微小重力下での結晶成長*

栗林一彦**

Solidification and Crystal Growth under Microgravity / Kazuhiko KURIBAYASHI

Key words : solidification, crystal growth, diffusion, convection, microgravity

1. 結 言

良い結晶の条件とは何であろうか。半導体を例にとれば、欠陥がないこと、必要な量の不純物（ドーパント）が均一に分布していることであろう。特に、ドーパントの分布は、デバイスの性能に著しい影響を及ぼすところから、この点の改善は急務といえる。ドーパントの不均一分布の例としては、育成結晶の長手（成長）方向に見られるマクロ偏析と、セル状晶、樹枝状晶の発生に伴うミクロ偏析が代表として挙げられる。図1¹⁾は、液相内に攪拌がある場合のマクロ偏析を模式的に示したものである。流れの程度（完全混合、部分混合）により異なった分布となり、均一な分布の実現には流れのない拡散支配の成長の必要性が理解される。一方、ミクロ偏析は、固液界面の不安定化の問題としてとらえることができるが、液相内の流れは界面形態の不安定化を促すという報告もあり²⁾、いずれにしても、ドーパントの均一分布の実現には流れの抑制が欠かせないといえる。流れを抑える手段として、地上では磁場を付加する等の工夫が試みられているが、電導性融液に限られることに加えて、流れを完全に抑えるには極めて大きな磁場が要求される。したがって大型結晶への適用が困難となり、現状では必ずしも有効な手段とはいえない。無重力環境とすることで、これらの問題を一挙に解決することに期待が集まっているが、その一方で、どの程度の微小重力環境が必要であるか等についての定量的な解析はほとんど行われていない。本稿は、このような観点から、地上における結晶成長過程で生ずる液相中の流れとその影

響について述べ、次いで、微小重力環境とすることで期待できる効果と、その効果の定量的予測について述べる。

2. 流れと凝固、結晶成長

融液からの結晶成長過程を固液界面で見た場合、界面における原子、分子の取込みを支配する界面カINETIXSは、金属および多くの半導体では極めて速く、結晶成長過程の多くは界面近傍の液相中の物質輸送に律速される³⁾。物質輸送には流れと拡散があり、拡散支配の結晶成長過程は、 G_L （液相中の温度勾配）、 R （凝固速度）、 C （溶質濃度）、 D_L （液相中の溶質の拡散係数）、 k_0 （分配係数）、 m （液相線の勾配）等をパラメータとして記述されることはよく知られている。表1は、拡散の駆動力である濃度差 ΔC と温度差 ΔT と、プロセス領域の大きさ x_c を、これ

図1 ブリッジマン成長後の溶質分布¹⁾

表1 ブリッジマン成長に対しての $x_c, \Delta C, \Delta T$

x_c	ΔC	ΔT
$\frac{D_L}{R}$	$\frac{(1-k_0)C_0}{k_0}$	$\frac{G_L D_L}{R}$

* 原稿受付 平成3年3月8日

** 宇宙科学研究所（相模原市由野台3-1-1）

図2 ブリッジマン成長の模式図⁴⁾

らのパラメータで表したものである。ただし、いずれも定常状態であり、 x_c は溶質原子の拡散プロセス領域の大きさを意味する。

重力下では、濃度差、温度差は溶質、熱の拡散のみならず自然対流の駆動力となり、それらの大小により物質輸送の形態が決まる。通常 D_L は小さく、また x_c は系の大きさ H (通常は液相の高さ) に比べて十分に小さい。これは融液内に流れが存在する場合でも、界面近傍には溶質原子の拡散が支配的となる領域が形成されることを意味するが、一方シュミット数 $Sc = \nu/D_L$ (ν : 動粘性係数) は通常 $\gg 1$ 、ブランドル数 $Pr = \nu/D_T$ (D_T : 熱拡散率) は $\ll 1$ であるため、物質輸送は対流の影響を容易に受けることになる。ここでは、まず熱対流による溶質原子の輸送がマクロ偏析に及ぼす影響について述べ、次いで、熱と溶質の輸送が結合した熱溶質対流 (thermo-solutal convection) に触れることにする。

