

氏名	藤代博之
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和60年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学位論文題目	蒸気圧制御下における相図の研究
指導教官	東北大学教授 西澤 潤一
論文審査委員	東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 御子柴宣夫

論 文 内 容 要 旨

Ⅲ-V族化合物半導体は、オプトエレクトロニクス分野における重要な結晶である。ところがV族元素の蒸気圧は、Ⅲ族元素の蒸気圧に比べ桁違いに高いために化学量論的組成からの偏差を生じる。西澤により蒸気圧制御温度差液相成長法が考案、開発され、成長時にV族元素の蒸気圧を制御することにより、結晶の化学量論的組成からの偏差が制御出来ることが報告されてきた。本研究は蒸気圧制御による化学量論的組成からの偏差の制御機構の検討を、西澤により考案された天秤法を用いて、特にガリウム(Ga)-砒素(As)系に対し以前の研究に引き続き行なったものである。その結果、Ga-As溶液上に従来言われている平衡蒸気圧よりもはるかに高いAs蒸気圧を印加すると、連続的に結晶の析出は生じるが、Ga-As溶液中の液相のAs重量が印加As蒸気圧によって変化していることが明らかにされ、この現象が蒸気圧制御の機構を説明する1つであると考えられる。以下に詳細を示す。

天秤法によるGa-As相図の以前の研究において、As蒸気圧を印加した時のGa-As溶液中のAs重量の変化、及び溶解度が変化することによる解離圧の変化が調べられてきた。その結果、従来言われている解離圧よりもはるかに高いAs蒸気圧をGa表面に印加した場合でも、As蒸気とGa-As溶液中の液相のAsとは釣り合いがとれ、As蒸気圧を変化させるとGa-As溶液中のAsの溶解度が変化することがわかってきた。以前の研究に引き続き本研究で用いた天秤法による2つの実験を説明する。

(1) 溶解度の印加As蒸気圧依存性を調べる実験について

図1に実験装置を示す。金属Gaと金属Asを石英天秤内に真空封入し、Gaの温度を一定に保ち、As蒸気圧を印加した時の溶解量を電気炉の外にある分銅皿上で測定するわけである。溶解量の変化を実時間、連続測定が出来るわけである。

(2) Ga-As溶液からのAsの解離圧の印加As蒸気圧依存性を調べる実験(Ga通過の実験)について

図2に測定装置を示す。石英天秤の支点の真上に存在するGaの入ったU字管の一端にAs蒸気圧を印加し、他端より解離し蒸気室(Vapor-Chamber)に移動したAs蒸気重量を天秤法で測定し圧力に換算する。この方法により解離したAs蒸気圧の印加As蒸気圧依存性を求めることができる。(1)と(2)の実験は、同じ現象の違った側面を見ていることになる。本研究の目的は、以前の研究に引き続き、この2つの実験を行ない現象の再現性、定量性を確認することである。

以前の研究に対して検討を加えた結果、次のことが明らかになった。(1)の実験においてAs蒸気圧を変化させることにより生じるGa-As溶液中のAs重量の変化(ΔX_{As})とされていた量には、石英の熱的伸縮による重量変化及び、Ga-As連結管に存在する蒸気As重量の変化が含まれていることがわかり、これらの誤差を補正すると実際に生じている変化量 ΔX_{As} は、かなり小さいことがわかった。又、Ga通過の実験において、石英天秤の高温中での曲がりによる重量増加が測定値に含まれていることがわかり、支点の左右にはり(Beam)を付けることにより解決することが出来た。

又、天秤法の測定に対して、精度の向上や安定性向上のために種々の改良を行ない、約1000°Cまでは長時間安定で、しかも重量測定の絶対値として0.5mg以内の誤差で測定出来ることを確認した。

次に本研究において行なった溶解度の印加As蒸気圧依存性を調べた実験について述べる。図1に示す実験装置を用いて、Gaの温度が770°C、1004°Cの場合について実験を行なった。測定値に入ってくる誤差は補正した。図3に $T_{Ga} = 1004^\circ\text{C}$ における実験結果を示す。従来言われている解離圧より高

