

氏名・(本籍)	かつ 勝	また 亦	とおる 徹
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理 第	8 6 7	号
学位授与年月日	昭 和 62 年 11 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	昭和56年 3 月 東北大学大学院理学研究科 (前期 2 年の課程) 化学専攻修了		
学位論文題目	Observation and Analysis of Growth-Induced Defects in Liquid-Encapsulated Czochralski Grown GaAs Crystals (GaAs 引き上げ結晶の欠陥観察と解析)		
論文審査委員	(主査) 教 授 砂 川 一 郎 教 授 青 木 謙 一 郎 教 授 大 沼 晃 助		

論 文 目 次

- I. Introduction (序)
- II. History on the Observation of Growth-Induced Defects in GaAs by the Infrared Transmission Technique
(GaAs 欠陥の赤外観察の歴史)
- III. Observation of Growth-Induced Defects in GaAs by a new Apparatus
(新しい装置による GaAs 結晶欠陥の観察)
- IV. Relationship between Defects in GaAs Observed by the Infrared Transmission Technique and Those Observed by Other Techniques
(赤外法および他の手法による欠陥観察結果の関係)
- V. Effect of Growth Conditions on Point Defects in GaAs
(GaAs 結晶の点欠陥への成長条件の影響)
- VI. Conclusion (結論)

論文内容要旨

天然鋳物結晶がどのような条件下で成長したか、あるいは、成長中どのような成長条件の変動を受けたかを知ることが、鋳物学の重要な課題の一つである。天然鋳物結晶の多くは、結晶内部で組成、不純物濃度、欠陥濃度が不均一に分布しており、これら不均一性は鋳物の成長過程における成長条件の変化により導入されると考えられる。従って結晶内部での組成、不純物濃度、欠陥濃度の分布を詳細に調べることにより、鋳物の経験にした成長条件の履歴を知ることができるであろう。

鋳物結晶の欠陥のうち点欠陥は、熱力学的平衡にもとづき導入され、多くの非化学量論的結晶では、結晶組成の化学量論組成からのずれが点欠陥濃度に大きく影響していることが知られている。鋳物の物理的性質の多くは結晶内部に存在する格子欠陥により大きく影響され、なかでも点欠陥は、アルカリハライドに見られるカラーセンターや半導体結晶の電気的性質等、結晶の光学的及び電気的性質に大きく影響している。結晶中の点欠陥は熱力学的要請により電荷の均衡を満たすように導入されることが Wagner と Schottky らにより報告されているが、非化学量論的結晶、特に欠陥性固溶体 (Omission solid solution) や、間隙性固溶体 (interstitial solid solution) においては、結晶組成の変化が点欠陥の発生と対応することが知られている。また、化学量論的化合物と考えられている結晶のなかにも融点付近の高温では、かなり強い非化学量論性を示すものがあり、組成変化により生じた点欠陥濃度変化により結晶の物理的性質が大きく変化する物質の存在が知られている。従って、鋳物の点欠陥濃度及びその分布を調べることにより鋳物の経験した熱履歴、熱力学的平衡状態からのずれ及び、母相の組成変化等を明確化できる可能性がある。点欠陥を指標として鋳物の成長履歴を推定するためには、結晶内部の点欠陥の検出方法を確立し、結晶成長条件と点欠陥との関係及び他の欠陥(線欠陥、面欠陥)と点欠陥との関係をあらかじめ明確にしておくことが必要不可欠である。

この目的で本論文では、GaAs 単結晶を標準結晶として用い、点欠陥と結晶成長条件との関係について検討を行った。本論文は6章より成り、第一章は序論、第二章はGaAs欠陥の赤外観察の歴史、第三章では新たに開発した画像強調赤外線トポグラフ装置による欠陥観察結果、第四章では他の評価方法との比較、第五章ではGaAs点欠陥への成長条件の影響について述べる。これらの結果は第六章にまとめて示されている。

