

化合物半導体の溶液成長過程に関する研究

稲宮 裕光

①

目次

化合物半導体の溶液成長過程に関する研究

1991年12月
東京大学学位論文

稲富 裕光

目次

第1章	序論	
1.1節	溶液成長法	1
1.2節	直接観察法	7
1.3節	本研究の内容と論文の構成	9
第2章	溶液成長過程の直接観察法	
2.1節	緒言	12
2.2節	赤外線顕微干涉計の試作	13
2.2.1	赤外線顕微干涉計の原理	13
2.2.2	光学系	14
2.2.3	成長炉および試料セル	19
2.3節	試料	23
2.4節	表面形態変化の測定例	25
2.4.1	溶解過程	25
2.4.2	成長過程	27
2.5節	固液界面の移動量の測定法	32
2.6節	結言	34
第3章	溶液成長過程における律速過程の検討	
3.1節	緒言	35
3.2節	実験方法	35
3.3節	実測値と拡散支配モデルとの比較	37
3.4節	表面カイネティクスを考慮した濃度境界層モデル	40
3.4.1	金属の一方向凝固における濃度境界層モデル	40
3.4.2	半導体の溶液成長における濃度境界層モデル	41
3.5節	律速因子の検討	47
3.5節	結言	50
第4章	透明有機物質を用いた濃度境界層モデルの妥当性の検討	
4.1節	緒言	51
4.2節	共通光路型顕微干涉計を用いた直接観察法	51

4. 2. 1	共通光路型顕微干涉計の原理	5 1
4. 2. 2	一方向凝固セル	5 5
4. 2. 3	試料	5 7
4. 2. 4	試料の屈折率測定	6 0
4. 2. 5	実験方法	6 2
4. 3 節	一方向凝固における濃度境界層モデル	6 3
4. 3. 1	拡散支配モデル	6 3
4. 3. 2	濃度境界層モデル	6 4
4. 4 節	成長速度の実測値と各モデルによる計算値との比較・検討	6 6
4. 4. 1.	凝固速度	6 6
4. 4. 2.	濃度勾配	6 6
4. 5 節	液相中の攪拌の駆動力の検討	7 0
4. 5. 1	試料の密度測定	7 0
4. 5. 2	熱溶質対流	7 1
4. 6 節	結言	7 4

第5章 溶解および成長過程での界面安定性

5. 1 節	緒言	7 6
5. 2 節	マクロステップの発生およびその移動	7 6
5. 3 節	不純物添加による表面形態変化	7 8
5. 4 節	界面安定性	7 9
5. 5 節	結言	8 3

第6章 総括

6. 1 節	直接観察装置の開発	8 4
6. 2 節	固液界面形状の精密測定	8 4
6. 3 節	透明有機物質を用いた濃度境界層モデルの妥当性の検討	8 5
6. 4 節	表面形態の安定性	8 5

Appendix A	G a P の状態図	8 7
Appendix B	拡散支配モデルによる成長速度の算出	8 8
Appendix C	濃度境界層モデルによる成長速度の算出	9 1
Appendix D	F (τ) および G (τ) の算出	9 4
Appendix E	g (τ) の算出	9 7

謝辞

第1章 序論

1. 1節 溶液成長法

現在のエレクトロニクスはデバイスの面から、将来の発展動向をも含めてあえて2大別すれば、マイクロエレクトロニクスとオプトエレクトロニクスとに分けられる。

マイクロエレクトロニクスは今後も、Siを中心として、さらなる高密度・高集積化の道をたどり、論理機能、記憶機能を中心とした電子回路の高度化が進んで行く。これに対し、量子エレクトロニクスが新しいエレクトロニクスの芽となってオプトエレクトロニクスという1つの分野を拓いてきた。

現在オプトエレクトロニクスの関与するシステムは大きく分類しても、1) 光通信、2) 光情報処理、3) 画像その他種々の情報の表示、4) その他レーザーなどを主体とした計測・制御システム、加工システム等、多岐にわたる。

また、この分野のデバイスとしては、1) LD(レーザーダイオード)・LED(発光ダイオード)、2) 受光素子・撮像素子、3) 光変調・光偏向素子、4) 光ファイバー・光導波路、5) 光機能素子・フォトカプラ、6) 光集積回路など、ここにもまた現在進歩、改良の途上にある数多くのデバイス群が存在する。

マイクロエレクトロニクスとオプトエレクトロニクスとが重なり合う領域には、いわゆる光・電子集積回路と称されるものが今後高度に成熟発展し、Si ULSIの性能限界を相補的に打破して行くことが期待される。上述のオプトエレクトロニクスの分野では光半導体素子が中心的な役割を演じ、これによってオプトエレクトロニクスの応用分野が確固たる、しかも先進的な技術領域を開拓してきた。

発光素子用半導体材料としては、III-V族系さらにはII-VI族系などの化合物半導体が独壇場的に使用されるわけであるが、もう一方の受光素子としても発光素子用とほぼ対応した化合物半導体材料が重用されるようになってきた。

現在、LD、LED用エピタキシャル結晶作製の大半は液相エピタキシャル(LPE)成長で行なわれている。

LPE成長法は、熔融金属の溶媒中に、半導体の原料を高温で過飽和状態まで溶解させ、溶液を冷却させることにより基板上に半導体結晶を析出させるものである。この原理は、食塩の溶液から食塩の結晶を析出させたり、みょうばんを溶かした湯を冷却してみょうばん結晶を成長させる、我々が最も身近に経験したことのあつた結晶成長の原理とほとんど同じである。これは、熱で原料を分解したり、原料同士を反応させるような化学反応を基本としたエピタキシャル成長ではない。

LPE成長は各種のエピタキシャル技術の中で、最も熱平衡に近い状態で結晶を成長させるものである。また、帯溶融法や引上げ法などバルク結晶の成長法と同様

に、原料の溶けた状態、すなわち融液や溶液から結晶を成長させる方式であるが、バルク結晶を成長させる場合には半導体の融点付近の高温で行なうのに対し、LPE成長では融点よりはるかに低い温度で結晶を成長させる。Fig. 1-1はIII-V族の状態図の典型例であるが、融点 T_m 付近では化学量論的組成からのずれが生じやすいのに対し、液相エピタキシャルで成長させる場合 T_m よりも数100°C以下の温度ではほぼ化学量論的な組成が得られる。

これらのことから、LPE成長で作られる半導体はエピタキシャル成長の中で最も完全性の高い結晶であることが多い。特に、高温で分解しやすい化合物半導体の場合には、LPE成長は良質の結晶を得るのに最も適している。

現在、半導体のLPE成長というのは、ほとんどの場合スライドボート法をさすが、ここでは以前よく用いられた他の方法についても簡単に触れることにする。(1) ティッピング法：研究段階で新しい材料の結晶を成長させるようなときに用いられることがある。(2) ディッピング法：LEDの生産プロセスでは量産用に用いられている。生産量としては現在エピタキシャルの中で最も多いと思われる。(3) スライドボート法：化合物半導体では最も優れた結晶の得られる結晶成長法であって、半導体レーザーの実現やその特性改善が進んだ背景として、スライドボート法の果した大きな働きがある。

Fig. 1-2にLPE成長法の中でもLDの作製に多用されているスライドボート法の装置の概略図を示す。必要な結晶層数に応じた原料溜めを持つカーボンボートを使い、1inch角程度の結晶基板を置き炉の中へ挿入する。ベーキング時間を加えると1~2枚/日のウエハーが1つの炉でやっとなるといった状態であるものの、1素子の大きさはせいぜい0.5mm角以下であるために数千に近いチップが1枚のウエハーから取れ、現需要には十分対応できるとされている。他の成長法、MOCVD法(有機金属気相成長法)やMBE法(分子線エピタキシャル法)と比較すると、LPE法は素子特性のばらつきでは一步譲るものの、例えばLD発振のためのしきい値電流は最も低い値を与えている。

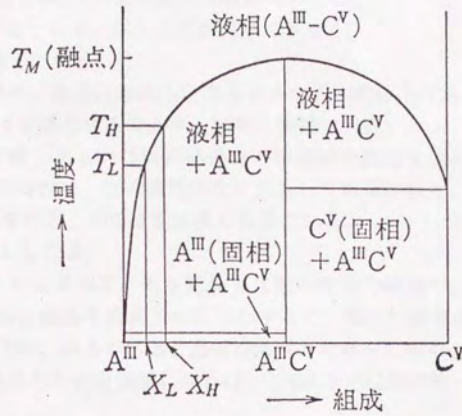


Fig.1-1. An example of phase diagram of compound semiconductor.

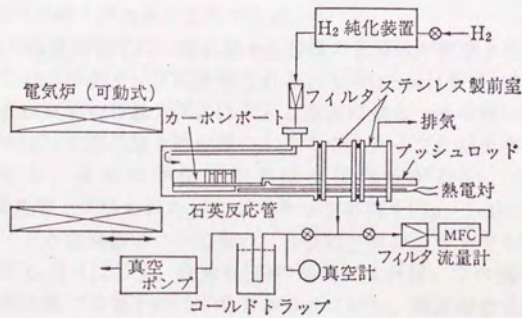


Fig.1-2. Schematic drawing of the LPE growth setup (slide board method).

しかし、以下で述べることから分かるように、LPE成長にはウエハー単位の量産性が悪いという欠点がある。そのため、他の方法でも十分良質の結晶薄膜の成長ができるSiの場合には、LPE成長は用いられていない。

LPE成長法の特徴として、以下の点が列挙できよう。

- 1) 装置構成が簡単である。
- 2) 電氣的、光學的に高品質な結晶を得ることが比較的容易である。原料はIII族金属、III-V族2元系化合物であり、純度の問題は少ない。
- 3) メサ構造やV溝、あるいは回折格子などの複雑な構造を埋め込んで平滑な成長ができる。この特性は、LDの高性能化に徹底して利用された。
- 4) SiO_2 や Si_3N_4 膜を利用した選択成長が容易である。

一方、問題点としては、

- 1) エピタキシャルによって、ある結晶上に他の種類の結晶や、同じ材料系の混晶でも組成の異なる結晶を成長させようとする、原料の溶液と基板との間に平衡が成立しないため、結晶の析出と基板の溶解との競合になる。
- 2) 成長温度が混晶の不安定領域になれば、LPE成長では特に均一な組成の結晶は得にくい。
- 3) VPE法やMBE法に比べると、基板結晶の大面积化に困難が多い。これは、多層構造の成長にスライドボートを用い、その大型化が難しいためである。
- 4) ヘテロ接合界面の急峻性が他の方法よりも劣る。
- 5) 一定組成の厚い結晶の成長が困難である。
- 6) 組成を制御しながら連続的に変化させることが難しい。
- 7) 成長層表面の平滑性の点で、他の方法より劣る。
- 8) 厚みや組成の不均一が大きくなりやすい。

LPE成長直後の結晶表面では一般に様々な種類の波模様が観察される。これらの波模様はだいたい2つのタイプに分類される。1つはSmall等[1]によって研究されており、それは液相の移動方向にほとんど垂直に走る一連の細い線により特徴づけられる。今述べた凹凸線と波模様のもう1つのタイプとはテラスもしくは波の形で区別され、液相の移動方向とは直接関係がない。GaP[2]および $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [3]成長層上に現われたマクロステップの例をFig. 1-3に示す。本論文では後者のタイプの波模様について扱い、今後はマクロステップと呼ぶ。また、その模式図をFig. 1-4に示す。西永ら[4]の解析によれば、この図のようにマクロステップの平坦部では原子的に平滑であるのに対し、階段部分では荒れて成長している。しかも平坦部と階段部分ではドーパントの偏析の程度が異なる。素子特性を大きく左右するキーテクノロジーの1つにドーパント分布の均一化が挙げられる。ところが、溶液成長後に得られた成長層の表面形態は成長条件より多様