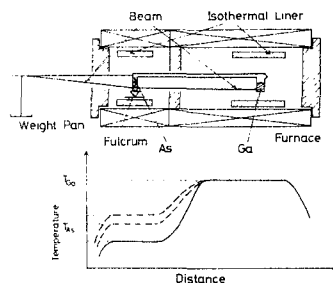


図1 溶解度の印加As蒸気圧依存性を調べる実験装置

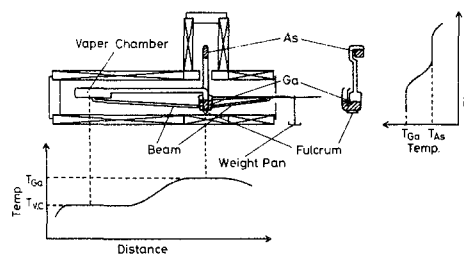


図2 Ga通過実験の実験装置

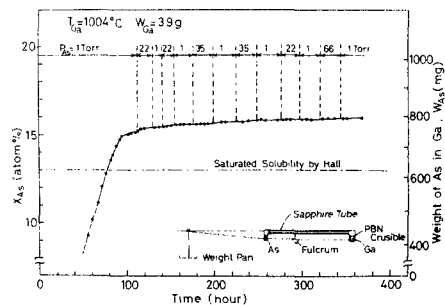


図3 $T_{Ga} = 1004^\circ\text{C}$ におけるAs蒸気圧印加後の X_{As} の変化(全体図)

いAs蒸気圧を印加すると溶解量(X_{As})はほぼ直線的に増加し、Hallによる飽和溶解度よりわずかに大きい X_{As} より、急激に重量増加速度は小さくなる。この原因は、Ga-As溶液表面に固相が形成されるためと考えられる。図4に、その後As蒸気圧を変化させた場合の X_{As} の変化を示す。As蒸気圧を変化させることにより X_{As} が変化していることがわかった。この X_{As} の変化量は、As蒸気圧印加時間が長くなるにつれて小さくなり、ついには測定限界以下となった。またこの ΔX_{As} は、Gaの温度が高いほど、印加As蒸気圧が大きいほど、大きい傾向があった。

ΔX_{As} という量は、As蒸気圧を変化させた時に生ずる液相中、固相中のAs重量の変化量及び、固相量の変化量の和であると考えることが出来るが、図4よりAs蒸気圧を減少させることにより X_{As} が減少するという事実や、Gaの表面積を同じにしGa量を変えた場合の実験において、Ga量が多いほど ΔX_{As} が大きいという実験事実より考えると、液相中のAs重量が印加As蒸気圧により変化しているということが明らかになった。

以前の研究では、従来言われている解離圧よりもはるかに高いAs蒸気圧とGa-As溶液中の液相のAsとの釣り合いが確認されたが、本研究では、温度分布、温度変動の改善を行なったが釣り合いは確認されず重量は増加し続けた。この重量増加は、As蒸気圧印加時間(T)の対数 $\log T$ に比例し、300時間印加後には、1日1~2 mg程度となった。重量増加速度はGaの表面積が大きいほど、Gaの温度が高いほど大きい傾向があり、オージェ分光分析による測定の結果、溶液表面の固相はGaAsであり、重量増加の原因がAsが固相表面に付着し続けるためではなく、溶液内部に拡散析出するためであると考えられる。

次に、本研究で行なったGa通過実験について述べる。溶解度の印加As蒸気圧依存性を調べる実験で、Ga-As溶液中の液相のAs重量が印加As蒸気圧により変化することがわかったが、この現象を溶液からの解離圧の、印加As蒸気圧依存性を調べることにより確認した。図2に示した実験装置を用い、Gaの温度800℃、蒸気室の温度650℃の時、As蒸気圧を変化させた場合の重量変化を図5に示す。10 Torr、20 TorrとAs蒸気圧を変化させると、ほぼ印加したAs蒸気圧に相当した重量増加が見られたが、その後As蒸気圧を変化させても、重量の変化は認められなかった。同一条件において重量測定の誤差を調べたが、As蒸気圧を変化させることによる重量変化は認められず、又蒸気室に付着物は存在しなかったことから考えると、As蒸気圧印加時に測定された重量増加量は現在までの検討では、通過したAs蒸気圧によるものと考えることが出来る。従来言われている800℃におけるGa-As溶液からの解離圧は、 2.2×10^{-4} Torr

