

## 融液からの単結晶育成における熱と流れの問題

Heat and Fluid Flow in Melt Growth of Single Crystal

棚澤 一郎\*・宗像 鉄雄\*

Ichiro TANASAWA and Tetsuo MUNAKATA

気相・液相から固体結晶を作り出すプロセスには、流れ・伝熱・物質移動が関与するから、これらの輸送過程を十分に理解し制御することが重要となる。本稿では、筆者らの研究室での最近の研究成果の中から、引き上げ凝固法（チョクラルスキー法）による単結晶育成に関連し、融液内で生ずる流れと温度場の振動現象についての実験および数値解析の結果を紹介する。また、外部磁場を印加することによる融液内流動の抑制効果についての検討結果もあわせて示す。

## 1. はじめに

筆者らの研究室では、融液凝固法による単結晶製造プロセスに関連した熱流体工学的な問題の中で、次の三つのテーマについての研究を行っている。

- (1) 融液中に生じるマランゴニ対流（表面張力差によって駆動される対流）の特性。
- (2) チョクラルスキー法（引き上げ凝固法）による単結晶製造で問題となる濃度むら（ストライエーション）の発生に関連する対流振動現象。
- (3) 外部磁場による対流抑制。

これらのうち、(1)の問題については、筆者はすでにいくつかの研究展望<sup>1)2)</sup>や報告<sup>3)4)</sup>などを発表しているので割愛し、ここでは主として(2)、(3)について話を進めることとするが、詳論に入る前に、上述の問題について若干の予備的な説明をしておきたい。

融液凝固法によって単結晶を製造する技術として現在用いられているのは、引き上げ法（チョクラルスキー法）、水平ポート法（ブリッジマン法）、浮遊帯域法（フローティングゾーン法）などである。詳しい説明は省略するが、いずれの方法にも共通して、原材料を融かした液相内には温度分布ができるから、地上では、融液内の密度の不均一に起因する自然対流（浮力対流）が発生する可能性がある。このような対流は、結晶の成長速度、凝固界面の形状、結晶の性質（とくに欠陥の発生率や濃度むらの生成など）に密接なかかわりをもち、定性的には、強すぎる流れは好ましくないと考えられている。そこで、このような対流の発生を抑制あるいはコントロールする方法がいろいろ検討されており、その中の一つの提案として、宇宙基地のような微小重力空間で単結晶育成を行う計画が進行しつつある（たとえば、日本では宇

宙開発事業団による第一次材料実験、略称FMPTなど）。マランゴニ対流の問題はこれに関連する。すなわち、微小重力場においては、確かに浮力による対流の発生は抑えられるであろうが、融液が自由表面をもち、その表面上に温度あるいは濃度の不均一があれば、表面張力差による対流（マランゴニ対流）は発生しうる。もしこの対流がかなり強いものであれば、微小重力場を利用する計画は再検討を要することになる。われわれの研究室でマランゴニ対流に関する研究を始めたきっかけもやはり、宇宙材料実験であった。しかし前述のように、ここではこの問題についてこれ以上は述べないことにする。

地上において、寸法の大きい単結晶材料を製造する技術として現在もっともよく用いられているのはチョクラルスキー法[図1]<sup>1)2)</sup>である。この方法では、るつぼの中の原材料を加熱溶融しておき、この融液の表面の中央部に同一材料の種子結晶（単結晶）を接触させ、それを引き上げつつ単結晶を成長させていく。育成される結晶の

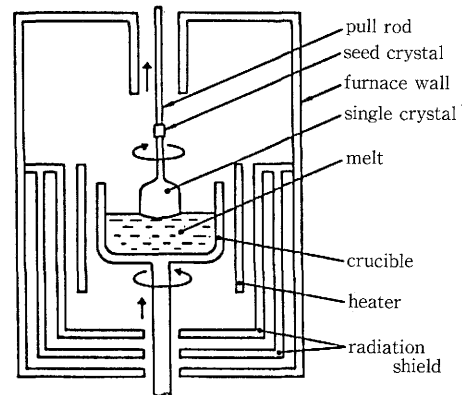
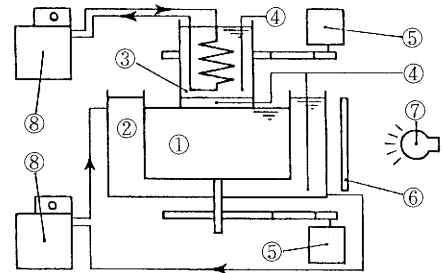


