

III GHF を用いた半導体結晶育成 IIII
(解説)

国際宇宙ステーションを利用した均一組成 SiGe 結晶の育成
(2) Traveling Liquidus Zone (TLZ)法による育成実験と微小重力効果

木下 恭一^{1,2}・荒井 康智³・稲富 裕光⁴・塚田 隆夫⁵

Compositionally Uniform SiGe Crystal Growth aboard the International Space Station
(2) Growth Experiments by the TLZ Method and Microgravity Effects

Kyoichi KINOSHITA^{1,2}, Yasutomo ARAI³, Yuko INATOMI⁴ and Takao TSUKADA⁵

Abstract

Total of four SiGe crystal growth experiments by the traveling liquidus-zone (TLZ) method have successfully been performed aboard the “Kibo” in 2013 and 2014. Results show that the TLZ method is a powerful method for growing compositionally uniform mixed crystals. On the ground, convection in a melt stops crystal growth and long crystals are difficult to be grown, while in microgravity long and large homogeneous crystals are grown in the diffusion limited regime. Step temperature change by 1 °C during crystal growth resulted in interface marking and growth rates in the axial and radial directions were measured precisely. Growth conditions for achieving radial uniformity were obtained. Growth instability at the initial stage was made clear, which was observed in microgravity for the first time. It is shown that convection in a melt has a merit of avoiding such instability.

Keyword(s): SiGe bulk crystal, Growth, Convection, Diffusion, Constitutional supercooling, Gradient heating furnace
Received 1 November 2016, Accepted 12 January 2017, Published 31 January 2017

1. はじめに

2013年から2014年にかけて合計4回のSiGeバルク結晶成長実験を日本実験棟“きぼう”内に設置された温度勾配炉(GHF)を利用して行った¹⁻⁶⁾。結晶成長方法はJAXAで新しく開発されたTraveling Liquidus Zone (TLZ)法で、均一組成の混晶育成を可能にする方法である⁷⁻¹²⁾。TLZ法は溶液法の一つで、溶液中の物質輸送が拡散支配であることを前提としている。対流がある場合は溶液中の溶質濃度分布が乱されるため、地上では直径2 mm程度の細い結晶か、あるいは10 mm程度の長さ限定された短い結晶

しか育成できなかった。そこで、実用に供される大口径の結晶成長においても、TLZ法結晶成長の原理が適用可能か否かを確認すること、および径方向の成長速度を詳細に調べ、二次元結晶成長モデル¹³⁾を評価することを目的として微小重力下で実験を行った。実験は4回とも成功裏に終了し、宇宙実験の所期の目的を達成するとともに、宇宙実験で初めての興味深い事象も観察された。ここでは、得られた宇宙実験の成果の詳細を述べる。実験結果は地上での長尺・大口径均一組成混晶育成の可能性を示す大変希望の持てる結果であった。

- 1 日本宇宙フォーラム 宇宙利用事業部 〒305-8505 つくば市千現 2-1-1
Space Utilization Promotion Department, Japan Space Forum, 2-1-1, Sengen, Tsukuba 305-8505, Japan.
- 2 明治大学理工学部物理学科 〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1
School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1, Higashimita, Tama, Kawasaki 214-8571, Japan.
- 3 宇宙航空研究開発機構 有人宇宙技術部門 〒305-8505 つくば市千現 2-1-1
Human Spaceflight Technology Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency, 2-1-1, Sengen, Tsukuba 305-8505, Japan.
- 4 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 〒252-5210 相模原市中央区由野台 3-1-1
Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagami-hara 252-5210, Japan.
- 5 東北大学大学院工学研究科 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6
Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6 Aoba, Sendai 980-8579, Japan.
(E-mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp)

2. 実験方法

2.1 TLZ 法の原理

まず、宇宙実験で用いた TLZ 法の原理⁷⁻¹⁰⁾について、その概略を **Fig. 1** に示す。TLZ 法は溶液法の一つであることについては先に述べたが、TLZ 法はゾーンメルト法の一つでもある。今までのゾーンメルト法と異なる点は、 $0.5 \sim 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$ という低い温度勾配の下でゾーンが形成される点にある。SiGe 結晶成長¹⁰⁻¹²⁾を例にとって説明すると、Si 種結晶と Si 原料の間に挟まれた融点の低い Ge が融けてゾーンが形成される。この融けた Ge に両側の固体の Si が溶け込むことによって Ge リッチな溶液が形成される。この場合、注目すべき点は、Si 種結晶との界面および Si 原料との界面では溶質は固体との共存により飽和濃度（リキダス線上組成）になっていることである。ゾーン幅が狭い場合は、溶液全体がほぼ飽和濃度になっている。リキダス線上では温度が与えられると組成は一義的に定まるので、メルトゾーン全体をほぼ飽和濃度にするには、温度勾配により濃度勾配を制御できるようにすることを意味する。これが TLZ 法の特長で、外部から制御可能な温度勾配により、メルト中に所望の溶質濃度勾配を形成させた点にある。

