

IIII GHF を用いた半導体結晶育成 IIII
(解説)

Alloy Semiconductor 実験総括

稲富 裕光^{1,2,3}・早川 泰弘³・岡野 泰則^{1,3,4}・石川 毅彦^{1,2}

Summary of Alloy Semiconductor Experiment

Yuko INATOMI^{1,2,3}, Yasuhuro HAYAKAWA³, Yasunori OKANO^{1,3,4}
and Takehiko ISHIKAWA^{1,2}

Abstract

The purpose of “Alloy Semiconductor” experiment is to make clear the factors for crystal growth of a high-quality bulk alloy semiconductor by investigating (1) solute transport in liquid and (2) surface orientation dependence of growth kinetics under microgravity and terrestrial conditions. The temperature gradient furnace onboard “Kibo” is used for the growth of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ bulk crystal which is a potential substrate material of optoelectronic devices such as thermo-photo-voltaic cells and gas sensors, since the band gap and the lattice constant of the crystals are tuned by adjusting the composition. The space experiment is briefly summarized in view of the past history from preparation for the flight.

Keyword(s): Alloy semiconductor, InGaSb, ISS, Microgravity, Growth kinetics, Convection
Received 15 November 2016, Accepted 14 December 2016, Published 31 January 2017

1. はじめに

「きぼう」2 期利用実験テーマ「微小重力環境下における混晶半導体結晶成長」(略称: Alloy Semiconductor 実験, 候補として 2008 年に採択された) の目的は, 宇宙ステーション内の微小重力 (μG) 環境下において $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 混晶半導体の結晶成長実験を行い, 地上実験結果と比較することにより, (1) 重力に起因した自然対流や拡散が混晶半導体結晶成長に及ぼす効果を調べること, (2) 混晶半導体の溶解や成長過程の面方位依存性を明らかにすることである.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元混晶半導体はその組成比を変えることにより, 格子定数を $6.094 \text{ \AA} \sim 6.478 \text{ \AA}$ の範囲で, 禁制帯幅を $0.18 \text{ eV} \sim 0.72 \text{ eV}$ の範囲で, これに対応して発光受光の波長を $1.7 \text{ \mu m} \sim 6.8 \text{ \mu m}$ の範囲で制御できる. この物質は中赤外光に感度を有するため, 熱光発電デバイスや各種

ガスセンサー等を作製する上で重要な材料である. 現在, ヘテロエピタキシー技術により格子定数の異なる基板下に良質な薄膜を成長させる研究が行われているが, 任意の格子定数を有する均一組成で良質な混晶半導体バルク単結晶を成長させ得れば, これを基板としてホモエピタキシャル成長させることで, 良質な薄膜の成長を期待できる.

しかし, 地上で任意組成において良質な $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 三元混晶半導体単結晶を成長させることは難しい. これは, (1) 偏析効果のために, 結晶が成長するにつれて結晶と溶液の組成が変化すること, (2) 液相線と固相線の乖離が大きいために成長界面近傍の溶液が組成的過冷却状態になる結果, 界面が不安定化して多結晶化することや (3) 地上重力 (1 G) 環境では重力に起因した密度差対流が発生するため, 溶液の組成分布と温度分布に揺らぎが生じる結果, 結晶欠陥が導入されることによる. また, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ の結晶

1. 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所, 〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1 ISAS, Japan Aerospace Exploration Agency, 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagamihara, Kanagawa 252-5210, Japan.
2. 総合研究大学院大学 宇宙科学専攻 〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1 Department of Space and Astronautical Science, SOKENDAI, 3-1-1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagamihara, Kanagawa 252-5210, Japan.
3. 静岡大学 電子工学研究所, 〒432-8011 静岡県浜松市中区城北 3-5-1 Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011, Japan.
4. 大阪大学大学院 基礎工学研究科, 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1 番 3 号 Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan.
(E-mail: inatomi@isas.jaxa.jp)

構造は閃亜鉛鉱型であるので、結晶成長速度は結晶成長界面におけるカイネティクスに影響される。しかし、地上では対流の影響が大きいので、結晶成長界面におけるカイネティクスと結晶成長速度や結晶品質との関係は未だよく理解されていないのが現状であり、結晶成長中の固液界面近傍での熱物質輸送過程の解明が必要不可欠である。

