

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15070

研究課題名（和文）固液界面における“優先占有面”を活用した混晶半導体の単結晶育成

研究課題名（英文）Single crystal growth of mixed semiconductor alloys using "predominant growth plane" at solid-liquid interface

研究代表者

志賀 敬次 (Shiga, Keiji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：30803150

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、半導体の結晶粒がどのように成長し、欠陥がどのように形成するかを理解することにより、高品質な混晶材料（2種類以上の原子が混合して形成した均一な結晶）を育成するための指針を構築することを目的とした。混晶Sb-Bi系合金の凝固過程における固体と液体の界面の成長をその場観察することにより、界面形状の不安定化およびファセットとよばれる平らな結晶面の形成過程を明らかにした。また、混晶InSb-GaSb系合金とAl-Si合金でも同様な観察を行い、ファセットの形成は、2つの結晶間の特有の場所における双晶欠陥の形成および共晶とよばれる特異な結晶組織の異方的成長を引き起こすことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属と比較して、半導体は凝固時に固体と液体の界面に特異な面（ファセット）が発達するため、半導体結晶の成長は異方的である。本研究では、固液界面のその場観察により、ファセットの形成が結晶粒の成長の挙動と欠陥の形成に著しい影響を及ぼすことを実験的に明らかにした。また、熱拡散方程式と欠陥形成に伴う自由エネルギーの計算により、固液界面の形状の不安定化と双晶粒界の形成に必要な駆動力の定量解析を行った。半導体材料の固液界面における結晶成長の様相を実験的・理論的に明らかにした点は、結晶成長の学理の構築に資するものであり、半導体結晶や混晶材料の高品質なバルク結晶の育成に重要な知見を与えると期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to establish guidelines for growing high-quality mixed crystals (uniform crystals formed by the mixture of more than two atoms) by understanding how semiconductor materials grow, including how their grains increase in size and how defects form. Through direct observations of the boundary between the solid and liquid phases during the solidification of Sb-Bi mixed alloys, the processes of morphological transformation and the formation of flat faces, known as facets, were elucidated. Similar observations were performed during the solidification of InSb-GaSb mixed alloys and Al-Si alloys. It was found that the formation of facets causes the formation of twin boundaries at specific sites between grains and leads to the anisotropic growth of special crystal structures called eutectics.

研究分野：結晶成長

キーワード：結晶成長 凝固 双晶 その場観察

### 1. 研究開始当初の背景

混晶半導体は組成比によりバンドギャップや格子定数を幅広く制御できるため、薄膜成長の基板に用いることにより、半導体デバイスの更なる特性向上や製造プロセスの簡略化を実現できる。しかしながら、混晶材料は融液成長時に容易に多結晶化する問題があり、大型単結晶の育成が難しいため、基板材料に実用化されるには至っていない。Si や GaAs に代表される単元素・化合物半導体のバルク結晶は、工業的には融液からの一方向凝固(融液成長)により製造される。バルク結晶の融液成長に供する種子結晶は、面方位に成長速度が最大の面や固液界面エネルギーが最小の面が用いられることが多い。しかしながら、種子結晶の面方位が融液成長時の固液界面における多結晶化や欠陥形成に及ぼす影響については不明な点が多く、特に、混晶材料の融液成長過程における粒成長の挙動に及ぼす影響は詳細に調べられていない。

これまで、混晶材料の多結晶化は組成的過冷却に依存するため、結晶組織は成長速度と温度勾配で一義的に決まると考えられてきた。一方、本申請研究では融液成長における固液界面での“優先占有面”に注目した。融液成長の際、固液界面で最も面積増加率が大きくなる結晶の面方位を優先占有面と定義し、これを種子結晶の面方位に用いることで多結晶化を抑制できると考えた。この優先占有面の形成に及ぼす界面の成長速度や組成の影響を明らかにすることは、バルク結晶育成技術の発展に貢献するだけでなく、半導体材料の多結晶化メカニズムの解明にも資する学術的に重要な研究である。

