

# 化合物半導体の凝固現象に及ぼす極性の影響の解明

所属：産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門

助成対象者：志賀 敬次

## 概要

InSb の一方向凝固過程における固液界面の成長を直接観察することにより、固液界面での  $\{111\}$  ファセットの形成と  $\{111\}$  極性の違いが化合物半導体の双晶形成と粒成長に及ぼす影響を明らかにした。InSb の固液界面と粒界の境界に形成する  $\{111\}$  ファセットで囲まれた溝の成長を観察した結果、粒界溝が双晶核形成の起点になることが分かった。また、成長方向  $\langle 111 \rangle$  の極性の違いにより固液界面に形成するファセットのマクロな形状が異なること、および、双晶形成頻度は成長方向が  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  より  $\langle 111 \rangle$  のほうが高くなることが分かった。固液界面のその場観察が化合物半導体の欠陥形成メカニズムの解明や凝固現象に及ぼす極性の影響の解明に有用であることを実験的に示した。

## abstract

This study clarified effects of the  $\{111\}$  facet formation and the  $\{111\}$  polarity on the twin boundary formation and the evolution of the solid-liquid interface during the solidification of compound semiconductors by direct observations of InSb solid-liquid interfaces. It was found that a groove bounded by  $\{111\}$  facet planes is formed at the junction of a grain-boundary and a solid-liquid interface, and twin boundaries are formed at the grain-boundary groove. The macroscopic shape of the faceted solid-liquid interface is influenced by the  $\{111\}$  polarity, and the twinning probability

during the solidification along the  $\langle 111 \rangle$  direction is higher than that along the  $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$  direction. This study demonstrates the importance of the direct observations to study the defect formation mechanism and the effect of polarity on the growth dynamics of compound semiconductors.

## 研究内容

### 「背景・目的」

化合物半導体は2種類以上の元素から構成されるため、SiやGeなど単元素半導体にはない極性という特性を持つ。化合物半導体の極性は、例えば立方晶系の閃亜鉛鉱構造の場合、 $\{111\}$ は代表的な極性面であり、 $\{111\}$ と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ では結晶学的に等価な面ではない。そのため、種結晶の面方位に $\{111\}$ を用いて結晶成長を行った場合、得られる結晶の品質が極性に依存する。例えば、GaAsは成長方向が $\langle 111 \rangle$ の場合、 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ よりも双晶形成頻度と転位密度が高くなることが報告されている[1]。一方、なぜ極性が欠陥形成に著しい影響を及ぼすかについては詳細な研究が少なく、種結晶の面方位の極性と凝固時の欠陥形成の関係については不明な点が多い。化合物半導体の欠陥形成メカニズムの解明に関連する既往研究では主に凝固後の結晶の組織観察が行われているため、いつ・どこで・どのように欠陥が形成したかについて直接的な証拠を得ることは難しい。凝固時の固液界面で欠陥が形成する条件を正確に知るためには固液界面の直接観察が必要である。

立方晶系の化合物半導体に特有の $\{111\}$ 極性が経験的に凝固時の欠陥形成頻度に影響を及ぼすことが知られているが、その根本的な原因については理解が進んでいない点に注目し、本研究では凝固時の固液界面のその場観察により $\{111\}$ 極性が粒成長の挙動や双晶形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

### 「実験方法」

InSbは、純度6NのInとSb粒を化学量論組成で混合し、アルゴン雰囲気中で溶解後に一方向凝固することで作成した。得られる試料は坩堝の壁面で核形成し成長した結晶であるため、ランダムな結晶方位の多結晶体（厚さ5mm）であった。電子線後方散乱回折法により結晶粒の面方位を測定し、成長方向が $\langle 111 \rangle$ に近い方位をもつ試料については化学エッチング法により $\{111\}$ 極性を決定して観察試料に用いた。また、 $\{111\}$ 極性が固液界面の発

展に及ぼす影響を正確に評価するため、市販の単結晶ウエハを成長方向が $\langle 111 \rangle$ となるように切り出し、薄片（厚さ 0.1 mm）試料も作成した。試料は石英るつぼ（ $24 \times 16 \times 11$  mm）の中に入れ、試料表面には石英製プレート（厚さ 0.1 mm）をかぶせた。固液界面その場観察装置は観察炉と長作動距離のレンズを備えたデジタルマイクロスコープの二つから構成される。観察炉は二つのカーボンヒーターを有し、ヒーターに与える出力の制御により炉内を加熱・冷却することで試料を溶解凝固する。二つのヒーターの出力を独立して制御することで炉内の温度勾配を制御できる。炉外においたデジタルマイクロスコープをもちいて固液界面の表面を観察し、撮影した動画から固液界面の移動速度を測定した。撮影した範囲における試料の結晶方位関係を電子線後方散乱回折法により決定した。