ところが μG 環境下では、密度差に起因した対流が抑制され、溶液表面に自由表面がなければ表面張力に起因したマランゴニ対流も発生しないため、熱・物質輸送は主に拡散で律速される。従って、この環境を利用すれば溶質輸送と結晶成長速度の関係や界面形態の不安定性、結晶中の欠陥発生機構と結晶成長速度の関係を明らかにできる。しかし、本バルク結晶成長実験には数時間がかかるため、長時間の μG 重力環境が得られる「きぼう」実験棟の利用が極めて有効である。

2. 実験方法

試料アンブルは Fig. 1 に示すように、Te 添加 InSb 結晶を面方位の異なる GaSb 種結晶と GaSb 供給原料でサンドウィッチ状に挟み込んだものである。これを BN 管に入れた後、石英管に挿入し、真空引きした後封止して試料アンブルとする。さらにそれを耐熱合金製容器内に真空封入したものを供試体とする。結晶面方位が結晶成長速度、組成分布、固液界面形態変化に及ぼす効果を明らかにするために、種結晶と原料結晶である GaSb の結晶面方位を (111)A 面, (111)B 面, (100)面, (110)面とする。

「きぼう」実験棟に設置された温度勾配炉 (GHF) 中に供試体を挿入した後、原料結晶の高温端を $690^{\circ}C$ 程度、温度勾配が $6^{\circ}C/cm$ となるように加熱し溶液帯を生成させる (Fig. 2)。この状態でヒーター位置を固定しかつ温度を保持すると、GaSb 結晶が InSb 融液中に溶解し、InGaSb 溶液を形成し、種結晶上への $In_xGa_{1-x}Sb$ 結晶の成長が自発的に進行する。その温度保持期間中に、ヒーターの温度を短い時間で上昇・下降させて試料中に周期的に熱パルスを導入し、成長界面位置を不純物縞として成長結晶中に残す。所定の時間経過後に試料を冷却することで実験が終了する。

