

X線イメージセンサーを用いた半導体結晶成長過程 その場観察

[1] 組織

代表者：稲富 裕光
 (宇宙航空研究開発機構)
 対応者：早川 泰弘
 (静岡大学電子工学研究所)
 分担者：
 青木 徹
 (静岡大学電子工学研究所)
 Mukannan Arivanandhan
 (静岡大学電子工学研究所)
 岡野 泰則
 (大阪大学大学院基礎工学研究科)
 小澤 哲夫
 (静岡理科大学)

[2] 研究経過

混晶半導体は組成比により、禁制帯幅や格子定数を制御できる。任意の組成を有する均一組成の混晶半導体単結晶成長を達成するための根本的な課題は、高温溶液中の熱・溶質輸送過程と結晶溶解・成長との関係を定量的に把握することである。

本年度は、(1) 国際宇宙ステーション内対流の極めて小さい環境下での実験結果と地上実験結果を比較することで、対流や拡散による溶質輸送が混晶半導体結晶成長に及ぼす効果を把握すること、(2) X線イメージセンサーを用いた溶液中の溶質濃度分布のその場観察実験と熱・溶質輸送効果の数値解析を行うことで、混晶半導体結晶の溶解と成長、溶質輸送の関係を把握すること、さらに、(3) 均一組成 $Si_{1-x}Ge_x$ 結晶成長と熱電特性評価に取り組んだ。

研究打ち合わせを下記の日程で開催した。

- (1) 2014年5月16日(金) 静大電研
- (2) 2014年5月22日(木) 静大電研
- (3) 2014年6月22日(日) JAXA
- (4) 2014年7月30日(水) 静大電研
- (5) 2014年8月12日(火)、8月13日(水) JAXA
- (6) 2014年9月1日(月) - 9月3日(水) JAXA
- (7) 2014年10月7日(火) - 10月8日(水) JAXA
- (8) 2014年10月21日(火) 東北大学
- (9) 2014年12月19日(金) - 12月23日(火)
 中華人民共和国山東省
- (10) 2015年1月15日(月) JAXA

- (11) 2015年1月21日(水) - 1月23日(金) 静大電研
- (12) 2015年2月26日(木) - 2月28日(土) 静大電研

[3] 成果

(3-1) 微小重力実験と地上実験の比較

国際宇宙ステーション「きぼう」内の微小重力環境下において GaSb 種結晶/ InSb/ GaSb 原料供給結晶試料を用いて、 $In_xGa_{1-x}Sb$ 混晶半導体の結晶成長実験を実施している。GaSb 面方位の異なる 4 本の試料の中で、GaSb{111}A 結晶を使用したアンプルが回収された。微小重力環境下と地上(1G 下)で成長させた $In_xGa_{1-x}Sb$ 結晶のホモロジー、組成分布、成長速度分布、結晶欠陥密度等を測定し比較した。

図1に示すように微小重力実験の成長結晶は種結晶が 2.3 mm、供給原料が 15 mm が溶解し、地上実験の成長結晶は種結晶が 4.9 mm、供給原料が 11 mm 溶解した。種結晶は 1G 下の方が、供給原料は微小重力環境下の方が溶解しやすいことを示している。地上では密度の小さい GaSb が供給原料側に対流で輸送されるため、種結晶近傍の溶液が未飽和となる。その結果、種結晶の溶解が促進される。一方、対流の小さい微小重力下では溶質輸送が拡散律速となるため温度の高い供給原料の溶解が促進されるためである。

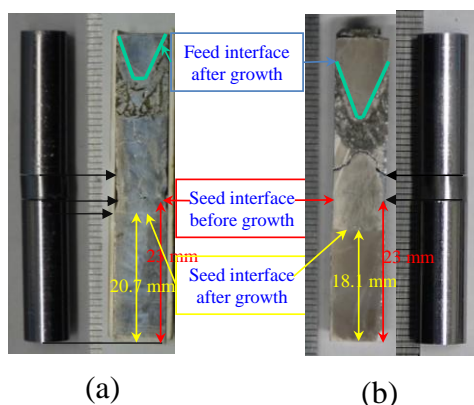


図1 結晶モロロジー (a) 微小重力 (b) 地上

図2に示すように微小重力実験結晶はすべての不純物縞が明瞭に確認でき、その形状はほぼ平坦であった。一方、地上実験結晶は最初の2本が成長結晶端でのみ確認できる状態であり、すべての不純物縞が重力方向に凸形状を示した。これは、1G 下では対流の影響で溶液中心部と外側で濃度分布が異なっていたためと考えられる。

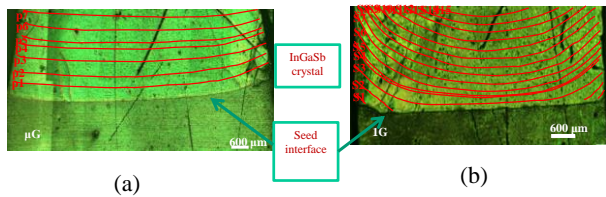


図2 結晶成長界面形状 (a) 微小重力 (b) 地上

種結晶境界面における In 組成は、地上実験結晶で 0.041、微小重力実験結晶で 0.029 であった。また、成長界面は微小重力実験結晶と比べ地上実験結晶の方が種結晶側へ移動していることがわかった。これは 1G 下では種結晶の溶解する長さが長いこと、成長界面が温度の低い種結晶側へ移動したためであった。また、微小重力実験結晶は地上実験結晶よりも In 組成の変動幅が小さいことや成長速度が速いことも示された。これは 1G 下では、対流による影響で成長界面の GaSb 濃度が過飽和状態になるために時間がかかることが要因として考えられる。