均一組成の混晶を育成する方法の一つに、拡散律速定常状態を利用することは古くから知られており、微小重力下では対流が抑制されて拡散律速定常状態が実現し易いこ

とから過去に多くの宇宙実験が行われてきた^{14, 15)}。しかし、Witt ら¹⁴⁾以外に成功例はほとんどない。成功しなかったのは、溶液の一方向凝固法で拡散律速定常状態の実現を狙ったため、定常状態に達するまでに長い遷移領域を経なければならなかったことと、長尺のメルトを固化させるために残留重力の影響を受け易かったことによる¹⁶⁾。TLZ 法では温度勾配により濃度勾配が制御できるため、最初から拡散律速定常状態の溶質濃度分布が実現できること、および帯状に融かすために残留重力の影響を受け難いメリットがある。**Figure 1** に示すように、結晶成長界面温度を約 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ に制御し、種結晶側が低温となるよう温度勾配を付けた状態を保っておくと、成長界面での高濃度 Ge は拡散により Si 原料側に運ばれる。すると成長界面では Si 過飽和状態となり、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 組成の結晶が成長してくる。溶液組成の $\text{Si}_{0.17}\text{Ge}_{0.83}$ が $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 組成の結晶となるので、約 6 割の Ge は結晶中に取り込まれず、溶液中に排出される¹⁷⁾。この排出された Ge は拡散によって高温側（低 Ge 濃度側）へ運ばれていき、Si 原料を溶かす。このように溶液中の濃度勾配による拡散を駆動力として結晶成長が自発的に進む。ゾーンは高温側へ移動して行くので、結晶成長に合わせて容器を下方へ移動させるか、あるいはヒータを上方へ移動させるかして成長界面温度を常に約 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ に保つようにすると、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 一定組成の結晶が成長し続けることになる¹⁸⁾。以上が TLZ 法の原理の概要である。

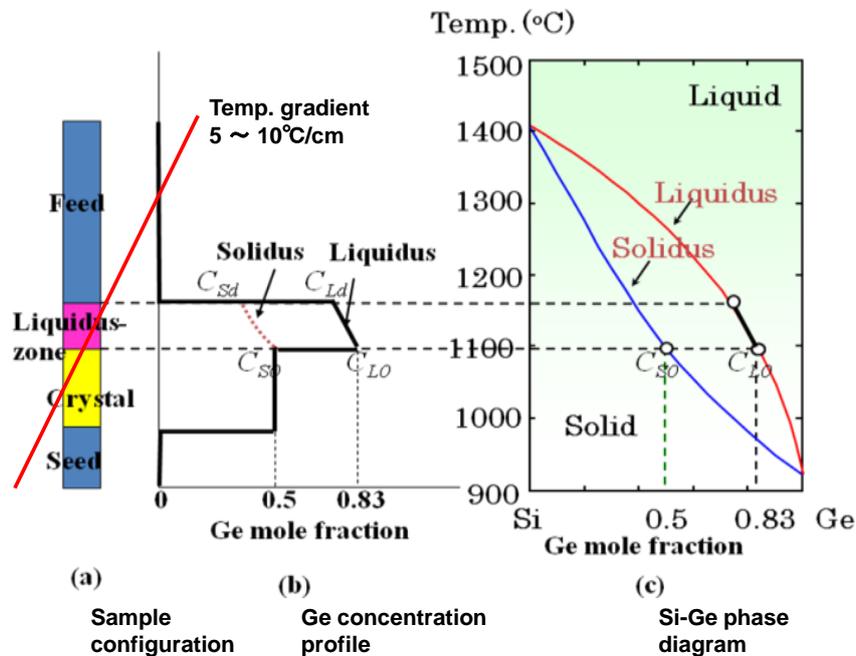


Fig. 1 Principle of the TLZ method.

2.2 成長速度

結晶化（固化）に際して排出される Ge の量と拡散によって運び去られる Ge の量がバランスするという拡散律速定常状態は一次元モデルでは(1)式で与えられる。

$$(C_L - C_S)R = -D \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (1)$$

ここで、 C_L は成長界面での Ge の液相線（リキダス）濃度、 C_S は固相線（ソリダス）濃度、 R は成長速度、 D は Si-Ge 相互拡散係数、 C は溶液中の Ge 濃度、 Z は成長界面からの距離を表す。

濃度勾配 $\frac{\partial C}{\partial Z}$ は微分の連結則により

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial Z} \quad (2)$$

に置き換えられるので、(1)式から速度 R は以下のように入れられる⁷⁻¹¹⁾。なお、 $\frac{\partial C}{\partial T}$ は液相線の勾配の逆数、 $\frac{\partial T}{\partial Z}$ は温度勾配である。

$$R = -\frac{D}{(C_L - C_S)} \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial Z} \quad (3)$$

(3)式から、成長させる結晶の組成を固定すると、 D , C_L , C_S , $\frac{\partial C}{\partial T}$ は一定であるので、成長速度は温度勾配 $\frac{\partial T}{\partial Z}$ に比例することとなる。以上は一次元とみなせる細い結晶での成長速度であるが、大口径結晶では軸方向の成長速度の他に径方向成長速度を考慮する必要がある。結晶を軸対称とみなすと、二次元の成長速度式(4)が求まる¹³⁾。なお、(4)式においては、軸方向および径方向ともに飽和濃度が維持されていることを前提としている。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{D}{(C_L - C_S)} \frac{\partial C}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial Z} - \frac{\partial T}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial r} \right) \quad (4)$$