「きぼう」内で結晶成長実験を行う前に、温度校正用供

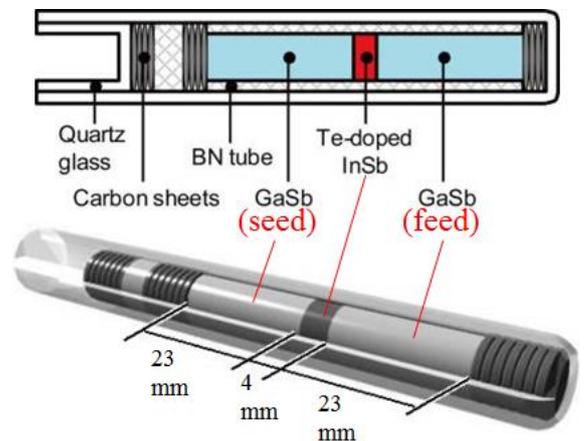


Fig. 1 Ampoule configuration¹⁾

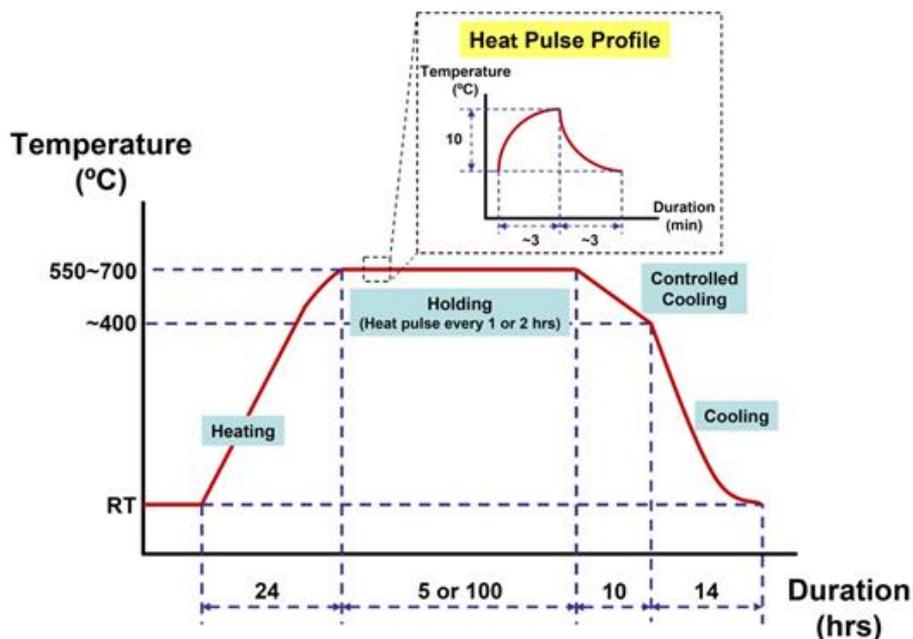


Fig. 2 Planned temperature profile

試体を加熱して温度分布の事前確認をし、ヒーター温度の微調整を実施する。そして、温度勾配は1条件とし、Table 1に示す通り原料結晶および種結晶の面方位を変えて合計4つの結晶成長実験を行う。なお、温度校正用供試体 No. 1は供試体 No. 2と同一素材・構造とする。

Table 1 List of sample ampoules for space experiment.

No.	Purpose	Seed crystal	Feed crystal
1	Temperature calibration	GaSb(111)A	GaSb(111)A
2	GaSb(111)A growth	GaSb(111)A	GaSb(111)A
3	GaSb(111)B growth	GaSb(111)B	GaSb(111)B
4	GaSb(100) growth	GaSb(100)	GaSb(100)
5	GaSb(110) growth	GaSb(110)	GaSb(110)

3. 宇宙実験に向けた準備

3.1 結晶の準備

回転引き上げ法を用いて、GaSb(111), (100), (110)バルク単結晶および InSb 結晶の育成を行なった。そして、X線ラウエ法を用いて GaSb 結晶の面方位を確認した。不純物導入のため InSb 結晶に Te を 10^{21} atm/cm³ ドープした。

3.2 供試体の設計・試作

供試体は、Fig. 3に示すように、サンプル部、サポート部、ボス部で構成される。結晶や溶液形成材、るつぼなどを真空封入した試料アンプルを耐熱合金である C-103 合金 (89% Nb+ 10% Hf+1% Ti, 融点: 約 2350 °C) 製の容器に電子ビーム溶接にて真空封入したものをサンプル部とする。サンプル部は Fig. 1に示した試料アンプルを内蔵する。そして温度計測用熱電対を表面近傍に挿入したサンプル部をサポート部に嵌め込み、ボス部を介して GHF

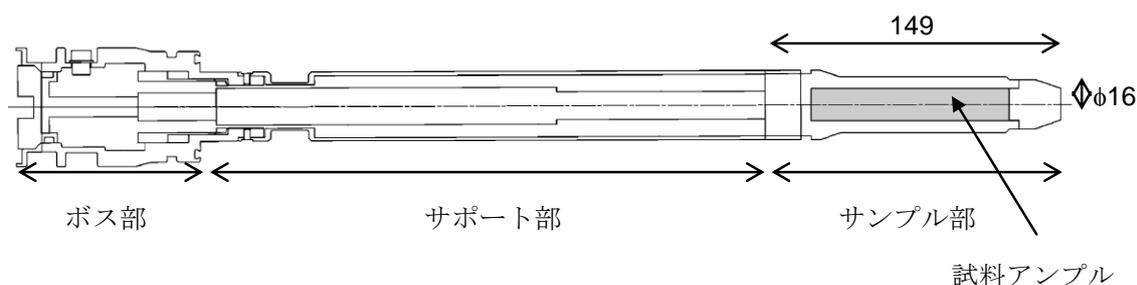


Fig. 3 Schematic drawing of sample cartridge.