地上実験結晶のエッチピット密度は $2.72 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であったが、微小重力実験結晶のエッチピット密度は $2.16 \times 10^4 / \text{cm}^2$ であった。微小重力実験では地上実験と比べ、結晶欠陥が小さくなっていった。

これらの結果は、重力に起因する対流が結晶の溶解と成長過程に顕著な影響を与えることを示している。

(3-2) 均一組成 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 結晶成長と熱電特性評価

図3に X 線を用いたその場観察システムを示す。X 線源と CdTe イメージセンサーの間に電気炉を設置した。電気炉の中に Si 種結晶/Gs/Si 供給原料から構成される試料アンブルを入れ、Ge 融液中への Si 結晶の溶解過程と SiGe 結晶成長過程を観察した。温度勾配を高くすると、初期段階では温度の高い供給原料側からの溶解が促進されることや時間の経過とともに溶質対流の効果で供給原料の溶解が抑制されること等が示された。

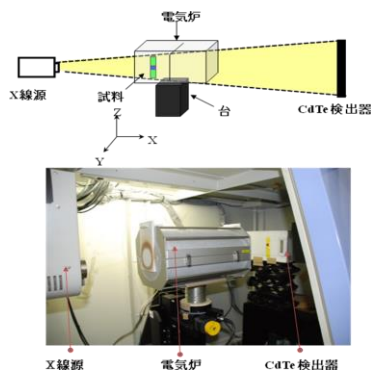


図3 結晶溶解と成長過程その場観察システム

温度差徐冷法により均一組成 $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ 結晶を成長させた。また、P 型不純物として Ga 添加し、欠陥分布、抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の温度依存性を測定した。ゼーベック係数は温度上昇とともに高くなり、約 900 K で最大値 $371 \mu\text{V}/\text{K}$ を示した。Ga 添加 ($1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ の室温におけるパワーファクターはであり、報告値 ($1416 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) よりも高い値が得られた。

(3-3) 波及効果と発展性など

結晶面方位の異なる試料の結晶成長実験を国際宇宙ステーション内で実施中であり、今後解析を進める予定である。熱・溶質輸送効果と結晶界面方位効果を把握し、任意の組成を有する均一組成混晶半導体バルク単結晶成長の手法を実験的、理論的に提案する。また、SiGe 系材料の熱電特性の向上を図る。

[4] 成果資料 (Journal 論文リスト)

- (1) R.Basu, S.Bhattacharya, R.Bhatt, M.Roy, S.Admad, A.Singh, M.Navaneethan, Y.Hayakawa, D.K.Aswal and S.K.Gupta, "Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys", *J.Materials Chemistry A*, **2**, p.6922-6930 (2014).
- (2) K.Sakata, M.Mukai, Y.Inatomi, T.Ishikawa, GRajesh, M.Arivanandhan and Y.Hayakawa, "Viscosity of molten InSb, GaSb and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ alloy semiconductors", *Int. J. Thermophysic*, **35**, p.352-360 (2014).
- (3) K.Sakata, M.Mukai, M.Arivanandhan, GRajesh, T.Ishikawa Y.Inatomi and Y.Hayakawa, "Crystal growth of ternary alloy semiconductor and preliminary study for microgravity experiment at the International space stations", *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*, **12**, [29], pp.Ph31 - Ph35 (2014).
- (4) M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, D.K. Aswal, S.Bhattacharya, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, "High power factor of Ga-doped compositionally homogeneous $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$ bulk crystal grown by the vertical temperature gradient freezing method", *Crystal Growth & Design* **15**, p.1380-1388 (2015).
- (5) Y.Okano, H.Mirsandi, Y.Inatomi, Y.Hayakawa and S.Dost, "A numerical study on the growth process of InGaSb crystals under microgravity with interfacial kinetics", *Micro Gravity Sci & Tech* (2015, in press).

出張報告

氏名：稲富 裕光
所属：宇宙航空研究開発機構
期間：2014年5月16日(金)
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ
主たる対応者：早川泰弘

氏名：岡野 泰則
所属：大阪大学大学院基礎工学研究科
期間：2014年5月22日(木)
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ
主たる対応者：早川泰弘

氏名：稲富 裕光
所属：宇宙航空研究開発機構
期間：2014年7月30日(水)
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ
主たる対応者：早川泰弘

氏名：岡野 泰則
所属：大阪大学大学院基礎工学研究科
期間：2015年1月21日(水)-1月23日(金)
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ
主たる対応者：早川泰弘

氏名：岡野 泰則
所属：大阪大学大学院基礎工学研究科
期間：2015年2月26日(木)—2月28日(土)
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ
主たる対応者：早川泰弘