

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360343

研究課題名(和文)外力印加による均質合金半導体結晶の作製と固液界面不安定性制御に関する基礎的研究

研究課題名(英文) Fundamental study on uniform mixed semiconductor crystal by external force application and control of solid-liquid interfacial instability

研究代表者

岡野 泰則 (Okano, Yasunori)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：90204007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,500,000円、(間接経費) 2,550,000円

研究成果の概要(和文)：InGaSb、Si/Geといった混晶半導体バルク結晶作製に関する固液界面不安定性制御に関して解析的、実験的に検討を行った。温度勾配法において重力の影響ならびに界面カイネティックスの影響について実験的に明らかにするとともに、これらの影響を考慮する解析コードを構築した。加えて、フローティング・ゾーン法によるSi/Ge結晶成長において、融液内マランゴニ対流現象を明らかにするとともに、融液内対流の制御法として、結晶回転、縦及び横方向の磁場印加の影響に関して数値解析を用い明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Solid-liquid interfacial instability during growth of mixed crystal such as InGaSb and Si/Ge was experimentally and numerically investigated. Effect of gravity and interfacial kinetics on the interfacial instability during growth by the temperature gradient method was clarified, and numerical simulation code, which can take into account of such effects, was developed. In the crystal growth of Si/Ge by the floating zone method, Marangoni convection in the melt was clarified, and effect of crystal rotation and horizontal/vertical magnetic field application effect on the suppression of Marangoni convection was clarified by using numerical simulation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：結晶成長 数値解析 物質移動 界面 半導体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) PCに代表されるコンピューターはシリコンを用いた半導体デバイスにより構成されている。しかしシリコン素子は発熱も多いため、オフィスビルや教室などで大量のPCを同時に用いたり、地球シミュレーターなどの大掛かりなコンピューターシステムを備えた場合には、人間の快適さやコンピューターの安定作動のために室内の冷房が必要となってくる。実験を数値計算に置き換えることにより多くのエネルギー消費の節約が期待される半面、こうしたコンピューターからの排熱に伴う二酸化炭素の増加は全体の2%にも達しているとも言われている。

(2) そこで本研究ではシリコンに代わり次世代の半導体材料として近年注目を浴びているシリコンとゲルマニウムの合金(以降Si/Ge)に着目する。Si/Geにより作製された半導体素子はシリコン素子に比べ廃熱量が少ないだけでなく、高速稼動が可能であるため演算処理時間が短く、排熱時間も短い。そのため、冷却設備がコンパクトで、二酸化炭素の排出が極めて抑制できる。

しかしながら現状技術では均一で良質のバルク結晶が作製できないため、良質の薄膜作製が困難である。結果として高性能半導体デバイスが実現していない。従って均質で良質なSi/Ge結晶を効率良く作製する技術開発が廃熱の少ない高性能コンピューターの作製に必須である。

## 2. 研究の目的

本研究では流動、熱・物質移動といった移動現象とそれに伴う固液界面における相変化を磁場、電場、回転場といった外力により制御し、従来の半導体製造法をそのまま活用した高品質Si/Ge結晶製造法を構築するための基礎研究を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 数値解析

・フローティングゾーン法におけるSi/Ge成長を模擬した数値解析を行った。無重力を想定するとともに、気液および固液界面形状は平坦とした。解析基礎式には連続式、Navier-Stokes式、エネルギー方程式、拡散方程式を用い、これらの式を有限体積法によって離散化した。電流密度の式にマスクウエルの方程式を代入し、誘導方程式を導く。誘導方程式にNavier-Stokes式を連成することで、融液の電磁流体解析が可能となる。

・温度勾配法を模擬した解析においては、記組織を座標変換し、ALE法を適用した。固液界面形状の決定には相図を用いた。加えて界面のカイネティックスを考慮するためのモデルを作成した。