図1 チョクラルスキー法による単結晶育成

\*東京大学生産技術研究所 第2部

形状・寸法の制御のために、凝固結晶を引き上げ軸まわりに回転させながら引き上げることが多い。また、融液を均等に加熱するためにつぼを結晶と同方向あるいは逆方向に回転させることもある。この技術で重要なことは、欠陥のない均質な単結晶を作ることであるが、育成条件によっては、得られた結晶中に成長縞(ストライエーション)と呼ばれる、成長濃度の不均質分布がほぼ水平方向に周期的に現れるという現象が観察されている。これは、融液が凝固する際の融液から凝固面への物質移動が周期的であったことを意味するが、その成因は融液内の流動・温度分布・濃度分布に周期的変動が生じたためと考えられる。このような周期的変動の原因として、ある人々は、結晶の回転軸とつぼの回転軸との不一致やつぼの壁温の周方向分布の不均一など、いわば境界条件の非軸対称性を挙げている。たとえば、Mihelcic<sup>6)</sup>は、このような状況を模擬し、軸対象でない温度境界条件のもとでの流れと温度分布の振動現象について解析している。しかし、このような取り扱いでは、境界条件をどのようにとるか結果を大きく左右するから、得られた結果は普遍性に乏しいと言える。また、Chandrasekhar<sup>7)</sup>はベナール問題に回転によるコリオリ力が加わった場合の不安定問題を調和解析によって考察し、振動的不安定発生条件を導いている。Carruthers<sup>8)</sup>は、この結果をつぼのみが回転している場合のチョコラルスキー法に適用し、実験と比較している。しかし、実際の装置の幾何学的・流体力学的および熱的条件はもっと複雑であり、ベナール問題を拡張したChandrasekharらの解析結果を適用することには大いに疑問がある。次節で述べるように、著者らはチョコラルスキー法を模擬した回転容器内の自然対流の実験を行い、ある条件のもとでは液層中に周期的な流動が発生することを観測した。さらに、数値計算によってもまったく同様の周期的な流動パターンが得られ、結局このような周期的現象は、境界条件が非軸対称的でなくとも発生するものであることを確認し、さらにこの現象がストライエーションの発生と結びつきうるものであるとの結論に達した。

ところで、もしこのような周期的変動流が実際の結晶育成装置内でも発生するのであれば、これを抑制する方法を見つけないければならない。その一つの手段として最近もっとも有効と考えられているのは、外部から融液に磁場を印加する方法である。どのような強さと方向をもった磁場が有効かについては、製造の現場でノウハウが蓄積されているようであるが、著者らは数値解析によって磁場のもとでの流れを計算し、磁場の効果を求めた。これについては本稿の最後の部分で述べる。



- |                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| 1 Silicone Oil     | 5 Speed Control Motor |
| 2 Heated Water     | 6 Slit                |
| 3 Cooled Water     | 7 Halogen Lamp        |
| 4 C-C Thermocouple | 8 Const. Temp. Bath   |

図2 実験装置

## 2. 単結晶育成時の融液内の対流の振動現象

### 2.1 実験方法

図2は、筆者らが用いた実験装置の概略図で、チョコラルスキー法におけるつぼ内の流動・伝熱のようすを観察するためのものである。液層内の流れと温度分布の観測のため、つぼに相当する円筒容器をパイレックスガラス(半径40mm)で作し、これに銅製の底板をつけた。また、凝固してできる結晶を模擬するものとして、低温の水を満した黄銅製円筒の下部に種々の半径の銅製円盤を水平に取り付けその下側表面がちょうど円筒容器内の液層の表面に接するようにした。円筒容器を加熱するために、恒温槽によってある一定の高温に制御された水を満した水槽にこの円筒容器を入れた。低温壁(凝固面)の温度も、別の恒温槽からの冷水によって一定の温度に保った。円筒容器および低温壁は、それぞれ可変速度モータによって回転速度および方向が制御できるようにした。低温壁の温度は、銅板中に3か所埋め込んだ銅コンスタンタン熱電対によって測定したが、これは低温壁の回転のない場合のみ行った。円筒容器壁については、容器を加熱している水槽内の水の温度を銅コンスタンタン熱電対で測定することによって代用した。