「結果・考察」

● 固液界面における双晶形成のその場観察とメカニズム解明 [4]

InSb の固液界面と  $\Sigma 9$  粒界の境界部分の形状の経時変化を撮影した写真および試料観察方位の逆極点図を図 1 に示す。 $\Sigma 9$  粒界と固液界面の境界には  $\{111\}$  ファセット面で囲まれた溝が形成した。この溝は固液界面の成長時、ある瞬間に急激に成長した後、溝の形状が変化した。観察範囲における結晶方位関係を調べた結果、粒界溝が急激に埋まった位置で  $\Sigma 9$  粒界から二つの  $\Sigma 3$  粒界が形成したことが分かった（図 1 の逆極点図）。これより、 $\Sigma 3$  双晶粒界が形成した瞬間に粒界溝が埋まり溝の形状が変化したこと、粒界溝が双晶核形成の起点になることが分かった。次に、粒界溝での双晶核形成に必要な過冷却度 ( $\Delta T$ ) を見積もるため、固相—固相—液相の 3 相境界モデル [2, 3] をもちいて双晶形成にともなう自由エネルギー変化を計算し、双晶核形成頻度 ( $P_{\text{twin}}$ ) と  $\Delta T$  の関係を調べた。計算結果を図 2 に示す。図 1 における双晶核形成頻度は  $\Sigma 9$  の移動距離より  $10^{-6}$  と決定でき、 $\Delta T$  は双晶形

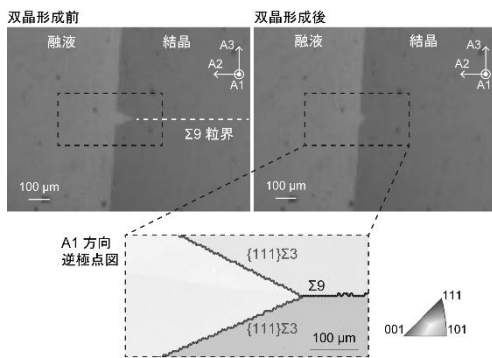


図 1 双晶形成前後における粒界溝の形状と観察範囲における試料の逆極点図。

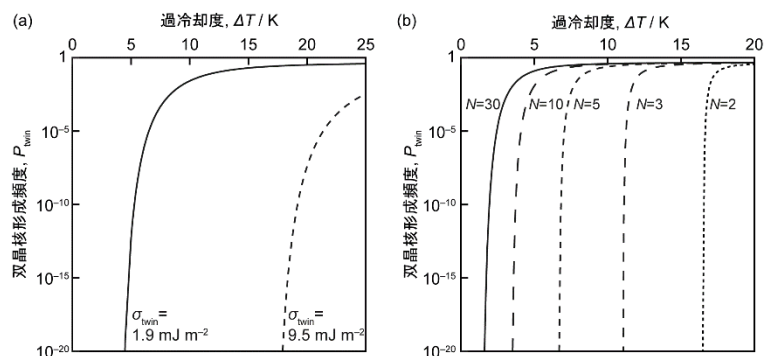


図 2 双晶核形成頻度 ( $P_{\text{twin}}$ ) と過冷却度 ( $\Delta T$ ) の関係: (a) 双晶形成エネルギー ( $\sigma_{\text{twin}}$ ) が  $P_{\text{twin}}$  に及ぼす影響 (b) 核形成組数 ( $N$ ) が  $P_{\text{twin}}$  に及ぼす影響。

成エネルギー ( $\sigma_{\text{twin}}$ ) が  $1.9$  と  $9.5 \text{ mJ m}^{-2}$  の場合、それぞれ  $6 \text{ K}$  および  $21 \text{ K}$  であった (図 2(a))。従来のモデルでは粒界溝で一組の核形成が起きることを仮定しているが、粒界溝の形状は 2 次元であることを考慮すると、同時に複数の核形成が生じる可能性がある。粒界溝で  $N$  組の複数の核形成が起き、そのうち一組が双晶核であることを考慮することで、双晶形成に必要な過冷却度が低下することを示した (図 2(b))。

●  $\{111\}$  極性が固液界面形状・双晶形成に及ぼす影響

厚さ  $5 \text{ mm}$  の InSb バルク結晶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 3 に示す。成長方向が  $\langle 111 \rangle$  では、動画の撮影範囲でマクロな固液界面形状の

