

内92-14

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

CONVECTIVE PHENOMENA IN MELT DURING
GROWTH OF BULK SINGLE CRYSTAL

バルク単結晶育成時における融液内対流現象

申 請 者

橋 正 人

Masato TACHIBANA

応用化学専攻化学工学研究

平成 4 年 1 1 月

理 1590 (1863)

近年の電子・光エレクトロニクス産業のめざましい発展に伴い、電子材料用バルク単結晶の高品質化が社会的に強く要求されている。これらのバルク単結晶の育成に最も広く用いられている方法が融液成長法である。融液成長法によりバルク単結晶を育成する際、融液内には密度差に起因する自然対流、融液表面上の表面張力差に起因するマランゴニ対流、結晶／ルツボ回転に起因する強制対流など種々の対流が発生し、育成結晶の固液界面形状ひいては育成単結晶品質に極めて重要な影響を及ぼす。従って、高品質なバルク単結晶を育成する為には、融液内対流現象を十分に解明し、現象機構に基づいて融液内対流を厳密に制御することが必須となってくる。しかし、バルク単結晶育成時の融液内対流に関する知見は極めて少なく、その制御は多分に経験的な手法に頼っている。更に、融液内に自然発生する対流としては従来自然対流のみと考えられており、マランゴニ対流は微小重力下のみで顕在化するとしてその考慮は全くされていないのが現状である。

この観点より、本論文では、融液成長法の中でも最も広く用いられているチョクラルスキー法（融液引き上げ法、以下CZ法と略記）を主として取り上げ、バルク単結晶育成時において融液内に自然発生する対流として自然対流に加え、マランゴニ対流をも考慮し、融液内対流現象機構並びにその抑制・促進を行うための制御手法に関して実験的・解析的に研究を行った。

本論文は、8章より構成されている。以下に各章の概要を述べる。

第1章は、序章であり、融液成長法により電子材料用単結晶を育成する上での問題点と今後の課題を整理し、本研究の意義・目的を明らかにすると共に、本論文の内容を概要している。

第2章では、CZ法による電子材料用単結晶育成時において、融液内自然対流／マランゴニ対流を考慮して、結晶回転に基づく強制対流による固液界面形状の制御について解析を行った。その結果、固液界面形状に及ぼす融液内対流の影響は、高プラントル数を有する酸化物等の融液の方が低プラントル数の融液より顕著であることを見出した。また、固液界面形状が平坦となる臨界結晶回転数に及ぼす諸物性値、諸操作因子の影響を定量的に明らかにし、固液界面形状を平坦に保つためには、融液内で自然対流が優勢である条件においては、結晶育成に伴い結晶回転数を減少させる必要があるが、融液内でマランゴニ対流が優勢である条件においては、結晶回転数を一定に保つことにより固液界面形状の制御が可能であることを明らかにした。更に、自然対流、マランゴニ対流の何れの対流が優勢となるかの判断法を提出し、既往実験結果との検証を行い、既往実験の多くは融液内で自然発生する対流としては従来考えられていなかったマランゴニ対流が優勢である状態で行われている可能性を示唆した。

第3章では、融液内自然対流／マランゴニ対流に及ぼす磁場印加の影響について解析を行った。半導体、化合物半導体等の高電気伝導度を有する融液においては、磁場印加に基づくローレンツ力が融液内対流の制御に有効であるとされてい

るが、未だ不明な点が多い。本章では、融液内自然対流／マランゴニ対流に及ぼす磁場印加方向、磁場印加強度、融液物性値の影響について解析的に検討した。この結果より、自然対流の抑制に関しては、縦（重力方向）・横方向どちらの磁場でも有効であり、自然対流により生じる流れを基準としたレイノルズ数は、磁場強度を表したハートマン数の2乗に反比例して減少することを見出した。さらに、磁場印加時の融液内対流速度分布は磁場印加方向に依存し、ルツボからの不純物の混入を抑える為には横磁場印加が有効であることを示した。一方、マランゴニ対流の抑制に関しては、横磁場に比べ縦磁場の方が有効であり、マランゴニ対流により生じる流れを基準としたレイノルズ数は、縦磁場印加強度を表したハートマン数に反比例して減少し、マランゴニ対流は自然対流に比べ磁場印加効果が小さいことを見出した。このことより、融液内対流を磁場により抑制する際、マランゴニ対流が優勢な条件における単結晶育成においては自然対流支配の場合より磁場印加方向・強度に充分に注意を要することを指摘した。