### 2. 研究の目的

本研究では、結晶/融液の固液界面のその場観察により融液成長ダイナミクスを明らかにし、混晶半導体の高品質な結晶を得るための学術的な指針を構築することを目的とした。この目的を達成するために、混晶 Sb-Bi 系合金および InSb-GaSb 系合金の固液界面のその場観察により、結晶粒の成長速度を実測し、固液界面で優先的に成長する結晶面の形成、結晶欠陥(双晶粒界)の発生および粒成長挙動に及ぼす試料の成長速度や組成の影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

試料固液界面の観察には、観察炉とデジタルマイクロ스코プの2つで構成される独自開発したその場観察装置を利用した。観察炉には、二つの黒鉛ヒーターを設置し、それぞれの出力を独立して制御することが可能であるため、任意の昇温・降温速度で試料を加熱・冷却することができる。二つのヒーターに温度差を付けながら冷却することで、試料の片端から凝固を進行させ、一方向凝固時の固液界面を観察することができる。一方、既存の装置はシリコンの凝固その場観察を目的としたものであり、 $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度域における温度制御が難しい。そのため、本研究ではセラミックヒーターを加熱源に用いたその場観察装置を新たに製作した。混晶系のモデル材料として、Sb-Bi 系合金と InSb-GaSb 系合金の凝固観察を行った。また、固液界面におけるファセットの形成が結晶成長に及ぼす影響を調べるため、固液界面にファセットを形成しない金属元素を含む Al-Si 系合金の凝固観察も行った。一方向凝固する試料の表面を、観察炉の外に置いたデジタルマイクロ스코プを用いて観察・撮影した。撮影した動画の固液界面の位置を一定時間間隔で記録し、界面の移動距離から成長速度を測定することで、界面の不安定化が開始する成長速度を決定した。撮影範囲における試料の結晶方位関係と構成元素の分布をそれぞれ後方散乱電子回折法(EBSD)およびエネルギー分散型X線分光法(EDX)により測定した。

### 4. 研究成果

本研究では、一方向凝固過程における固液界面の観察により、固液界面の不安定化により引き起こされるファセット面の形成過程および固液界面に形成する粒界溝を起点とする双晶粒界の形成メカニズムを明らかにした。また、Al-Si 系合金の一方向凝固を観察し、ファセット Si を起点とした共晶組織の成長過程を明らかにした。以下に、本研究で得られた成果の詳細を記す。

#### (1) Sb-Bi 系合金の固液界面不安定化の素過程

純 Sb (純度 99.9999%) の一方向凝固過程における固液界面形状の経時変化を撮影した写真を図 1 に示す。輝度の明るい部分と暗い部分はそれぞれ液体と固体 Sb である。SEM-EBSD による結晶方位解析の結果、Sb は単結晶であり、結晶成長時の多結晶化は認められなかった。固液界面は、成長初期は等温線に沿った平滑な形状であった(図 1(a))。成長速度が  $47\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$  に達したとき、固液界面の形状は波状になり(図 1(b))。その後、ジグザグ状のファセット面が形成した(図 1(c))。固液界面の不安定化が Mullins-Sekerka の不安定化により生じる場合、界面形状の不

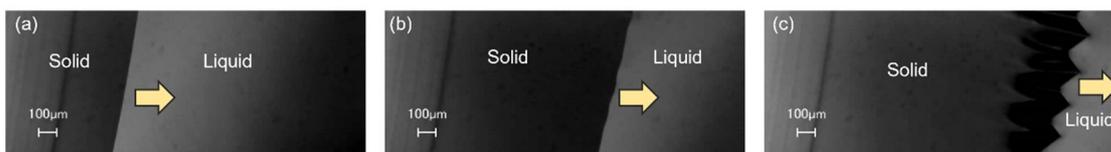


図 1: Sb の一方向凝固過程における固液界面形状の不安定化およびファセット形成の素過程。

安定化には臨界速度が存在する。本実験系における熱拡散を一次元解析した結果、炉内の温度勾配  $1.5 \text{ K mm}^{-1}$  における界面不安定化の臨界速度は  $52 \mu\text{m s}^{-1}$  であった。固液界面のトレース位置が 3 ピクセル程度の誤差を含むと考えると、界面移動距離は  $\pm 12 \mu\text{m}$  の測定精度になるため、図 1(b)における界面の成長速度は  $39\text{--}55 \mu\text{m s}^{-1}$  と計算される。したがって、図 1における固液界面の不安定化は、界面の移動速度が臨界速度に達し、固液界面に負の温度勾配が形成したことにより起ると考えられる。Sb の一方向凝固時にジグザグ状のファセット界面が形成しない場合の固液界面の形状変化を撮影した写真を図 2 に示す。成長速度の増加にともない、固液界面には図中