であり、しかもその現象はまだ詳しく理解されていない。特に、マクロステップの出現をいかに押えるかがLPE成長の鍵とされている。

実験的に評価される表面模様の特徴は以下の様にまとめられるであろう。

- 1) 波模様は一般的に成長法に関わりなく見出される。(垂直成長法[5]、水平テッピング法[6,7]、スライディングボート法[5,8])
- 2) 同じ様な波模様は違った結晶でも観察される。(InP[5]、GaAs[6,7]、GaP[8,9]、ガーネット[10])
- 3) 波模様は、(111)や(100)面のような低指数面からわずかにずれた表面上に現れる。[5,7-9]
- 4) 波模様の波面は(111)、(100)面、そして基板表面[5,7,8]の法線ベクトルに対し、垂直である。
- 5) 波模様の波面はLPE成長時はほとんど一定のままである。模様の波面の前進だけでなく、全体の模様の表面上に多少ではあるが成長が起こる。[5,11]
- 6) 波長は、特異面からのずれにそれほど依存しない。[5]
- 7) 特異面からのずれが大きくなるに従い、波模様は次第にセル状構造へと変化する。[5,9]
- 8) 過飽和度が高くなれば波長は減少する。[5]
- 9) 液相エッチング時はまったく平坦な面が現れている。[12]

模様の起源に関しては、分類すると以下に示すような5種類が挙げられる。

- 1) 組成的過冷却[6,10,13,14]
- 2) 組成的過冷却に関係ない結晶学的な理由[7,8]
- 3) 平衡形[15]
- 4) 拡散界面[16]
- 5) セル状の対流[17]

今までのところ統一理論はまだ得られていない。時々互に正反対のモデルが主張される。

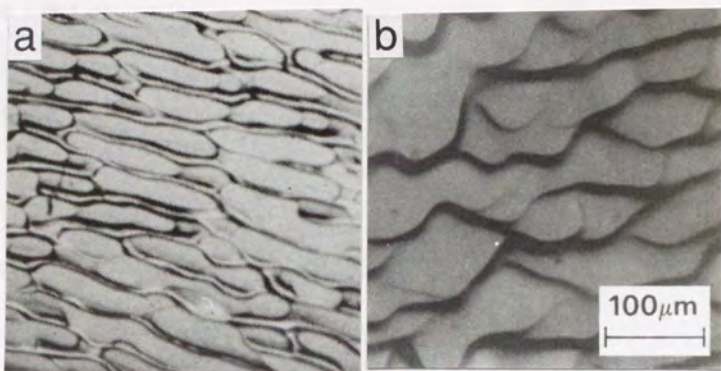


Fig. 1-3. Photos of macrosteps: (a) on GaP; (b) on $Hg_{1-x}Cd_xTe$.

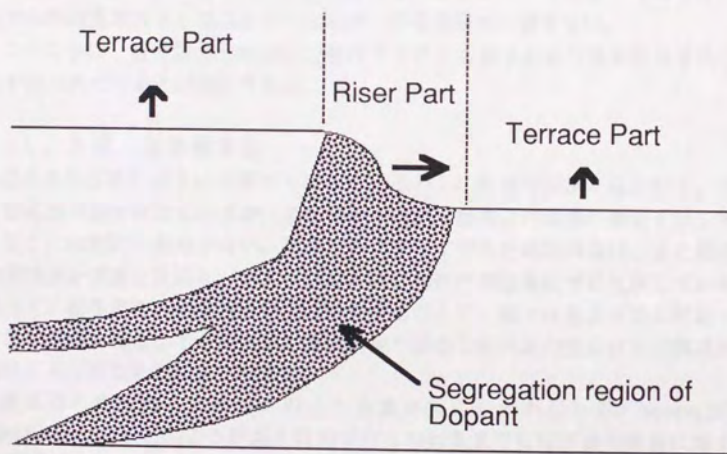


Fig. 1-4. Schematic drawing of macrostep.

西永ら[18]は、実験的な観察結果に対し表面形態安定性理論を適用し、LPE成長時における組成的過冷却の一般化を試みた。その理論によれば、“荒れた面”であるライザ部での拡散律速と原子ステップ密度の低いテラス部での表面カイネティクス律速が相互作用してマクロステップという形態を出現させているとし、その形成機構や挙動の大体の様子が定性的には理解されている。しかし、金属の凝固時の表面形態安定性は一般には液相中の温度勾配および濃度勾配により規定されることが知られているが、液相中の温度勾配および濃度勾配は、地上では液相内の攪拌の駆動力ともなり、液相内の溶質輸送は拡散のみであり定常成長が実現されているという前提の西永らの理論をそのまま実際の成長実験に適用できるかという問題が残る。宮田ら[19]は液相内の流れが成長界面形態の不安定化を促進するという興味深い指摘を行なっている。

従って、液相からの結晶成長過程の実験的検討方法として、1つに液相中の流れを制御した結晶成長の実現が考えられている。流れの制御方法として、(1)強磁場の付加、(2)液相中の温度勾配の制御、(3)無重力環境での結晶成長、が挙げられる。しかし、(1)の方法では極めて大きな磁場を必要とし、さらに電磁場と液相中の流れとの相互作用はまだ正確には理解されていない。(2)の方法は、温度勾配が流れに与える影響の解析は計算機を用いたモデル計算が主流であり、実験的には未だ不明である。(3)は極く近年注目を浴びている手法ではあるが、地上での参照実験法すら確立されておらず、萌芽的研究に過ぎない。

このように、成長界面形態変化を検討するための基本的かつ効果的な手法の確立が待たれているのが現状である。

1. 2節 直接観察法

結晶表面は鏡のように平坦面ではなく、その上に各種の様相が見られる。これを結晶面の表面構造と呼ぶが、表面構造が結晶溶解および成長の軌跡を示していることには疑問の余地がない。結晶成長によってできた表面構造は、また結晶の内部構造を忠実に反映し、あるいは成長時の条件の相違を敏感に反映している。従って、結晶面の表面構造を詳細に研究することで、我々は結晶成長に関連する各種の情報を得ることができる。層成長説や渦巻き成長説の実証は表面構造の研究によって行なわれたものである。

結晶面の表面構造の持つこのような重要性にもかかわらず、Verma[20]やAmelinckx[21]などによる詳細な研究が行なわれるまでには、表面構造に対する関心がほとんど払われて来なかった。その原因の1つは微小な凹凸を観察、測定するための鋭敏な方法が十分開発されていなかったことであろう。

Griffin[22]は通常の反射顕微鏡を用いて緑柱石表面上に単分子層の渦巻き模様

を観察しているが、この場合、成長層の稜に沿って不純物の選択的吸着があったため、このように薄い成長層まで観察することができた。しかし、通常、特殊な光源と優れた写真技術によっても、せいぜい数100オングストロームの厚さを持つものまでしか識別できないであろう。しかし、1結晶格子程度の厚さを持つ薄い成長層は反射位相顕微鏡を用いることで、最も効果的に観察することができる。

結晶面の表面構造の観察には、位相差顕微鏡のほかに電子顕微鏡が用いられることもある。例えば、Dawson[23]、Vand[24]などによる長鎖パラフィンの研究などはその好例である。この場合、普通レプリカ法が使われ、メタル・シャドー・キャストリングを施してコントラストを高めている。しかし、電子顕微鏡は高さ方向の解像力は位相差顕微鏡ほど良くない。メタル・シャドー・キャストリングを施しても、せいぜい20~30オングストロームの厚さの成長層を観察することができる程度で、位相差顕微鏡で観察できる20~30オングストロームの成長層まで観察することは極めて困難である。Tolanski[25]の開発した多重光束干渉法およびその応用である等色次干渉縞法を応用すると、直接10オングストロームくらいまでの高低差を精密に測定できる。

さて、位相差顕微鏡、電子顕微鏡、多重光束干渉法などの、微小な凸凹を精密に観察、測定する方法が開拓されたおかげで、我々は、結晶面上に存在するほとんど全ての表面構造を調べることができるようになった。その結果、結晶成長の機構やプロセスを原子論的なオーダーで研究し議論することができる。さらに、転位の挙動、内部構造の特性などまで、表面構造の観察を通して研究することができる。

これまで触れてきた静的研究方法では、原子論的情報が得られる利点があるが、結晶成長のプロセスを直接調べることはできない。既にでき上がったものから、過去に起こった出来事を類推するのみである。結晶成長のプロセスを動的に直接調べることが大切であることは言うまでもない。静的研究方法のみならず、動的研究方法の両者があいまって初めて正しい認識が得られるであろう。

動的研究方法には、目的に応じて幾通りもあるが、顕微鏡下で成長プロセスを直接観察する方法と、過飽和度と成長速度との関係を研究する方法をまとめてみる。これらの研究方法では、現在の研究技術では静的研究方法のように原子論的な情報を得ることが困難であり、また取扱える結晶の種類も限定されるが、結晶成長のプロセスを直接観察できる点や定量的なデータを得られる点で優れている。

結晶成長が成長層の2次元の広がりとその積重なりによって行なわれることを最初に実証したのはMarcelin[26]である。彼及びその後と同様の実験を行なったKowarski[27]はアルコール溶液から薄板状の*n*-toluidineの結晶を成長させ、そのプロセスを顕微鏡下で観察した。結晶が極めて薄いので、干渉色が現れ、異な

った干渉色を持った成長層が次々に広がって行く様子が観察できた。薄い成長層は数10オングストローム程度の厚さであることが干渉色から分かっている。

しかし、干渉色の変化として現れるような薄い結晶及び薄い成長層は一般的ではない。この様に効果的な観察を行なうことは困難である。

暗視野法、偏光法、位相差法等を駆使して、比較的高倍率下で結晶成長のプロセスを観察すると、成長層が広がってゆく様子を観察することができる。この種の実験を最も精力的に進めたのはBunn[28]であった。彼の行なった実験は極めて簡単で、暖めた飽和溶液1滴を、暖めたスライドガラス上に置き、カバーガラスで覆って、冷却による過飽和度の変化で析出する結晶の表面を顕微鏡下で暗視野法で観察し、顕微鏡映画を撮影しただけである。Bunnの実験では、渦巻きは直接観察されていなかったが、その存在を示す現象は観察されていた。

Frank[29]の理論が現れて以来、多くの研究者は渦巻き成長のプロセスを顕微鏡下で観察し、顕微鏡映画を撮影するのに成功している。その最初の観察もまたBunn[30]とEmmett[31]により CdI_2 の結晶についてなされた。引続いてForty[32]は CdI_2 の結晶で数100~1000オングストロームくらいの厚さの渦巻き成長が広がる模様の顕微鏡映画の撮影に成功している。

これらの実験では透過位相差顕微鏡が使われて観察可能な範囲を高めてはいるが、静的観察方法ほど詳細な表面構造を明らかにすることはできない。同様の顕微鏡映画はまた結晶の形態の過飽和度に関する研究もKern[33]たちにより盛んに使われている。

結晶が過飽和溶液から成長するとき、結晶表面に分子が離脱・吸着するため、結晶の周囲で系の濃度が変化する。これによって、濃度勾配が起こり、溶質の拡散が起こり、結晶の表面に溶液中から分子が供給されることになるわけである。したがって、成長中の結晶の周りの濃度変化を研究することも大切な課題となっている。

この種の研究で最初に行なわれたのはBerg[34]の実験であり、ついでBunn[35]、あるいはHumphreys-Owen[36]などの実験がある。これらの実験では、2枚の光学板間に溶液を入れ、その間で結晶を成長させる。この系を単色光源で透過顕微鏡下で観察すると、干渉縞が認められる。結晶の周りの溶液の濃度変化によってその屈折率が変化するので、結晶周囲の干渉縞がゆがんでくるから、それから結晶の周囲での濃度変化を知ることができるわけである。同様の実験を、銀蒸着した2枚の光学平行板間で行なえば、MBI(多重波束干渉法)が得られ干渉縞はさらにシャープになる。また、FECO(等色次干渉縞法)を応用することもできる。

BergおよびBunnの行なった干渉を利用する実験では成長速度と過飽和度の間に定量的な関係を見出されなかった。Bennema[37]は半自動天秤とウルトラ・ベッ

クマン温度計を組合せた装置で、特に低い過飽和度領域での成長速度の精密測定を行なった。一方、低い過飽和度領域での成長速度の精密測定をChernov[38]は干渉を利用してKDPの水溶液成長で行なった。

