

LE-VB GaP 単結晶の成長における Pyrolitic BN りつぼ材質の検討

川中岳穂・大元誠一郎・岡田 広(工博)

技術開発本部・材料研究所

Pyrolitic BN Crucible Characteristics in LE-VB GaP Single Crystal Growth

Takao Kawanaka・Seiichiro Oomoto・Dr. Hiroshi Okada

The wetting behavior between a B_2O_3 liquid encapsulant and a PBN crucible during LE-VB crystal growth was investigated. Nonwetting phenomena are strongly related to BN grain growth in the crucible wall, which is caused by the desolution and reprecipitation of BN in the B_2O_3 liquid. High density PBN crucibles were found to be resistive to such corrosion.

まえがき = 垂直ブリッジマン法 (VB 法 = Vertical Bridgman 法) は工業的に広くもちいられる単結晶の製造方法である引き上げ法とは異なり, りつぼ内で結晶を成長させる方法である。したがって,

- i) 直径制御が不要で装置の低コスト化が可能となる
- ii) 低温度勾配成長のため低転位密度の単結晶がえられる

などの特徴を有する。このため, 次世代単結晶成長技術としての期待が大きい。しかし, りつぼと結晶の間に反応, 固着を生じる場合には双晶化や多結晶化などを引き起こしやすく, 単結晶化歩留まりの低下が避けられない。

化合物半導体単結晶の VB 成長では PBN(Pyrolitic Boron Nitride = 熱分解窒化ほう素)製のりつぼをもちいた LE(Liquid Encapsulated)VB 法¹⁾が代表的である。これは, 第 1 図に示すように液体封止剤を原料と同時に充填する方法である。

液体封止剤は化合物半導体の融点よりも低い温度で軟化して液体状となる。そして, 融液上部を封止して成分元素の揮発を抑制するとともに, りつぼ内壁とぬれてフィルム状の層を形成するため, 結晶とりつぼとの直接の接触が回避されて上記双晶化や多結晶化が抑制される²⁾³⁾。

しかし, この場合にもりつぼと液体封止剤とのぬれが悪く, 液体封止剤による結晶の被覆が不完全な場合には双晶化や多結晶化を生じることがある。

筆者らは III-V 族化合物半導体である GaP 単結晶の成長に LE-VB 法を適用し, 無転位の単結晶をえることに成功した⁴⁾。このとき, 液体封止剤である B_2O_3 が完全に単結晶を被覆していた場合には光沢をもつなめらかな表面の単結晶が 100% の歩留まりでえられた。これに対して, 被覆が不完全な場合には荒れた光沢のない表面となり, 単結晶化率が 60% に低下することが明らかとなった。

また, GaP 単結晶成長に使用した PBN 製のりつぼの内面には脆い白色の変質層が形成される。この変質層は数 100 μm 程度の厚さに及ぶことがあり, りつぼ使用後の

洗浄などのプロセスにおいて容易に剥離するため, りつぼをいちじるしく消耗させる。PBN 材は CVD 法で製造されるため, 1mm 以上の厚みを与えることは難しく, また高価であることから, LE-VB 法における PBN 製のりつぼの長寿命化対策は工業化のうえで重要な課題となる。

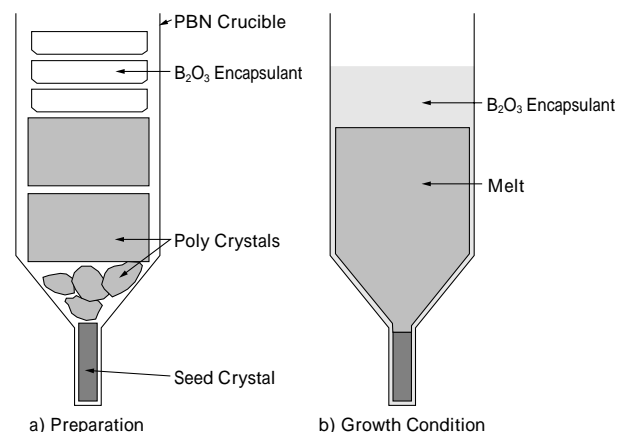
よって本研究では液体封止剤と PBN 製のりつぼとのぬれ性低下機構について検討し, 単結晶化歩留まりを向上させるとともに, 変質を抑制して PBN 製のりつぼの長寿命化をはかることを目的とした。