図 2: (a,b)固液界面に形成した Sb ファセット面の成長の様子および(c)観察範囲における  $1\bar{1}02$  極点図。

黄色の点線で示すファセット面が形成し、界面不安定化の臨界速度以上の  $76\text{--}81 \mu\text{m s}^{-1}$  でもジグザグ状界面を形成しなかった (図 2(b))。観察試料の極点図を測定した結果、黄色の点線は Sb  $\{1\bar{1}02\}$  に対応することが分かった (図 2(c))。また、SEM-EBSD 測定の結果、図 1(c)のジグザグ状のファセット面も  $\{1\bar{1}02\}$  に対応しており、Sb の固液界面には  $\{1\bar{1}02\}$  が優先的に形成することが分かった。以上から、Sb の固液界面形状の不安定化は、固液界面における熱拡散場に依存する現象であること、および、界面不安定化後に  $\{1\bar{1}02\}$  で構成されるファセット面が固液界面に形成することを明らかにした。

次に、Sb の界面不安定化に及ぼす Bi の影響を調べるため、 $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$  の一方向凝固過程を観察した。 $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$  のセル状成長の形成過程を撮影した写真および固液界面を 1 s 間隔でトレースし、界面移動距離と時間の関係をプロットした図をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。 $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$  は、移動速度が  $10\text{--}17 \mu\text{m s}^{-1}$  に達したとき、界面は不安定化し波状になった (図 3(b))。次に、波状界面がファセット化し、ファセットの谷部分の成長速度が低下してセル状組織が発達した (図 3(c))。EDX により凝固組織を組成分析した結果、セル組織の界面には Bi の濃縮が認められた。Sb-Bi 系合金では、界面不安定化後、ファセットで構成されるジグザグ界面の谷部分に Bi が濃縮し、不純物による融点降下により成長速度が低下する結果、セル状組織が発達してマクロな偏析が発生することが分かった。

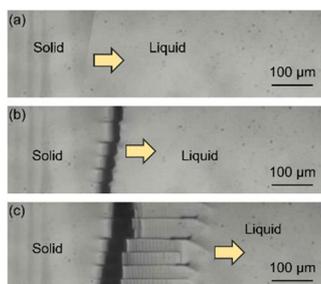


図 3:  $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$  の一方向凝固過程におけるセル状組織の発達過程。

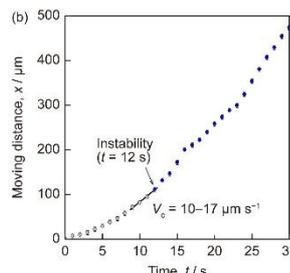
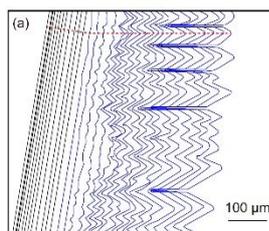


図 4:  $\text{Sb}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}$  の一方向凝固過程における (a) 1s 間隔での固液界面のトレース図および (b) 固液界面の移動距離と時間の関係。

## (2) InSb-GaSb 系合金凝固時の結晶欠陥の形成メカニズム

$\Sigma 3$  粒界の形成前後における InSb の固液界面と  $\Sigma 9$  粒界の境界に存在する粒界溝の形状および写真中黒点線で示した領域の逆極点図を図 5 に示す。写真中、輝度の明るい部分と暗い部分はそれぞれ液体および固体 InSb である。InSb は立方晶系のファセット材料であるため、粒界溝には  $\{111\}$  ファセット面が形成すると考えられる。粒界溝の角度は、双晶形成前後で異なった (図 5(a))。双晶形成の際の固液界面の移動速度は  $15 \mu\text{m s}^{-1}$  であった。逆極点図から、 $\Sigma 9$  粒界から 2 つの  $\Sigma 3$  粒界が形成し、 $\Sigma 3$  粒界の間には小傾角粒界の存在が認められた (図 5(b))。ファセット面は原子的に滑らかな面であるため、ファセット面で囲まれた粒界溝の成長は、溝の谷部分における核形成に律速されると考えられる。固体-固体-液体の 3 相界面における双晶核形成モデル [1][2] を用いて、粒界溝における双晶形成に必要な過冷却度を計算した。ファセット-ファセット粒界溝における双晶形成の模式図を図 6 に示す。双晶核は、 $\Sigma 9$  粒界と 2 つの  $\{111\}$  ファセット面の界面の 3 相境界で形成すると考える。通常核 (双晶関係がない結晶核) および双晶核形成に