このように、液相または固相が光学的に透明である物質系に対して室温近傍の温度領域での直接観察が数多く報告されるようになってきた。しかし、化合物半導体の溶液成長過程に関する研究は数多く報告されているがそれらの全てが静的研究法によるものであり、この節で述べてきたような直接観察の例はなかった。

1. 3節 本研究の内容と論文の構成

以上の観点から、本研究ではまず、化合物半導体のLPE成長過程の検討を行なうために、高温での結晶成長過程の直接観察法の確立を図った。その際に、従来では得られなかった固液界面形状の高精度測定を非接触で行なえる赤外線顕微干涉計を新たに開発した。次に、本手法の適用性を検討するために、化合物半導体の代表例であるGaPを用いて、ホモおよびヘテロエピタキシャル成長およびメルトバック過程の直接観察を行ない、本装置の持つ有用性を明らかにした。さらに、測定により得られた溶解・成長速度と従来の理論値とのずれを説明するために表面カイネティクスを考慮した境界層モデルを提唱し、実験とこのモデルとが良く一致することを示した。そして、透明有機物質の一方向凝固過程の直接観察を行ない、このモデルの妥当性を示した。最後に、以上の直接観察により得られた結果をもとにマクロステップの生成・発展を抑圧する因子の検討を行なった。

文献

- [1] M. B. Small, A. E. Blakeslee, K. K. Shih and R. M. Potemski, J. Crystal Growth 30(1975)257.
- [2] A. Mottram and A. R. Peaker, J. Crystal Growth 27(1974)193.
- [3] C. F. Wan, J. Crystal Growth 80(1987)270.
- [4] T. Nishinaga, K. Tsukamoto, H. Komatsu, C. Sasaoka and K. Mochizuki, J. Cryst. Growth 79(1986)806.
- [5] K. Pak, T. Nishinaga and S. Uchiyama, Japan. J. Appl. Phys. 16(1977)949.
- [6] B. L. Mattes and R. K. Route, J. Crystal Growth 16(1972)219.
- [7] E. Bauser, M. Frik, K. S. Loechner, L. Schmidt and R. Ulich, J. Crystal Growth 27(1974)148.

- [8] R. H. Saul and D. D. Roccasecca, J. Appl. Pys. 44(1973)1983.
- [9] A. Mottram and A. R. Peaker, J. Crystal Growth 27(1974)193.
- [10] J. E. Davies and E. A. D. White, J. Crystal Growth 27(1974)261.
- [11] T. Kajimura, K. Aiki and J. Umeda, Appl. Phys Lett. 30(1977)526.
- [12] T. Nishinaga, K. Pak and S. Uchiyama, J. Crystal Growth 42(1977)315.
- [13] I. Crossley and M. B. Small, J. Crystal Growth 19(1973)160.
- [14] J. T. Longo, J. S. Harris, Jr., E. G. Gertner and J. C. Chu, J. Crystal Growth 15(1972)107.
- [15] D. L. Rode, J. Crystal Growth 27(1974)313.
- [16] B. L. Mattes and R. K. Route, J. Crystal Growth 27(1974)133.
- [17] J. A. Donahue and H. T. Minden, J. Crystal Growth 7(1970)221.
- [19] 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.
- [20] A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations, Butterworths, London (1953)
- [21] W. Dekeyser, S. Amelinckx, Les dislocations et la croissance des cristaux, Masson, Paris (1955)
- [22] L. J. Griffin, Phil. Mag., 41(1950)196.
- [23] I. M. Dawson and V. Vand, Nature, 167(1951)476.
- [24] I. M. Dawson and V. Vand, Proc. Roy. Soc., A 206(1951)555.
- [25] S. Tolansky, Multiple-beam interferometry, Oxford (1948)
- [26] A. Marcelin, Ann. Phys., 10(1918)185.
- [28] C. W. Bunn, Disc. Faraday Soc., 5(1949)132.
- [29] F. C. Frank and A. R. Lang, Physical Properties of Diamond (R. Berman Ed.) Clarendon Press, Oxford (1965)69.
- [32] A. J. Forty, Phil. Mag., 72(1952)43.
- [33] R. Kern, Int. Coll. "Adsorption et Croissance Cristalline", C. N. R. S., (1965).
- [34] W. F. Berg : Proc. Roy. Soc. A 164(1938)79.
- [36] S. P. F. Humphreys-Owen, Disc. Faraday Soc., 5(1949)144.
- [37] P. Bennema : Thesis, Groningen, (1965).
- [38] A. A. Chernov and L. N. Rashkovich and A. A. Mkrтчan, J. Crystal Growth 74(1986)101.

第2章 溶液成長過程の直接観察法

2.1節 緒言

第1章でも述べたように、直接観察法は凝固・結晶成長での最も有力な実験手法の1つである。というのは、成長表面と環境相の同時観察は過飽和度、温度および濃度勾配、さらに対流そして凝固・結晶成長カイネティクスの影響を精密に明らかにできる可能性があるからである。しかし、半導体の溶液成長はもとより、金属、半導体のバルク結晶成長においても液相中の濃度分布、成長界面形状、そして成長速度を直接測定することの難しさが、現象を理解する際の大きな壁となっている。熔融半導体での流れの可視化実験は日比谷ら[1]の一例のみである。彼らの実験は、SiのCZ成長法中にタングステントレーサーが熔融Si中を回遊する様子をX線ラジオグラフィで直接観察したものである。その結果、るつばのわずかな回転むらで液相中の対流の対称性を崩していることが明らかになった。このように、外部からの擾乱が液相中の流れの挙動を複雑にしているために、大掛かりな測定系を用いても定量的な評価が難しい。半導体の溶液成長の直接観察が可能であれば、その結果から得られる知見は実用上非常に有意義なものとなるはずだが、未だこの分野の研究が水溶液に比べ成果が得にくいのは次の2点が主な原因と思われる。(1)高温域で固液界面を観察出来るような光学系および成長装置作製が困難である。(2)液相中の溶質の濃度分布を直接得にくい、または傾向しか分からない。水溶液の直接観察では幸いこの2点はほぼ解決されている。半導体の溶液成長に関する知見は、成長後に得られた結晶の様々な解析および類推により得られたものといっても過言ではない。

現在、成長量のリアルタイム測定法としてすでに多用されているのは、主として気相および溶液からの成長である。蒸着で用いられている動的測定法はQCO(水素振動)法であり、水晶上に積まれた膜の質量変化を固有共振周波数として取り出す方法である。MBEではRHEED(反射高速電子線回折)法であり、一般的には分解能は深さ方向で数原子層～数100オングストロームである。

一方、半導体の溶液成長過程に関するリアルタイム測定法は皆無であった。熊川ら[2]は成長中の結晶に電気的パルス等を等周期で流し、結晶中にタイムマーカーを印す方法で成長速度および組成変化の擬似リアルタイム測定を行なっているが、この測定方法は成長過程に擾乱を与える可能性が大きい。本研究では、半導体が赤外線に対し透過性を持つ点に注目し、成長中の固液界面を固相側から透過観察することで、従来には例のない半導体の溶液成長過程の非接触直接観察を可能とした。

2. 2 節 赤外線顕微干涉計

2. 2. 1 赤外線顕微干涉計の原理

半導体には固有のバンドギャップ、 E_g が存在し、観察光のエネルギーが E_g よりも大きい場合は吸収され、 E_g 以下の光に対しては基本的に透明になり、

$$\lambda_c = 1.24/E_g \quad (2-1)$$

が限界の波長を与える。Fig. 2-1は化合物半導体のそれぞれのバンドギャップとそれに対応する波長の図である。この図から分かるように、室温での λ_c はSiで $1.12 \mu\text{m}$ 、GaAsで $0.87 \mu\text{m}$ 、GaPで $0.55 \mu\text{m}$ である。もし、高温域でもこの限界波長および透過率がそれほど変化しないのであれば、かなり大きいバンドギャップを持つ半導体の液相成長時に固相側から固液界面を可視～近赤外光で観察すれば半導体結晶成長の直接観察が可能となる[3]。

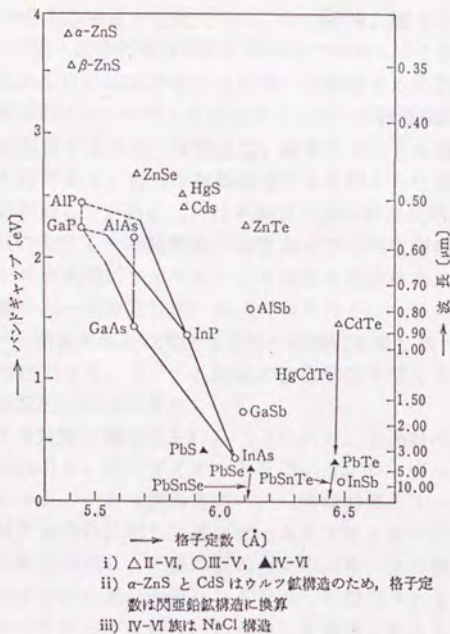


Fig. 2-1. Critical wavelength corresponding to the bandgap.

2. 2. 2 光学系

一般の金属顕微鏡、生物顕微鏡の光学系は可視光を用い、空気(屈折率 1.0)を通した観察を前提として作られている。それに対し、半導体の多くは屈折率は2以上と非常に大きい。したがって、半導体の直接観察に通常の顕微鏡をそのまま用いた場合、その屈折率は大きく設計値からずれ、光学収差を発生する結果、像は不鮮明となり、コントラストが悪くなる。本研究では、半導体ウエハーやICチップの内部構造観察用に設計された顕微鏡を改造した。そのレンズ系は可視～近赤外線用に設計されている。さらに、直接観察実験で問題となるのは試料と対物レンズとの距離であり、特に試料が観察時に高温となる場合は対物レンズを熱から守る必要がある。そのため、対物レンズの作動距離が出来るだけ長いことが必要となる。装置に組み込んだ対物レンズは×5倍で18.5mmの超長作動距離を持ったアポクロマート設計がされているが、さらにアンプルのガラス、半導体材料の厚さを考慮してレンズ配置を補正した。また、赤外偏光板を装備しているため、半導体の複屈折や歪みの検出も可能である。その結果、種々の半導体に対応できる0.50-1.80 μm の可視～近赤外領域観察を同焦点で可能にする観察装置となった。

液相が金属的であるため固液界面を固相側から観察する必要があり、しかも液相の反射が固液界面のコントラストを決定するため、反射型顕微鏡とした。また、基板が液相の下に配置するためには倒立型、基板を上にする場合には正立型に組み上げることが可能である。高検出能撮像管により得られた像は、画像処理装置を通してビデオに収録した。Fig. 2-2は本装置の光学系の概略図を示す。

結晶表面の起伏の変化を干渉縞間隔の疎密およびその方向により定量的に得るために、対物レンズの先端にマイケルソン干渉計を取付けた。この方法だと干渉縞および明視野像を同一視野及び同一焦点で得られる。マイケルソン干渉計は基本的に参照ミラーと結晶表面との光路差を光の振幅に変換し縞として現れるため、非破壊的であるだけでなく、ミラーと結晶の位置関係を変えることで比較的容易に表面の起伏を定量的に評価出来る。

マイケルソン干渉装置の構成図をFig. 2-3に示す。干渉計の光源として中心波長0.78 μm 、出力5mWのレーザーダイオードを用いた。レーザー光がビームスプリッターにより2分され、一方は試料方向へ、一方は参照ミラーへ向う。そして、これらのビームはそれぞれ反射し、再びビームスプリッターに戻り、それぞれの光路差に応じた位相差が生じ、光波の重ね合せの結果、光の強度分布に変化を与える。そして、合成された光は対物レンズを通して結像される。参照ミラーは3つのねじにより3つの自由度を持ち、このねじを調整することで干渉縞の間隔、方向をある程度変えることができる。マイケルソン干渉装置を対物レンズの先端に取り付けるというアイデアは以前からあったが、光源にHe-Neレーザーを用い