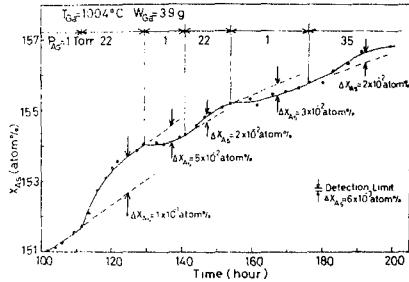


図4 $T_{Ga} = 1004^\circ\text{C}$ におけるAs蒸気圧印加後の X_{As} の変化(拡大図)

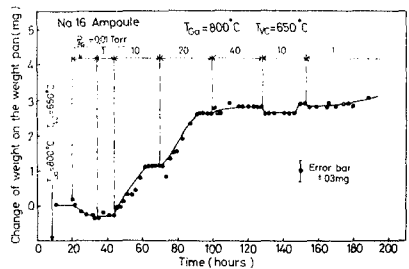


図5 Ga通過実験の測定結果の例

であり、天秤法による圧力測定限界は約 2 Torr である。このことから考えると通過した As 蒸気圧は従来言われている解離圧よりかなり高い。しかし現象の再現性の問題や通過した As 蒸気圧に対する定量性にまだ問題があり、Ga 領域の熱の流れに着目し検討を行なったが、再現性がないことの原因をつき止めることは出来なかった。

同様の Ga 通過実験を、化学分析法 (Ag-DDC 法) の手段を用いて行なった。図 6 に実験装置を示す。Ga の入った U 字管 (Ga-I) によって金属 As と Ga-II が遮断され、真空封じされている。

Ga (I 及び II) の温度を 800 °C にし、As 蒸気圧を印加した後の Ga-I, Ga-II 中の As 重量の印加 As 蒸気圧依存性及び As 蒸気圧印加時間依存性を分析精度 5 % の Ag-DDC 法を用いて調べた。図 7 に Ga-II 中に存在する As 重量、すなわち、Ga-I 出口より解離した As 蒸気重量の時間的変化を示す。印加 As 蒸気圧が 0.14 Torr, 26 Torr の場合に対し約 100 時間までは、Ga-I からの解離圧に差が認められ、しかもこの解離圧は従来言われている解離圧よりもはるかに高いことが明らかになった。Ga-I は 20 時間以内にはほぼ飽和溶解度に達しており、未飽和溶液からの解離圧ではない。As 蒸気圧印加時間が 100 時間以上では、印加 As 蒸気圧による X_{As} の変化は測定限界以内であるが、これは天秤法による結果と Ag-DDC 法の測定精度から考えると妥当である。このように溶解度の印加 As 蒸気圧依存性は、天秤法をもって初めて測定されたものである。

以上の事より次の事が明らかになった。まず、Ga-As 溶液上に従来言われている平衡蒸気圧よりもはるかに高い As 蒸気圧を印加すると、析出は連続的に生じるが Ga-As 溶液中の As 重量が印加 As 蒸気圧によって変化していることが明らかになった。その変化量は、例えば Ga の温度が 1004 °C の場合、 $P_{As} = 1 \text{ Torr} \rightarrow 22 \text{ Torr}$ の変化に対して、 $\Delta X_{As} = 2 \times 10^{-2} \text{ atom} \% \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ atom} \%$ であり、時間が経過するにつれて測定限界以下になった。いくつかの検討を加えた結果、測定された ΔX_{As} には液相中の As 重量変化も含まれており、印加 As 蒸気圧によって、Ga-As 溶液中の液相の As 重量が変化していることが明らかになった。