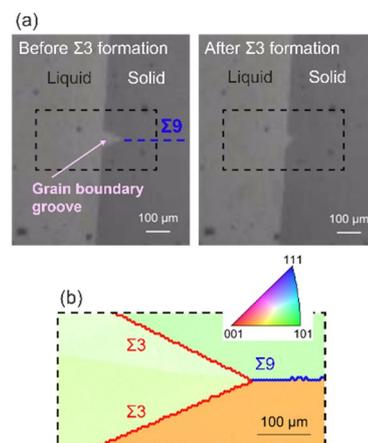


図 5: (a) 双晶形成前後における粒界溝の形状の違いおよび (b) 写真中黒点線部に対応する逆極点図。

ともなう自由エネルギー変化 ( $\Delta G_R$  および  $\Delta G_T$ ) は、以下の式で記述される。

$$\Delta G_R = 2(\Delta S\Delta T)V + 2\gamma_{step}A_{step} + \gamma_e A_{edge}, \quad (1)$$

$$\Delta G_T = 2(\Delta S\Delta T)V + 2\gamma_{step}A_{step} + \gamma_e A_{edge} + 2\sigma_{twin}A_{bottom}, \quad (2)$$

ここで、 $\Delta S$ : 凝固によるエントロピー変化、 $\Delta T$ : 過冷却度、 $V$ : 形成核の体積、 $\gamma_{step}$ : ステップ自由エネルギー、 $A_{step}$ : ステップの表面積、 $\gamma_e$ : 三相境界にステップが付くことにより生じる自由エネルギー変化、 $A_{edge}$ : 三相境界に形成した二つの核の界面の面積、 $\sigma_{twin}$ : 双晶界面の形成に必要なエネルギー（積層欠陥エネルギー）および  $A_{bottom}$ : 双晶核の底面積である。結晶核の分布がボルツマン分布に従うと仮定すると、粒界溝での核形成のうち双晶核が形成する確率 ( $P_{twin}$ ) は、以下の式で表現される。

$$P_{twin} = \frac{e^{-\frac{\Delta G_T(r_{cri\_twin})}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta G_R(r_{cri})}{kT}} + e^{-\frac{\Delta G_T(r_{cri\_twin})}{kT}}}. \quad (3)$$

ここで、 $r_{cri\_regular}$  と  $r_{cri\_twin}$  はそれぞれ通常核と双晶核の臨界半径である。式(1)–(3)の計算に用いたパラメータは文献に詳しく記載されている[3]。式(3)を計算した結果、図6の粒界溝における InSb の双晶形成に必要な過冷却度は約 6 K であった。この過冷却度の計算には、 $\sigma_{twin}$  の値に、文献値の 1/10 の値 ( $\sigma_{twin} = 1.9 \text{ mJ m}^{-2}$ ) を使用した。文献値は、低温における積層欠陥エネルギーに対応するため、融点近傍の高温度域では  $\sigma_{twin}$  が低下するという仮定に基づき計算を行った。しかしながら、InSb の  $\sigma_{twin}$  と温度の関係は不明であるため、融点における  $\sigma_{twin}$  の値が文献値の 1/10 であることが妥当かは明確でない。 $\sigma_{twin}$  に文献値の 1/2 の値 ( $\sigma_{twin} = 9.5 \text{ mJ m}^{-2}$ ) を用いて式(3)を計算すると、双晶形成に必要な過冷却度は約 20 K と非常に高いため、粒界溝における双晶形成を既存のモデルで説明することは難しいかもしれない。そこで、 $\sigma_{twin}$  の文献値を用いても粒界溝における過冷却度の計算値が既往報告と対応するように既存モデルの改造を検討した。