ていたため装置自体が大きくなり、扱いが不便であった。本研究で開発した装置では光源にLDを用いたため非常にコンパクトとなり、さらにビーム・スプリッターの寸法も5mm立方と極めて小さいため、対物レンズに装着してもなお、作動距離が15mm程度を保証している。さらに、LDの発振波長を選ぶことで、他の化合物半導体での測定も可能である。また、干渉ユニットは最高60℃での連続運転が可能となるように水冷式とした。

しかし、マイケルソン干渉装置で明瞭な干渉縞のパターンを得ようとするなら、参照ミラーと固液界面からの反射光の強度がほぼ等しいこと、そして、基板の底部での反射率が低いこと、この2点が必要条件である。前者は参照ミラーとビーム・スプリッターとの間に適当な透過率を持つフィルターを挿入することで調節できるが、後者は基板の性質に起因する。そこで、もし、基板の低部での反射率が高い場合は、内部反射干渉法を用いれば測定が可能になる。その原理をFig. 2-4に、実際の装置の全体写真をFig. 2-5に示す。

室温での $0.78\mu\text{m}$ の入射光に対するGaPの反射率は約0.25である。もしアンプル底部から $0.78\mu\text{m}$ のレーザー光を固液界面に向かって入射すると、基板の底部からと固液界面からの反射光同士が干渉し合い、基板の厚さの分布に相当した干渉縞を作る。この干渉法はマイケルソン干渉計の参照ミラーの光軸を観察視野からはずすだけで、実現できる。従って、より長い波長を光源にすれば原理的にマイケルソン干渉法により干渉縞を得ることもできる。

レーザーを光源とした干渉計では除去が困難であるスペckルパターンが通常現れるが、この干渉ユニット以外の光学系は元々レーザーによる干渉縞像を得ることを前提としては設計されていないため、どうしても副次的な干渉縞の発生はやむを得ない。しかし、幸いなことにそれらの干渉縞が現れる位置は固定されているため、画像処理によって除去することは可能である。

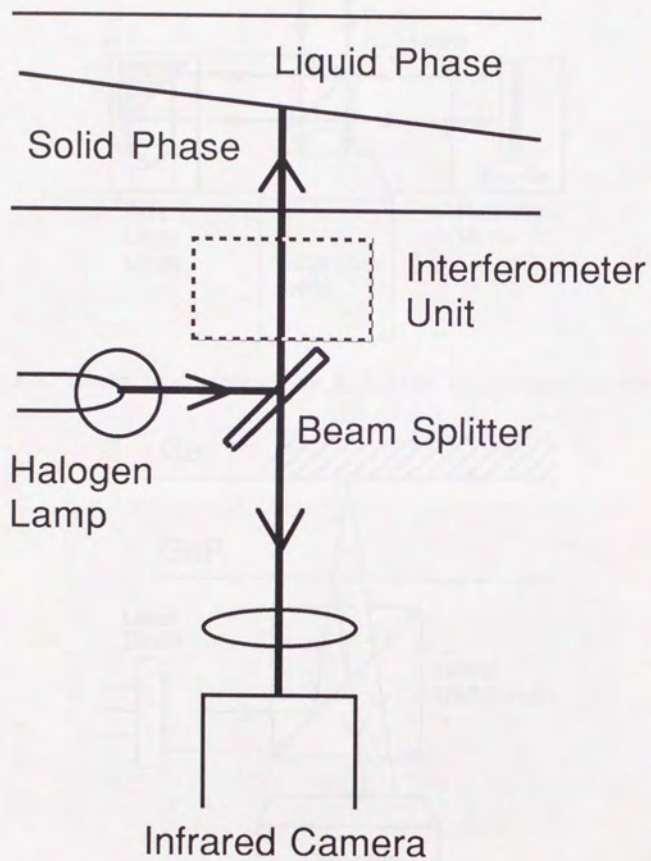


Fig. 2-2. Schematic drawing of the optical system.

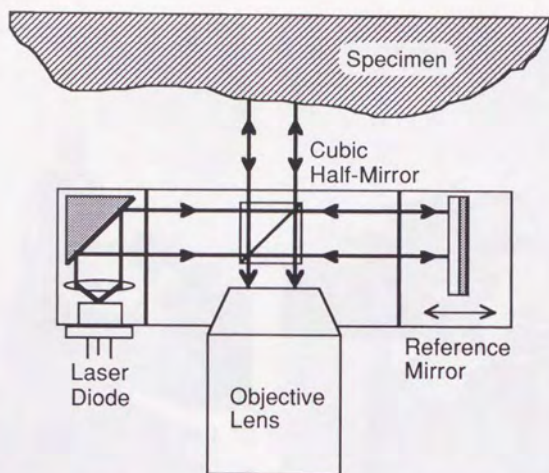


Fig. 2-3. Schematic drawing of the Michelson interference attachment.

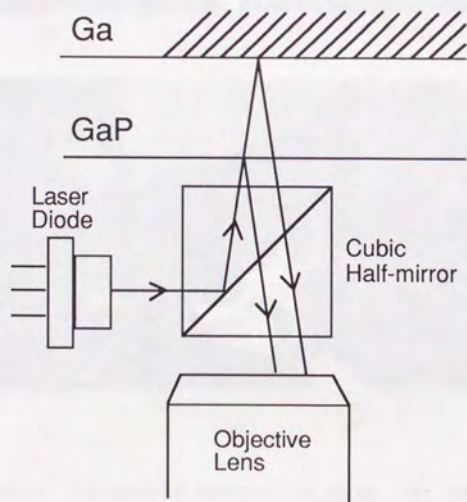


Fig. 2-4. Schematic drawing of the reflecting interference method.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2-5. Photos of the in-situ observation setup: (a) the erect style setup; (b) the handstand style setup; (c) the interference equipment attached on the objective lens.

2. 2. 3 成長炉および試料セル

試料アンブルは、高温まで化学的に安定であり可視～近赤外光をよく透過する外径10mm、内径8mmの石英ガラス管を用いた。アンブルの底部を通してGaPの固液界面を観察するため、アンブルの底部は光学的に平面にしたのち石英管に溶着することで像の歪を極力抑えた。そして、この試料アンブルをリング状イメージ加熱炉により加熱し、対物レンズで炉の底部から観察を行なった。

リング状加熱炉を用いた理由として、以下の点が挙げられる。(1)対物レンズの短い作動距離範囲内で観察を行なうために、試料を熱源から出来るだけ遠ざける必要がある。実際、試料温度を800℃にし、焦点が合っている状態での対物レンズ先端の温度はファンによる空冷の結果、最高50℃であった。干渉ユニットを取り付けた場合は空冷効率が悪くなるため60℃まで上昇したが、干渉ユニットそのものを水冷すると、50℃以下となった。このように、炉および試料からの輻射および伝導による熱が光学系に与える影響を極力おさえることができた。(2)少なくとも試料の周方向で一様加熱が出来るようにし、温度分布を軸対称化することが容易である。(3)X-Yステージ上に加熱炉を置く必要のために徹底した軽量化が必要であり、しかも高い熱効率を得るという条件が両立できる。この条件は、将来対流効果を調べることを前提とした宇宙材料実験用搭載機器として応用するためにも必要である。

炉の内部から放出される熱から対物レンズを保護するために、また、炉の内部の温度降下を抑えるために、炉の底部に光学研磨を施した厚さ0.5mmの石英ガラスを取付けた。

Fig. 2-6は本研究で用いた炉と結晶成長アンブルの模式図を示す。石英ガラス管製のアンブルには基板と溶媒を入れた。このアンブルは 10^{-7} barまで減圧され、機械的バルブで封じた。炉の温度をアンブル中の熱電対を介してPID制御装置により制御した。測温には1200K程度まで正確に温度測定できるPt-PtRh(Rタイプ)熱電対を用いた。熱電対とカーボン製のつばとの熱的接触を良くするために B_2O_3 (融点：850K)を接触部に塗布した。室温では B_2O_3 は固体であるが、溶解・成長温度域では溶融する。この物質は半導体のLEC法の封止剤としても用いられているもので、つばおよび原料への汚染は無視できると考えてよい。この熱接触の改善により、実験データの再現性が向上した。つばおよび熱電対は石英ウールをつめることによって固定した。

つば内の温度勾配は試料アンブルの上下位置で設定した。液相中に温度勾配を与える方法をFig. 2-7に示す。本論文中では、固液界面の法線ベクトルのうち、液相方向のベクトルの符号を正とし、温度および濃度勾配はそのベクトルに添った位置に関する微係数と定義する。加熱炉内の集光位置をFig. 2-7(a)のように

基板付近とした場合には負の温度勾配がつき、黒鉛るつばの上端付近を集中加熱すると逆に正の温度勾配をつけられる。直接観察に用いた試料アンプルは内部の構造が複雑かつ寸法が小さいため、温度勾配の測定には黒鉛るつばの代りに外形が同じBN円柱のダミーセルを用いた。BNを用いた理由として、ダミーセルの内部に0.2mmφの熱電対を複数対挿入するため、極めて高い電気抵抗値および金属と同等以上の高い熱伝導率を持ち機械加工が容易な材料が求められるからである。その円柱にはPID制御用を含め4対の熱電対が埋め込まれており、リング状ヒーターからの放射光の焦点位置とアンプル底面との距離が1mmおよび15mmとした場合の2条件として、4対の熱電対間の温度差を求めた。Fig. 2-9(a)は前者の、(b)は後者の結果を示す。図から分かるように、1070K付近では距離差が1mmの場合約0K/cm、15mmの場合約+20K/cmの温度勾配が付いていた。成長るつば内には熔融金属が満たされているため、実際の温度勾配はこの値よりも低いものと考えられる。本論文では、実際の試料アンプルも同じ配置にし、このダミーセルの値をもって実際のるつば内の温度勾配を定義する。

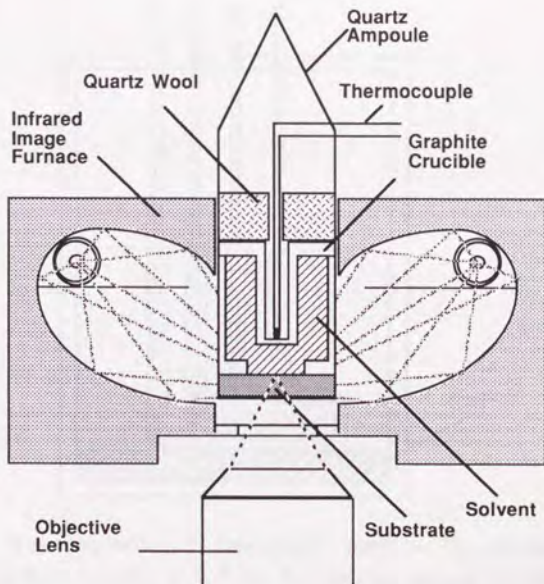


Fig. 2-6. Schematic drawing of the furnace and the growth ampoule.

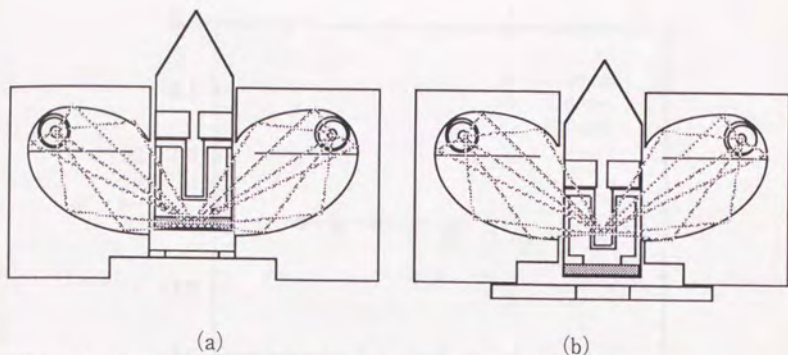


Fig. 2-7. Setting method of temperature gradient by sliding the ampoule:
 (a) 0K/cm; (b) +20K/cm.

