

氏 名	山 口 勉 功
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 10 月 11 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	平 成 元 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	熱量測定によるⅢ－Ⅴ族合金の熱力学的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 板垣乙未生 東北大学教授 井口 泰孝 東北大学教授 石田 清仁

論 文 内 容 要 旨

光デバイスや電子デバイス用の化合物半導体材料としてⅢ－Ⅴ族系の化合物合金の実用化が進められている。その結晶成長プロセスとしては、水平ブリッジマン法（HB法）や液体封じ引き上げ法（LEC法）などのバルク結晶を成長させるもの、液相エピタキシャル法（LPE法）や気相エピタキシャル法（VPE法）などの薄膜状の結晶を成長させるものなどが用いられている。これらの結晶成長は1000Kを越える高温プロセスを基本としており、高温における固相、液相などの凝縮相や気相の制御が重要である。しかしながら、現行技術は現場経験の蓄積に負うところが大きく、高温相の制御に関する体系的かつ論理的な考察は十分とはいえないのが現状である。Ⅲ－Ⅴ族化合物ならびにⅢ－Ⅴ族2元系合金の熱力学データおよび状態図を測定、集積し、結晶成長プロセスの熱力学的解析、検討を加えることにより、Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体の結晶成長プロセスの進歩に寄与することが期待できる。

そこで本論文では、Ⅲ－Ⅴ族化合物の低温比熱、溶解熱、高温含熱量を種々の熱量計を用いて測定し、化合物の標準エントロピ、標準生成熱、高温比熱、生成自由エネルギーなどの熱力学諸量を導出した。また、Ⅲ－Ⅴ族2元系合金の含熱量を落下型熱量計を用いて測定し、化合物の標準エントロピ、標準生成熱、高温比熱、生成自由エネルギーなどの熱力学諸量を導出した。また、Ⅲ－Ⅴ族2元系合金の含熱量を落下型熱量計を用いて測定し、Ⅲ－Ⅴ族2元系合金の状態図を決定するとともに、化合物の標準エントロピ、標準生成熱を組み合わせることにより、熔融2元系合金の積分混合自由エネルギー、混合熱、成分活量などの熱力学量を明らかにした。さらに、種々のモデルを適用し、導出された熱力学諸量および状態図の整理を試みた。最後に、本研究で得られた熱力学および状態図データに基づき、現行の半導体の結晶成長プロセスの熱力学的解析、検討を行い、結晶成長プロセスの最適条件の決定を行った。

本論文は、以下の全8章から構成される。

第1章 緒 論

Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体の結晶成長プロセスの最適条件の決定や現行技術の改善を進めるためには、Ⅲ－Ⅴ族化合物ならびにⅢ－Ⅴ族2元系合金の熱化学、熱力学および状態図データを測定、集積して行くことが不可欠であることを述べ、本研究の目的と概要を記した。

第2章 Ⅲ－Ⅴ族化合物の低温比熱およびエントロピ

本章では、断熱型熱量計を用い、GaP, InP, GaAs, InAs, AlSb化合物の比熱を4.5～298.15Kの温度範囲において測定し、比熱データに基づき、Ⅲ－Ⅴ族化合物のデバイ温度および標準エントロピの決定を行った。その結果、以下の

ことが明らかになった。

4.5～273KにおけるGaP, InP, GaAs, InAs, AlSb化合物のデバイ温度の最大値は、それぞれ180, 170, 135, 160, 150Kにおいて502, 429, 363, 309, 423Kを示す。また、GaP, InP, GaAs, InAs, AlSb化合物の298.15Kにおける標準エントロピ値は、それぞれ、50.5, 63.4, 64.1, 75.5, 63.8J・mol⁻¹・K⁻¹を示す。Ⅲ－Ⅴ族化合物の標準エントロピは、凝集エネルギーの増加とともに、直線的に減少する。