2.1 熱対流とマクロ偏析

図2⁴⁾に示すような水平ブリッジマン法による結晶成長を考えよう。問題を単純にするため平滑な界面の二次元問題とする。この場合凝固に伴って界面から液相中に排出される溶質のフラックス J_1 は、 C_L, C_s をそれぞれ界面における液相側、固相側の溶質濃度とすると、次式

$$\begin{aligned} J_1 &= D_L \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \\ &= R(C_L - C_s) \\ &= R(1-k)C_L \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる。固液界面における液相中の濃度勾配を

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \sim \frac{C_L - C_\infty}{x_c} \quad (2)$$

と置くと、式(1)は

$$\frac{C_L}{C_\infty} = \frac{1}{1 - (1-k_0)\Delta} \quad (3)$$

となる。したがって $C_\infty - C_s = \Delta C^{\text{seg}}$ とすれば、結晶の成長方向のマクロ偏析は

$$\left(\frac{\Delta C^{\text{seg}}}{C_\infty} \right) = \frac{(1-k_0)(1-\Delta)}{1 - (1-k_0)\Delta}, \quad 0 \leq \Delta \leq 1 \quad (4)$$

で表される。ここで Δ は偏析パラメータであり、

$$\Delta = \frac{x_c}{D_L/R} \quad (5)$$

で定義される値である。拡散支配の定常状態 ($\Delta = 1$) では $\Delta C^{\text{seg}}/C$ は ~ 0 となる。また $\Delta = 0$ は完全攪拌混合に相当する (但し C_∞ は界面から無限遠方での溶質濃度)。もとより無重力下では $\Delta = 1$ となり、成長方向のマクロ偏析は生じない。つまり Δ の大きさが分かればマクロ偏析の程度が評価できることになる。それでは Δ を決めるものは一体何であろうか。いうまでもなく液相中の攪拌の程度である。これを見積もるには、液相中の物質輸送の駆動力として①バルク中の温度勾配と、②界面における局所的な濃度勾配を、また、特性長さとして①系の幾何学的な大きさ H, L (それぞれ液相の高さ、長さ) と、②濃度差による浮力が働く領域 ($x_c (= D_L/R)$) を導入する必要がある。このような準備を行うと、系は Pr, Sc, Gr 、グラスホフ数 Gr 、拡散ペクレ数 Pe_c, k_0 の5つのパラメータで表されることになるが、前述のように、一般の金属、半導体の融液では Pr が小さく、 Sc が極めて大きい。したがって、第一近似では溶質の輸送だけが対流の影響を受けるとみなせる。この場合、駆動力の無次元数としては、 Gr と Pe_c

$$Gr = g\beta_c G_L H^4 / \nu^2 \quad (6)$$

$$Pe_c = \frac{RH}{D} \quad (7)$$

のみを考えればよいことになる。ただし β_c は溶質濃度の変化による液体密度の変化率である。

融液中に対流が存在する場合でも、界面ではすべり無しの条件 (no-slip condition) が成立すると考えられるので、界面近傍には拡散輸送が支配的となる領域が存在することになる。Camelら⁵⁾は、無次元化した L と、有効分配係数 k_{eff}

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{1 - (1-k_0)\Delta} \quad (8)$$

により、上記の駆動力に対して6つの領域が現れることを示した (図3)。すなわち b, d, f, 拡散境界層内の

図3 物質輸送過程の領域図⁵⁾

流れが凝固速度を上回る場合であり、溶質の輸送は主に対流による。a, e, 流れが停留する領域が拡散境界層よりも大きい場合であり、溶質の輸送は主に拡散による。c, 拡散が相対的に速い場合、すなわち試料長さ、凝固速度が小さい場合である。図は、同時に予想されるマクロ偏析のプロフィールをも示している。すなわちb, cは完全混合、d, fは部分混合に対応している。直ちに分かるようにb, cはScheil則⁶⁾