1. 実験方法

1.1 変質層の生成およびぬれ性低下機構の解明

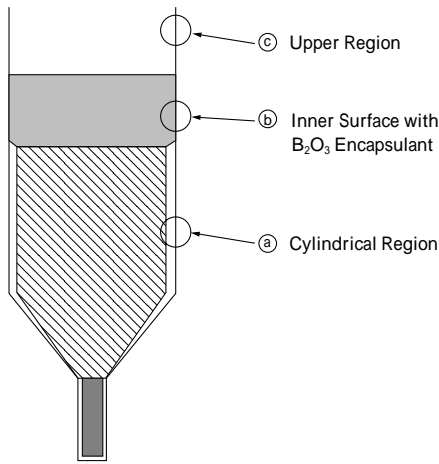
PBN 製のりつぼ内面の変質層の生成機構および, PBN 製のりつぼと液体封止剤とのぬれ性の低下機構について明らかにするために, 表面に光沢のえられなかった LE-VB GaP 単結晶の成長に使用した PBN 製のりつぼ内面 (>200 μm の変質層を生じたもの) について, 第 2 図に示す a ~ c の部分よりそれぞれ試料を採取し, パージン PBN 材と比較した。

PBN 製のりつぼは気相成長によって堆積して製造されるため, りつぼの側面には六方晶構造の c 面がひろがる構造となる。よって c 軸に沿ったりつぼ断面試料を作製



第 1 図 LE-VB 法における成長系概略図

Fig. 1 Schematic of LE-VB growth system



第2図 るつぼ内面分析試料採取部分
Fig. 2 Schematic of sampling

してSEMにより観察した。また、粉末X線回折による分析をおこなった。

1.2 PBN 材質の影響の評価

PBN 製るつぼ内面の変質層の形成反応を制御する因子としてPBNの物性に着目し、単結晶成長にもちいたPBN 製るつぼおよびバージンPBN材との比較をおこなった。

物性測定試料としては液体封止剤とのぬれが完全であり、表面に光沢のある単結晶がえられたるつぼ(#05)およびぬれが不完全であり表面に光沢のない単結晶がえられたるつぼ(#06)を選んだ。試料は変質の影響を避けるため、融液および液体封止剤と接触していなかった上部外側の一部を切り出した。比較試料として密度の異なる3種類のバージンPBN材をもちいた。

まず、密度はアルキメデス法により測定した。次に、るつぼの断面(六方晶構造のa面)、るつぼの側面(六方晶構造のc面)のそれぞれについてX線回折プロファイルを与えることにより、回折ピークの半値幅から面間隔および結晶子サイズを算出した。さらに、配向度は、

$$\left(\frac{I_a(002)}{I_a(100)} \right) / \left(\frac{I_c(002)}{I_c(100)} \right)$$

$I_a(002)$: a面における(002)方位の回折強度

$I_a(100)$: a面における(100)方位の回折強度

$I_c(002)$: c面における(002)方位の回折強度

$I_c(100)$: c面における(100)方位の回折強度

により算出した。

さらに、密度の異なるPBN製るつぼをもちいて実際に液体封止剤およびGaP原料を充填し、融液が形成される温度(1480℃)、圧力(80kgf/cm²)まで昇温加圧して変質層を生成させた。それぞれについてSEMによる観察をおこない、変質層の厚みおよび成長した結晶粒サイズを測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 変質層の生成およびぬれ性低下機構の解明

写真1に変質層の生じたPBN製るつぼ内面およびバージンPBN材の断面のSEM観察写真を示す。

結晶直胴部付近のるつぼの内面(第2図a部)では写真1(a)に示すように多角形の薄片状の結晶粒の成長が観察された。るつぼ内面(単結晶側)ほど粒径が拡大し、大きさは最大で約1μm程度であった。

液体封止剤が単結晶上部に留まっていた部分(第2図b部)を写真1(b)に示す。この部分では薄片状の結晶粒がのり状の物質で固められたような状態が観察された。これを温メタノールで処理したところ、写真1(a)と同様の状態がえられた。

バージンPBN材の断面写真写真1(c)ではPBNに特徴的な層状の構造が観察されており、同様の状態がるつぼ上部より採取した試料(第2図c部)においても観察された。

第3図に粉末X線回折プロファイルを示す。薄片状の結晶粒が成長した部分の回折プロファイル(第2図a部)からはh-BNのみが同定された。すなわち、GaP単結晶成長後のPBN製るつぼ内面の脆い白色の変質層はBN結晶粒が成長して形成されていることがわかった。