円筒容器内には、動粘度 $1\text{ cm}^2/\text{s}$ および $0.1\text{ cm}^2/\text{s}$ のシリコン油を入れた。液層内の流れと温度分布を観測するために、シリコン油中にトレーサーとしてマイクロカプセルに封入された感温液晶を懸濁させ、容器の側面よりスリット光を照射して、中心軸を含む垂直断面内の状況を可視化した。

### 2.2 実験結果

円筒容器、低温壁ともに静止した状態で両者の間に温度差を与え、定常状態を実現させ、レイリー数  $[Ra = g\beta R_c^3 \Delta T / (\alpha\nu)]$ 、 $g$ : 重力加速度、 $\beta$ : 液体の体膨脹率、 $R_c$ : 容器半径、 $\Delta T$ : 低温壁と高温壁の温度差、 $\alpha$ : 液体

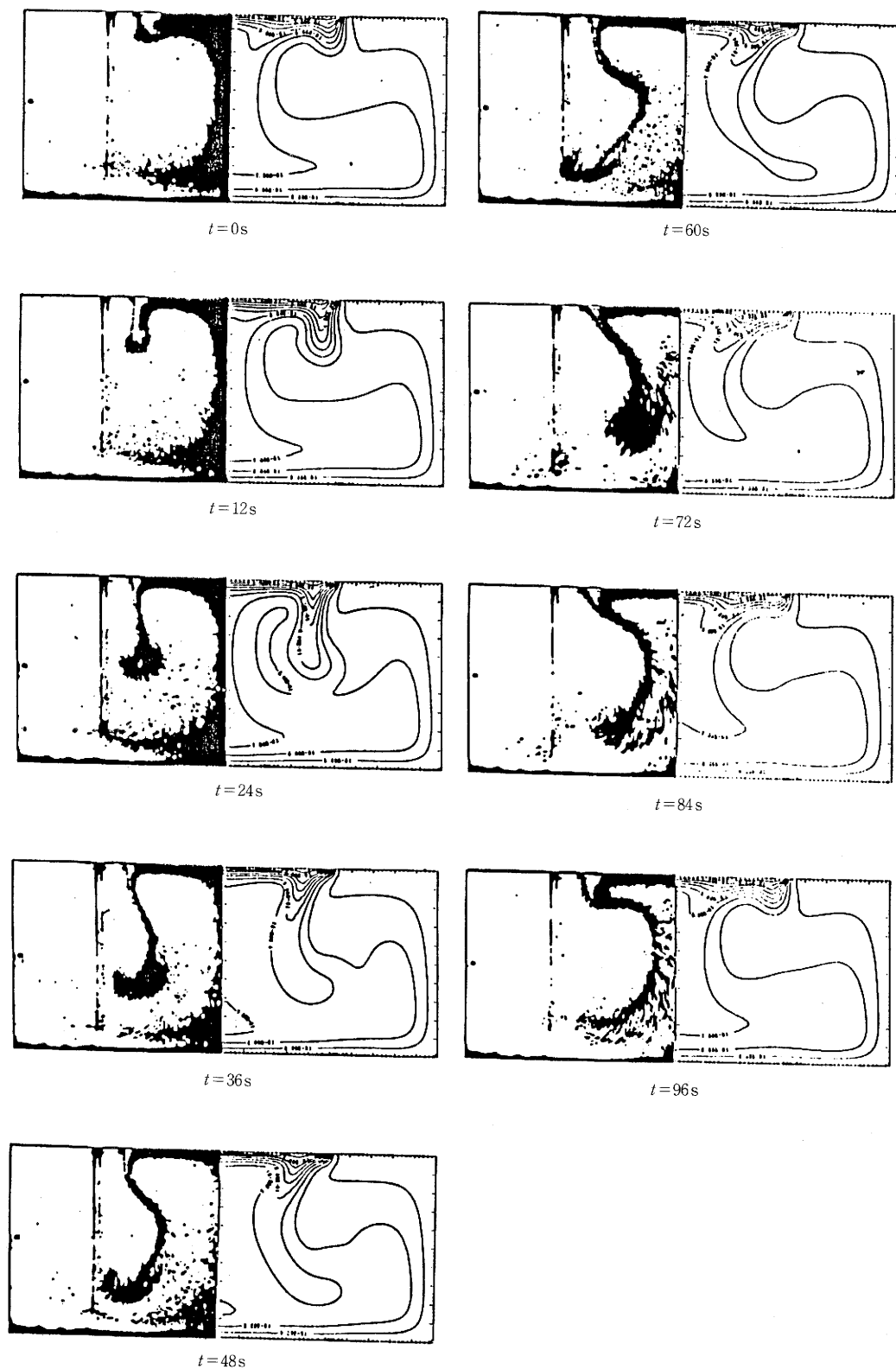


図3 実験装置内の流れ・温度分布の可視化(左)と数値シミュレーション(右)

の温度伝導率,  $\nu$ : 液体の動粘度]を $10^5$ 程度にすると, 容器の側壁部で上昇し, 低温壁中央部で下降するロールセル状の流動パターンが観察される. 当然のことながら, 流体温度は容器側壁部で高く, 低温壁面近傍およびその中央部からの下降流のところで低くなる.

次に, 低温壁に一定速度の回転を与え, その速度を逐次上げていくと, ある回転数を越えたところから流れに周期的な変動が発生する. たとえば, 液体のプラントル数  $Pr$  が  $10^3$ , 低温壁の半径  $R_s$  が容器半径の  $1/2$  ( $R_s/R_c = 0.5$ ), 液層の深さが容器半径と等しいような条件で観測していると, 容器が静止している場合, 低温壁の回転レイノルズ数  $Re_c$  [ $Re_c = \Omega_c R_c^2 / \nu$ ,  $\Omega_c$ : 容器の回転角速度] が  $10$  程度になると流れに振動が伴うようになった. このような振動が発生しはじめるレイノルズ数を臨界レイノルズ数  $Re_c^*$  と呼ぶことにすれば, 臨界レイノルズ数は容器を回転 (同方向・逆方向いずれでも) させることにより上昇し, また液層の深さが深いほど大きくなることも観測された. また, レイリー数が大きくなると臨界レイリー数は低下することもわかった.

