

学 位 論 文 題 名

気相法による ZnSe 単結晶の育成に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、光情報処理の分野において、半導体発光素子が重要な役割を果たすようになってきている。とくに、光ディスクの高密度化などの要求のため、青色発光素子はその期待が高まっている。青色発光素子材料である ZnSe は広範な研究が展開され、発光ダイオード、半導体レーザとして試作が行われているが、その性能、安定性の向上は重要な課題となっている。これらの素子は GaAs 基板上にエピタキシャル成長法により成長した ZnSe 単結晶を用いて作製されている。より高性能な素子作製には、格子整合がとれる ZnSe 単結晶基板の供給が不可欠と考えられている。本研究では、エピタキシャル成長用の基板を得ることを目的とし、新しい ZnSe 単結晶の成長法を確立すると共に、その評価法および加工法についても詳細な検討を加えた。

ZnSe 単結晶の成長法はさまざまな方法で試みられているが、過去の研究を詳細に調査、概観し、とくにヨウ素輸送法と昇華法についてはエピタキシャル成長用の基板を得る可能性が残された方法であるので、両方法による ZnSe 単結晶の気相成長を試みた。

ヨウ素輸送法では、まず垂直に配置した石英アンブル中で種結晶を用い成長を行った。種結晶方位は (111)A 面が最も適しており、アンブル先端角度を 60° 程度にすることが望ましいことがわかった。また、成長速度は 11mg/hr 程度が限界であり、それ以上の成長速度では多結晶が得られた。また、大型結晶を得るために長時間成長させると、成長結晶面に新しく結晶核が生成しそれが成長し、さらに異常成長することが認められた。つぎに、収率の向上、異常成長の低減を目的とし、アンブル形状、成長形態の制御などに検討を加えた。その結果、アンブルを鉛直方向から斜めに配置し、さらに種結晶の 2 次元的配置を考慮して成長させることにより、成長速度の増加、異常成長の低減がはかられた。また、結晶の生成収率向上のために、電気炉中にアンブルを複数本仕込むことを行い、1 回の成長で、良質の同一形状を持つ単結晶が 2~3 個得ることに成功した。ヨウ素輸送法で得られた単結晶について、物理的、化学的手法で評価した。この方法で得られた結晶の特徴として、転位密度の低いことがあげられる。従来の報告では転位密度が $10^4/\text{cm}^2$ 程度とされていたが、本研究によって得られた結晶中には $10^2/\text{cm}^2$ 程度の転移密度の極端に少ない部分もあり、良質な結晶であることがわかった。

昇華法では、ヨウ素輸送法と同様に石英アンブル中で成長を行い、成長条件を検討すると共に、ヨウ素輸送法との比較を行った。昇華法で得られた結晶中にはヨウ素輸送法で得られたものより双晶が高密度に含まれていた。双晶はエピタキシャル成長用の基板を得るという観点から好ましくなく、成長方法としてはヨウ素輸送法が優れていることが明らかとなった。

エピタキシャル成長用の基板を得るためには、研磨および表面エッチング工程が重要で

ある。エッチングは研磨の加工歪みを取り除き、良好な結晶性をもつ最表面層を出すために行う。しかし、ZnSe単結晶のエッチングと加工歪みに関する定量的な研究は過去に行われていない。したがって、電子線回折法、X線二結晶法により加工歪み層を評価し、結晶構造と変質層の深さの関係を検討した。これらの関係を明かにしたのは本研究が初めてである。ダイヤモンド研磨剤で研磨を行った場合、研磨した後の最表面層は多結晶化していた。このような表面層をエッチングにより取り除くにしたがって、X線二結晶法で測定したロッキングカーブ半値幅は減少し、あるところで結晶本来の値を示すようになった。その深さは研磨粒子の大きさにも依存するが、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の深さに達していた。これは加工歪みの層がこの深さにまで存在することを意味している。スムーズな表面を保ったまま、この歪み層を除去できるエッチング液の検討を行った。まず、種々の結晶のエッチングに用いられている既知のエッチング液により、ZnSe(100)面のエッチングを行った。しかしながら、スムーズな表面を得ることはできなかった。そこで、比較的規則正しいエッチング特性を示したBr₂-MeOH液に注目しエッチング特性の把握を行った。その結果、エッチング速度は(111)B面が(111)A面よりも著しく遅いために、特定の微細構造が出現することがわかった。これを解消するために、Zn金属を塩酸に溶解し、その溶液とBr₂-MeOH液を混合した新しいエッチング液とした。この液でエッチングすることにより、微細構造の発生をおさえ、スムーズな表面を保って加工歪み層を取り除くことに成功した。

最後に、本研究で得られた単結晶はエピタキシャル基板用結晶として優れており、エピタキシャル膜の結晶性を向上させること、また、新しく調製したエッチング液はスムーズな表面を保って加工歪み層を取り除くことができる液であることを明かにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 古 市 隆三郎