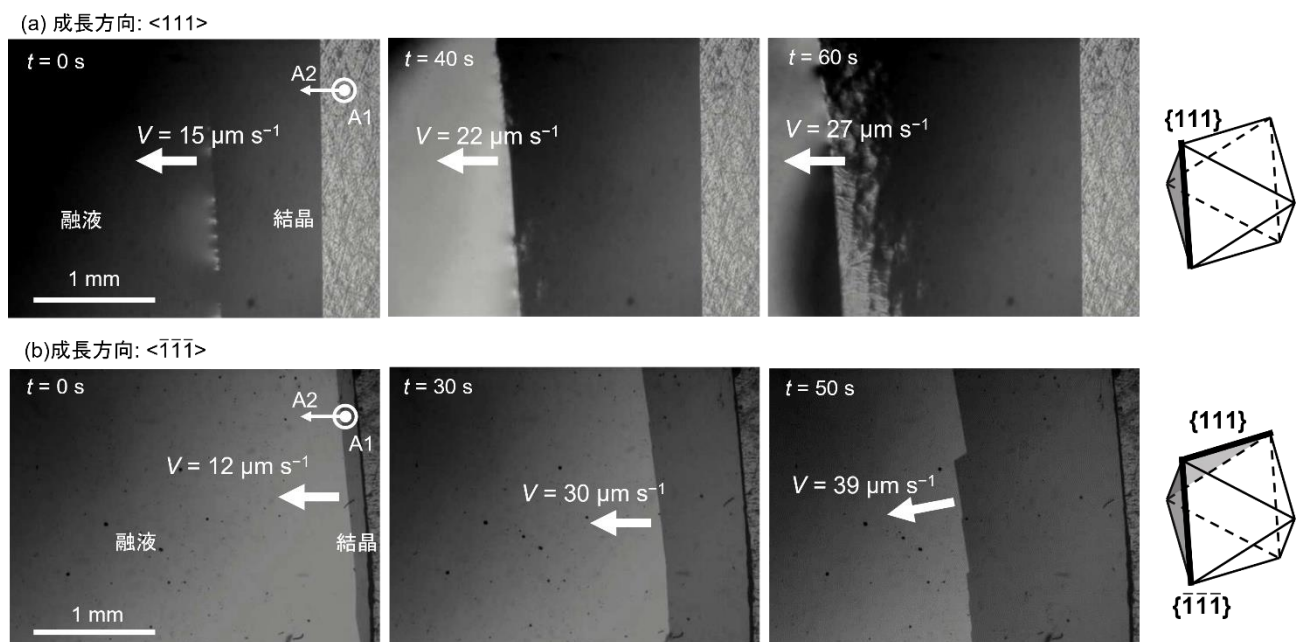


図 3 成長方向  $\langle 111 \rangle$  と  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  におけるバルク試料 (厚さ  $5 \text{ mm}$ ) の固液界面形状の経時変化の様子。  $\{111\}$  および  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  ファセット面の位置関係は右端のポンチ絵の通り。

変化は認められなかった。一方、成長方向が  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  の場合、凝固初期は平坦な形状であったが、凝固の進行とともに固液界面にマクロなステップが形成し、ステップの数は増加した。バルク結晶の試料では成長方向 (A2 方向) が正確には  $\langle 111 \rangle$  と平行ではないため、A2 方向が  $\langle 111 \rangle$  と平行になるよう単結晶ウエハを切り出して観察試料を作成し、凝固時の固液界面形状の変化を観察した。観察結果を図 4 に示す。ウエハ試料は厚みが  $0.1 \text{ mm}$  と薄く、エッチング法による  $\{111\}$  極性の判別は困難であった。しかしながら、固液界面に形成するファセットの位置関係から極性を推定することができる。A2 方向が  $\langle 111 \rangle$  の場合、固液界面の形状は融液に対して凹であり、 $60 \text{ s}$  での双晶形成まで固液界面形状は一定であった (図 4 (a))。双晶形成後、界面はジグザグ状になった。一方、A2 方向が  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  の場合、撮影時