図3のそれぞれのフレームの左半分に示した写真は,  $Ra = 4.54 \times 10^3$ ,  $Re_c = 23.0$ , マランゴニ数  $Ma = 2.12 \times 10^3$  [ $Ma = \sigma R_c \Delta T / (\alpha \mu)$ ,  $\sigma$ : 液体の表面張力の温度係数,  $\mu$ : 液体の粘性係数] の場合の流れのようすを示したものである. 前述のように, この実験では感温液晶によって流れと温度分布を可視化しているが, 用いた液晶は高温で青色, 低温で茶色に変化する.

図3の9つのフレームの左半分の写真は, そのようなカラー写真から再生したもので, 元の写真で茶色の部分が黒くなるようにしてある. この部分の液体の温度がほぼ低温壁の温度に近い値となっている.

低温壁が静止している場合とは異なり, 低温壁が回転している場合には, 低温壁に接している流体は遠心力によって半径方向に流されるが, 低温壁の端部のところから降下する. ここでロールセル状自然対流の内向き流れ

と衝突するためである. しかし, 図3からわかるようにこのような自然対流と回転強制対流との複合流は, 定常的な流動パターンをとらず, この図の場合には約90秒の周期で振動を繰り返す. なお, この約90秒という周期は, 実際の単結晶育成において観測される成長縞の間隔から求まる変動周期とほぼ一致する.

### 2.3 数値解析

実験で観測させたような流れの周期的変動が, 装置の不備 (たとえば非対称性) などに起因するものではないことを立証するために, 筆者らは軸対称境界条件を仮定した数値解析を行った. 連続の式, ナヴィエ・ストークスの式, エネルギーの式を用いて, 液層中の流れと温度分布を計算したが, その詳細についてはここでは述べない.

計算結果の例が, 図3の9つのフレームの右半分に示されており, それぞれがほぼ左半分の実験結果と対応している. この場合のパラメータの値は  $Ra = 4.0 \times 10^3$ ,  $Ma = 1.78 \times 10^3$ ,  $Re_s = 23.0$  で, 実験での値とほぼ一致している. 図3から数値計算の結果が実験と非常によく似ていることがわかると思う.