ここで、 $\frac{\partial f}{\partial t}$ は成長界面の移動速度、 $\frac{\partial T}{\partial r}$ は径方向温度勾配、 $\frac{\partial f}{\partial r}$ は界面形状の径方向変化率を表す。

2.3 結晶成長実験の詳細

結晶成長実験の設定温度は均一組成の $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 結晶育成を目指し、成長界面温度が 1107°C 、温度勾配が 0.8 ないし $1.6^\circ\text{C}/\text{mm}$ となるよう 3 つのヒータ（中央室 No.1, No.2 および端部室ヒータ）を設定した。宇宙実験用温度勾配炉 (GHF) は通常の温度勾配炉に比べて各ヒータの長さが短いため、ヒータの移動とともに目標温度や目標温度勾配からずれ易く、ヒータと試料との相対位置の変化に合わ

せて設定温度を時々刻々変更する必要があった。1 回目の実験で、微小重力下では溶液中の対流が抑制されるため温度勾配は 0.8 から $0.9^\circ\text{C}/\text{mm}$ と高くなることより、およびカートリッジ表面が加熱により酸化されて黒くなるため放射率が変化し、それに伴ってカートリッジ内の温度が上昇することが判明した⁵⁾。そのため、2 回目以降の実験ではこれらを考慮して設定温度を調整し直した。また、3 回目の実験ではより均一性の高い結晶を取得すべく、 1°C のステップで加熱温度を調整した³⁾。その際、平衡状態に落ち着いてから温度変更が行われるように 1 時間以上の間隔を空けた。

式(3)から、成長界面は温度勾配に比例して移動することから、目標温度勾配 $0.8^\circ\text{C}/\text{mm}$ の実験では 0.1 mm/h で、目標温度勾配 $1.6^\circ\text{C}/\text{mm}$ の実験では 0.2 mm/h でヒータ位置を移動させた。なお、温度勾配炉 (GHF) やカートリッジ、試料構成等の詳細は本編(1)の Hicari プロジェクト総括を参照されたい¹⁹⁾。

2.4 飛行後解析

4 回の宇宙実験試料は全て損傷することなく実験研究者の元へ帰ってきた。実験試料は金属製カートリッジに装填されているので、カートリッジ先端をウオータージェットで切断し、石英アンプルを取り出した。石英アンプルはワイヤソーで両端を切断し、ルツボや押圧用カーボンバネを引き出した。ルツボは窒化ホウ素 (BN) 製でナイフで削れる硬度であったので、慎重に削り結晶試料を取り出した。着陸（あるいは着水）に伴う石英アンプルや試料の割れ等はなかった。

試料を縦割りにして鏡面研磨し、組成は EPMA (Electron Probe Microanalyzer)、結晶方位は EBSD (Electron Backscatter Diffraction) により測定した。また、組成の Ge/Si 比は SEM の Compo 像によっても観察した。

3. 実験結果

3.1 試料外観

Figure 2 に 1 回目の実験試料の外観を示す¹⁾。Si 種結晶、SiGe 成長結晶、急冷されたメルト部分、Si 原料の境界が容易に判別される。これは、Si と Ge で反射する光の波長

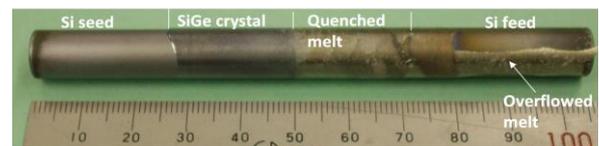


Fig. 2 Outer view of a space grown crystal. The Si seed, the SiGe crystal, the quenched melt and the Si feed part is clearly distinguished by the reflected light wavelength difference.

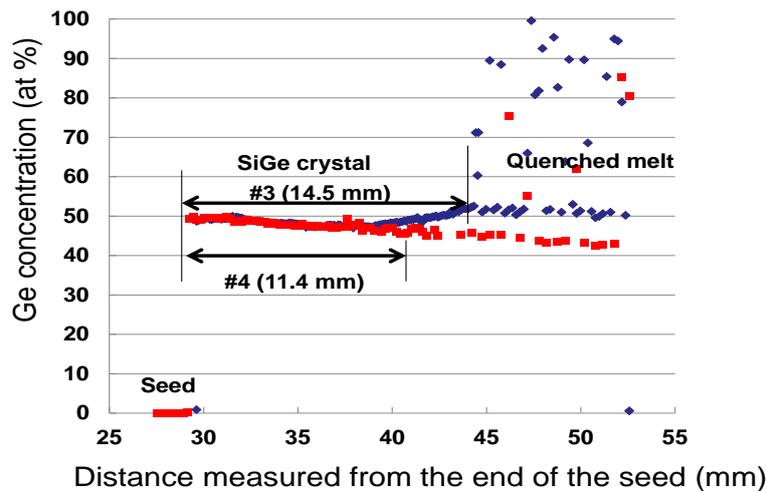


Fig. 3 Axial Ge concentration profiles for #3 and #4 samples. The #3 sample was grown at a temperature gradient of 0.9 °C/mm and the #4 was grown at 1.8 °C/mm. Note that Ge concentration of 50 at% was achieved at the start of growth.