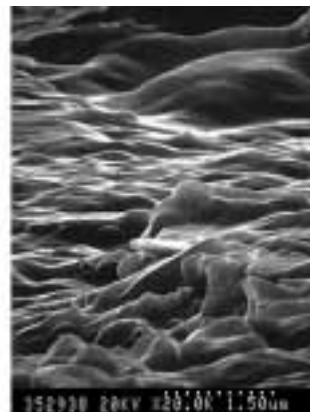
液体封止剤としてもちいたB₂O₃は温メタノールに容易に溶解する。第2図bの部分を温メタノールで処理したのも同様にh-BNが同定されたことから、写真1(b)に示す状態は薄片状のBN結晶粒が成長し、さらに隙間に侵入したB₂O₃が固化したものであると考えられる。

バージンPBN材ではh-BNのピークがブロード化したプロファイルがえられた。また、るつぼ上部において同様のプロファイルがえられたことから、融液および液体封止剤と接触していない部分ではBN結晶粒の成長が

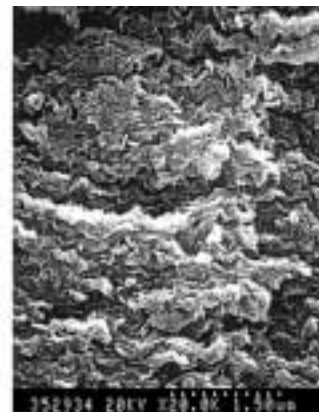
写真1 SEM観察写真
Photo 1 Photograph of SEM image



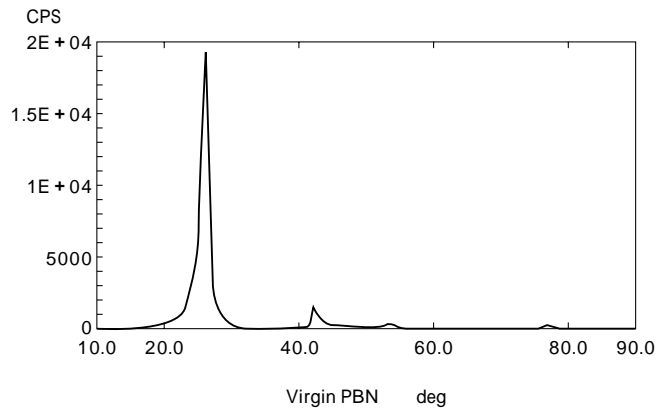
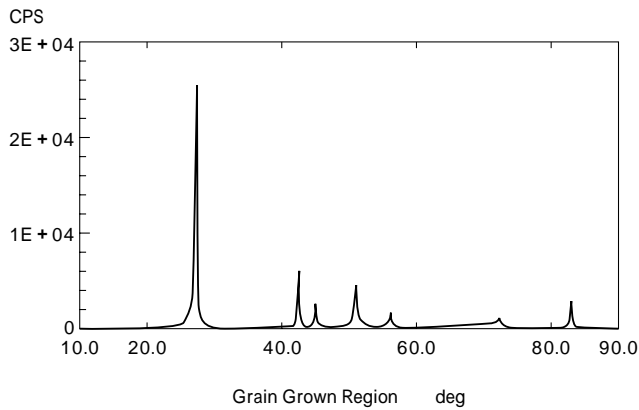
(a) Cylindrical Region



(b) Inner Surface with B₂O₃ Encapsulant



(c) Virgin PBN



第3図 X線回折プロファイル
Fig. 3 X-ray powder diffraction profiles

進んでいないことがわかった。

以上の結果から、PBN 製るつぼ内面の変質層は B_2O_3 単独、または、 B_2O_3 と GaP 融液の存在下で生じる PBN の B_2O_3 への溶解 BN 結晶粒の析出であると推定される。

また、液体封止剤による単結晶の被覆が不完全となったことについては、次のように考えられる。

単結晶成長プロセスにおいて融液の形成当初には PBN と液体封止剤である B_2O_3 のぬれ性は良く、るつぼと融液のぬれ性が悪いため、るつぼ内面はすべて液体封止剤によって覆われていた。しかし、BN 結晶粒の成長の進行とともにるつぼと液体封止剤のぬれ性が低下し、融液とるつぼとが直接接触した。