又、Ga-As 溶液から解離する As 蒸気圧の印加 As 蒸気圧依存性を調べた結果、従来言われている解離圧よりもはるかに高く、しかも印加 As 蒸気圧依存性をもっていることが明らかになった。しかし、 ΔX_{As} と、その結果生じる解離圧の変化の関係や、現象の再現性及びこの解離圧の定量性には問題が残された。

以上の事より、印加 As 蒸気圧により Ga-As 溶液中の As の溶解度は変化しており、この現象が蒸気圧制御の機構を説明する 1 つであると考えられる。

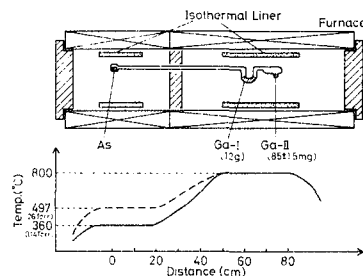


図 6 化学分析による Ga 通過実験の実験装置

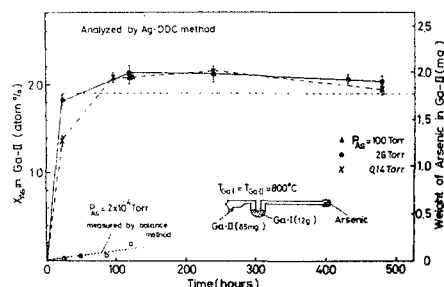


図 7 化学分析による Ga 通過の実験 Ga-II 中に存在する As 重量の印加 As 蒸気圧及び時間依存性

審査結果の要旨

結晶を成長させながら蒸気圧の高い方の成分の蒸気圧を加えることによって、成長する結晶の化学量論的組成を制御するという手法は、従来の概念を破る新しい結晶成長法であるが、既に高品位 GaAs 結晶として輸出されて世界の市場を独占し、MIT の Gatos 教授の研究室に於て追試によってその有効性が確認されるに至っている。また、三相の化学ポテンシャルが等しいとおくことで理論的な説明も発表されている。

本論文は、上記の結晶成長法に関し、従来西澤らによって行われてきた基礎現象確認実験について、二三の実験手法の改良を行い誤差の発生を食いとめて、より精度の高い確認を行ったもので、序論、結論と本文 3 章よりなる。

第 1 章は序論であって、本研究を行うに至った経緯をのべたものである。第 2 章より本論に入り、石英硝子製の天秤の支点到位置させた As が、細い石英筒で連結された天秤の一端においた Ga にとけ込む量が、Ga 表面に加わる As 蒸気圧によって如何に変化するかを測定した結果について論じている。次に支点到吊した As 容器から融けた Ga の入っている U 字管を通過して抜け出す As の蒸気圧が、U 字管中の Ga の先端表面に加わる As 圧と如何なる関係にあるかの再測定を行ったことを説明している。この実験では、高温で荷重が加わったまま長時間放置されるとき石英管の曲がりの重量測定に対する影響を調べるために支えをつけることと、石英管の中にサファイアの管を挿入することによって曲がりの発生が殆ど食い止められることを示し、補正を行っているのは新しい知見である。

第 3 章では、前章の結果を用いて、補正した Ga の中にとけ込む As の量についての実測結果についてのべており、異なる As 蒸気圧を狭んで同じ蒸気圧を繰返し印加したときに順次含有量が増加することは確認できたが、飽和は十分に確認できなかったとしている。第 4 章は As の Ga 液相通過実験の結果についてのべたもので、一端に加える蒸気圧によって他端に透過する As 蒸気圧は飽和溶解度対応蒸気圧より高い蒸気圧になっても変化する結果を得ており、液相中の溶解度は、印加蒸気圧によって変化するものと考えられると結論している。第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、蒸気圧による成長結晶の化学量論的組成の変化という新しい現象の基礎に新しい知見を加えたもので、材料工学に資するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。