高完全性、高均質の単結晶育成を試みそれを通じて課題の検討を行った。

本論文では、液体封止引上げ法(LEC法)によりGaAs単結晶を育成する際、外部より磁界を印加しGaAs融液内の激しい熱対流を抑制した条件をつくり出し、結晶成長界面での熱変動がいかにより育成した結晶の均質性、完全性に影響するかを明らかにした。特にGaAs単結晶の性質を左右する格子欠陥濃度に及ぼす効果は顕著であり、高完全性、高均質なGaAs単結晶の育成を可能とした。さらに方位依存性の強いInSb単結晶を引上げ法により作り、添加不純物が転位に及ぼす効果を明らかにし、又固液界面にあらわれる“facetの一変形”が結晶に及ぼす効果を明確にし更に固液界面から除去する条件を見出した。これらの事を通じ結晶成長条件と均質性、完全性との対応関係を明らかにしたものである。

本論文は4章よりなる。第1章は序論として結晶の完全性、均質性に対する影響に関してクリティカルレビューを与え、第2章ではGaAs単結晶育成に対する磁場の影響を、第3章はInSb単結晶に対するdoping elements, facetの影響を論じ、第4章はこれらのまとめの章である。

第1章では単結晶を不均質にする要因に関して行なわれたこれまでの研究結果をまとめている。その結果、結晶成長の本質を理解する為には実験室内で高純度な材料を用い、変動を抑えた条件下でより完全性の高い単結晶を成長する実験の必要性が述べられている。

第1章では、磁場印加下でのこれまでの結果を理論と実験の両面からまとめ、又、液体封止引上げ法についても議論している。更に、磁場印加引上げ装置 a) 水平磁場印加装置 b) 垂直磁場印加装置の2種類の装置の試作を行ないGaAs融液に及ぼす磁界の印加方向による効果のちがいを明らかにした。どちらの場合でも臨界値以上の磁界を印加する事により融液内の熱振動は約 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ から $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ と著しく減少する。

この安定した融液条件からGaAs単結晶を育成し結晶の均質性、完全性について測定した。その結果

- a) 熱変動がない為 Striation free の均質な単結晶の育成が可能となり、高均質な単結晶を作る事が出来た。
- b) 安定した界面状態で単結晶が成長する為転位密度が減少する傾向が見られるが、無転位にはならなかった。
- c) GaAs 単結晶中の空格子点に関与し、しかも GaAs 単結晶の電気的特性に大きく影響する“EL2”と呼ばれる欠陥を、磁場印加条件で、Ga 過剰な融液から固液界面での熱変動を極力抑えた結晶回転条件で育成すると、通常の引上げ結晶より 2 オーダーも EL2 欠陥濃度の低い単結晶が育成可能である事を初めて見出し成長界面の安定性と、作成結晶の完全性との対応を明らかにした。又、Ga-As の相図からこれらの実験結果を議論した。

次に磁場印加により育成した GaAs 単結晶内の不純物濃度を測定した結果、激しい熱対流を抑止した為るつば壁からの不純物の混入が減少し、特に、窒化ボロン (PBN) るつばを用いた場合、ボロンが 1 桁減少、SiO₂ るつば使用では、ボロンは 1 桁以上、シリコンが 1 桁減少し、高純度化が行なわれている事が明らかになった。又、カーボン、クロミウム等の不純物の分布にも磁界は影響を与える事が明らかになったが、GaAs 融液への粘性或いは、不純物の拡散係数への効果のいずれなのかは不明である。これらの欠陥密度及び不純物濃度の変化は、電気的特性にも影響している事が明らかになった。

第 3 章では、これまでの高均質で低欠陥結晶の育成例についてまとめを述べ、更に InSb 単結晶の異方性について述べている。高均質 InSb の成長に関しては、i) で合成及び精製装置について述べ、ii) では InSb 単結晶内に見られる転位ループの説明を行ない、InN 添加により、転位ループが著しく減少し、より完全性の高い InSb 単結晶が育成可能である事が明らかになった。iii) では InSb 単結晶を <111> 方向に育成する場合の異方性に基づく欠陥が固液界面に現われる事を発見し、この欠陥が不純物分布に関して facet と同じ働きをする事を明らかにした。又、引上げ方位を <111> 方向から <110> 又は <100> 方向に 5° 傾ける事により、この欠陥は消滅し均質な InSb 単結晶が育成可能である事が明らかとなった。又、ステレオ投影的手法を結晶の固液界面にあてはめ、固液界面における異方性について論じた。

第 4 章では、本研究で得られた結果のまとめを行なった。

本研究を通し結晶の不均質に及ばず温度や濃度の変動の効果を明確化し、併せて均質性のよい完全結晶の育成法を見出す事が出来た。これらの結果は天然結晶の不均質解明の一助となるばかりでなく地質鉱物を研究する方々への均質な標準試料となり、又 GaAs、InSb という半導体材料を用いた事から、半導体工業にも役立つものである。

論文審査の結果の要旨

現実の単結晶にはさまざまな不均質性および不完全性がふくまれている。これらは主として結晶成長の過程で結晶中に導入されたものであり、その原因には組成過冷却、熱変動、濃度変動、成長時導入欠陥、結晶の異方性と界面状態の変化などさまざまなものがある。したがって、不均質性、不完全性の原因を解明すれば、成長過程を直接みることのできない天然の鉱物の成長史、成長条件の理解につながるとともに、単結晶を材料として活用する際必須な、高均質、高完全性の単結晶育成法の開発にもつながる。

寺嶋は、CZ法によるⅢ-V族化合物単結晶育成にあたって、不均質性、不完全性の原因となる成長条件を解析し、それらを抑制する新しい方策を考案することによって、高均質、高完全性の単結晶育成に成功した。

寺嶋が対象としたⅢ-V族化合物は、GaAsとInPである。GaAsに対しては、磁界印加によって融液中の温度変動を大巾に押えることに成功し、InPでは不純物添加、およびファセットによる影響を排除するためにオフファセット成長を行なうことによって、いずれも従来えられなかった高い完全性、均質性をもつ大形単結晶の育成に成功した。

寺嶋提出の論文は4章よりなり、第1章では結晶の完全性、均質性に影響を与えるファクターの解析を行ない、第2章、第3章はそれぞれGaAs、InPに関する研究結果を述べた章で、第4章はまとめの章である。

GaAsではLEC法による単結晶育成にあたり、水平・垂直外部磁界を印加することによって、融液内の熱変動が無印加の $\pm 10^{\circ}\text{C}$ から $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ と激減できること、その結果、striaation freeの均質単結晶、転粒密度の激減、EL2欠陥濃度の激減が可能になった。またルツボからの不純物混入も1桁減少する。

InPではLEC法による単結晶育成に際し、逆にInNを添加することによって転位ループを激減させることができること、ファセット成長に起因する不均質を、通常の $\langle 111 \rangle$ 方向成長から、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向に 5° 傾けるオフファセット成長を行なわせることによって消滅させることができることが示された。

寺嶋のえた完全性、均質性の高いⅢ-V族化合物単結晶育成に関する研究結果は、結晶の完全性、均質性に関する理解を深めるとともに、有用な単結晶育成で新しい方法を開発したもので、基礎・応用両面で貢献するところが大である。

よって、審査員一同は、寺嶋が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有するものと判定し、寺嶋一高提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認めた。