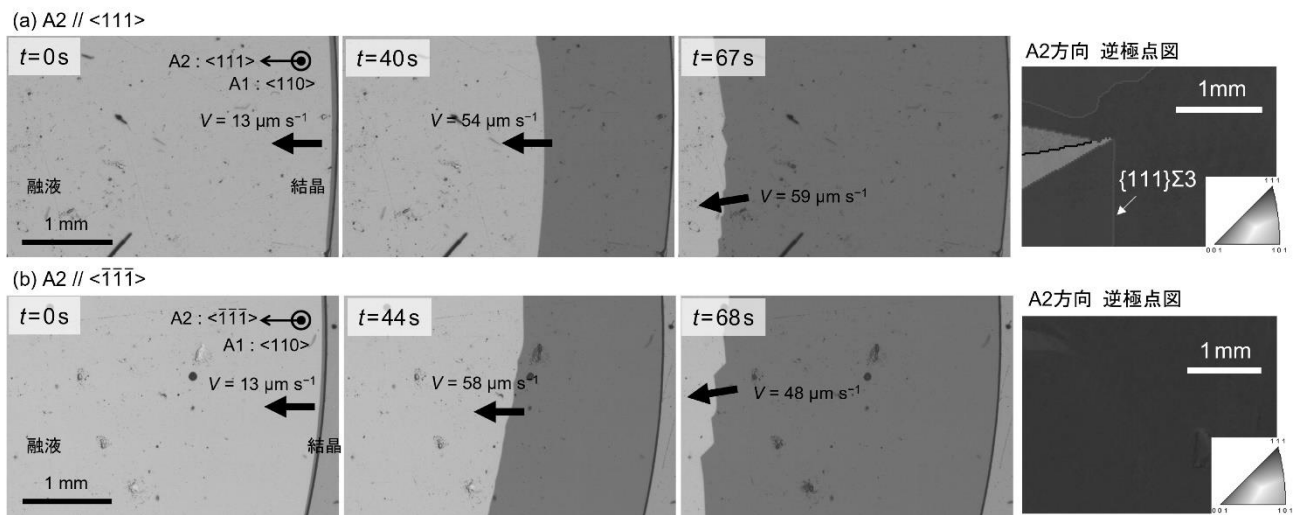


図4 成長方向 $\langle 111 \rangle$ と $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ におけるウエハ試料（厚さ 0.1 mm）の固液界面形状の経時変化の様子と観察範囲における試料の逆極点図。

間の範囲内で双晶粒界の形成は認められなかった。凝固初期には固液界面形状は融液に対して凹の形状であり、界面移動速度の上昇にともない固液界面はジグザグ状に変化し、マクロなステップが複数形成した(図4(b))。観察試料の結晶方位関係からステップは $\{111\}$ 、テラスは $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ に対応する。成長方向 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ でマクロな $\{111\}$ ステップが発達したことは、 $\{111\}$ 極性の違いにより成長カイネティクスに異方性があることを示唆し、 $\{111\}$ の成長速度は $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ よりも低い可能性がある。また、 $\{111\}$ 極性の違いによる成長速度の差は $\{111\}$ と $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ の微視的な固液界面の構造が違うことを示唆し、固液界面の構造の違いが凝固時の粒界の形成頻度に影響を及ぼすかもしれない。

「今後」

本研究では化合物半導体のモデル材料として InSb を選んだが、今後は GaAs や CdTe など実用材料として普及している化合物半導体にも研究対象を拡げたい。極性が固液界面における粒成長の挙動や双晶を含めて粒界・転位形成に及ぼす影響を明らかにすることで、高品質かつ大型の結晶成長に適した種結晶の面方位を決定する学理を構築したいと考えている。また、極性に限らず、固液界面に形成する結晶面の成長カイネティクスの異方性が粒成長や欠陥形成に及ぼす影響を基礎的に明らかにし、高品質な材料を安定的に得るための普遍的な凝固手法の確立を実現したい。

引用文献

[1] D. T. J. Hurle, A mechanism for twin formation during Czochralski and encapsulated

vertical Bridgman growth of III-V compound semiconductors, Journal of Crystal Growth, 147 (1995) 239-250.

[2] T. Duffar, A. Nadri, On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth, Scripta Materialia, 62 (2010) 955-960.

[3] H.K. Lin, C.W. Lan, Revisiting the twinning mechanism in directional solidification of multi-crystalline silicon sheet, Acta Materialia. 131 (2017) 1-10.

[4] K. Shiga, A. Takahashi, L. Chuang, K. Maeda, H. Morito and K. Fujiwara, Twin boundary formation at a grain-boundary groove during the directional solidification of InSb, Journal of Crystal Growth, 577 (2022) 126403.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

K. Shiga, A. Takahashi, L. Chuang, K. Maeda, H. Morito and K. Fujiwara, Twin boundary formation at a grain-boundary groove during the directional solidification of InSb, Journal of Crystal Growth, 577 (2022) 126403.

[口頭発表]

志賀敬次, 高橋温子, 前田健作, 森戸春彦, 藤原航三, 「InSb の双晶形成頻度と過冷却度の関係」, 日本金属学会 2021 年春期 (第 168 回講演大会), 2021 年 3 月.