既存の双晶形成モデルは、粒界溝を点で表現するのに対し、新たに構築したモデルでは、粒界溝が線であると考え（図7）。溝の形状を点ではなく線で考える場合、核形成のサイトは1点に限定されない。複数の核形成が同時に起きると仮定すると、双晶核形成にともなう自由エネルギー変化 ( $\Delta G_{T,m}$ ) は以下の式で表現される。

$$\Delta G_{T,m} = 2N(\Delta S\Delta T)V + 2N\gamma_{step}A_{step} + N\gamma_e A_{edge} + 2\sigma_{twin}A_{bottom}, \quad (4)$$

ここで、 $N$  は粒界溝で形成した核のペア数である。 $\sigma_{twin}$  に文献値を用いて複数核形成モデルによる過冷却度を計算した結果、 $N = 2, 5$  および 30 における過冷却度の値は、それぞれ 16.6 K, 7.0 K および 2.3 K であった。粒界溝で結晶核が 5 組同時に形成する場合、過冷却度が 6.9 K から 7.0 K に 0.1 K 上昇すると、双晶形成頻度が 100 倍上昇する。この計算結果は、0.1 K の過冷却度により双晶粒界が形成するという既往報告と整合する。以上より、粒界溝での核形成が複数同時に起きることを仮定すると、双晶核形成エネルギーに文献値を用いても、既往研究で報告されている 0.1 K の過冷却度でも粒界溝で双晶核形成が起きることを矛盾なく説明することができる。

次に、InSb の界面不安定化に及ぼす固溶元素の影響を調べるため、 $\text{In}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}$  の一方向凝固過程を観察した。 $\text{In}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}$  の固液界面形状の経時変化を撮影した写真を図8に示す。輝度の明るい部分と暗い部分はそれぞれ結晶と融液である。 $15 \mu\text{m s}^{-1}$  で成長する固液界面は、時間の経

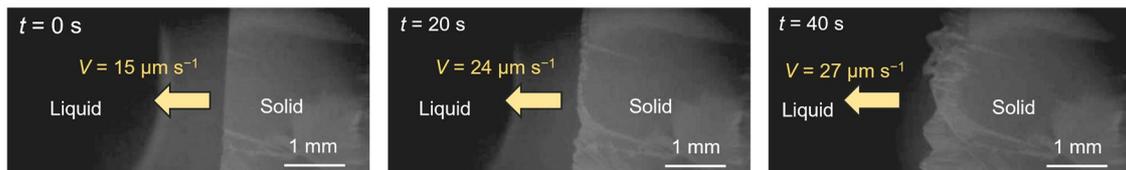


図8:  $\text{In}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}$  の一方向凝固過程における固液界面形状の不安定化の様子。

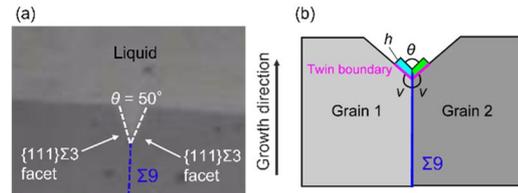


図6: (a) InSb の  $\Sigma 9$  粒界と固液界面の境界に形成した粒界溝の拡大写真および (b) 2 つの  $\{111\}\Sigma 3$  ファセット面で囲まれた粒界溝の模式図。

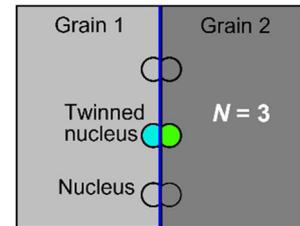


図7: 複数核形成モデルで想定する粒界溝の模式図。

過にともない成長速度が上昇し、20 s では  $24 \mu\text{m s}^{-1}$  に達した。その後、 $27 \mu\text{m s}^{-1}$  において固液界面の形状が不安定化し、ジグザグ状のファセットを形成した。InSb の固液界面の不安定化と比較して、 $\text{In}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Sb}$  では固液界面の前方の融液側で急激な結晶化が観察された。これは、組成的過冷却に起因する凝固と推察される。固液界面のその場観察により、混晶半導体の結晶成長では、組成的過冷却のため平滑な固液界面を維持しながら一方向凝固することが難しく、固液界面での多結晶化や欠陥形成が容易に起きることが分かる。