図4および図5に, 液層内の温度の時間変化についての計算結果を示す. 図4は臨界回転レイノルズ数 ( $Re_c^* = 11.0$ ) における液層内の3つの位置での局所温度の変動を示したものである. この図で  $z = 0$  が液層表面に対応するが, 液層表面直下 ( $z = 0.9$ ) の温度は, 中心軸上 ( $r = 0$ ) でも, 低温壁の端部近く ( $r = 0.4$ ) でも周期的にかつ正弦波状に変動している. 一方, 液層中心部 ( $r = 0.4, z = 0.6$ ) の温度の変動ははっきりしない. 回転レイノルズ数が臨界値を超えると様子は異なってくる. 図5は  $Re_s = 23.0$  の場合を示すが, 流体温度は全域にわたってほぼ周期的に大きく変動している. しかしその波形は正弦波状とは言えない.

このような結果と実験結果とをあわせて考えると, たとえ境界条件の対称性が保たれていても, 容器内の対流

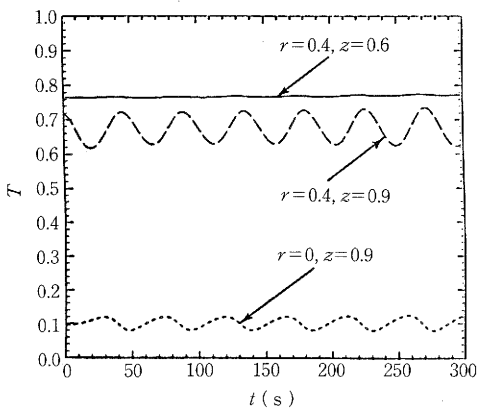


図4 臨界レイノルズ数における局所温度の変動 ( $Re_c^* = 11.0$ )

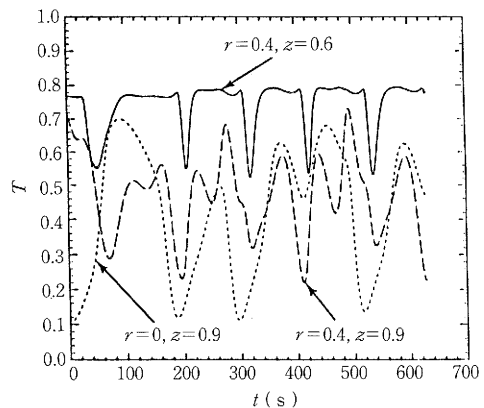
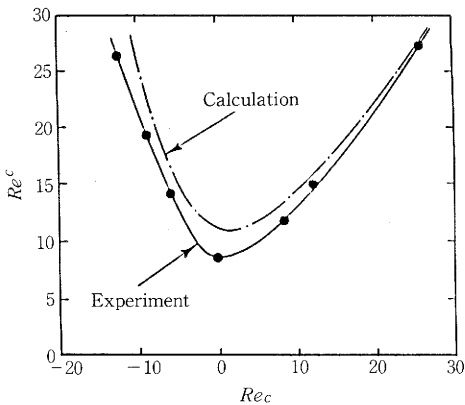


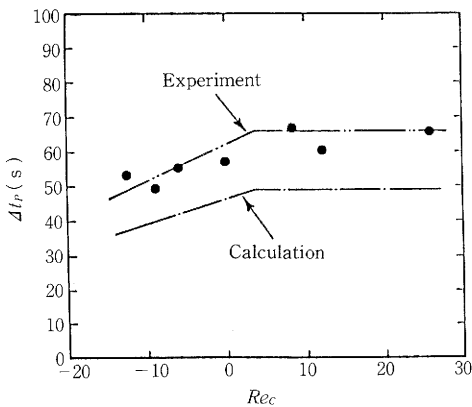
図5 高レイノルズ数における局所温度の変動 ( $Re_s = 23.0$ )

の振動は起こりうると言える。そして、このような振動は濃度むらの成因たりうるものであろう。そこで筆者らは、振動流が発生する臨界条件を求めることとした。すなわち、実験および数値解析によって、振動発生時の臨界レイノルズ数が、るつぼの回転レイノルズ数、レイリー数、液体のプラントル数、液層の深さなどによりどのように変わるかを求めた。また、異なった条件下での振動周期も求めた。るつぼを回転させることは、壁面を一樣に加熱するのに有効と考えられているが、筆者らの研究からは、るつぼの回転によって臨界レイノルズ数、振動周期の両方が増大することがわかった。図6はそのような結果の一例で、ここでは  $Ra=3.56 \times 10^5$ ,  $Ma=1.66 \times 10^3$  である。なお、図の横軸のるつぼ回転レイノルズ数  $Re_c$  の定義は  $Re_c = \Omega_c R_c^2 / \nu$  である。また、臨界レイノルズ数および臨界レイノルズ数における振動周期は液体のプラントル数とともに減少することもわかった。紙数の関係で他の結果について述べることは省略する。