が異なっているためと思われる。Si 原料の表面に液体が這ったような跡が観察されるが、これは Ge リッチな溶液がカーボンバネの押圧力により原料側へ押し出された結果である。これは、カーボンバネが有効に働き、液体の自由表面が防止されたことを示す。よって、結晶成長実験中のマランゴニ対流（表面張力差に起因する対流）は発生しなかったと言える。SiGe 成長結晶の長さは、計画長 15 mm に対し 17.2 mm であった。式(3)で述べたように、成長速度は温度勾配に比例する。計画より 2.2 mm 長く成長していたことから、温度勾配は計画では 0.8 °C/mm の予定であったが、実際は 1 割強増しの約 0.9 °C/mm になっていたことが判明した。これは対流による熱の低温部への輸送がなくなったためである。微小重力下での温度勾配の上昇は「ふわっと'92 実験」で観測されていたことであり²⁰⁾、第 1 回目の実験は地上と微小重力下での熱環境の違いを明らかにすることに主眼を置いて実施された。

3.2 組成分布

第 3 回目の実験 (#3) と第 4 回目の実験 (#4) の軸方向組成分布を Fig. 3 に示す。それぞれ中心軸に沿って測定されたものである⁴⁾。#3 試料は、成長距離 14.5 mm で、Ge の平均濃度は 49.4 at%、標準偏差 2.0 at% であった。一方、#4 試料は 11.4 mm の成長で、Ge 濃度 47.9 ± 1.9 at% であった。どちらの試料においても、種結晶の Ge 濃度 0 at% からいきなり目標の Ge 濃度約 50 at% が得られており、途中に濃度の遷移領域が無いのが TLZ 法の特長である。これは先に述べたように、TLZ 法では温度により濃度が制御でき、結晶成長の開始から融液中の Ge 濃度を拡散律速定

常状態の濃度に設定できるからである⁷⁻¹⁰⁾。温度勾配は#3 の 0.9 °C/mm に対し、#4 は 1.8°C/mm と#3 試料の 2 倍であった。実験結果は、温度勾配が 2 倍違って組成の均一性にはほとんど影響がないことを示している。温度勾配 2 倍の実験では、ヒータ移動速度を 2 倍にして実験しており、軸方向組成分布に差がないことは、軸方向成長速度に関する(3)式の有効性を示すものである。#3 および#4 試料ともに成長につれて Ge 濃度がやや減少している。これは成長界面温度が上昇したことが原因である。カートリッジ表面が酸化されて黒色に変化することによって放射率が増加し、カートリッジ内の温度が上昇することが解析により明らかになっている⁵⁾。#3、#4 試料ともにこの影響を排除したつもりであったが、完全には排除しきれていない。なお、#3 試料では結晶成長の後半に Ge 濃度が増加しているが、これは結晶成長後半に温度を下げた効果が表れたものである。

#3 試料の 5 mm 成長位置での径方向 Ge 濃度分布を Fig. 4 に示す。径方向組成の均一性は大変優れており、平均濃度 48.11 at%、標準偏差 0.16 at% であった。径方向組成均一性は地上育成の場合に比べて大きく向上していた。この結果は、溶液内の対流が抑制され、結晶成長界面が平坦に近づいたことによる。地上育成の場合、結晶成長界面で対流により Ge が溶液の中心部に運び込まれるため、結晶成長とともに中心部で Ge が高濃度になることが観測されている。微小重力下で対流が抑制された結果 Ge の中心付近での高濃度化は観測されず、結晶成長界面の平坦性は結晶成長が進んでも高いまま保たれた。この結果は、対流抑制により径方向組成均一性の向上が図られることを示している。

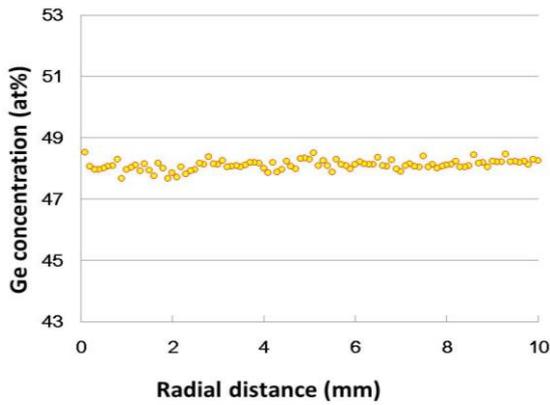


Fig. 4 Radial Ge concentration profile for the #3 sample at a position of 5 mm away from the seed interface. Excellent compositional uniformity was obtained due to flat growth interface in microgravity.