### (3) Al-Si 系合金の粒成長挙動

Al は酸化しやすい金属であるため、(1) Sb-Bi と (2) InSb-GaSb の観察に用いた従来の方法では固液界面の観察が難しい問題があった。アルミニウム溶湯の酸化を低減するため、その場観察炉に導入するアルゴンガスの露点および酸素分圧を制御した。低露点・酸素分圧の雰囲気下で加熱・溶解することにより、Al-Si 合金溶湯の清浄な表面を得ることができた。また、セラミックヒーターの位置と出力の制御により、Al-Si 合金の一方向凝固が可能な実験条件を明らかにした。Al-11mass%Si 合金の固体-液体界面を撮影したところ、合金の溶解温度では十分な放射光が得られないため、固体-液体界面の観察には落射照明の機構が必要であることが分かった。同軸落射を利用した場合、試料表面の凹凸の影響で固体-液体界面の位置が不明瞭であった。一方、リング状照明を用いた場合、界面位置の識別が容易であった。Al-20mass%Si 合金の一方向凝固過程における固体-液体界面を撮影した写真を図9に示す。写真に白点線で示した位置が固体-液体界面の位置であり、液体中には初晶 Si の存在が認められる(図9(a))。固液界面の形状は平らでなく、時間の経過とともにその形状は逐次変化した。共晶組織は、固体-液体界面の成長だけでなく、初晶 Si を起点とした成長も同時に進行し、初晶 Si の{111}ファセット面と直交する方向に共晶組織が発達することが分かった(図9(b))。これは、Al-Si 共晶組織の先行相が Si であるという既往報告と整合する結果であり、共晶の組織形成に初晶 Si の分布や形態が著しく影響することを示すものである。

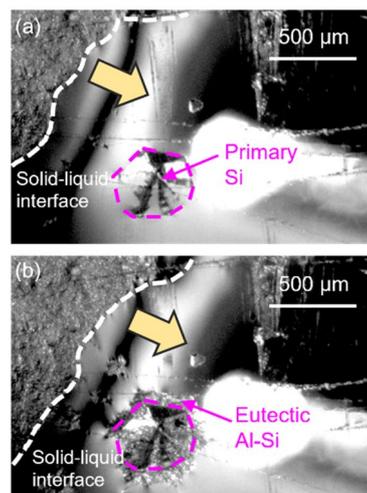


図9: Al-20mass%Si 合金の一方向凝固過程における固液界面の成長および初晶 Si を起点とした共晶成長の様子。

### < 引用文献 >

- [1] T. Duffar, A. Nadri, On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth, *Scr. Mater.* 62 (2010) 955–960.
- [2] H.K. Lin, C.W. Lan, Revisiting the twinning mechanism in directional solidification of multi-crystalline silicon sheet, *Acta Mater.* 131 (2017) 1–10.
- [3] K. Shiga, A. Takahashi, L.C. Chuang, K. Maeda, H. Morito, K. Fujiwara, Twin boundary formation at a grain-boundary groove during the directional solidification of InSb, *J. Cryst. Growth.* 577 (2022) 126403.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiga Keiji, Takahashi Atsuko, Chuang Lu-Chung, Maeda Kensaku, Morito Haruhiko, Fujiwara Kozo	4. 巻 577
2. 論文標題 Twin boundary formation at a grain-boundary groove during the directional solidification of InSb	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2021.126403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiga Keiji, Maeda Kensaku, Morito Haruhiko, Fujiwara Kozo	4. 巻 586
2. 論文標題 Facet formation during the solidification of pure antimony	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2022.126633	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 志賀敬次, 高橋温子, 前田健作, 森戸春彦, 藤原航三
2. 発表標題 InSbの双晶形成頻度と過冷却度の関係
3. 学会等名 日本金属学会 2021年春期 第168回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志賀敬次, 高橋温子, 前田健作, 森戸春彦, 藤原航三
2. 発表標題 InSbの凝固界面における双晶形成のその場観察
3. 学会等名 第49回 JCCG-49 結晶成長国内会議
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------