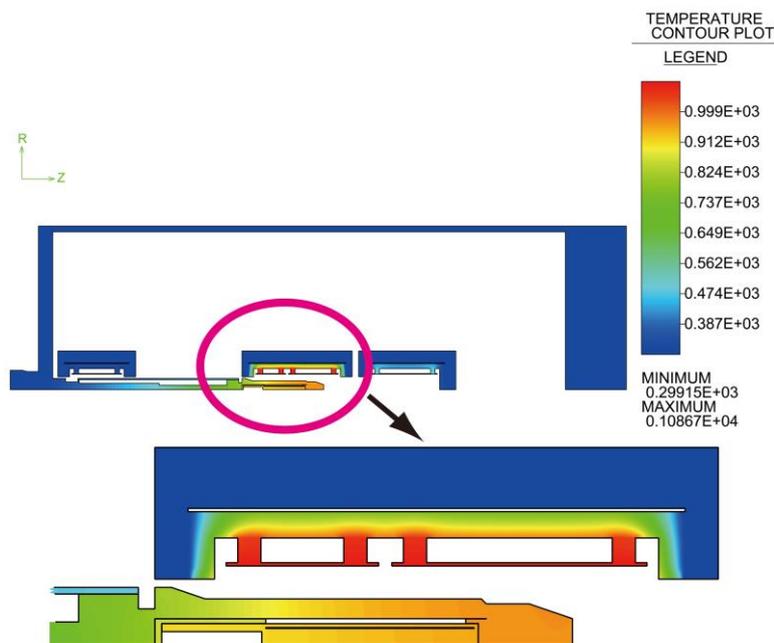


Fig. 4 Calculated temperature distribution in GHF.

との機械的・熱的・電氣的インターフェースを形成する。

供試体の伝熱特性に関する基礎データを得るために、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置を用いて、BN とカーボンシートの熱拡散率、比熱、熱伝導率を求めた。更に、InGaSb 結晶成長の数値流体力学的計算を実施する上で必要な InGaSb 融液の粘性の温度、濃度依存性を求めた^{2,4)}。

有限要素法による伝熱特性のシミュレーションによりヒーターの配置と温度プログラムの決定、供試体形状の詳細化を行った。2次元軸対称計算モデルおよび非定常熱流体計算用入力ファイルの作成を行い、指定された計算条件による非定常熱パルス計算を実施し、任意評価点での温度履歴の取得をもって動作確認とした。なお、モデル作成および計算には商用 CFD ソフトウェア GAMBIT 2.4, FIDAP 8.7.4 を使用した。計算の結果得られた GHF 内の温度分布の計算例を Fig. 4 に示す¹⁾。サンプル部表面の放射率を 0.28~0.98 の範囲で仮定し、GHF ヒーターの設定温度を算出した。その結果、サンプル部表面の放射率を増大する処理を施すことで、サンプル部内部に鋭い熱パルスを導入することが可能であることが明らかになった。従って、その表面にショットブラスト処理を施し、放射率が 0.9 以上となる処理条件を FT-IR 測定により確認した。

サンプル部表面への熱電対取り付けについて、C-103 合金と接触しても問題ないシースを持つ W-Re 型熱電対をアリ溝加工により最大 5 本配置することが可能と判断した。しかし、GHF 制御装置側の標準の低温カートリッジ用熱電対インターフェースは R 型熱電対に対応しているため、サンプル部用熱電対の 1 本をボス部コネクタ温度測定用に転

用し、熱電対テレメトリ変換式を変更することで、他の 4 本の熱電対による温度測定を可能にした。Figure 5 に試作した供試体を示す。

3.3 安全性の確認

「きぼう」内での本実験の安全性を検証するために以下の測定や確認を実施した結果⁴⁾、本実験の安全性は問題ないと判断された。

- 蒸発率測定装置を用いて GaSb, InSb, In_{0.4}Ga_{0.6}Sb の蒸発速度の温度依存性を測定した結果、1127 °C における蒸発率は 4×10^{-5} g/cm²sec と低かった。
- InGaSb 融液の石英, BN, カーボン及び C-103 合金に対する濡れ性を計測した。InGaSb 結晶をそれらの素材に接触させ 1100 °C まで上昇させた結果、石英, BN, カーボンは濡れ性が悪く、C-103 合金上は濡れ性が非常に良いことが分かった。従って、もし試料を封入してある試料アンプルが実験中に破損して InGaSb 溶液が漏れ出しカートリッジと接触したとしても、溶液がカートリッジの内壁全体に広がりサンプル部の一か所で腐食が集中的に腐食が進行しないことが明らかになった。
- C-103 合金を 1200 °C の InGaSb 融液中に 100 時間浸して腐食試験を実施した。その結果、サンプル部の最低肉厚は 4 mm あれば十分であると結論付けた。
- NASA による試料素材の毒性評価の結果、毒性レベルは 0 と判定された。