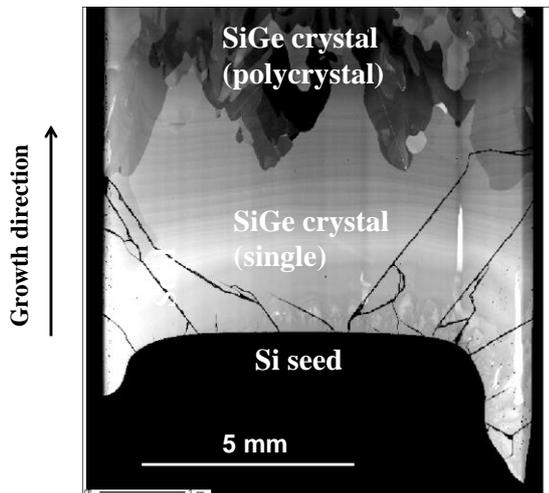


Fig. 5 Results of interface marking induced by 1 °C step temperature change during crystal growth. White striations show growth interfaces. Growth rates in the axial and radial directions can be calculated using data on time intervals, distance between striations and composition on the striations.

Figure 5 に#3 試料における結晶成長界面のマーキング結果を示す^{3, 6)}。白い縞がマーキングによる界面形状を示している。界面形状は種結晶周囲への融液のもぐり込みを反映して結晶成長初期では融液側に凸の形状をしている。結晶成長が進むにつれて形状は平坦に近づいている。なお、界面形状が明瞭に見えるのは単結晶の領域で、約 7 mm 成長した所までである。多結晶領域では粒界の所で界面が不連続になっていたり、成長方位の違いによる界面の傾きなどがあり、不明瞭になっている。

白い成長縞上は周囲に比べ Ge 濃度が約 0.2 at%高くなっている。これは、状態図¹⁷⁾から読み取った 1 °C の温度変化に伴う Ge 濃度変化に対応している。即ち、図で示された成長縞は従来観察されてきた不純物縞と異なり、結晶組成の変化に対応して見えるようになった縞である。このような結晶組成を変化させたことによる成長界面のマーキングは世界初と言える。今回形成された成長縞は、成長速度の正確な測定だけでなく、溶液内の径方向の温度勾配の測定も可能にする、何故ならば、成長組成から固化温度を読み取ることが出来る上、界面上は同一時刻位置でもあることから、成長縞上に 2 点を取り、その間の軸方向距離と径方向距離を測れば、軸方向温度勾配は成長速度に比例して定まるので、径方向温度勾配が求まるからである。界面形状と併せれば、式(4)における径方向成長速度が計算でき、TLZ 法二次元成長モデルを評価することが可能となる。現在、この解析は進行中であり、また別途報告したい。

その他、**Fig. 5** から多くの情報を読み取ることが出来る。図に単結晶領域と多結晶領域が示されている。単結晶は種結晶の方位を引き継いで、種結晶から 5~7 mm の位置まで成長しているが、その先で結晶の中心部から多結晶化が生じている。この多結晶化はルツボ壁面からの核生成などによるものではなく、組成的過冷却によることが#4 試料の多結晶化位置や多結晶化した結晶粒の組成測定から結論づけられた⁴⁾。また、図から種結晶との界面近くに白いモヤモヤとした不安定成長の領域が存在することが判る。白い領域は Ge 過剰な領域であることから、これはセル成長²¹⁾した跡と考えられる。このような不安定成長は地上実験では観察されたことがなく、微小重力下実験特有の現象である。まだ結論づけられていないが、種結晶が Ge 融液によって溶かされる時に凹凸を生じ、その凹凸の中心や近傍で溶質の濃度ムラが誘起され出来たと考えられる。対流が存在すると溶液は攪拌され、溶液中の溶質の濃度ムラは解消されるので、このような現象は観測されないと考えられる。図ではまた、種結晶に続く SiGe 結晶中に多数のクラックが生じていることが判る。このクラックは種結晶 Si と成長した SiGe 結晶の熱膨張率の違いによって冷却中に発生するものと考えられる。実用化に当たっては、これらのクラックの防止も重要である。

3.3 結晶成長速度

温度勾配を 2 倍にすると軸方向成長速度も 2 倍になることから、(3)式に示す関係が成り立つことが証明できた。また、温度勾配が一定であれば結晶成長の初期を除き軸方向成長速度が一定になることは成長縞の間隔と温度変化を与えた時間間隔との関係から求めることが出来た。径方向

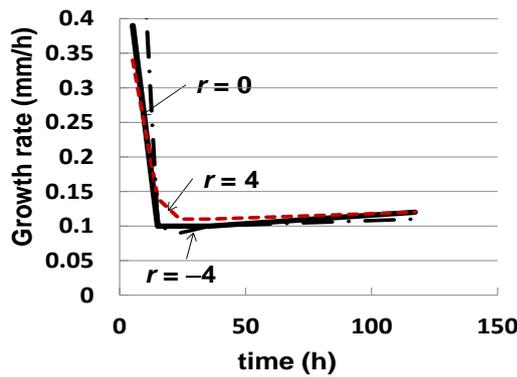


Fig. 6 Growth rates determined by measuring intervals of striations and time intervals. $r = 0$ denotes growth rate along the center line and $r = \pm 4$ denote those measured along the axes of 4 mm away from the center line.