以上に述べたような結果は、実際とは若干異なるパラ



(a) 臨界レイノルズ数



(b) 振動周期

図6 臨界レイノルズ数および振動周期とるつぼ回転レイノルズ数との関係 ( $Ra=3.56 \times 10^5$ ,  $Ma=1.66 \times 10^3$ )

メータについて得られたものなので、これを実際の結晶育成条件に適用するとどうなるかは大変興味深い問題である。筆者らはガリウムひ素 (GaAs) を想定した数値計算を行った。設定したパラメータの値は、 $Pr=0.068$ ,  $Ra=1.0 \times 10^5$ ,  $Ma=0$ ,  $Re_s=5.0 \times 10^3$ ,  $H=1.0$ ,  $R_s=0.5$ ,  $\Omega_c=0$  である。図7には液層内の3つの位置での局所温度の時間変化が示されている。状況をわかりやすくするために、横軸にはるつぼの半径  $R_c$  を 8 cm としたときの有次元の時間がとってある。この結果では、融液内の温度は約90秒の周期で変動している。Kawaseら<sup>8)</sup>が観測したストライエーションの周期は約60秒であるが、筆者らの結果と近い値と言ってもよいと思う。

### 2.4 鉛直磁場による振動流の抑制

導電性流体 (チョクラルスキー法における融液も多くの場合導電性) の流れに外部から磁場を与えると、磁場と誘導電流との相互作用によるローレンツ力が働いて流れは抑えられる。最近、融液内の流れを抑制する目的でチョクラルスキー結晶育成装置に外部から鉛直あるいは水平磁場を与える方法に関心が集まっている。現段階では、融液内の輸送現象と得られる結晶の品質との相関関係には不明の点もあるが、流れの中の乱れを抑えることがよい結果をもたらす可能性は大きいと考えられている。

このような磁場印加チョクラルスキー法でもっとも重要な問題は、磁場をどの程度の強さにすればよいかということであろう。流れを安定化するのに必要な磁場の強さは各種のパラメータによって変わりうる。筆者らは、融液中の対流を抑制するのに必要な磁場の強さの最小値を解析的に<sup>9)</sup>また数値計算によって<sup>10)11)</sup>求めた。図8はその一つの結果を示したものである。縦軸には液層内の最大流速を無次元化した量、横軸にはハルトマン数  $M$  がとってある。ハルトマン数は磁場の強さを表す無次元パラメータでその定義は  $M = [\sigma B_0^2 R_c^2 / (\rho_0 \nu)]^{1/2}$  である [ $\sigma$ : 液体の導電度,  $B_0$ : 外部磁場の強さ]。この場合、外部磁場の方向は鉛直である。図中の実線は近似解析<sup>9)</sup>