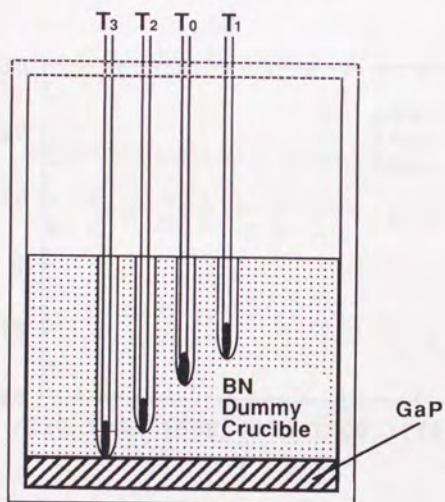
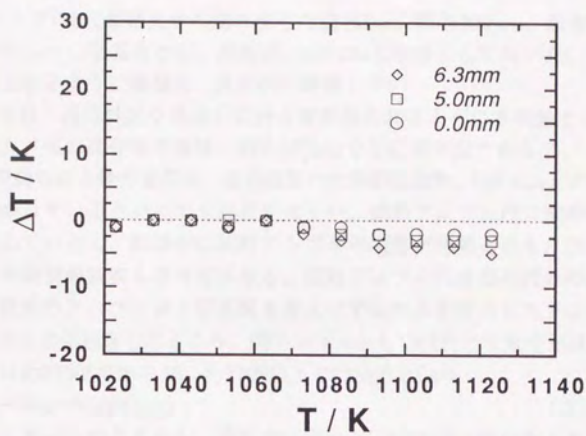
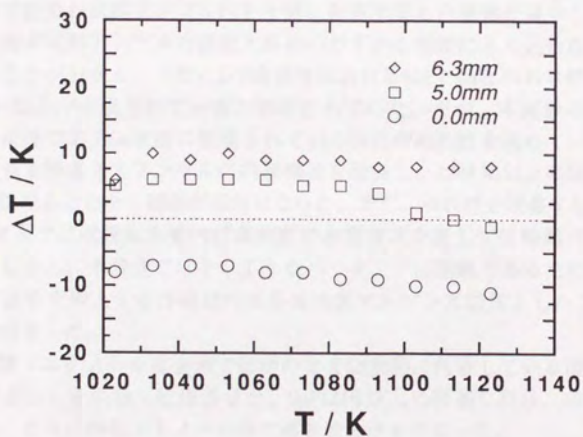


Fig. 2-8. Measuring method of temperature profile. The thermocouple T_0 , T_1 , T_2 and T_3 were located at 5.5 mm, 6.3 mm, 5.0 mm and 0.0 mm above the substrate GaP, respectively. T_0 was the monitor thermocouple for PID controller.



(a)



(b)

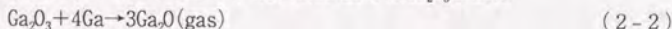
Fig. 2-9. Differences of thermocouples that were situated inside the ampoule: (a) 0K/cm; (b) +20K/cm.

2. 3 節 試料

試料はSドーピングのLEC単結晶から切り出した直径8mm、厚さ300 μ m、面方位(111)B \pm 0.1° GaPウエハーを基板とし、純度99.9999%Gaを溶媒として用いた。基板の両面は、鏡面となるように機械的・化学的に研磨した。

高温でも可視～近赤外光を透過し良好な像が得られるように本実験ではGaPを用いた。しかし、他の化合物半導体、例えばGaAsでも応用可能である。

直接観察で得られる像の良否は、基板底面の光学的透過性、GaPとGaとのぬれ性、の2点にかかっているといても過言ではない。試料アンブル内に酸素がわずかにでも混入していると、観察中に試料アンブルの底部が時間とともに白濁し、干渉縞どころか明視野観察も不可能になる。試料アンブルの底部の汚れの原因を調べるため、従来のアンブルおよび基板を封入せずGaのみを封入したアンブルを昇温し、Ga表面を直接観察したところ、両アンブルとも730K付近で気泡が現われた。Ga₂O₃の沸点は約2700Kであるが、約770K以上ではGa₂O₃とGaは



の反応を起こす。このことから、汚れの主成分がPまたはPの酸化物よりもむしろGa酸化物であることが予想される。封入する前にGa表面の酸化物を塩酸・エタノール混合液で除去し試料アンブル内を十分に脱気すると白濁物が減少したことから、Ga酸化物が試料アンブルの底部と基盤のわずかな空隙に入り込むため観察が困難になることが分かる。一般にLPE成長時におけるGaPとGaとのぬれ性の悪さはGaPの表面にGa₂O₃が形成されているためとされていた。だが、本実験の結果によればむしろ溶媒であるGa表面に形成されているGa₂O₃がぬれ性を決めていていると思われる。この点を踏まえてアンブルの内部構造を改良し、12時間以上の保持時間中でも視野を狭めることなく観察が可能になった。また、ぬれ性を改善するために、通常のLPE成長では成長反応管内に高純度の水素ガスを通して長時間ベーキングを行なう。しかし、本装置ではそのようなベーキングは困難であるため、試料アンブル内に試料を挿入する作業は内部を高純度アルゴン雰囲気としたグローブボックス内で行なった。

Gaは、塩酸・エタノール混合液で固相のままGa表面に付着している酸化膜をできるだけ除去し、その後、乾燥させた。GaPは円板上に研磨した後、特級アセトンで洗浄し、さらに特級エタノール中で超音波洗浄を行なった。

ウエハーの加工の際に転位密度が増加しているかどうかを調べるために、成長面側をエッチングを行なった。

従来からGaPに用いられてきたABエッチャントは転位に対応する明瞭なエッチピットを形成するためには、約100 μ m近くもエッチングしなければならず薄いエピタキシャル成長層中の転位を観察することは到底不可能である上にCrなどの金属

イオンを成分に含み、取り扱いが困難である。また、溶融KOHは比較的薄いエッチング深さでも(100)面上に六角形の明瞭な転位に対応するエッチピットを形成するが、エッチング温度が約360℃と高く、やはり扱いが困難である。

小山ら[4]はMSOエッチャントを用いてGaAsをエッチングし、約0.3 μ m程度のエッチング深さで明瞭な転位に対応するピットあるいは突起を形成できると報告している。このエッチャントの主成分はHF:H₂O₂:H₂O₂=1:1:10であり、アルカリ金属や他の重金属イオンも含まないため、エッチング後にその結晶上にエピタキシャル成長層を形成する場合も支障がないと考えられる。薄い成長層中の転位観察には従来のエッチャントよりもこのMSOエッチャントのほうが適切と思われる。さらに、このエッチャントでは光照射を行なうことにより明瞭な、転位に対応するピットあるいは突起を形成することができる。

光照射により半導体内で形成された電子-正孔対が結晶電界により分離され、n型半導体の場合電子は結晶内部へ、正孔は結晶表面に集まる。エッチング速度は正孔密度が高い方が速い。そのため、転位芯が再結合中心となり正孔密度が減少すると転位芯部分のエッチング速度が減少し、結晶表面には転位に対応する突起が形成される。p型の場合は逆にピットが形成されることになる。そして、MSOエッチャントによるエッチングパターンと転位像の透過X線写真との比較により、転位分布がほぼ対応していることがGaAsで分かっている。

本研究ではGaPのエッチャントにこのMSOエッチャントを採用した。基板のドーパントはSであるから伝導型はn型であり、そのためエッチングにより転位芯部分に突起が形成される。エッチング後の基板表面の写真を図2-10に示す。この突起物の面密度を測定すると、加工前のウエハー基板の値とほぼ同じであったことから、加工に際しての転位密度の増加は深刻な問題とならないと思われる。

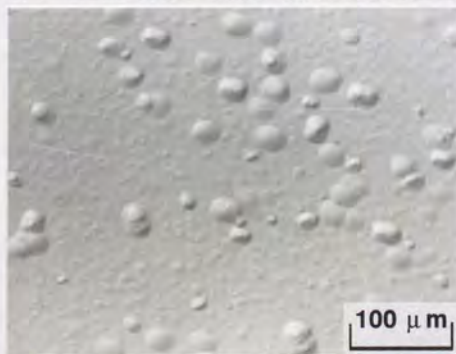


Fig.2-10. Etching pattern on GaP (100) substrate with MSO etchant.

2. 4 節 表面形態変化の測定例

2. 4. 1 溶解過程

よく知られているように、結晶が蒸気中あるいは水溶液中において溶解される場合に見いだされる顕著な現象はエッチピットであるが、特にエッチピットが示す規則的な形状は結晶成長の外形とともにX線回折法が用いられるまでは結晶の対称性を知る有力な手段の1つであった。このように結晶の外形もエッチピットの形状とともに結晶の対称性と密接に関係し、しかも溶解は成長とは逆の結晶の分解過程であるということから、それが成長の逆現象として取り扱われてきたのは至極当然である。従って、結晶成長理論の発展が溶解の理解に密接に関係していると言えよう。

らせん転位の表面ステップは結晶表面の内部からの溶解の源となることができ、しかもそれが実験的に証明できる可能性も示されているが、それにもかかわらずエッチピットがこのような機構によって生成されたという明らかな証拠はまだない。このことは、成長の場合には多数の成長らせんの観察がらせん転位の表面ステップからの成長を支持しているのとは全く対照的である。現在においては、刃状転位にもエッチピットが作られるのは疑いのない事実である。また、全く別のステップの形成機構として考えられたものに2次元核形成によるものがある。

Fig. 2-11にGaP(100)基板および(111)A面でのメルトバック過程での表面形態変化を示す。(100)面基板のメルトバックの際にピットが $\langle 011 \rangle$ 方向に伸びているのは、GaPでは極性面の影響が強く反映されているためと思われる。しかし、CdTe結晶のエッチングにおいてピットの現れる領域に伸びている方向が $\langle 011 \rangle$ のものも存在するという例も報告されている。

このため、GaPでもそのような現象が起こっているかどうかを調べるために、試料を873Kまで昇温してピットを形成し、その温度から冷却することでピットの形状をほぼ保ったまま基板を取り出した。この程度の温度であれば、小さなピットができるだけで冷却時にわずかにしか成長しない。基板は(100)面を用いた。

取り出した基板を薄くエッチングして表面を清浄にし、光学顕微鏡およびSEMで表面観察した。エッチャントとして $C_2H_5OH:Br=4:1$ の液を用いた。光学顕微鏡での表面写真をFig. 2-12に示す。見て分かるように、ピットは長方形だけでなく正方形に近いものもあった。そして、 $\langle 011 \rangle$ 方向に伸びているものや $\langle 01\bar{1} \rangle$ 方向に伸びているものも存在した。ただし、全体的には $\langle 011 \rangle$ 方向に伸びているものが多かった。これらの事実から、ピットの形状は極性面の影響だけでは説明できない場合があることが分かった。

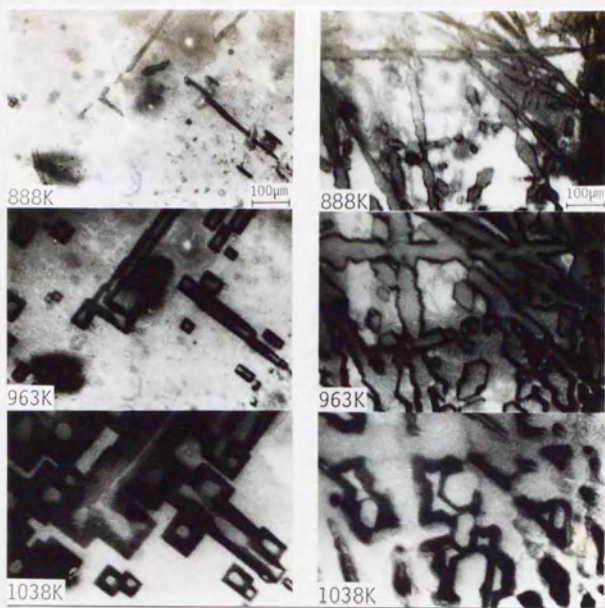


Fig. 2-11. Pits on substrate at melting; (a) (100) substrate, (b) (111)A substrate.