第4章では、酸化物融液表面上及びモデル流体内部の流動現象の観察を行った。融液内対流現象の解明のためには、実融液の対流を直接観察することが最も望ましい方法ではあるが、融液が高温かつ不透明なため、観察は表面上のみに限定され内部観察は極めて困難である。本章では、物性値は不明ではあるが実用酸化物材料であるニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）、タンタル酸リチウム（ LiTaO_3 ）及びルチル（ TiO_2 ）を取り上げ、融液表面上の流動現象、温度分布の時間的変動を観察した。この結果、表面流動現象は融液深さに依存し、融液深さを浅くすることにより表面流動が抑制されることがわかった。また、 LiNbO_3 及び LiTaO_3 の融液表面上の温度分布は安定であり、流動パターンの揺らぎに影響を受けないのに対し、 TiO_2 の融液表面上の温度分布は流動パターンの揺らぎに伴い大きく時間変動することを見出した。これより、 TiO_2 のプラントル数が LiNbO_3 及び LiTaO_3 のプラントル数より大きいことを示唆した。さらに、透明なシリコンオイルを用いて種々の条件下において表面上及び融液内部の流動観察を行い、融液表面上にスポークパターンが観察されるときに、融液内部の流動現象は安定かつ軸対称流となることを明らかにし、融液内において対流が安定となる範囲を諸操作条件と相関し、安定領域図を提出した。

第5章では、全ての物性値が既知であり、室温付近で固液界面形状観察が可能であるエイコサンをモデル物質として用いることにより、結晶－融液系よりなるCZ法実験を行い、融液内対流現象と固液界面形状との同時観察を行った。この結果、結晶回転数の増加に伴い、固液界面形状が融液に対して凸型から平坦、凹型へと変化していくことを定量的に明らかにした。この時、固液界面形状が平坦となる臨界結晶回転数付近においては、わずかな回転数の違いが固液界面形状に大きく影響を及ぼすことを見出し、固液界面形状を平坦に保つ為には±1.5%の精度で結晶回転数の厳密な制御が必要であることを指摘した。さらに、本実験に

においても融液内においてマランゴニ対流が優勢であることを示唆し、臨界結晶回転数に及ぼす諸物性値、諸操作因子の影響を定量的に明らかにした。

第6章では、CZ法により酸化物単結晶を育成する際の固液界面形状の制御を目的として、高周波加熱方式の育成装置を用いて LiNbO_3 単結晶の育成を種々の条件下において行った。育成時の結晶重量減少の測定並びに育成した結晶のシュリーレン写真による成長縞の観察より、固液界面形状が平坦となる臨界結晶回転数を求めた。得られた結果を第2章における解析結果と比較することにより、融液内においてマランゴニ対流が優勢であることが示唆された。さらに、これに基づき LiNbO_3 単結晶育成時において固液界面形状の制御を行う為の、臨界結晶回転数とCZ法による諸操作因子との相関式を提出した。また、臨界結晶回転数に関する既往実験結果を解析結果に基づいて再整理し、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ の単結晶育成時における臨界結晶回転数と操作因子との相関式を得、既往実験結果を統一的に説明し、高品質単結晶を得るための最適操作条件を提出した。

第7章では、前章において種々の条件下で育成したノンドープ及びMgをドープした LiNbO_3 単結晶の結晶品質を、ICP発光分析、ラマン散乱分析及び光吸収測定により評価した。光吸収測定では室温の他77K、4.2Kの極低温においても測定し、育成条件と結晶品質との関係並びに結晶微細構造について検討を行った。この結果、結晶性の良い LiNbO_3 単結晶が得られていることが確認できた。また、ドープしたMgがまずLiサイトに取り込まれ、ドープ量の増加によりNbサイトに取り込まれることを見出し、結晶欠陥が生じる場合にはLiサイトに存在することを示唆した。

第8章では、濃度差マランゴニ対流を活用して化合物半導体 InGaSb 融液の組成の混合に関し実験的・解析的研究を行い、均一混合化の手法を提案した。この研究はIML-2ミッションに基づき、1994年に打ち上げ予定のNASAスペースシャトルを使用して微小重力下における実験の地上実験である。本章では先ず、混合において最も重要な物性値である相互拡散定数の測定を行い、次にその値を用いて拡散及び濃度差マランゴニ対流による混合過程の数値解析を行った。濃度差マランゴニ対流の発生時には極めて強い表面上の流れが生じ、その後自由界面上の濃度分布が一旦なくなり対流が停止し、次に、再び拡散により自由界面上に濃度分布が生じ濃度差マランゴニ対流が発生することが繰り返され、濃度差マランゴニ対流が均一化に伴い、振動、減衰して行く機構を明らかにした。また、融液の混合に対するマランゴニ対流の寄与は極めて大きく、提案した手法が融液の均一分散混合化に有効な手法であることを示した。

以上、本論文は融液成長法、主としてCZ法による電子材料用バルク単結晶育成時において高品質単結晶を得るための融液内対流現象機構並びにその制御・抑制の制御手法に関して、実験的・解析的に検討を行ったものであり、本成果が電子材料用バルク単結晶の高品質化に大きく寄与することを期待するものである。