

氏名・(本籍)	あづま ゆき なが 我 妻 幸 長
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2159号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	全率固溶型状態図を有する多元系半導体バルク結晶の組成均一化と単結晶化のメカニズム解明および成長技術に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小野寺 秀 也 教授 須 藤 彰 三, 中 嶋 一 雄 助教授 米 永 一 郎, 宇佐美 徳 隆

論 文 目 次

論文の要旨	1
第1章 序論	3
1-1 研究の背景	3
1-2 融液からの結晶成長	5
1-3 全率固溶型状態図	6
1-4 組成均一化に対する課題	7
1-5 単結晶化に対する課題	8
1-5-1 格子不整合による多結晶化	9
1-5-2 組成的過冷却	9
1-5-3 ルツボ壁からの不均一核生成	10
1-6 従来の研究	11
1-7 本研究の目的	13
1-8 全体の構成	13
第1章の参考文献	15
第2章 固液界面の温度制御による組成均一化	19
2-1 まえがき	19
2-2 装置の開発	23
2-2-1 成長システム概念	23
2-2-2 成長界面のその場観察システム	24
2-2-3 成長用炉	26
2-3 基本的な実験方法	27
2-3-1 試料の準備	27

2-3-2	成長の原理	28
2-3-3	成長した結晶の処理	29
2-4	固液界面の直接観察による固液界面位置の時間変化の観察およびその分析	30
2-4-1	固定成長	30
2-4-2	界面位置の時間変化	30
2-4-3	成長速度の計算	31
2-4-4	成長速度の決定因子	34
2-5	引き下げ速度の最適化	36
2-5-1	成長条件	36
2-5-2	界面位置の安定化	36
2-5-3	界面温度の安定化及び結晶組成の均一化	37
2-5-4	融液長を40mmの場合	39
2-5-5	20mm以上の均一性	39
2-5-6	融液長80mmの場合	42
2-5-7	広範囲組成制御	43
2-6	成長界面位置フィードバックシステム	45
2-6-1	意義	45
2-6-2	成長界面位置自動認識プログラム	45
2-6-3	界面位置の制御方法	46
2-6-4	成長条件	47
2-6-5	界面位置の固定	47
2-6-6	組成の均一化	48
2-6-7	融液長の延長	49
2-6-8	Si種結晶の利用	51
2-6-9	フィードバックシステムの適用：融液長80mm	52
2-7	成長界面温度のその場観察	55
2-7-1	界面温度直接観測の必要性	55
2-7-2	黒体の挿入	55
2-7-3	SiGeバルク結晶の成長とサーモビューワによる成長界面温度の観測	58
2-8	第2章のまとめ	61
	第2章の参考文献	62
第3章	優先成長面の発現と多結晶化の抑制効果	63
3-1	まえがき	63
3-2	実験による優先成長面の特定—SiGe, Ge—	67
3-2-1	ランダム方位種結晶を用いることによる優先成長面の特定	67
3-2-2	実験方法	68
3-2-3	EBAP法	69
3-2-4	結果 —SiGe—	70
3-2-5	結果 —Ge—	73
3-3	優先成長面の発現メカニズム	78

3-3-1	{100}又は{111}の発現メカニズム：Phase field法を用いたアプローチ	79
3-3-2	Phase-field法の概要	79
3-3-3	シミュレーションの条件設定	81
3-3-4	固液界面エネルギーの異方性	82
3-3-5	Phase-fieldシミュレーションの結果及び考察	83
3-3-6	Siにおける優先成長面	85
3-3-7	{211}-{110}の発現について	86
3-4	優先成長面による多結晶化の抑制効果の実証	88
3-4-1	実験法	88
3-4-2	結果	89
3-5	まとめ	92
第4章	InGaAsの単結晶成長	95
4-1	まえがき	95
4-2	実験法	97
4-3	優先成長面の発現（実験1結果）	99
4-4	GaAs(110)種結晶上における単結晶成長（実験2結果）	100
4-5	InGaAsバルク結晶/GaAs種結晶における境界層	105
4-6	第4章のまとめ	110
	第4章の参考文献	111
第5章	結晶性	113
5-1	モザイシティーの評価	113
5-2	モザイシティーの解消	115
5-3	InGaAsバルク結晶の結晶性	118
5-4	まとめ	120
第6章	結論	121
	本研究に関する原著論文リスト	123
	付録	128
	付録A 全率固溶型状態図の計算法	128
	付録B 固液界面位置自動認識プログラム	129
	付録C PHASE-FIELDシミュレーションプログラム	135
	謝辞	141

論文内容要旨

全率固溶型の状態図を有する多元系半導体バルク結晶は、組成や格子定数を自由に変更できるため、半導体ヘテロエピタキシー技術における格子定数、バンドギャップの制限を打ち破る新しい基板材料として期待を集めている。本研究で取り扱う材料は、共に産業分野からの需要が極めて高い二元系の半導体SiGeバルク結晶及び擬二元系の半導体InGaAsバルク結晶である。その実用化のためには、意図した組成の均一化技術及び高品質の単結晶成長技術が必要不可欠であるが、高い偏析係数や成長温度を精密に一定に保つ必要性がある為、組成均一化は困難であり、また、組成的過冷却や組成変化による歪の蓄積などのため、多結晶化が生じやすいなどの問題点を有している。本研究はこれらの問題に対して結晶成長物理の視点からの新たな理解に基づく、根本的な解決法の確立を目指した。