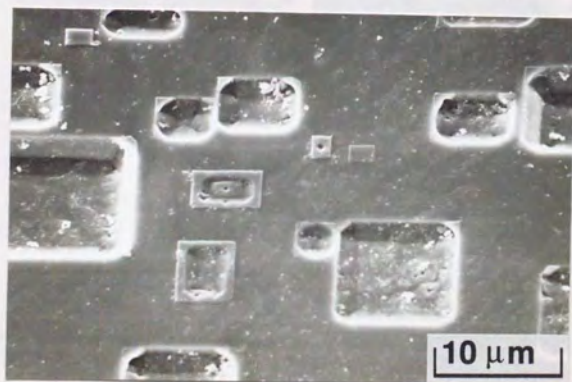


Fig. 2-12. SEM photo of the surface morphology on GaP(100) substrate.

2. 4. 2 成長過程

Fig. 2-13はGaP/GaPのホモエピタキシャル成長過程で現われたマクロステップの移動例である。成長方法は冷却速度2K/minのリニアクーリング法で、基板の面方位は(111)A、成長開始温度は1123Kであった。図の右下にステップのソースがあり、そこから同心円状に外側へと移動していった。白い矢印で示したマクロステップの移動速度は約 $3\mu\text{m}/\text{min}$ であった。第3章でも触れるが、リニアクーリング法での成長速度は高々 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ であるから、ライザ部での垂直移動速度は、テラス部の横方向成長速度に比べ、数倍速いことがこの例でも分かる。

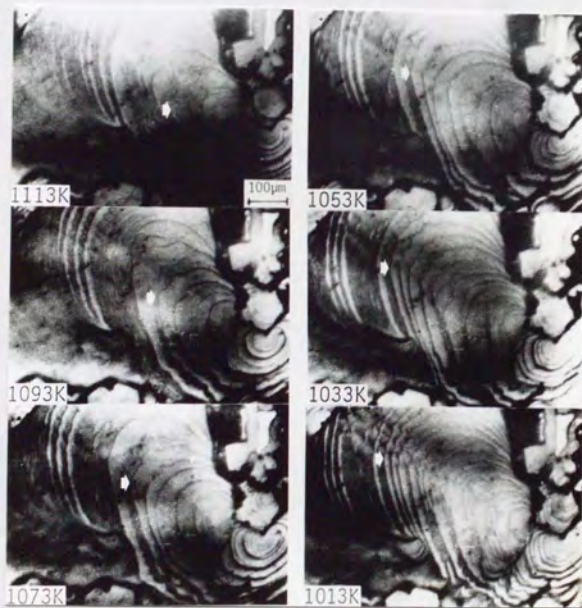


Fig. 2-13. Photos of macrosteps on (111)A surface during GaP/GaP growth.

また、Fig. 2-14はホモエピタキシャル成長過程で、移動中のマクロステップが凹部で動きが停滞し、その後、そこを横切って移動して行く様子の例である。基板の面方位は(111)B、成長法は冷却速度0.5K/minのリニアクーリング法である。凹部で引っ掛かったマクロステップは凹部を囲むように移動し、ステップの左右がぶつかり凹部付近のステップのループを残して接合した後、通過していった。このように、高さの低いマクロステップの速い移動をも明瞭に捉えている。

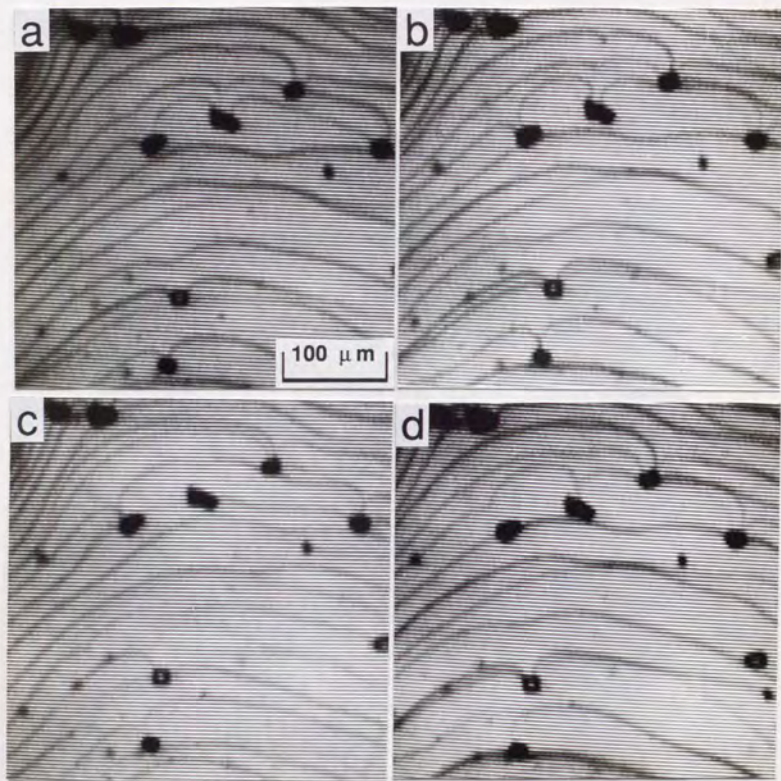


Fig. 2-14. Migration of macrosteps near concave region.

Fig. 2-15はGaAsP/GaPのヘテロエピタキシャル成長での観察例である。これは
ファセット上に1123Kから1118Kへステップ冷却を行なって(111)B上に成長させて
得た。

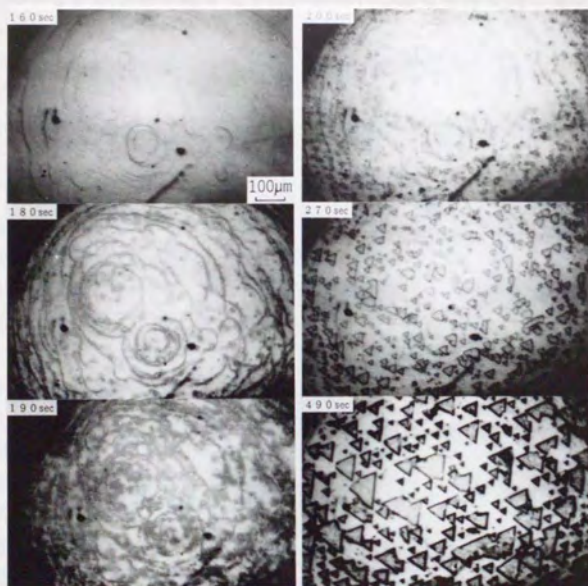


Fig. 2-15. Morphological changes during GaAsP/GaP growth.

成長初期には、マクロステップが同心円状に並んでいた。180sec後テラス部のみならずライザ部にも黒い粒子が無数に付着しているのが分かる。この付着物はGaAsPであろう。その理由は、顕微鏡鏡筒と撮像管の間に波長0.780 μm 中心の干渉フィルターを挿入したため、バンドギャップ対応波長がその波長からずれた組成を持つGaAsPは”不透明”となるからである。この時点での各粒子の面方位にはずれが存在する。しかし、ある程度時間が経過すると、幾つかの粒子が合体し合い、それぞれがほぼ揃った面方位を持つようになり、小さいヒルロックを形成する。その際に、そのヒルロック部の組成比が変化するために、コントラストが変化する。このように、組成比の変化はバンドギャップの変化につながり、ひいてはこのようなコントラスト変化として表れる。

基板上のステップが成長の優先サイトとなり、その部分にGaAsPが付着して成長して行く様子が明瞭に見られる。そしてある程度GaAsPクラスターが大きくなると、短時間で互に面方位を揃えるように合体し一様な大きさの三角形ヒルロックとなった。この観察例では一様な厚さで成長してミスフィット転位が発生するのではなく、ヒルロックが生成する時にその中心にその転位が発生したと思われる。薄膜が下地上に成長する時には、必ずしも原子が一様に積重なって一定の厚さを保ったまま成長するわけではない。薄膜の気相成長ではその成長過程や形態から区別して、3つの型に分類される。

まず最初に、下地上に結晶粒子の形態をとって成長するVolmer-Weber型成長様式がある。例えば、NaCl上にAuを蒸着する場合である。イオン結晶上の金属などの組み合わせが典型的であり、一般に下地と成長物が異なった化学的性質をもつものに多く見られる。微結晶が下地上でほぼ一定間隔をもった配置をとって多数発生する。次に、下地表面上に成長物原子が、1原子層毎に規則正しく積重なって成長するFrank-van der Merwe型成長様式がある。例えばAu(100)上のAgなどがこの型の成長様式に従う。この成長様式では、下地と成長物の結晶構造が同じで、原子の大きさが接近しているような場合に起こりやすい。最後に、下地上に1原子層の単層膜成長が起こり、それが完成するとその上に微結晶が成長するStranski-Krastanov型成長様式がある。半導体上の貴金属などに置いて見られる。

GaAsPの結晶は低指数面で囲まれた多面体の形態を持つ。それぞれ下地に対して同じ方向を向いており、エピタキシャル成長していることが分かる。微結晶の中には、転位、積層欠陥や双晶などの格子欠陥を含むことがある。エピタキシャル成長下地結晶の間では、わずかな方位差(1 $^{\circ}$ 以内)を持つことが多い。そしてこの微結晶が成長して連続膜に発達するとき、その間のわずかな方位差が薄膜中の転位や亜境界の発生の原因となっている。気相成長でのVolmer-Weber型やStranski-Krastanov型成長に対応させて考えると、成長粒が増加すると結晶粒子

は下地上で成長する。そしてやがては近くの結晶粒子と接触し、ある場合には2つの結晶が完全に合体する。結晶粒子同士の接触や合体が進行すると、次第に下地が結晶の連合によって埋めつくされて行くことが推測される。その模式図をFig. 2-16に示す。



Fig. 2-16. Schematic drawing of morphological changes during GaAsP/GaP growth.

基板結晶とエピタキシャル層との間の格子不整合によって生じる格子変形とその影響、格子整合等の影響について簡単に述べる。基板と格子定数の異なるエピタキシャル層を成長させると、格子不整合を軽減するためにミスフィット転位、そりが発生する。同時に生じるのが、結晶格子の変形である。格子変形の原因には格子不整合の他に熱膨張係数の差があるが、基板も成長層もIII-V族の場合には、原因の大部分を格子定数の差に求めることが出来る。一方、Si上にIII-V族結晶を成長させた場合では、熱膨張係数の差が変形を支配する。エピタキシャル層の格子定数が基板の格子定数より大きい場合には、エピタキシャル層の結晶格子は面内方向に圧縮され、厚み方向に伸びる。逆の場合には、面内方向に引伸されて厚さ方向には縮み、本来の立方晶の格子が正方晶になる。格子定数が異なっても互いに立方晶系の格子を保っている時には、基板とエピタキシャル層の各々で対応する結晶面同士は全て平行である。しかし、どちらかの格子が変形していたり、互いに傾いて成長していれば平行ではなくなる。基板上に成長した格子は成長初期には、基板結晶の周期性に適合するようにそれ自身が持つ固有の周期からずれた状態、つまり弾性的に歪んだ状態になっている。ある臨界値以上の膜厚では、界面にミスフィット転位を生じて格子不整合を緩和する。格子不整合、膜厚が大きく、ミスフィット転位が発生するようになれば、両者の効果の併用となる。この場合、ミスフィット転位発生の臨界膜厚や転位と格子変形との役割の配分は材料に依存する。

2. 5 節 固液界面の移動量の測定法

マクロステップの横方向移動速度は明視野観察から容易に求められる。しかし、明視野観察のみでは固液界面の移動速度は求めることができない。その測定法として、2.2.2で述べたように内部干渉法を用いた[5]。Fig. 2-17は室温でのGaPの屈折率の波長依存性を示す。GaPの屈折率の温度係数、 dn/dT は80K~290Kで約 $10^{-4}/K$ [7]であるから、この値が1500K程度まで変わらないとすると、室温から1500Kまで昇温した場合の屈折率変化は0.15となり、一割程度しか変化しない。また、線膨張係数は850Kで $6.0 \times 10^{-6}/K$ [8]であるから、同様に、1500Kまでに約1%変化するのみである。従って、室温での値を用いても影響は小さいと思われる。

Fig. 2-18は干渉縞パターンの一例である。基板の観察領域は、ほぼ(111)Bの面方位を持つファセット状の平滑面である。成長方法を示すステップ冷却量を今後 ΔT と呼ぶとする。ここでは $\Delta T=5K$ であった。成長温度は1073Kである。(a)はステップ冷却前の平衡状態に対応する、波状の構造のない時の明視野像である。(b)、(c)は(a)と同じ領域で現われた干渉縞である。干渉縞の移動の様子はかなり明瞭であり、それは黒矢印で示されている。

Fig. 2-17から補間法により波長 $0.78 \mu m$ に対する屈折率は3.28となるから、ある微小領域を干渉縞が一本通過するたびに

$$0.78 / (2 \times 3.28) = 0.12 \mu m \quad (2-3)$$

厚さが変化することになる。結局、もし屈折率の温度依存性が無視できるとすると、隣接する干渉縞間の差は $0.121 \mu m$ の高さの差に相当することになる。成長速度はこの干渉縞の移動量を測定することで求めた。

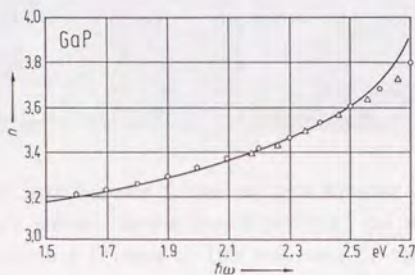


Fig. 2-17. Refractive index vs. photon energy. Circles and solid curve: calculated, triangles from ref. [6].