### (2) 結晶作製実験

・温度勾配法を用い、InGaSb及びSi/Geの混晶を作製した。固液界面形状のその場観察を行うために、X線透過装置を用いた。

## 4. 研究成果

(1) フローティング・ゾーン法におけるSi/Ge結晶作製時の自由界面流動現象の制御に関する数値解析：

上下のディスクに温度差、濃度差が存在しているため表面張力差が生じ、その結果自由界面上に温度差により下から上へ流れる力が発生、濃度差により下から上に流れが発生する。その融液に横方向に一樣な磁場を印加し、発生させたローレンツ力により流体の制御を行った。初期条件では振動していた対流が横磁場を印加することで安定した定常流へと遷移した。磁場強度(Ha数)を上げることによって、マランゴニ対流が徐々に弱くなるが、90度離れた断面ではあまり変化が見られない。対流が抑制された断面上の自由界面上では磁場から発生するローレンツ力が強く働き、各方向の速度、特に周方向の速度が減速されており、マランゴニ対流が抑制されることが、対流が抑制されない断面上の自由界面にはローレンツ力の働きが弱く、速度の減少が起こりにくくなっている。一方、縦方向に一樣な磁場を印加し、発生させたローレンツ力により流体の制御を行った場合においては、磁場強度が弱い(Ha=2.4)ときには非定常性が残存し振動しているが、磁場強度を上げることで非定常な対流から定常な軸対称の対流へ抑制できた。また、磁場強度を上げることで対流は各方向ともに一樣に弱くなることを確認した。しかしマランゴニ対流の抑制が強く、濃度攪拌を阻害してしまい融液がうまく混ざらなくなってしまう。

次に、融液に回転を印加し、遠心力により対流の制御を行った。回転は2種類、上下ディスクが(同方向回転、逆方向回転)とし、初期条件に2種類の回転を与え変化を観察した。回転数1rpmでは、初期条件と同様に非定常性が残る結果が得られたが、3rpmで軸対称に近い形の7回対象の振動流、4rpm、5rpmでは、軸対象で周方向に均一な濃度分布を得ることができた。回転を加えることで振動と速度を抑制し、安定した対流に変化した。次に逆方向回転を加えた場合も回転数1rpmでは、初期条件と同様に非定常性が残る結果が得られた、しかし逆方向回転は回転数を上げて安定した形にならずに振動していた。5rpmにおいては非常に振動数が多いことから、振動の周期が初期対流なしと比べて非常に速いことがわかる。また、逆方向回転では速度の抑制効果が低かった。これは振動流の対流の流れをひねりの回転を与えることで作り出してしまっているため、回転による速度の抑制効果が抑えられてしまったためと考えられる。

最後に融液内に磁場と回転を印加しローレンツ力と遠心力により対流の制御を行った。磁場の方向は横方向と縦方向、こちらも回転は2種類、上下のディスクが(同方向回転、逆方向回転)とし、2種類の回転を与え変化を観察した。融液に横磁場と同方向回転を

印加した場合には、1.0rpm の同方向回転だけでは安定していなかった対流が磁場の共存によって安定した定常流へと変化している。垂直断面図から中央付近に集中していた Si の濃度が融液全体に広がっていることがわかる。これは中央付近に集中していた Si が回転により攪拌されたためだと考えられる。2.0rpm へ回転数を変化するとさらに中央部の Si の濃度分布が攪拌され均一に混ざった。横磁場と逆方向回転を印加した場合でも、1.0rpm の逆方向回転だけでは安定していなかった対流が定常流へと変化した。2.0rpm へ回転数を変化すると中央部の Si の濃度分布がさらに自由界面付近まで広がっていることがわかる。回転により濃度の均一化に効果があることが確認できた。さらに融液に縦磁場と回転を印加したもので解析を行った。同方向の回転を印加した場合、1.0rpm の回転を印加した結果では磁場のみを印加したときと同様に 8 回対称の振動した対流が残った。2.0rpm に回転速度を上げてみても対流の振動は止まらずに非定常性を残したままだったが振動の速度が減少していることを確認できた。対流が安定しなかった理由として、上部では、遠心力による外向きの力とマランゴニ対流による内側へ入り込む流れがぶつかるのに対し、下部では、どちらも外側への力を大きくうけているため、自由界面上の速度は抑えることができてもマランゴニ対流の抑制はできなかったと考えられる。次に、融液に縦磁場と逆方向回転を印加した場合は、1.0rpm の回転を印加した結果において対流の振動は止まらずに非定常性を残したままだった。しかし、逆方向回転の場合は同方向回転に比べ振動の速度が減少した 8 回対称の振動流になっており、2.0rpm の回転を印加した場合は軸対称の定常流となり、対流が安定することを確認したが、濃度攪拌を阻害してしまい融液が混ざらなくなってしまう。横磁場に同方向回転と逆方向回転を印加したものを比較すると、速度の抑制に効果があるのは同方向回転だということがわかった。また、同方向回転、逆方向回転のどちらも回転数を上げることで速度の変化は見られなかった。縦磁場を印加したものを比較してみると、同方向回転の回転数が 1.0rpm の場合、周期が約 30s だったのに対し、2.0rpm は周期が約 110s と緩やかになり、速度が下がっていることがわかる。また、逆方向回転と比較すると横磁場を印加した結果と同じく速度の抑制効果は同方向回転の方が高いことがわかった。