の成長速度に関しては後日報告することとする。ここでは、結晶成長初期の軸方向成長速度について述べる。Figure 6は成長縞の間隔から求めた成長速度を、中心軸に沿って測定した場合と、中心から左右4 mm離れた結晶表面近くで測定した場合とを比較して示したものである^{3, 6)}。横軸は成長開始からの時間を示す。この図から分かるように、成長開始から20 h 辺りまでは通常の成長速度0.1 mm/hの約4倍の成長速度である。先に、結晶成長初期にセル成長²⁰⁾らしき不安定成長が生じていることを述べたが、不安定成長は、4倍という高い成長速度によると考えられる。このような速い成長速度の原因の一つに、溶ける際の濃度ムラが考えられるということは既に述べたが、更に詳しく調べる必要があると考えている。なお、図から言えることは平均成長速度では中心軸と中心から4 mm離れた結晶周囲との間でほとんど差はないことである。平均的には(3)式で示される一次元成長モデルで成長速度が記述できることを示している。これは結晶の原料が軸方向の前方にあり、径方向の端はルツボ壁で原料が存在しないことと大きく関係しているものと思われる。

4. 微小重力効果

4.1 成長距離

微小重力下結晶成長実験で得られた試料と地上実験で得られた試料を比較することにより、メルト内の対流が結晶成長に及ぼす影響が明らかになった。ここではそれらについてまとめて報告する。まず、結晶成長距離に与える影響について述べる。Figure 7に宇宙実験#1 試料と地上実験試料のEPMA像を比較して示す。これらの像は試料を

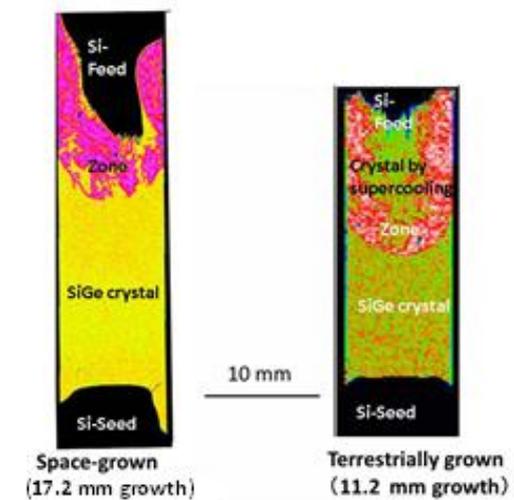


Fig. 7 Comparison of EPMA images between a space-grown crystal and a terrestrially grown crystal. Note that the space grown crystal grew to the length of 17.2 mm, while the terrestrially grown crystal length was limited to 11.2 mm due to constitutional supercooling in a melt.

半割にして組成分布をマッピングしたもので、Geの濃度分布を示しているためSi種結晶およびSi原料部分は真っ黒 ($Ge = 0$) に表示されている。地上実験試料は宇宙実験と同じヒータ構造の温度勾配炉地上モデルを使用し、重力の有無を除いてほぼ同じ熱条件の下で作製されたものである。

宇宙実験試料は17.2 mm成長後もメルトが維持されており、メルトが無くなるまでTLZ法の原理で結晶成長が続くものと考えられる。一方、地上実験試料は成長距離11.2 mmでほぼ成長が止まってしまっている。これは、メルト内に組成的過冷却が発生して、原料側から別な結晶が成長したためである。Crystal by supercoolingと書かれた部分がそれである。組成的過冷却の発生は、Figure 8(a)に示す成長界面と溶解界面の両方に渦を持つ対流によってくるのに対し、溶解界面ではSiが対流によって運ばれてくるのでSi過剰となって過冷却度が増すからである。その様子をFigure 8(b)に示す。なお、このような対流パターンはシミュレーションによっても確認されている²²⁾。組成的過冷却に関しては後程さらに詳しく考察する。

4.2 成長界面形状

微小重力下では対流によって成長界面近傍へ運ばれてくるGeが無いため、成長界面は地上育成に比べて平坦になることが判明した。これは、Figure 5のストリーション

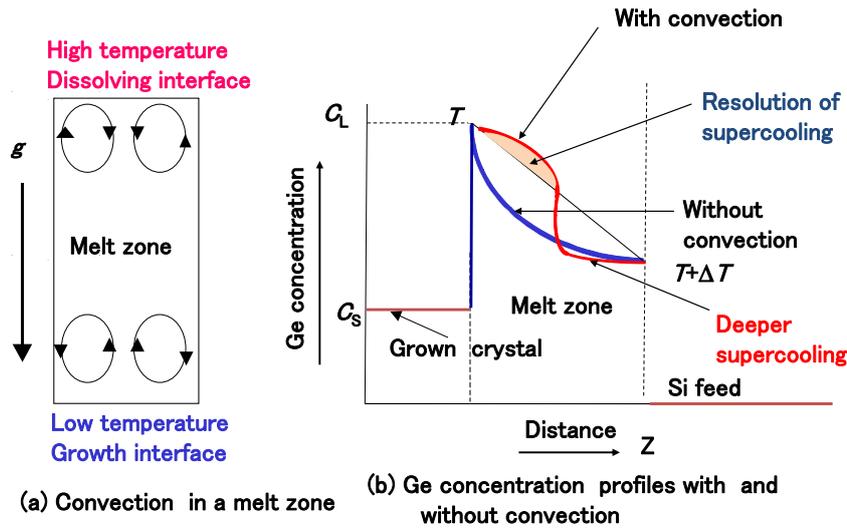


Fig. 8 Schematic drawing of (a) convection in a melt zone and (b) Ge concentration profiles with and without convection during the crystal growth by the TLZ method. Note that convection in a melt transports the Ge richer melt to the growth interface and the Si richer melt to the dissolving interface.