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k-1} \quad (9)$$

が満たされる領域である (C_0 : 平均濃度, f_s : 固相の分率)。通常 L は十分大きいとみなせるので、cは検討の範囲外といえる。水平ブリッジマン法によるバルク半導体の結晶成長は、例外なくbあるいはd, fの領域に属することは、 Gr と Pe_c を求めてみれば明らかであろう。一つの例として、図中に★で示した位置に対応するケースを考えてみよう。これを拡散支配のa, cの領域とするには、例えば Pe_c の上昇すなわち R を大きくすることが考えられるが、これは界面形態の不安定化を伴うため、同時に G_L の増加すなわち Gr を大きくする (安定性を変えないようにするには G_L/R を一定にする) 必要が生じ、必ずしも有効ではない。また Gr の減少すなわち H の減少は同時に Pe_c の減少を伴い、これもまたそれほど有効ではない。重力 g の減少が最も効果的であることが分かる。

Favier ら⁷⁾ は TEXUS ロケットを用いてこの解析の検証を試みた。彼らはGaをドーブしたGeの結晶成長実験 ($Pe_c=10$, $k_0=0.087$, $Sc=10$: $g=g_0=981 \text{ cm/s}^2$ では図3のbの領域に入る) により、対流～拡散の遷移に対応する臨界 Gr ($g \sim 5 \times 10^{-3} g_0$) 以下では試料の長さ方向の偏析が消失することを明確に示した。

図4 Pb-Sn における対流不安定化と界面不安定化の C_s^{**} と凝固速度の関係⁹⁾

2.2 熱溶質対流

合金の一方向凝固あるいは不純物ドーブ半導体結晶のブリッジマン成長において、溶質原子が溶媒原子よりも軽く、凝固速度ベクトルが g に反平行な場合 (下方から上方へ凝固させる場合)、 G_L は負の密度勾配をつくり、固液界面前方に形成される濃度勾配 G_c は正の密度勾配をつくる。 G_L が十分に大きい場合は正味の密度勾配は正となり、定常状態では対流は生じない。ただしこれは必ずしも安定ではない。今何らかの原因で界面近傍の流体の微小部分にじょう乱 (g とは反対方向への微小移動) が生じたとしよう。既に述べたように金属、半導体融液の熱拡散率は溶質拡散率よりも大きい。したがってじょう乱の生じた融液の温度は上昇するが溶質濃度はほとんど変わらない。そのためその融液は周囲よりも低密度となりさらに上昇を続ける。そして粘性力を越えた場合に対流となるというものである。この種の対流は「二重拡散」(double diffusive) 対流あるいは「熱溶質」対流と呼ばれており、近年、結晶成長に及ぼす影響について注目を集めている。

固液界面形態の安定性に関する従来の線形理論⁸⁾ では、融液の密度の温度、濃度依存性は考慮されていなかった。Coriell ら⁹⁾ はこの仮定をはずし、さらに凝固の境界条件を付した場合の流れの安定性を求め、上記の熱溶質対流の挙動を解析した。図4はPb-Sn系における (界面と対流の) 不安定化が生ずる臨界濃度

C_{∞}^{**} と凝固速度の関係を示している。200 K/cm という大きな G_L にもかかわらず、地上では極めて低い Sn 濃度で容易に対流が生じ、 $C_{\infty}^{**} \sim 0.1\%$ において対流を抑えるには、 $< 10^{-4} g_0$ が必要であることが予想されている。

境界層の内側で生ずる熱溶質対流は、今のところ理論的予測の域にとどまっており、これを定量的に証明する実験結果はいまだ報告されていない。わずかに Pb-Sn 系、Al-Ti 系、Al-Cr 系¹⁰⁾ で g と反平行の一方方向凝固においてもマクロ偏析が生ずること、特に Al-Cr 系では最も遅い凝固速度の際に顕著なマクロ偏析が生ずることが、熱溶質対流の証拠とみなされている⁹⁾ が、いずれの系においても定常成長では、 G_C による正の密度勾配は G_L による負の密度勾配を上回り、溶質対流が発生する条件はすでに満たされている。マクロ偏析の原因となった流れが熱溶質対流によるものか、それとも単なる溶質対流によるものかは明らかになっていない。それには定常成長にいたる遷移段階の詳細な解析に加えて、試料の径方向の温度分布を均一にする必要があり、現段階では極めて困難といわざるを得ない。