多くの天然鋳物は、高濃度の不純物及び多種類の欠陥を含み点欠陥の不均一性のみを抽出して調べることは非常に困難である。このため、天然鋳物の成長条件について、点欠陥分布を指標として研究を進めるためには、まず、最初に単純化された系を用いて結晶成長条件と点欠陥濃度の均一性との対応と他の欠陥との関係を明らかにすることが必要である。すなわち、点欠陥を他の欠陥及び不純物等の影響と分離して調べることができる高純度で低欠陥な標準結晶を用い、点欠陥濃度変動あるいは、点欠陥濃度変動により生ずる結晶の物理的性質変化をできれば非破壊で二次元評価可能な評価手段を開発し、さまざまな成長条件下で作成した標準結晶に

ついて研究を進める必要がある。

標準結晶は、欠陥濃度はできるかぎり制御されたものであり、成長条件をさまざまに変化させる結晶成長方法で作成できることが必要である。また、結晶内の点欠陥濃度の均一性が簡便に評価可能であることも必要である。このような条件を満たす標準結晶として、ここでは GaAs 結晶を選んだ。GaAs は、標準結晶として要求される条件を満たす以下のような特徴をもつ。

- (1) 結晶構造が簡単である。(Zine Blende Type Structure)
- (2) 点欠陥濃度変化を電気的あるいは光学的に評価可能である。
- (3) 高温高圧下で合成される。(約1300°C, 70気圧)
- (4) 高温で固溶領域を持つ、非化学量論性を示す、(組成を変えうる。)
- (5) 不純物濃度が低く(不純物濃度数 ppm 以下)、結晶間の差が少ない。
- (6) 引き上げ法により作成可能であり成長条件を比較的容易に変化させる。
- (7) 大型単結晶が得られる(最大5インチ直径)

(2)に示したように、GaAs 結晶の点欠陥の一つである AsGa (Ga 原子位置の As 原子)は、近赤外域(波長1ミクロン)に光吸収を示すことから赤外線吸収を用いて点欠陥濃度均一性を評価可能である。ここでは、GaAs 結晶の点欠陥濃度均一性を二次元的に評価するため、まず、コンピュータによる画像処理技術を応用した大面積の視野を一度に評価可能な赤外線透過像観察装置を開発した。この装置は、従来用いられていた赤外観察装置に比べ得られた画像の均一性及び欠陥像のコントラストが飛躍的に向上しており、この装置を用いて、さまざまな成長条件下で作成した GaAs 結晶の点欠陥 (Ga 原子位置の As 原子) 濃度分布を評価した。

結晶は、以下のパラメータに着目してさまざまな成長条件下で液体封止 Czochralski 法 (LEC 法) を用いて成長させた。

- (1) 融液組成
- (2) 成長速度
- (3) 固液界面の拡散層
- (4) 転位密度

融液組成は、原料の As, Ga 混合比を変える方法及び、結晶成長中に外部から気体の As を融液中に注入する方法 (As 注入 LEC 法 (AI-LEC 法)) により変化させた。成長速度、固液界面の拡散層の厚さは、点欠陥の偏析現象を明確化する目的で変化させたものであり、それぞれ結晶引き上げ速度、磁場印加 LEC 法 (MLEC 法) を用いて磁場強度を変化させる方法により行った。また、点欠陥への転位 (線欠陥) の影響を検討するために GaAs 結晶に約 10^{20} cm^{-3} の濃度の In を添加して無転位 GaAs 結晶を作成した。