## (2) 温度勾配法を用いた混晶半導体結晶成長と界面現象：

図 1 に作製した結晶の一例を示す。実験においては当初の予想に反し、低温である下部の溶解量が多いという結果が得られた。この結果を理解するために数値解析を行った。



図 1 温度勾配法で作製した InGaSb 結晶の一例

数値解析の結果、下部で GaSb が InSb 融液内に溶解すると、両者の密度差により GaSb に浮力が生じ、密度差対流が発生し、この対流により下部での GaSb の溶解が促進したことがわかった。即ち重力は界面位置に影響を及ぼす重要な因子であることがわかった。

一方、結晶方位によって結晶成長速度が異なることも判明した。これは結晶方位によって界面のカイネティクスが異なるためであり、これらの因子を考慮した数値解析モデルを開発した。具体的には以下のように成長過程における境界条件に界面カイネティクスを考慮した。

$$(C_s - C_i) \frac{\partial f}{\partial t} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_y)_L = D_L (\mathbf{n} \cdot \nabla C)_L \quad (1)$$

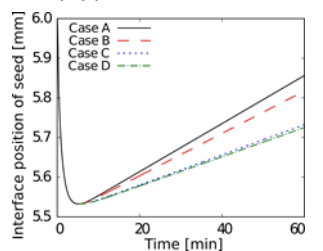
$$\mathbf{b}(C_i - C_e) = D_L (\mathbf{n} \cdot \nabla C)_L \quad (2)$$

$$\mathbf{b} \approx \mathbf{b}(0) + \mathbf{b}_{st} m \quad (3)$$

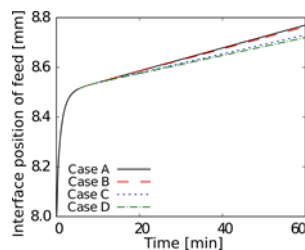
ここで  $C_s$  は個体中の GaSb 組成、 $C_i$  は界面における GaSb 組成、 $C_e$  は界面における GaSb の平衡組成、 $f$  は固液界面位置、 $\mathbf{n}$  は法線ベクトル、 $\mathbf{e}_y$  は y 方向の単位ベクトル、 $D$  は拡散係数、 $\mathbf{b}$  はカイネティクス係数、 $L$  は融液を表している。 $\mathbf{b}$  は結晶面方位に依存し、(3) 式で近似することができる<sup>1)</sup>。ただし、(0) は特異面でのカイネティクス係数、 $\mathbf{b}_{st}$  はステップ・カイネティクス、 $m$  は界面の傾きである。(0)および  $\mathbf{b}_{st}$  のそれぞれの影響を検討するために、表 1 に示す異なる四つの (0)と  $\mathbf{b}_{st}$  の組合せについて数値解析を行った。Case A は  $\mathbf{b}_{st}$  が無限大、すなわちカイネティクスの影響が無い場合に対応する。