3.4 加熱試験

伝熱特性シミュレーション結果に基づき、供試体 EM/地上炉組合せによる加熱実験を実施した。その結果、ヒーター温度の調整により所定の温度分布を取得し、適切な熱パルスの導入を達成出来ることを実証した。そして、電子線マイクロアナライザ (EPMA) による組成分布と成長縞を用いた成長速度の測定の結果から、地上では予定している実験条件により結晶成長後の試料から成長速度、濃度分布を計測出来る事を確認した。それらの結果を踏まえて、軌道上実験における温度プロファイルを最終的に決定した。

3.5 実験準備フェーズへの移行

「きぼう」船内実験における審査が、候補フェーズ (実験計画詳細化)、実験準備フェーズ (供試体設計、供試体製作・適合性試験)、実験実施フェーズ (射場整備、軌道上実験、飛行後解析) において適宜行われた。2008 年 2 月に船内実験室第 2 期前半期間候補テーマが選定され、以降の候補フェーズにおいて実験要求の詳細化と実行計画を検討した。検討経緯の一部は上記 3.1~3.4 項に記載した。2010 年 6 月にフライト実験準備移行審査会が開催され、



Fig. 5 Prototype of sample cartridge: (above) sample part and ampoule, (below) whole image.

1) 宇宙実験実施までの作業スケジュール, コスト, 体制が明確かつ実現性があること, 2) 外部評価での実験要求の評価状況の報告, 3) 運用性, 安全性の面で実現性があること, が審査された. その結果, 要処置事項に対処することを条件に実験準備フェーズに移行することが認められた.

3.6 機械的環境試験

本宇宙実験テーマでは, 2011年打ち上げのHTV3号機により供試体を地上から「きぼう」へ輸送し, 軌道上のGHFにて同カートリッジの加熱・冷却を行い, ロシアのソユーズないし米国で開発中の往還機により供試体を地上に回収することが予定されていた. 従って, それらの飛翔体打ち上げ時の振動, 軌道上の加熱, 帰還時の振動と衝撃を模擬した環境試験を2010年6月および12月に行った. 特に振動試験を複数回実施して試料アンブル構造の最適化を行い, 内部構造が振動および衝撃に十分耐えることをX線透過測定により非破壊的に確認した.

4. 宇宙実験の結果 (概要)

4.1 供試体の打ち上げ・軌道上実験・回収

供試体のフライトモデル製作は2011年2月に終了しJAXAに引き渡されて実験準備フェーズを終えた^{5,9)}. その後, HTV3号機ではなくソユーズで打ち上げるために同年ロシアへ輸送された. 2013年3月に5本の供試体がGHFにインストールされた.

軌道上実験は2013年4月に開始し, 2015年12月に全て終了した. その際に測定されたサンプル部表面温度プロファイルの例をFig. 6に示す. 当初目標温度への到達および100時間を超える温度保持, そしてほぼ2時間毎の熱パルス導入の達成が確認された.

供試体 No.2 はソユーズ宇宙船により帰還して2013年11月に, 残り全てはドラゴン宇宙船により帰還して2015年3月にJAXA 筑波宇宙センターに到着した. 供試体はサンプル部とサポート部で分離された (Fig. 3 参照). ウォータージェット加工によりサンプル部端部を切断して試料アンブルを取り出した. そして, 目視およびX線透過試験により試料アンブルに破損など問題ないことを非破壊的に確認した.

4.2 試料の分析と数値解析の結果

試料アンブルから取り出したBN管を, 中の結晶と共にダイヤモンドワイヤソーで切断し, 切断面をアルミナ粉で鏡面研磨した. その後, HF:KMnO₄:CH₃COOH = 1:3:1の溶液にて室温で30分間エッチングした. 研磨断面における組成プロファイルとマッピングをEPMAで測定し, 加えて, 微分干渉光学顕微鏡で成長界面と成長縞について観察した.

分析の結果, μG 下では1G下と比べて以下の違いがあることが分かった¹⁰⁾.

- メルトバック量: 種結晶では小さく供給原料では大きい.
- 種結晶境界面形状: 平坦になる.