PBN 製るつぼと液体封止剤とのぬれについて説明するためにヤングの式(1)を適用すると、

$$\sigma_{SL} - \sigma_s + \sigma_L \cos \theta = 0 \dots\dots\dots (1)$$

- σ_{SL} : るつぼ材と液体封止剤の界面張力
- σ_s : るつぼ材の表面張力
- σ_L : 液体封止剤の表面張力
- θ : るつぼ材と液体封止剤の接触角

となる。 $0 < \theta < 90^\circ$ のときにはるつぼと液体封止剤はぬれ、 $\theta > 90^\circ$ のときにはぬれなくなる。

一般に結晶粒の成長では成長速度の速い面が先に成長するため、最終的に結晶粒は成長速度の遅い面で囲まれる。このとき、成長速度の遅い面は表面自由エネルギーの小さい面、すなわち表面張力の小さい面であるから、BN 結晶粒の成長した層ではもとの PBN 材とくらべてるつぼ材の表面張力が小さくなると考えられる。すなわち、 σ_s が小さくなることにより接触角 θ が 90° より小さくなるための条件(ぬれるための条件)を満たさなくなるものと考えられる。

また、結晶粒が成長することにより、面粗さが増大す

るが、凹凸のある面のぬれに対してはウエンゼルのよれば、式(1)の σ_{SL} の代わりに w をもちいて式(2)が定義されている。

$$\cos \theta = \frac{w}{r} \dots\dots\dots (2)$$

- w : みかけの接触角
- r : 滑らかな面の実際の面積

これは表面積が増大することによって、ぬれやすい場合にはますますぬれやすく、ぬれにくい場合にはさらにぬれにくくなることを示している。このため、BN 微結晶粒の成長による面粗さの増大も本稿における PBN 製るつぼと液体封止剤とのぬれ性の低下を説明できる。

したがって、液体封止剤による単結晶の完全被覆を実現して単結晶化の歩留まりを向上させるためには、るつぼ内面での BN 結晶粒の成長を抑制しなければならない。さらにこのことは PBN 製るつぼの消耗を低減させる効果を同時にもたらすと考えられる。

2.2 PBN 材質の影響の評価

測定結果の一覧を第1表に示す。

1) 密度と結晶子サイズの関係

PBN 材における配向性を持つ極微細な結晶粒は、粒成長した一般的なセラミックスの構造とは異なるため、結晶子と呼ばれている¹⁾。高密度になると a 軸方向の結晶子サイズ (L_a) は大きくなっている。

2) 密度と格子面間隔の関係

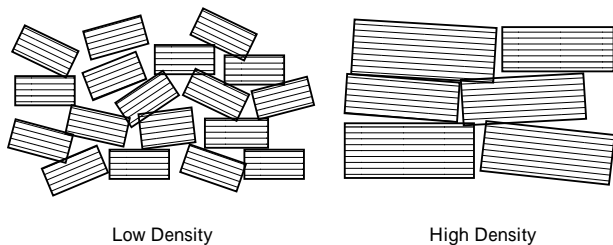
高密度になると面間隔が小さくなる傾向にある。今回の測定において面間隔は $3.45 \sim 3.41$ であり、Moore ら⁶⁾によれば Type1 構造 (turbostratic な構造、 $a > 3.40$) の範囲にすべて入っている。すなわち、もとの PBN 材は配向性を持つ極微細な結晶子からなる構造であり、当初から結晶粒の成長した構造ではなかったことがわかる。

3) 密度と配向度の関係

#06 成長後の配向度は #05 にくらべて 1/10 と小

第1表 PBN 材質物性測定結果
Table 1 Property of PBN

Sample	Density g/cm ³	Lattice Parameter c0/2 (002) [Å]	Orientation PO	Grain Size(c axis) Lc [Å]	Grain Size(a axis) La [Å]
#05	2.16	3.42	153	65	160
#06	1.95	3.45	13.3	68	70
Virgin (Low Density)	1.90	3.45	210	62	46
Virgin (Medium Density)	2.06	3.43	42	62	72
Virgin (High Density)	2.18	3.41	57	65	158



第4図 PBN構造のモデル⁵⁾
Fig. 4 Schematic structure of PBN

さい。また、高密度になると配向度が高くなる傾向にある。

PBNは配向性を持つ構造であるため、反応し易い面方位の大小が B_2O_3 中へのPBNの溶解の反応性に差をもたらすと考えられる。Mooreら⁵⁾によれば、PBN合成時の反応温度などの条件によって密度に相違が生じることが示されている。また、この密度の相違は結晶粒の大きさや配向度に差をもたらすことがMatsudaら⁶⁾⁷⁾によって示されている。