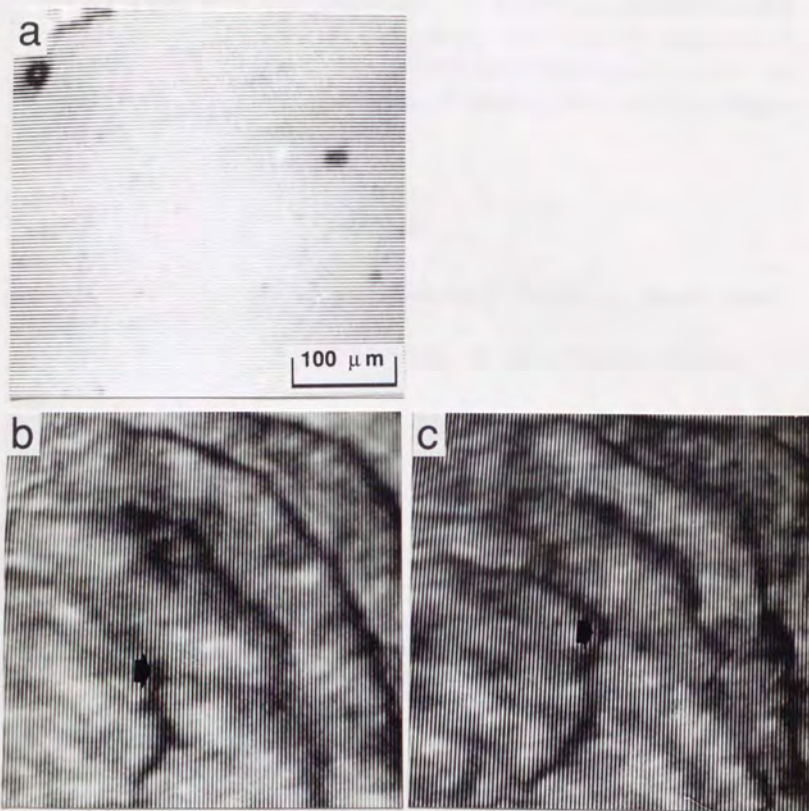


Fig. 2-18. An interference fringe pattern showing misorientation of the facet-like flat surface during growth process: (a) a bright field image, (b, c) interference fringes at the same area of the growth surface as that of (a); (a) beginning of measurements ($t = 0$ s); (b) $t = 5$ s; (c) $t = 20$ s; Displacement of an interference fringe pattern was shown as it is pointed with black arrows.

2. 6 節 結言

半導体が赤外光に対し透過性を持つことを利用し、LPE成長過程での固液界面の形態変化を直接観察するために赤外線顕微干涉計を開発した。固液界面の形態変化は明視野像で、また起伏の精密な定量的測定は内部干渉法により測定することで、成長条件と表面形態変化との比較・検討が初めて可能となった。さらに、固液界面の移動速度の時間変化を約 $0.1\mu\text{m}$ という高精度で求められることが確認された。

文献

- [1] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe and T. Hibiya, *J. Crystal Growth* 99(1990)665.
- [2] 熊川征司、麻川和裕、早川泰弘、中山顕、第7回宇宙利用シンポジウム (1990)185.
- [3] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, *J. Crystal Growth* 99(1990)124.
- [4] J. Nishizawa, Y. Oyama, H. Tadano, K. Inokuchi and Y. Okuno, *J. Crystal Growth* 47(1979)434.
- [5] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, *J. Crystal Growth* 114(1991)380.
- [6] H. Burkhard, H. W. Dinges, E. Kuphal, *J. Appl. Phys.* 53(1982)655.
- [7] D. A. Yaskov and A. N. Pinkhtin, *Materials Research Bull.*, 4(1969)781.
- [8] Y. Touloukian et al., "Thermal Expansion Nonmetallic Solids -- Thermophysical Properties of Matter Vol. 13". Plenum, New York (1977).

第3章 溶液成長過程における律速過程の検討

3.1節 緒言

結晶成長には、一般的に次の3つの過程が関連している。(1)環境相と結晶の界面で原子や分子が結晶相に組み込まれていく過程。一般にこれは成長カイネティクスと呼ばれる。(2)環境相から界面への原子や分子の輸送過程。(3)界面で発生する結晶化の潜熱の排除過程。実際にどの過程が支配的な律速過程になるかは、駆動力の大きさ、環境相の種類に依存する。例えば、融液成長の場合、環境相の至る所に結晶に組み込まれる分子がいるため、(2)の輸送過程は律速過程としては問題にならない。純金属の凝固ではよく知られているように、(3)の潜熱をいかに速く逃すか、という巨視的な熱伝導の速さで決まる。一方、気相成長や溶液成長のような希薄環境相からの成長では、(2)の環境相からの分子の供給は絶えず必要である。成長速度の絶対値に(2)、(3)の過程が影響を与えている場合でも、成長速度に異方性が見られる場合は、成長カイネティクスの異方性はその引き金となっていると考えられる。

例えばKDPに代表されるような水溶液からの結晶成長ではその多くが表面カイネティクス律速であるが、同じ溶液成長とはいえLPE成長過程はそれらと異なり成長速度の測定から輸送過程が律速とされている。しかし、マクロステップという異方性のある形態を出現させている点を考えると、等方的な表面カイネティクスを持つ金属の凝固過程とは明らかに異なる。Fig. 3-1に律速過程の模式図を示す。本章では、直接観察から得られた固液界面の移動速度をもとに、表面カイネティクスが如何に成長速度に影響を与えるかをファセットと呼ばれる極めて低指数面に近い面方位を持つ領域で調べた。

3.2節 実験方法

原子ステップ密度が極めて低いファセット上での溶解および成長過程を観察するため、基板をいったんメルトバックして基板表面の汚れ、欠陥を除去した後、2時間一定温度を保持することでファセットを形成した。成長中の基板の模式図をFig. 3-2に、また成長条件をFig. 3-3に示す。

液相内の温度勾配を0K/cm、+20K/cmの2条件とし、ステップヒーティング法、リニアヒーティング法により溶解を、またステップクーリング法、リニアクーリング法により成長を行なった。

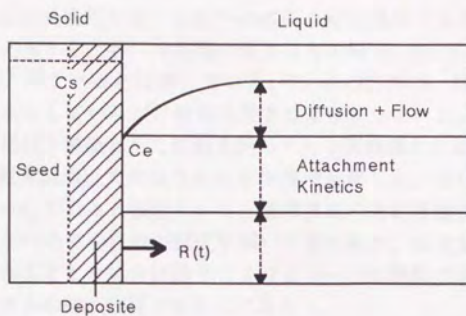


Fig. 3-1. Schematic drawing of rate controlling process.

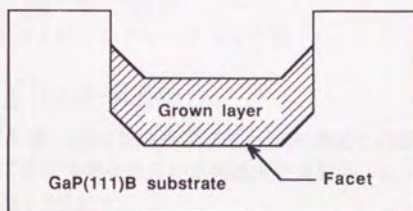


Fig. 3-2. Schematic drawing of the cross section of a GaP/GaP substrate.

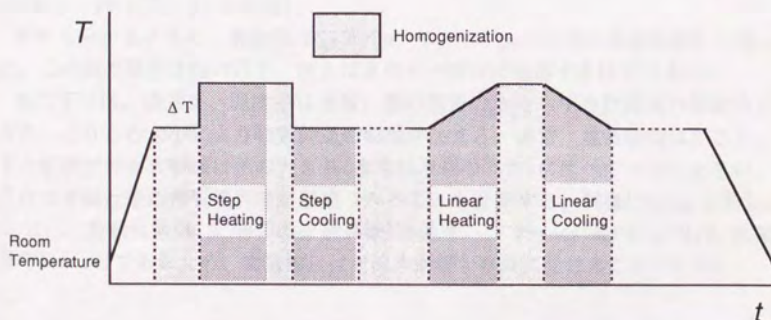


Fig. 3-3. Experimental temperature profile.

3. 3 節 拡散支配モデルとの比較

液相からの結晶成長過程では、液相中の溶質の輸送過程や表面カインेटイクスが律速過程と考えられる。特に半導体の溶液成長の場合、Hsieh[1]は、液相中の拡散が律速過程とみなせると指摘している。Hsiehの解析は、固液界面で局所平衡が成立しているとしているが、液相の長さは無限としていた。そこで、この節では有限長さの液相を前提とした拡散支配モデルと実測値との比較を行なう。

表面濃度が固液界面温度で決定される平衡濃度と等しく、さらに液相中の溶質原子の輸送過程は拡散のみと仮定しよう。固液界面の垂直移動速度の理論値は一次元での有限長さの系での拡散方程式を解いて求められ、成長量は液相の初期長さに比べ無視できるとした場合は以下のようなフーリエ級数で表される。ここで用いた近似は半導体の溶液成長では妥当であろう。

ステップクーリング法およびステップヒーティング法：

$$R(t) = \frac{2}{L} \omega D \Delta C \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t) \quad (3-1 a)$$

リニアクーリング法およびリニアヒーティング法：

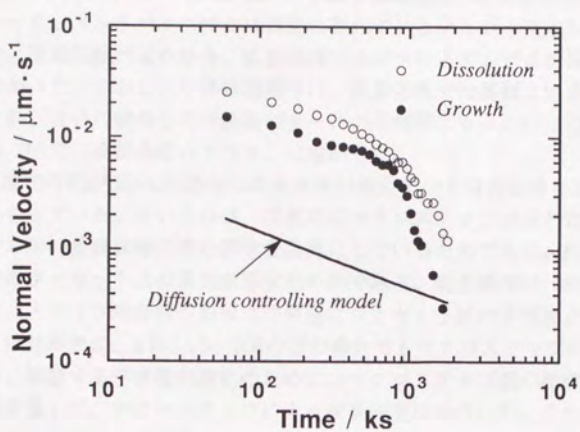
$$R(t) = 2\omega L m \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t) \right] \quad (3-1 b)$$

ここで ω は単位分子体積、 ΔC は初期表面濃度と平衡濃度との差、 D は液相中の溶質原子の拡散係数、 m は単位時間当たりの平衡濃度の変化率、 $\alpha_n = (2n-1)\pi/2$ である。導出の詳細はAppendix Bに記す。

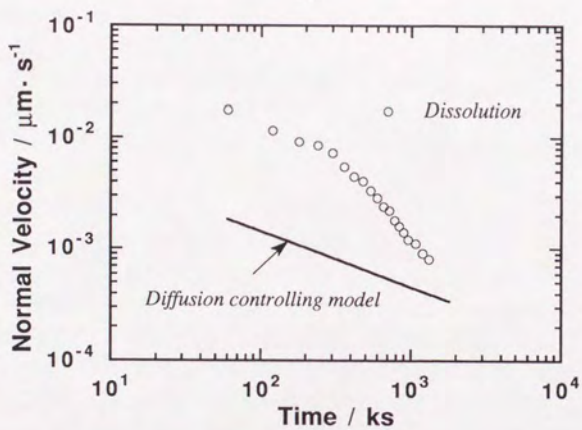
Fig. 3-4は成長開始温度1073K、 $\Delta T=10$ Kのステップヒーティング法での溶解速度、ステップクーリング法での成長速度の理論および実測値との比較を示す。理論解は実線で、実験値は○および●で示した。ここではGa中のPの拡散係数は1073Kで $1.6 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ とした[2]。

図から分かるように、実験値は $G_c=0\text{K}/\text{cm}$ 、 $G_c=+20\text{K}/\text{cm}$ のいずれも理論値を上回った。この差の原因は他の因子、例えば液相中の攪拌に起因するはずである。

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、拡散係数は小さく、また拡散プロセス領域は系の大きさ(通常は液相の高さ)に比べて十分に小さい。これは界面近傍に溶質境界層が形成されることを意味する。同様にSchmidt数 $Sc = \nu/D_L$ (ν :動粘性係数、 D_L :物質の拡散係数)は通常 $\gg 1$ 、Prandtl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。



(a)



(b)

Fig. 3-4. Comparison between theoretical and experimental values for dissolution and growth: (a) $G_c = 0 \text{ K/cm}$; (b) $G_c = +20 \text{ K/cm}$.