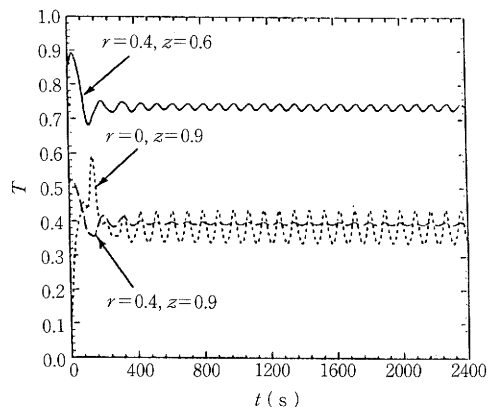


図7 GaAs溶液中での局所温度変動

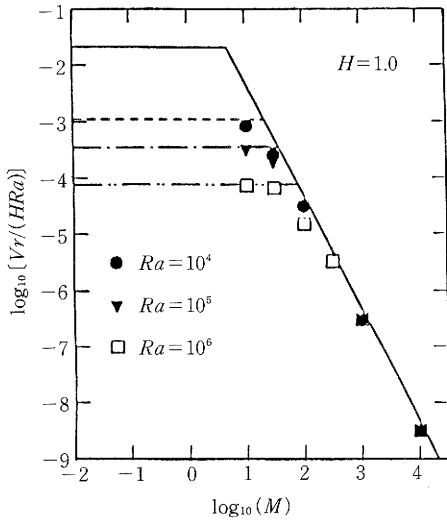


図8 円筒容器内の流れに対する磁場の効果

の結果を示すが、これは無限流体層内の平行流について行われたものである。また3種の記号と点線等は3つの異なるレイリー数に対する数値計算の結果を示すものである。ただし、ここでは、結晶およびつぼの回転はないものとしている。この図によれば、磁場はレイリー数によってきまるある強さ以下では効果を発揮しないが、それ以上の強さでは非常に有効になる。また、磁場が効果を発揮する場合には、流れの中の最大速度はハルトマン数の2乗に逆比例して減少する。この領域では解析結果と数値計算の結果とは非常によく一致するが、これは磁場が強い場合には液体層の中央部分の流速分布が無次流体層の流速分布に近くなることを意味するものである。

筆者らは、図8に示した水平線と $M^{-2}$ に比例する右下がりの直線との交点に対応するハルトマン数を臨界ハルトマン数 $M^c$ と名付けた。この臨界ハルトマン数は、流れの抑制に磁場が有効に働きはじめる最小値を表すものである。図8のような結果から、この $M^c$ とレイリー数の間

$$M^c = [HRa / (2 V_{rm})]^{1/2}$$

が得られる。実際に適用する場合には、これよりも1あるいは2桁強い磁場によって対流を抑制することになるであろう。

図9には $M=100$ に相当する鉛直磁場のもとでの融液中の局所温度の変動を示したものである。 $M$ 以外のパラメータは図7と同じである。温度の振動はもはや見られ

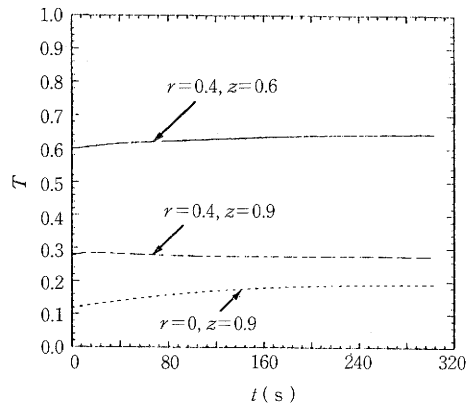


図9 垂直磁場の下での温度変動( $M=100.0$ )

ず時刻が300秒を過ぎると定常状態に達していることがわかる。上に示した式から得られる臨界ハルトマン数は約40であるから、図9の結果は妥当なものと言える。

(1988年11月30日受理)

参考文献

- 1) Tanasawa, I. and T. Maekawa: Heat Transfer in High Technology and Power Engineering, Proc. 2nd U. S.-Japan Joint Seminar, Hemisphere Publishing Co., (1987), 39.
- 2) 棚沢: 生産研究, 37-10 (1985), 9.
- 3) 前川, 棚沢: 日本機械学会論文集 (B編), 51-465 (1985), 1475.
- 4) Munakata, T. and I. Tanasawa: Proc. 8th Int. Heat Transfer Conference, Vol. 4(1986), 1733.
- 5) Mihelcic, M., K. Wingerath and Chr. Pirron: J. Crystal Growth, 69(1984), 473.
- 6) Chadrasekhar, S. and D. Elbert: Proc. Roy. Soc., A231(1955), 198.
- 7) Carruthers, J. R.: J. Electrochem. Soc., 114 (1967), 1077.
- 8) Kawase, T., A. Kawasaki and K. Tada: Int. Symp. GaAs and Related Compounds(1986).
- 9) Maekawa, T. and I. Tanasawa: Appl. Microgravity Technology, 1-2(1988), 77.
- 10) 宗像, 棚沢: 日本機械学会論文集 (B編), 54-505 (1988), 2545.
- 11) 宗像: 東京大学博士論文 (1988).
- 12) Nakayama, W.: Heat Transfer in High Technology and Power Engineering, Proc. 2nd U. S.-Japan Joint Seminar, Hemisphere Publishing Co. (1987), 94.