点欠陥と他の欠陥との関係を調べるため赤外線による評価とともに以下に示すような方法による評価をあわせて行った。

- (1) 化学エッチング

- (2) X線トポグラフィ法
- (3) 赤外線散乱法
- (4) 電気測定

これらの方法を用い、GaAs結晶の転位、ストリーション、微小欠陥と点欠陥との関係、点欠陥とGaAs結晶の電気抵抗との対応を調べた。

この結果、以下の事柄が明らかになった。

- (1) 画像処理技術を応用した赤外線透過法によるGaAs結晶点欠陥観察装置が開発された。
- (2) 開発した装置はGaAs結晶の点欠陥分布観察に有効であることがわかった。
- (3) 点欠陥と転位、微小欠陥、ストリーション、GaAs結晶の電気特性との対応から点欠陥は、転位の周辺に集まる傾向があること、高濃度の点欠陥によりAsの析出物と考えられる微小欠陥が発生すること、組成変動によるストリーションと点欠陥分布が対応すること、点欠陥はGaAs結晶の電気特性に大きな影響を与えていることが示された。
- (4) 点欠陥濃度は結晶の成長方向で組成によって偏析係数が変化する特徴的な偏析現象を示し (As過剰組成では、偏析係数 $K < 1$ 、Ga過剰組成では、 $K > 1$ 、コングルエント組成と考えられる組成では、 $K = 1$)、そのメカニズムはGaAs結晶中へのAs原子の偏析にもとづき説明することができた。

以上の実験から、点欠陥濃度はGaAs結晶の結晶成長条件（融液組成、成長速度変動等）に大きく依存しており、その評価は、GaAs結晶の成長履歴を推定するための指標となりうることが示唆された。

この研究は、標準結晶として用いたGaAs結晶についてのものであるが、得られた結果は、天然鉱物の成長履歴を点欠陥分布から推定するうえでの基礎データとして有効であると考えられる。また、本研究を通じて開発された欠陥観察装置及び、GaAs結晶の点欠陥について得られた知見は高品質GaAs結晶成長のための基礎データとして重要であり半導体工業的にも大きな価値がある。

論文審査の結果の要旨

鉱物の成因や成長史の研究では、単結晶中での格子欠陥や不純物元素の不均一分布をしらべ、それをもとに成長中の条件変動を解析する手法がよく使われている。従来のこの種の研究では、線欠陥、面欠陥および元素分布はよくしらべられていたが、点欠陥に関する研究はほとんどなかった。これは、点欠陥分布を評価する方法が十分確立されていなかったことと、標準試料について成長条件と関連して点欠陥をしらべた研究が少なかったことによる。

点欠陥は他の欠陥とは異なり、熱力学的に要請される存在で、成長温度や母液組成、結晶の不定比性に対して他の欠陥よりも敏感なはずである。しかし、それを理解するためには基準物質についての詳しい研究と、点欠陥の信頼ができる評価法の開発が必要である。

勝亦徹提出の学位論文は、GaAs 単結晶を基準物質とし、新に開発した赤外線透過像観察装置を用いて単結晶中での AsGa (Ga 原子位置の As 原子) の分布をしらべ、それと結晶の成長パラメーターとを関連づけ、両者の関係を明らかにした研究結果をまとめたものである。

本研究で開発した赤外線透過像観察装置は、AsGa が $1\ \mu\text{m}$ に光吸収を示すことをもとにして、コンピューター画像処理技術を応用し、大面積視野の欠陥濃度均一性を二次元的に評価する装置で、画像の均一性およびコントラストの飛躍的向上がみられる装置である。評価対象とした GaAs 単結晶は磁場印加及び無磁場での液体封入引上法 (LEC 法) により、融液組成、成長速度、固液界面の拡散層、転位密度などを変化させて育成した単結晶で、これらの結晶に対して、赤外観察のほかに、化学エッチング、X 線トポグラフ法、赤外線散乱法、電子測定もおこない、線欠陥、面欠陥との対応もしらべた。

その結果、点欠陥は転位の周辺に集まる傾向があること、高濃度点欠陥により As の析出物と考えられる微小欠陥が発生すること、組成変動によるストリーションと点欠陥分布が対応すること、点欠陥と電子特性が対応すること、点欠陥濃度は結晶の成長方向で、組成によって偏析係数に変化し、As 過剰組成では $K < 1$ 、Ga 過剰組成では $K > 1$ 、コングリュエント組成では $K = 1$ を示し、そのメカニズムは GaAs 結晶中への As 原子の偏析にもとづいて説明できること、などが明らかにされた。

これらの結果は、融液組成、成長速度変動などの GaAs 結晶の成長条件の変動に依存して、点欠陥濃度が増加することを明らかに示したもので、今後の鉱物の成長史や成固を解析する研究に対して基礎的知見を提供した点でも、単結晶育成という応用面でも、重要な貢献を行なったものと評価できる。これは、勝亦徹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ことを示している。

よって、勝亦徹提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。