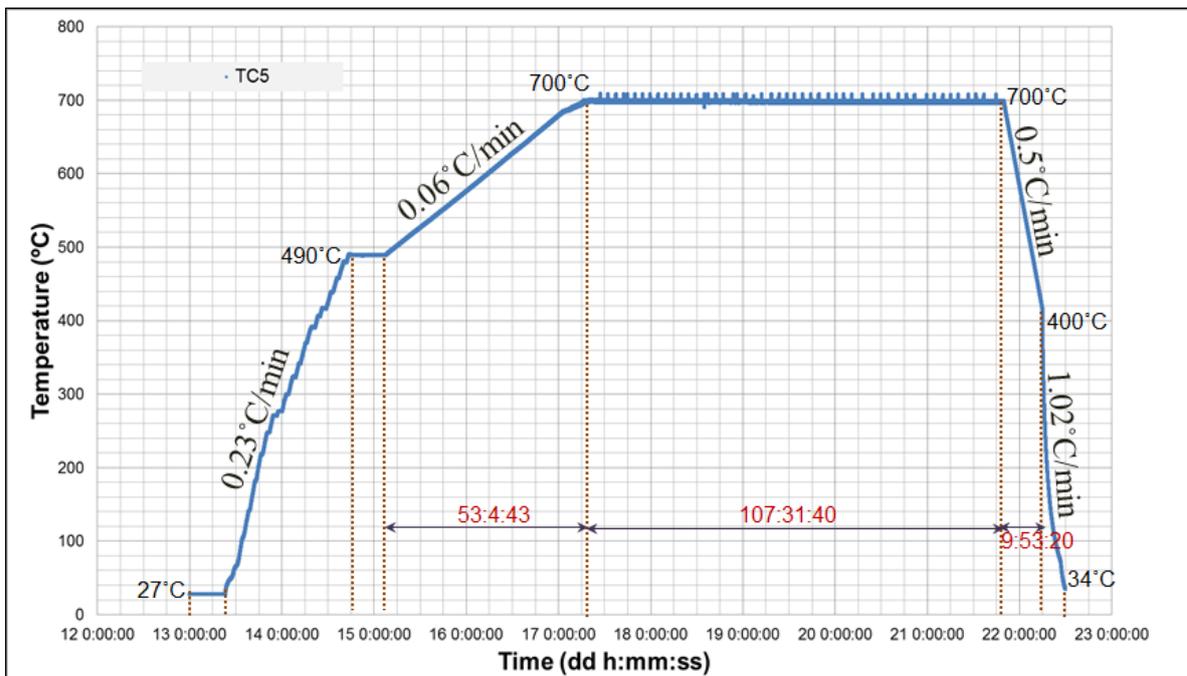


Fig. 6 Temperature profile for flight experiment.

- In 組成の変動幅：小さい。
- 成長速度：速い。
- エッチピット密度：少ない。

また、 μG 下での結晶面方位依存性については、(111)B が (111)A に比べて種結晶と原料結晶のメルトバック量が多くかつ成長速度が速いことが明らかになった¹¹⁾。

更に、岡野らは成長界面でのカイネティクス係数の影響¹²⁾を考慮した結晶成長過程の数値計算モデルを開発し¹³⁾、特に成長初期の界面形状変化については、X線透過法によるその場観察実験結果¹⁴⁾をより正確に再現することに成功した¹⁵⁾。

これらの新たに見出された現象の解釈および数値計算結果の詳細は、早川、岡野らの別稿に譲ることとする。

5. まとめ

Alloy Semiconductor 実験では、地上実験結果に比べて成長結晶中の組成がより均一化し欠陥が少なくなるという当初の予想を裏付けるだけではなかった。地上では対流により潜在化していた以下の現象を明らかにした:1) 種結晶のメルトバック量が少なく、結晶成長速度が速く、成長界面が平坦化する、2) 結晶の溶解・成長速度が界面カイネティクスの影響を強く受ける。

宇宙実験の成果を基に地上での結晶高品質化を進展させる¹⁶⁻¹⁸⁾ためには、結晶育成過程に影響を与える多くの因子の再整理と相互関係の解明、そして結晶育成プロセスの高度な制御手法の開発、を解決することが必要不可欠である。特に、液相中の熱物質輸送過程と固液界面におけるカイネティクスの複合影響はマイクロ～メゾスコピック～マクロスケールにわたる大規模計算に基づき現象を解析する必要があり、宇宙実験試料の更なる詳細分析、結晶成長での鍵となる現象の制御方法の高度化、と併せて今後地上研究にて解決すべき重要な研究課題と考えられる。