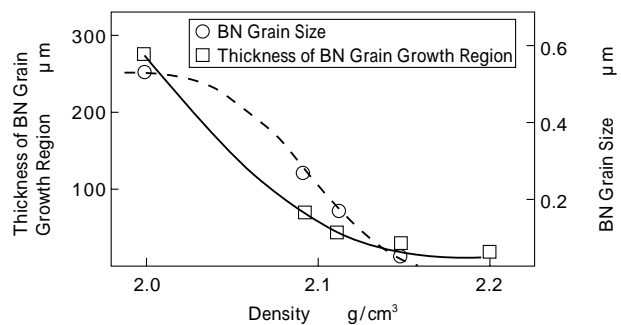
第4図にMatsudaらの文献⁶⁾に示されているPBNの密度による構造の相違についてのモデルを示す。密度が低い場合には配向度は低く結晶子サイズも小さい。いっぽう、密度が大きい場合には配向度が高くなるとともに結晶子サイズも大きくなり、るつぼ内面にはc面が大きく広がる構造となる。本研究においてもこのモデルと一致した結果がえられた。

ところで、BNはグラファイトに似た結晶構造を持つため、c面においてはa面のように反応にあずかる結合端がない。よって、c面の配向度が高くなることはPBNの B_2O_3 中への溶解性が小さくなると考えられる。また、a軸方向でのみ結晶子サイズが大きくなることはc面に対するa面の表面積の割合を低減させ、溶解反応をさらに低下させると考えられる。つまり、高密度(高配向度)のPBN製るつぼをもちいることにより、PBNの B_2O_3 中への溶解 BN結晶粒の成長を低減することができると考えられる。

次に、密度の異なるPBN製るつぼによる昇温試験の結果を第5図に示す。

低密度のるつぼにおいては変質層の厚みは約 $280\mu m$ に達し、BN結晶粒は平均約 $0.5\mu m$ の大きさに成長している。これに対して、高密度のるつぼでは変質層の厚みは $30\mu m$ 以下であり、明瞭な結晶粒の成長は確認されなかった。

以上の結果より、高密度(高配向度)のPBN製るつぼを使用することにより、るつぼ内面でのBN結晶粒の成長を抑制できることが判明した。また、GaP単結晶



第5図 PBN製るつぼ内面変質層の生成試験結果
Fig. 5 Growth size of BN grain and thickness of BN grain growth region

の成長に適用して比較した結果では、低密度のPBN製るつぼでは単結晶化の歩留まりは60%であったのに対して、高密度のるつぼでは100%であった。さらに、低密度のるつぼでは3回程度で破損したのに対して、高密度のるつぼでは10回程度の使用が可能となり、寿命が向上した。

むすび=LE-VB GaP単結晶成長における液体封止剤とPBN製るつぼとのぬれ性低下機構について検討し、以下の結果をえた。

- 1) GaP単結晶成長後のるつぼの内面には脆い白色の層が形成される。これはPBNが液体封止剤である B_2O_3 中へ溶解し、ふたたび析出したBN結晶粒の成長層である。
- 2) BN結晶粒の層が成長することにより、PBN製るつぼ内面の表面張力が低下して液体封止剤とPBN製るつぼとのぬれ性が悪くなる。
- 3) 高密度のPBNではc面の配向度が高くなり、結晶子サイズも大きくなるため、 B_2O_3 との反応が低減され、BN結晶粒の析出が抑制される。これにより、液体封止剤による結晶の完全被覆が実現して100%の単結晶化歩留まりがえられるとともに、PBN製るつぼの長寿命化が可能となる。

参考文献

- 1) 久保田芳宏：電子材料，Vol.7(1985)，p.34.
- 2) K. Hoshikawa et al. : J. Crystal Growth ,Vol.94(1989)，p.643.
- 3) H. Okada et al. : J. Crystal Growth ,Vol.172(1997)，p.361.
- 4) 川中岳穂ほか：第58回応用物理学会学術講演会予稿集，(1997)，p.381.
- 5) A. W. Moor : J. Crystal Growth ,Vol.106(1990)，p.6.
- 6) T. Matsuda et al. : J. Materials Science ,Vol.23(1988)，p.509.
- 7) T. Matsuda et al. : J. Materials Science ,Vol.23(1986)，p.649.