Coriell はさらに、対流の不安定化域で、かつ界面の不安定化が生ずる付近に振動モードが出現することを予測した。界面が不安定化する際の波長 ω は近似的には拡散層の大きさに等しいが、対流不安定性のそれは 1 けた大きく、 $R \sim 1 \mu\text{m/s}$ に対して 1 cm 以上と予想されている¹¹⁾。したがって両者の結合はかなり弱いものともいえるが、数値シミュレーション¹²⁾ は振動モードの存在を明らかに示している。振動モードの存在は、熱溶質対流の理論の妥当性を証明する強い証拠と思われるが、これも厳密な意味ではまだ観察されてはいない。したがってこの節の冒頭で述べたように、熱溶質対流の存在を裏付ける証拠は現在のところ何もないということになるが、見方を変えれば、マクロ偏析の抑制には、(熱溶質)対流すらもない微小重力環境が欠かせないという結論になる。

著者らは、1992 年と 1993 年に打上げが予定されている小型ロケット、フリーフライヤーにおいて、透明有機結晶をモデル試料とした結晶成長実験を計画している。そこでは、二波長干渉法により固液界面前方の濃度勾配 $(\partial C / \partial z)_{z=0}$ 、温度勾配 G_L を非接触同時測定し、拡散律速の結晶成長の観察と界面形態の安定性に及ぼす重力の効果の検証を行う予定である。図 5 は、フリーフライヤー用搭載装置の EM (エンジニアリングモデル) である。顕微干渉計としては、驚くほどの軽量 ($\sim 8 \text{ kg}$) と低消費電力 ($2 \sim 3 \text{ W}$) が実現

図 5 フリーフライヤー搭載用顕微干渉計の EM できた。

3. ま と め

融液からの結晶成長過程において見られる溶質原子のマクロ偏析と、液相中の流れの関係を整理した。マクロ偏析以外に、界面形態の不安定化にかかわるミクロ偏析、あるいは共晶凝固に対する流れの影響等は、紙数の都合で割愛せざるを得なかった。それらは、我が国の宇宙環境利用、特に材料実験の現状とともに他¹³⁾を参照されたい。

誤謬、拙文等についてご教授いただければ幸いに存じます。

参 考 文 献

- 1) B. Chalmers: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, N. Y., (1971).
- 2) 宮田保教, 佐久田博司, M. E. Glicksman, 小林史典: 凝固への自然対流の寄与, Proc. 6th Symp. Microgravity Utilization, Tokyo, (July 1989) 380.
- 3) W. Kurz and D. T. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans. Tec. Pub., (1986).
- 4) R. Monti, D. Langbein and J. J. Favier: Fluid Sciences and Materials Sciences in Space, ed. by H. U. Walter, Springer-Verlag, Paris, (1987) 637-680.
- 5) D. Camel and J. J. Favier: J. Crystal Growth, **67**, (1984) 42.
- 6) E. Scheil: Z. Metallk., **34**, (1942) 70.
- 7) J. J. Favier and J. De Goer: TEXUS IV and V, CENG-DMG 48-85, Internal Report, (1985).
- 8) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys., **35**, (1964) 328.
- 9) S. R. Coriell, M. R. Cordes, W. J. Boettinger and R. F. Sekerka: J. Crystal Growth, **49**, (1980) 13.
- 10) K. Shibata, T. Sato and G. Ohira: J. Crystal Growth, **44**, (1978) 435.
- 11) S. R. Coriell and R. F. Sekerka: Physico-Chemical Hydrodynamics, **2**, (1981) 281.
- 12) G. B. McFadden, R. G. Rehm, S. R. Coriell, W. Chuck and K. A. Morrish: Metall. Trans. A, **15A**, (1984) 2125.
- 13) 栗林一彦, 鈴木俊夫, 堀内 良: 微小重力環境における融液からの凝固, 結晶成長, 日本金属学会報, **30** (1991) 199.