謝辞

本本実験に関わった宇宙飛行士の方々、また、地上実験・供試体開発・試料調製・ISS 実験調整など本プロジェクトに携わってこられた JAXA 内外の多くの皆様に心からの感謝を申し上げます。本研究の一部は、JSPS 科研費の基盤研究(B) (一般) JP22360316, JP 25289270, JP 25289087 および若手研究(B)JP 22760005, 日本・インド国際共同研究、静岡大学電子工学研究所共同利用・共同研究、ISAS 宇宙環境利用科学委員会の助成を受けました。

参考文献

- 1) Y. Inatomi, K. Sakata, M. Arivanandhan, G. Rajesh, Y. Hayakawa, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, T. Ishikawa, M. Takayanagi, S. Yoda and Y. Yoshimura: *Trans. JSASS*, **10** (2012) Th_1.
- 2) 阪田薫徳, 向井碧, G. Rajesh, M. Arivanandan, 稲富裕光, 石川毅彦, 早川泰弘: *熱物性*, **27** (2013) 152.
- 3) K. Sakata, M. Mukai, G. Rajesh, M. Arivanandhan, Y. Inatomi, T. Ishikawa and Y. Hayakawa: *Int. J. Thermophys*, **35** (2014) 352.
- 4) K. Sakata, M. Mukai, G. Rajesh, M. Arivanandhan, Y. Inatomi, T. Ishikawa and Y. Hayakawa: *Adv. Space Res.*, **53** (2014) 689.
- 5) Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, G. Rajesh, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, K. Sankaranarayanan and Y. Inatomi: *AIP Conf. Proc.*, **1313** (2010) 45.
- 6) M. Arivanandhan, G. Rajesh, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *Def. Diff. Forum*, **323** (2011) 539.
- 7) M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sankaranarayanan, A. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano and Y. Inatomi: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **28** (2011) S46.
- 8) G. Rajesh, M. Arivanandhan, N. Suzuki, A. Tanaka, H. Morii, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, Y. Inatomi, Y. Takagi, Y. Okano and Y. Hayakawa: *J. Cryst. Growth*, **324** (2011) 157.
- 9) K. Sakata, M. Midori, M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Ishikawa, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *Trans. JSASS*, **12** (2014) Ph_31.
- 10) Y. Inatomi, K. Sakata, M. Arivanandhan, G. Rajesh, N.K. Velu, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, Y. Okano and Y. Hayakawa: *Nature Partner J., npj Microgravity*, **1** (2015) 15011.
- 11) N.K. Velu, M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sakata, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *Nature Partner J., npj Microgravity*, **2** (2016) 16026.
- 12) Y. Inatomi, M. Kikuchi, R. Nakamura, K. Kuribayashi and I. Jimbo: *J. Cryst. Growth*, **275** (2005) 193.
- 13) T. Yamamoto, H. Mirsandi, X. Jin, Y. Takagi, Y. Okano, Y. Inatomi, Y. Hayakawa and S. Dost: *Num. Heat Tr. B-Fund.* (Published online, Oct. 24, 2016).
- 14) G. Rajesh, M. Arivanandhan, H. Morii, T. Aoki, T. Koyama, Y. Momose, A. Tanaka, T. Ozawa, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *J. Cryst. Growth*, **312** (2010) 2677.
- 15) H. Mirsandi, T. Yamamoto, Y. Takagi, Y. Okano, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *S. Dost: Microgravity Sci. and Tec.*, **27** (2015) 313.
- 16) N.K. Velu, M. Arivanandhan, T. Koyama, H. Udono, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *Applied Physics*, **A122** (2016) 885.
- 17) M. Omprakash, M. Arivanandhan, M. Sabarinathan, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, H. Tatsuoka, D.K. Aswal, S. Bhattacharya, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: *J. Cryst. Growth*, **442** (2016) 102.
- 18) M. Omprakash, M. Arivanandhan, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, H. Tatsuoka, D. Aswal, S. Bhattacharya, Y. Okano, T. Ozawa, Y. Inatomi, S.M. Babu and Y. Hayakawa: *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 1380.