SiGe, InGaAsバルク結晶などは全率固溶型の状態図を有しているため、その組成は平衡状態において成長界面の温度のみにより決定される。従って、成長温度を変えることにより組成を自由に選べるが、均一組成の結晶を得るためには一定温度に保つ必要があるため成長のドライビングフォースが得られない。そのため一定温度に保って成長しつつ、成長のドライビングフォースを得る手法を考案する必要がある。まず成長温度を一定に保つために、本研究では成長中の固液界面のその場観察技術を開発した。次に成長のドライビングフォースを得るために、溶質元素の補給手法を考案した。この手法では温度勾配中にSi元素を補給するソース結晶と種結晶をSi-Geの成長用融液をはさんで配置する。このような2つの手法を備えた技術により、成長温度を一定に保ちつつ、成長のドライビングフォースを与え、有限のサイズの結晶が成長できる。具体的には、組成が均一な結晶を得るためには、界面位置を一定に保つことで温度を一定に保てばよいとのことで、界面位置を一定に保つために成長速度と結晶の引き下げ速度をバランスさせた。しかしながら、結晶の成長速度は組成均一化のための重要な成長パラメータであるにもかかわらず、これまで不明瞭な成長パラメータであった為、トライ&エラーや計算により引き下げ速度を決定せざるを得なかった。この正確な値を知るために、前述の固液界面のその場観察システムを用いて、固液界面の直接観察を行い、固液界面位置の時間変化を明らかにした。成長に必要な溶質の量が変化するため、成長の初期は固液界面位置が急激に変化するが、一定時間後には成長速度は、ほぼ一定になることが分かった。この成長速度が安定した領域において最適な速度で引き下げを行うことにより、実際に固液界面位置は安定化し、成長界面位置の安定化、即ち界面温度の安定化が実現した。この状態で結晶の成長を行うことにより、25mm以上に及ぶ組成均一化が実現した。

また、単結晶成長を妨げる多結晶化の問題を解決するために、優先成長面の利用を着想した。本研究では、優先成長面を簡便に特定する為に、人工的にランダムに配置した種結晶上にバルク多結晶を成長する手法を考案した。この手法により、SiGe, InGaAsバルク結晶共に{110}面が極めて優先性の高い面であることが分かった。また、優先成長面の発現機構を、Geを利用した実験とPhase-field法を用いた理論的側面から検討した。実験では成長条件により{100}, {111}, {211}-{110}面が優先成長面としての発現することが確認された。この結果により、固液界面エネルギー最小面（{111}面）から最大面（{100}面）への優先成長面の変遷は、過冷却度の増大に伴う固液界面エネルギーから化学ポテンシャルへの支配因子の変遷によるものとして説明可能であることが分かった。しかしながら、SiGe及びInGaAsバルク結晶の優先成長面はこのいずれでもない{110}面であった。

そして優先成長面を有する種結晶を用いることはSiGeバルク結晶の多結晶化を抑止する為に極めて有効であることを実際に優先成長面、及び非優先成長面を種結晶として用いた成長実験により実証した。また、同様の手法をInGaAsバルク結晶にも適用し、高い格子不整合のためにこれまで困難であったであ

ったGaAs種結晶上への直接高In組成単結晶の成長にも成功している。このとき種結晶との境界に約100 μm に渡って無数の結晶粒からなる傾斜組成層が自発的に形成されていた。これにより、格子不整合は緩和されていた。以上により、優先成長面は極めて高い多結晶化の抑制効果を有していることが分かった。

本研究により、全率固溶型状態図を有する多元系半導体の成長においてこれまで不明瞭であったメカニズムを明らかにし、その均一組成化、単結晶成長への新たな指針を得た。

論文審査の結果の要旨

我妻幸長提出の論分は、ヘテロエピタキシー技術にとって極めて応用性の高い基盤材料として強く期待されている全率固溶型の多元系半導体に対して、均一に組成を制御し、かつ良質の単結晶を作製するための方法を理論、技術の両面から確立することを目的としている。

初めに、溶質元素補給ゾーン成長法と、成長界面の「その場観察」に基づく、成長温度の制御が有用であることを提案し、装置開発、成長速度の実測、固液界面温度の一定値への制御について明らかにし、実測した成長速度の理論解析により、溶質元素の拡散が成長を律速していることを示すとともに、成長速度と引き下げ速度を実測データに基づいてバランスさせることにより、固液界面位置・温度を一定の値に保ち、組成の均一化が可能であることをSiGeバルク結晶の成長により実証している。

次に、多結晶化の抑制手法として、優先成長方位を有する単結晶を種結晶として利用することが有用であることを提案し、更に、優先成長方位の簡便な特定方法として多数のチャック結晶を種結晶とした一方向成長した多結晶の利用を考案した。優先成長方位の決定メカニズムとして、フェイズフィールド法を利用した理論解析により、過冷却度が小さい場合は、界面エネルギーの小さい面が、過冷却度が大きい場合は、化学ポテンシャルの利得により成長速度の速い面が優先方位となると考察している。更に、SiGeの優先成長面である(110)面を種結晶に用いてSiGeの成長を行うことにより、優先成長面の利用が多結晶化の抑制に有用であることを実証している。

さらにSiGe単結晶で成功したこれらの結晶育成法をもうひとつの重要な全率固溶型半導体であるInGaAsバルク結晶に適用し、GaAs種結晶上に直接高濃度のInを含む単結晶の育成に成功して、本研究で得られた方法がきわめて応用性の高いものであることを実証している。

以上のように優れたアイデアに基づく創造的な実験、それぞれの段階で適切な解析や考察を与えている本論文は、我妻幸長が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって我妻幸長提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。