図 2(a)に種結晶側の界面位置の時間変化を示す。最初に種結晶側の GaSb が溶解し、InGaSb 溶液が過飽和状態に達した後結晶成長が始まるため、界面位置は下降し、その後上昇に転じた。この図から、傾きが小さくなるにつれて、成長速度が遅くなることがわかる。Case A、B、C、D の成長速度はそれぞれ 0.36、0.32、0.23、0.22 mm/h である。これらの値を比較すると  $\mathbf{b}_{st}$  よりも (0)の方が成長速度に影響を与えることがわかる。これは界面の傾き  $m$  の値が比較的小さく、 $10^{-4}$  から  $10^{-7}$  までの範囲内にあるからである。本解析では上側が高温、下側が低温である線形の温度分布を与える(図 1)。このため、成長過程において、溶液内は上部で GaSb 濃度

が高い一方の濃度分布となり、GaSb の供給原料側から種結晶側への輸送は拡散律速となる。しかし、(2)式に示すように  $\lambda$  の値が小さくなるにつれて、 $C_i$  が大きくなる。その結果 GaSb の高さ方向の拡散速度が  $\lambda$  が小さい場合で遅くなり、種結晶側界面への GaSb 供給速度が減少したため、(1)式の右辺が小さくなり、結晶成長速度  $df/dt$  も遅くなると考えられる。また、InGaSb 結晶が成長するときに溶液中の GaSb 溶質の量は減少した。成長過程において、温度を一定に保ったので、溶液内における平衡組成を保持するために GaSb 供給原料が溶液中に溶解した。 $\lambda$  の値が小さければ小さいほど、種結晶側の成長速度が遅くなり、GaSb 溶質の取り込み速度が遅くなるので、GaSb 供給原料の溶解速度は小さくなった(図 2(b))。



(a) 下部



(b) 上部

図 2 界面位置の時間変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 1 件)

M.Arivanandhan, G.Rajesh, A.Tanaka, T.Ozawa, Y.Okano, Y.Inatomi and Y.Hayakawa, Bulk growth of InGaSb alloy semiconductor under terrestrial conditions: A preliminary study for microgravity experiments at ISS, Defect and Diffusion Form, 査読有, vol.323-325 pp.539-544 (2012).

M.Nobeoka, Y.Takagi, Y.Okano, Y.Hayakawa and S.Dost, Numerical smulation of InGaSb crystal growth by temperature gradient method under normal- and micro-gravity fields, J.Cryst.Growth, 査読有, vol.385, pp.66-71 (2013).

H. Minakuchi, Y. Takagi, Y. Okano, S.

Gima, S. Dost, The relative contributions of thermo-solutal Marangoni convections on flow patterns in a liquid bridge, J.Cryst.Growth, 査読有, vol 385, 61-65 (2014)

[学会発表](計 23 件)

M.Omprakash, M.Arivanandhan, R. Arun Kumar, H.Morii, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, Effect of solute transport on dissolution of Si into Ge melt and growth of SiGe, 第 60 回応用物理学関係連合講演会、29p-B6-4 (2013年3月29日)(神奈川県厚木市)。

岡野泰則、高木洋平、ハルヨ・ミルサンディ、延岡雅弘、稲富裕光、早川泰弘、InGaSb 混晶半導体作製に及ぼす重力の影響、化学工学会 第 79 年会、I224 (2014年3月17-19日)(岐阜大学)。

水口尚、儀間悟、岡野泰則、対流構造に及ぼす温度差と濃度差のマランゴニ対流の共存効果に関する数値解析、日本機械学会第 25 回計算力学講演会、(2013年10月)(岐阜大学)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

岡野 泰則 (OKANO, Yasunori)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号：9 0 2 0 4 0 0 7

(2)研究分担者

高木 洋平 (TAKAGI, Youhei)  
大阪大学・基礎工学研究科・助教  
研究者番号：4 0 4 3 5 7 7 2

早川 泰弘 (Hayakawa, Yasuhiro)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：0 0 1 1 5 4 5 3

水口 尚 (Minakuchi, Hisashi)  
琉球大学・工学部・助教  
研究者番号：0 0 1 1 5 4 5 3