第3章 Ⅲ－Ⅴ族化合物の含熱量と高温比熱

本章では、11種類のⅢ－Ⅴ族化合物（Ⅲ：Al, Ga, In；Ⅴ：N, P, As, Sb）の高温含熱量を落下型熱量計を用いて、650～1550Kの温度範囲で測定し、含熱量－温度プロットの関係より化合物の融点ならびに融解熱の導出を行った。また含熱量データに基づき、比熱の温度式をShomate関数ないしは最小自乗法を用いて導出した。結果は、次のように要約される。

InP, GaAs, InAs, AlSb, GaP, InSb化合物の融点および融解熱は、それぞれ、1340±1, 1514±1, 1221±1, 1327±2, 991±1, 800±1Kにおいて、88.17±0.18, 106.72±0.20, 75.83±0.28, 82.48±0.31, 64.91±0.16, 45.05±0.35kJ・mol⁻¹を示す。また、Shomate関数を適用し導出された固体領域の比熱式および最小自乗法を用いて決定された融体領域の比熱より算出される含熱量は、実験値を良く再現することができる。Ⅲ－Ⅴ族化合物の融解熱ならび融点、凝集エネルギーの増加にともない増加ないし上昇し、融解エントロピは混成極性度の増加に伴いほぼ直線的に減少する。

第4章 Ⅲ－Ⅴ族化合物の生成熱

本章では、Calvet型の双子型溶解熱量計を用い、GaP, InP, GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSb化合物および化合物の構成元素の溶解熱を773Kで測定し、298.15Kにおける化合物の標準生成熱の導出を行った。Ⅲ－Ⅴ族化合物の標準生成熱は、それぞれ、GaP(white):-120.7, InP(white):-87.7, GaAs:-87.7, InAs:-60.0, AlSb:-57.2, GaSb:-45.9, InSb:-34.1kJ・mol⁻¹を示す。続いて、第2章、第3章で決定されたⅢ－Ⅴ族化合物の標準エントロピ、比熱の温度式および本章で得られた化合物の標準生成熱を用い、Third law methodに基づき化合物の生成自由エネルギーの温度式を11種類のⅢ－Ⅴ族化合物ごと、相の安定状態ごとに算出した。Ⅲ－Ⅴ族化合物の結合当りのbond-formationエネルギーおよびoverlapエネルギーは、生成熱の増加に伴い直線的に増加する。

第5章 熔融Ⅲ－Ⅴ族合金の熱力学諸量の導出

本章では、熔融Ⅲ－Ⅴ族2元合金の熱力学諸量の導出を試みた。はじめに、落下型熱量計を用いてGa-P系, In-P系, Ga-As系, In-As系およびAl-Sb系の含熱量を測定した。得られた含熱量値に基づき含熱量－温度－組成相関図を作成し、Ga-P, In-P, Ga-As, In-AsおよびAl-Sb2元系の状態図の決定を行った。次いで、得られた含熱量データと2, 3章で導出された化合物の標準エントロピおよび生成熱を組み合わせることにより、Ga-P, In-P, Ga-As, In-As, Al-Sb2元系融体の混合自由エネルギー変化、成分活量、混合エンタルピ変化、混合エントロピ変化などの熱力学量を導出した。In-P, Ga-P, Ga-As, In-AsおよびAl-Sb2元系融体の α 関数は、組成に対して曲線を呈し、正規溶融的挙動を示すとは言いがたい。

第6章 熔融Ⅲ－Ⅴ族合金の熱力学的解析

本章では、第5章で導出されたGa-P, In-P, Ga-As, In-AsおよびAl-Sb2元系融体の熱力学諸量を、Redlich-Kister多項表示式ならびにAssociated solutionモデルを用いて整理した。Redlich-Kister多項表示式を用いて算出される熔融合金の熱力学諸量および2元系状態図は、実測値を良く再現できる。またAssociated solutionモデルを用いて得られた熱力学的パラメータに基づいて算出される熔融合金の熱力学諸量および2元系状態図は、実測値を良く再現できた。