副 査 助教授 嶋 田 志 郎

学 位 論 文 題 名

気相法による ZnSe 単結晶の育成に関する研究

近年、光情報処理の分野において、半導体発光素子が重要な役割を果たすようになってきている。とくに、光ディスクの高密度化などの要求のため、青色発光素子はその期待が高まっている。青色発光素子材料であるZnSeは広範な研究が展開され、発光ダイオード、半導体レーザとして試作が行われているが、その性能、安定性の向上は重要な課題となっている。これらの素子はGaAs基板上にエピタキシャル成長法により成長したZnSe単結晶を用いて作製されている。本研究では、より高性能な素子作製のために格子整合がとれるエピタキシャル成長用ZnSe単結晶基板を得ることを目的とし、その新しい単結晶の成長法を確立すると共に、その評価法および加工法についても詳細な検討を加えている。

著者は、さまざまな方法で試みられているZnSe単結晶の成長法の過去の研究を詳細に調査、概観し、とくにヨウ素輸送法と昇華法においてはエピタキシャル成長用の基板を得る可能性が残された方法であると結論し、両方法によるZnSe単結晶の気相成長を試みた。

ヨウ素輸送法では、まず垂直に配置した石英アンブル中で種結晶を用い成長を行った。種結晶方位は(111)A面が最も適しており、アンブル先端角度を 60° 程度にすることが望ましいことを明らかにしている。また、成長速度は 11mg/hr 程度が限界であり、それ以上の成長速度では多結晶が得られた。また、大型結晶を得るために長時間成長させると、成長結晶面に新しく結晶核が生成しそれが成長し、さらに異常成長することが認められた。つぎに、収率の向上、異常成長の低減を目的とし、アンブル形状、成長形態の制御などに検討を加えた。その結果、アンブルを鉛直方向から斜めに配置し、さらに種結晶の2次元的配置を考慮して成長させることにより、成長速度の増加、異常成長の低減がはかられた。また、結晶の生成収率向上のために、電気炉中にアンブルを複数本仕込むことを行い、1回の成長で、良質の同一形状を持つ単結晶が2~3個得ることに成功した。ヨウ素輸送法で得られた単結晶について、物理的、化学的手法で評価した。この方法で得られた結晶の特徴として、転位密度の低いことがあげられる。従来の報告では転位密度が $10^4/\text{cm}^2$ 程度とされていたが、本研究によって得られた結晶中には $10^2/\text{cm}^2$ 程度の転位密度の極端に少ない部分もあり、良質な結晶であることを明らかにした。

昇華法では、ヨウ素輸送法と同様に石英アンブル中で成長を行い、成長条件を検討すると共に、ヨウ素輸送法との比較を行った。昇華法で得られた結晶中にはヨウ素輸送法で得られたものより双晶が高密度に含まれていた。したがって、双晶はエピタキシャル成長用の基板を得るという観点から好ましくなく、結晶成長方法としてはヨウ素輸送法が優れていると結論している。

エピタキシャル成長用の基板を得るためには、研磨および表面エッチング工程が重要で

ある。エッチングは研磨の加工歪みを取り除き、良好な結晶性をもつ最表面層を出すために行う。しかし、ZnSe単結晶のエッチングと加工歪みに関する定量的な研究は過去に行われていない。したがって、電子線回折法、X線二結晶法により加工歪み層を評価し、結晶構造と変質層の深さの関係を検討した。これらの関係を明かにしたのは本研究が初めてである。ダイヤモンド研磨剤で研磨を行った場合、研磨した後の最表面層は多結晶化していた。このような表面層をエッチングにより取り除くにしたがって、X線二結晶法で測定したロッキングカーブ半値幅は減少し、あるところで結晶本来の値を示すようになった。その深さは研磨粒子の大きさにも依存するが、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の深さに達していた。これは加工歪みの層がこの深さにまで存在することを意味している。スムーズな表面を保ったまま、この歪み層を除去できるエッチング液の検討を行った。まず、種々の結晶のエッチングに用いられている既知のエッチング液により、ZnSe(100)面のエッチングを行った。しかしながら、スムーズな表面を得ることはできなかった。そこで、比較的規則正しいエッチング特性を示したBr₂-MeOH液に注目しエッチング特性の把握を行った。その結果、エッチング速度は(111)B面が(111)A面よりも著しく遅いため、特定の微細構造が出現することがわかった。これを解消するために、金属亜鉛を塩酸に溶解し、その溶液とBr₂-MeOH液を混合し新しいエッチング液とした。この液でエッチングすることにより、微細構造の発生をおさえ、スムーズな表面を保って加工歪み層を取り除くことに成功している。

最後に、本研究で得られた単結晶はエピタキシャル基板用結晶として優れており、エピタキシャル膜の結晶性を向上させること、また、新しく調製したエッチング液はスムーズな表面を保って加工歪み層を取り除くことができる液であることなどを明かにした。

これを要するに、著者は、ZnSe単結晶の育成にヨウ素輸送法を適用し、エピタキシャル基板用結晶の育成とその評価に新しい知見を得たものであり、半導体工学の進歩に対して貢献するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。