観察結果,あるいは **Fig. 4** で示した径方向の優れた組成均一性からも良く理解できる. 成長界面の平坦化は InGaSb の微小重力下結晶成長においても観察されている^{23,24)}.

4.3 単結晶成長

一方, **Fig. 8(b)** から言えることは, メルト内に対流がある場合, Ge が対流により成長界面へ運ばれて来るため, Ge 濃度が上昇し(すなわち平衡温度が低下し), 組成的過冷却は起き難くなる. これは単結晶成長に有利である. 地上育成結晶においては, 時々成長距離の約 10 mm 全体が単結晶になっている場合がある. 宇宙実験では 4 回ともに単結晶長さで 10 mm を超えることはなかったため, 単結晶化という点からは, 地上育成が有利である. この発見は貴重である. 今後 SiGe 結晶を実用化していく場合に, 地上での製造に希望をもたらしてくれるものと言えよう.

4.4 結晶成長初期の不安定成長

前節の成長速度の項でも触れたが, 結晶成長初期に微小重力下実験で不安定成長が観察された^{3,6)}. 対流による溶液の攪拌は, Ge 融液が固体 Si を溶かす時に生じる濃度ムラを解消する効果がある. 微小重力下実験で Ge 融液が形成されてから約 20 h の慣らし時間を取ってから結晶成長を開始した時も, 不安定成長は解消されなかった. 地上実験では全く観察されなかった事象である. この不安定成長がどの程度慣らし時間を取れば解消されるのか興味がある. 一方でこのような不安定成長にも係わらず, 種結晶の

方位を引き継いだ単結晶が成長してきている事実に着目すべきである. このメカニズムを明らかにすることができれば多結晶化を防止して, より長い単結晶を製造することに役立つからである.

4.5 組成的過冷却

繰り返しになるが, ここでは組成的過冷却に関して, もう少し深く掘り下げて考察する. TLZ 法ではほぼ飽和濃度の溶液からの成長であり, 成長速度は(3)式のように定まる. 一方, 組成的過冷却防止の指標とされている Tiller ら²⁵⁾の式(5)を成長界面で成立する $C_L = C_0/k_0$, $C_S = C_0$ を用い

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m(1-k_0)C_0}{Dk_0} \quad (5)$$

て整理し直すと(6)式のようになる. ここで, G は温度勾配, m は液相線の傾きの逆数で k_0 は平衡偏析係数である.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m(C_L - C_S)}{D} \quad (6)$$

(6)式の逆数を取り両辺に G を掛けると, (7)式のようになり, 組成的過冷却防止に必要な速度 R の関係式が得られる.

$$R \leq \frac{D}{m(C_L - C_S)} G \quad (7)$$

(7)式と(3)式を比較すると, (3)式の成長速度は温度勾配と等号の関係にあり, 組成的過冷却を引き起こすか否かの境

界となっていることが分る。なお、(7)式と(3)式で異なる表記が使われており、両式の比較では $\partial T/\partial Z$ と G および $\partial C/\partial T$ と $-m$ を同一とみなして比較する必要がある。

以上述べたように、TLZ法では成長速度は組成的過冷却との境界の速度になるため、溶液中のGe濃度のわずかなずれが組成的過冷却の原因となる。Fig. 8(b)に示したように、成長界面でGe濃度が直線から低濃度側にずれると組成的過冷却を起し易くなり高濃度側にずれると組成的過冷却を起し難くなる。単結晶成長の項で述べたが、メルト中の対流は高濃度Geを成長界面へ運んでくるので、成長界面でGeは高濃度側にずれ組成的過冷却が防止され、単結晶が得られ易くなる。一方、溶解界面では対流は高濃度Siを運んでくるので、組成的過冷却が生じ易くなり、結晶成長が止まる。前述したように、地上で直径10mmを超える径で長尺の結晶が得られないのは、メルト中の対流が引き起こす組成的過冷却のせいである。

5. まとめ

4回の宇宙実験を通して以下に述べる成果を得た。

- (1) TLZ法成長原理が確認でき、長尺のSiGe結晶製造条件を把握することができた。
- (2) 成長界面の組成変化に対応した成長縞から軸方向に加え径方向の成長速度を正確に見積もることができ、二次元成長モデルを評価することができた。
- (3) 対流抑制による成長界面の平坦化が確認できた。また、大口径結晶製造条件を把握することができた。
- (4) TLZ法における組成的過冷却防止条件を明確にすることができた。このことにより、単結晶育成条件が明確になった。
- (5) 対流抑制により結晶成長初期の不安定成長という新しい事象を発見した。