第7章 III-V族化合物半導体の結晶成長プロセスに関する2, 3の熱力学的考察

本章では、本研究により測定、集積、整理されたIII-V族化合物およびIII-V族2元系合金の熱力学データに基づき、III-V族化合物半導体の結晶成長プロセスに関して2, 3の熱力学検討を試みた。まず、水平ブリッジマン法、液体封じ引き上げ法、液相エピタキシャル法などにおいて有用である蒸気圧-温度-組成相関図の作成を試み、水平ブリッジマン法の熱力学的検討を行った。次いで、第4章で導出された化合物の生成自由エネルギー変化に基づき、III-V族化合物の気相エピタキシャル法について熱力学解析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

GaP, InP, GaAs, InAs, AlSb化合物の融点1739, 1336, 1509, 1211, 1335Kにおける蒸気圧の全圧は、それぞれ1510, 253, 101, 10.1, 0.078kPaを呈する。水平ブリッジマン法で化学量論的GaAs, InAs化合物結晶を成長させるためには、純粋ヒ素側の温度を、それぞれ895, 799Kに保持することが必要である。ハロゲン気相エピタキシャル法による結晶成長は、導入ガス中のCl/Hが増加するとIII族の塩化ガスの分圧は急激に増加し、主に多量体のガス種が反応に関与する。基板温度が上昇するにつれて2量体のV族元素のガス種が基板上の結晶と平衡する。トリメチルガリウムを用いた有機金属気相エピタキシャル法を用いてGaAs化合物を成長させる場合、導入ガス中のAs/Gaを1より大きくしなければならない。

第8章 総括

本章では、以上に述べた各章をまとめ、本研究の総括とした。

審 査 結 果 の 要 旨

高温では、V族元素の蒸気圧が非常に大きくなるため蒸気圧測定法や起電力測定法などの通常の熱力学値測定法を用いることが困難であり、Ⅲ-V族化合物およびⅢ-V族2元系合金の高温における熱力学データは極めて限られていた。本研究は、熱量計により求められたエンタルピ値とエントロピ値とを組み合わせたthird law methodを適用することにより、化合物の標準生成自由エネルギーや溶融合金の活量などの高温データを精度良く導出することに成功した内容をまとめたものであって、全編8章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、断熱型熱量計により、GaP, InP, GaAs, InAs, AlSb化合物の比熱を4.5-298Kの温度範囲で測定し、デバイ温度を決定すると共に、これらの化合物の標準エントロピが凝集エネルギーの増加とともに直線的に減少することを明らかにしている。

第3章では、落下型熱量計により11種類のⅢ-V族化合物の含熱量を650-1550Kの温度範囲で測定し、含熱量-温度プロットの関係によりこれらの化合物の融点、融解熱および比熱を決定すると共に、融解エントロピが混成極性度の増加に伴いほぼ直線的に減少することを見いだしている。

第4章では、双子型溶解熱量計によりGaP, InP, GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSb化合物およびその構成元素の溶解熱を773Kで測定し、これらの化合物の標準生成熱を決定すると共に、third law methodにより化合物の標準生成自由エネルギーの温度式を導出している。

第5章では、落下型熱量計による含熱量測定に基づきGa-P, In-P, Ga-As, In-As, Al-Sb 2元系合金の含熱量-温度-組成相関図を構成し、これらの合金の状態図を決定すると共に、third law methodを用いてこれらの溶融合金の混合自由エネルギー、成分活量などの熱力学データを導出している。

第6章では、会合溶液モデルを用いて算出された溶融Ⅲ-V族合金の熱力学諸量および状態図が実測値を良く再現できることを明らかにしている。

第7章では、Ⅲ-V族化合物半導体の結晶成長プロセスについて熱力学的解析を行い、気相制御の条件を明らかにしている。

第8章は結論で、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、Ⅲ-V族化合物ならびに2元系合金の熱力学的性質を熱量測定により体系的に究明し、Ⅲ-V族化合物半導体の結晶成長プロセスの熱力学的検討に不可欠なデータを集積したものであって、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。