また、地上実験との比較により、完全に対流ゼロの状態より少し対流のある方が単結晶成長に良いことが分ってきた。このことは地上でのTLZ法応用に期待を抱かせるものである。今後は、宇宙実験で得られた成果を地上での大型・高品質SiGe結晶製造に活用し、Si基板に代わる次世代高速電子デバイス用基板製造、赤外線受光素子製造、赤外線用窓材やレンズの製造、高効率熱電変換素子製造等に役立てていきたい。

謝辞

本実験は、きぼう船内で実験試料を取り扱って下さった宇宙飛行士の方々、実験をサポートして下さったGOLEM、JAMSS、日本宇宙フォーラムおよび管制センターの方々、

地上予備実験のサポートをして下さった(株)AESの皆さんや出向で来られた三菱マテリアル(株)、(株)三菱総研および昭和電工(株)の方々、研究内容の議論に加わって下さった仲間や上司の方々、温度勾配炉製造や打ち上げに携わって下さったIHIやMHIその他メーカーの方々等、本当に多くの方々のご協力とご支援・ご尽力のおかげで成功裏に終了することができました。ここに改めて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, S. Adachi, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Sasaki, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, C. Harada, T. Ito, M. Takayanagi and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **388** (2014) 12.
- 2) K. Kinoshita, Y. Arai, T. Tsukada, Y. Inatomi, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **417** (2015) 31.
- 3) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, T. Ito, N. Nagai, K. Abe, S. Sumioka, M. Takayanagi and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **419** (2015) 47.
- 4) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata and R. Tanaka: *J. Crystal Growth*, **455** (2016) 49.
- 5) K. Abe, S. Sumioka, K. Sugioka, M. Kubo, T. Tsukada, K. Kinoshita, Y. Arai and Y. Inatomi: *J. Crystal Growth*, **402** (2014) 71.
- 6) K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, T. Tsukada, H. Miyata, R. Tanaka, K. Abe, S. Sumioka, M. Kubo and S. Baba: *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **33** (2016) 330213-1.
- 7) K. Kinoshita, H. Kato, M. Iwai, T. Tsuru, Y. Muramatsu and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **225** (2001) 59.
- 8) K. Kinoshita, Y. Hanaue, H. Nakamura, S. Yoda, M. Iwai, T. Tsuru and Y. Muramatsu: *J. Crystal Growth*, **237-239** (2002) 1859.
- 9) H. Nakamura, Y. Hanaue, H. Kato, K. Kinoshita and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **258** (2003) 49.
- 10) K. Kinoshita and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **318** (2011) 1026.
- 11) S. Adachi, Y. Ogata, N. Koshikawa, S. Matsumoto, K. Kinoshita, I. Yoshizaki, M. Takayanagi, S. Yoda, A. Kadowaki, T. Tsuru, H. Miyata and Y. Muramatsu: *J. Crystal Growth*, **270** (2004) 42.
- 12) K. Kinoshita, H. Miyata, R. Tanaka, T. Ueda, Y. Arai and S. Yoda: *J. Crystal Growth*, **349** (2012) 50.
- 13) S. Adachi, K. Kinoshita, M. Takayanagi and H. Miyata: *J. Crystal Growth*, **334** (2011) 67.
- 14) A. F. Witt, H. C. Gatos, M. Lichtensteiger and C.J. Herman: *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1832.
- 15) B.P. Matisak, A.X. Zhao, R. Narayanan and A. L. Fripp: *J.*

- Crystal Growth, **174** (1997) 90.
- 16) R.J. Naumann: J. Crystal Growth, **142** (1994) 253.
- 17) C.D. Thurmond: J. Phys. Chem. **57** (1953) 827.
- 18) H. Miyata, S. Adachi, Y. Ogata, T. Tsuru, Y. Muramatsu, K. Kinoshita, O. Odawara, and S. Yoda: J. Crystal Growth, **303** (2007) 607.
- 19) 荒井康智, 木下恭一, 稲富裕光, 塚田隆夫, 国際宇宙ステーションを利用した均一組成 SiGe 結晶の育成 (1) Hicari プロジェクト総括, Int. J. Microgravity Sci. Appl., **34** (2017).
- 20) K. Kinoshita and T. Yamada: J. Crystal Growth, **147** (1995) 91.
- 21) S.R. Coriell, G.B. McFadden, and R.F. Sekerka: Ann. Rev. Mater. Sci., **15** (1985) 119.
- 22) Y. Hiraoka, K. Ikegami, T. Maekawa, S. Matsumoto, S. Yoda and K. Kinoshita: J. Phys. D: Appl. Phys., **33** (2000) 2508.
- 23) Y. Inatomi, K. Sakata, M. Arivanandhan, G. Rajesh, V. Nirmal Kumar, T. Koyama, Y. Momose, T. Ozawa, Y. Okano and Y. Hayakawa: npj Microgravity, **1** (2015) 15011.
- 24) V. Nirmal Kumar, M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sakata, T. Ozawa, Y. Okano, Y. Inatomi and Y. Hayakawa: npj Microgravity, **2** (2016) 16026.
- 25) W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter and B. Chalmers: Acta Metall, **1** (1953) 428.