温度勾配が $0\text{K}/\text{cm}$ ならびに $+20\text{K}/\text{cm}$ のいずれも溶解過程ではマクロステップは見られなかった。メルトバック時には表面は荒れていないという西永らの指摘を確認できた。温度勾配が正の場合、成長過程ではマクロステップは明視野観察では見られなかった。しかし、干渉縞観察では、成長過程では基板上に多くの成長中心が見られ、互いに競合して干渉縞パターンが不鮮明となっていった。従って、Fig. 3-4 (b)では成長速度のプロットは省略した。

一方、温度勾配が $0\text{K}/\text{cm}$ の場合の成長速度の測定データは溶解時に比べ誤差の多いものとなっている。というのは、成長時にマクロステップが現われるため、それがテラス部の垂直移動速度の測定を困難にしているためである。Fig. 3-5は成長過程でのファセット上の表面形態変化の例である。成長温度は 1083K 、 $\Delta T=10\text{K}$ であった。ステップ冷却前の基板は中央部にファセット状の平滑面があった。溶解過程とは対称的に、 $\Delta T=3$ 、 5 、 10K のどの場合でもマクロステップが現われた。そのため、移動する干渉縞の測定のために、マクロステップ間の距離が比較的大きい領域を選んだ。マクロステップによる成長速度は除外した。その理由はマクロステップの高さは本光学系では直接測定できなかったからである。

3. 4 節 表面カイネティクスを考慮した濃度境界層モデル

3. 4. 1 金属の一方向凝固における濃度境界層モデル

液相中の物質輸送が拡散のみという仮定は、液体中に温度勾配があると対流を生じやすいので、実際には容易に実現するとは思われない。

金属の凝固の際の溶質の再分配の問題に及ぼす流体運動による混合の効果を、Wagner[3]が研究している。彼は、溶質が厚さ δ の液体の層を通して拡散のみにより移動し、この層を越えると十分な対流があつて均一になると仮定した。この拡散層は界面に接しており、流体力学で“停止している(stagnant)”と考えられている領域である。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必ず存在するはずである。液体が距離 δ まで静止しており、それを越えると動いていると見なすのは現実的ではないけれど、この近似は役に立つものである。Wagnerは液体の運動が対流による時には、静止層の厚さは拡散領域のほぼ全部を含むのに十分な厚さがあることを示している。この場合、流体運動を無視するという解析は妥当である。しかし、液体の運動が比較的激しい時、または凝固速度が非常に小さい時には、静止層は拡散層を全部含むほど十分厚くはない。

静止層以外は、全液体が完全に混合されている場合を処理する技法は、液体がいつも完全に混合されていると見なすこと、これまで使ってきた k_0 の代りに実効分配係数 k_e を用いて、拡散層の存在を考慮することである。 k_e を、生成される固体の溶質濃度と液体の平均溶質濃度との比として定義する。液体の平均濃度は、界面から離れた液体の組成で近似的に示される。固体の濃度 C_S は次式により与えられる。

$$C_S = k_e C_0 (1-g)^{k_e-1} \quad (3-3)$$

ここで、 C_0 は初期濃度、 g は凝固した液体の割合である。

k_e の値を計算する問題を、Burton、Primm、Slichter[4]がうまく処理している。彼らは δ を溶質がそこを通して拡散する境界層(boundary layer)の厚さを定義した。 δ の値は界面に平行な液体の流れの速度により制限され、また液体の粘性に依存する。それは非常に激しい攪拌の場合の約 10^{-3} cmから約 10^{-1} cmまで変化する。 k_e の値は、 k_0 と1の間にある。バルクの液体が混合を受けなければ、 k_e の値は1になるであろう。他方、界面の進行が非常に遅いか、または混合が非常に効果的なために、全液体が界面で接触している液体と同じ組成を持つならば、 k_e の値は k_0 となるだろう。

混合の効果が増大するにつれ、即ち、 R が減少し、 δ が減少し、拡散係数 D が増すにつれ、 k_e の値は k_0 に近づく。従って、 R 、 δ および D を組合わせて単一の無次元パラメータ $R\delta/D$ にするのが便利である。Burton、Primm、Slichterはこのパラメー

タを実際の成長速度 R の代りに標準化した成長速度として用いている。彼らは次式を得ている。

$$k_c = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (3-4)$$

3. 4. 2 半導体の溶液成長における濃度境界層モデル

Chernovら[5]は、低過飽和度領域での水溶液成長において過飽和度と成長速度との間に以下の式で示されるような比例関係が成立することを実験的に確認した。

$$R(t) = \beta \omega C_c \sigma \quad (3-2)$$

ここで、 R は成長速度、 σ は過飽和度、 ω は固相の分子体積、 C_c は平衡濃度、比例係数 β はカイネティクス係数である。結晶表面からの溶質原子の離脱またその逆を表わすカイネティクス係数は原子ステップ密度が十分小さい場合、近似的にその密度に比例することが一般に知られている。一般に β が小さいとカイネテックスの効果が強いことを意味する。もし基板の面方位が低指数面、例えば(111)で表わされる場合、溶解および成長速度に与える表面カイネティクスの影響は考慮しなければならない。なぜなら、溶質原子が結晶表面で優先的に付着するサイトは液相中に晒されている原子ステップのキンクであるからである。このファセット上ですら表面カイネティクスの効果がわずかであれば、液相中の拡散が律速過程であることが確認できることになる。次の節でこの点を議論する。

この節で、(111)に極く近い面方位を持つファセット上での溶解および成長速度に与える表面カイネティクスの影響を精密に議論する。まず最初に、ファセット状表面での原子ステップ密度は一定であると仮定しよう。その理由は、溶解および成長過程では干涉縞の間隔がほとんど変化しなかったからである。

Nernst[6]により提唱された境界層モデルと同様、境界層 δ 前方では液相中の溶質濃度は対流により均一化されていると仮定しよう。Fig. 3-6はこのモデルに基づいた濃度分布を模式的に示したものである。

すると、系全体の物質保存則から、

$$C_f(t) (L - \delta) - \int_0^L R(z) dz + \frac{1}{2} (C_i(t) + C_f(t)) \delta + \frac{1}{\omega} \int_0^L R(z) dz = C_0 L \quad (3-3)$$

一方、表面カイネティクスが拡散律速過程である系、例えば水溶液からの結晶成長では、界面の垂直移動速度 $R(t)$ は(3-2)の類推から以下の関係式で表わされよう。

$$R(t) = \omega D \frac{C_f(t) - C_i(t)}{\delta} = \beta \omega (C_f(t) - C_c) \quad (3-4)$$

ここで β は表面カイネティクス係数、 L は液相長さ、 C_i 、 C_f はそれぞれ、界面および対流が支配的である界面から離れた領域での溶質濃度。

ここでは潜熱を無視した。半導体の溶液成長では界面移動速度は大変遅く、ま

た、熱拡散が他の輸送過程に比べ大変速いので、潜熱の効果は無視できよう。しかし、熱輸送問題を含むよう解析を発展させることは可能である。

GaPの溶液成長では C_i 、 $C_i \ll 1/\omega$ であるから、(3-3)の解はステップクーリング法、リニアクーリング法においてそれぞれ以下のように近似できる。

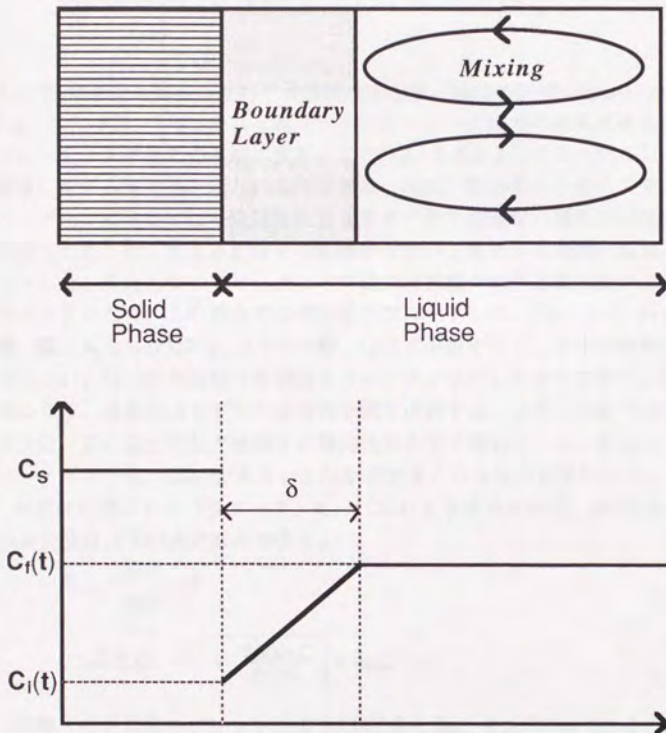


Fig. 3-6. Schematic drawing of concentration field which is based on the diffusion layer model: C_s : solute concentration in the solid phase; C_i : solute concentration at the interface; C_f : solute concentration at the region far from the interface; δ : width of diffusion layer.

ステップヒーティング法およびステップクーリング法：

$$R(t) \equiv \gamma L \omega \Delta C \exp(-\gamma t) \quad (3-5 a)$$

$$H(t) \equiv \gamma L \omega \Delta C \{1 - \exp(-\gamma t)\} \quad (3-5 b)$$

リニアヒーティング法およびリニアクーリング法：

$$R(t) \equiv mL\omega (1 - \exp(-\gamma t)) \quad (3-5 c)$$

$$H(t) \equiv mL\omega \left[t - \frac{1}{\gamma} \{1 - \exp(-\gamma t)\} \right] \quad (3-5 d)$$

$$\gamma = \frac{2\beta D}{2(\beta\delta + D)L + \beta\delta^2} \quad (3-5 e)$$

ここで m は単位時間当たりの平衡濃度の変化率。導出の詳細はAppendix Bに記す。Fig. 3-7、Fig. 3-8はそれぞれステップクーリング法での成長速度およびステップヒーティング法での溶解速度を、またFig. 3-9はリニアヒーティング法での溶解量に関する実測値を示したものである。試料の熱容量のためにステップヒーティング法では現実には一定温度に達するまで約30秒程度の遅れが存在することが確認されたため、できるだけその影響が少ないと思われる溶解・成長速度をプロットした。また、リニアヒーティング法では初期の溶解速度は極めて遅く測定誤差が大きいため、この場合では溶解量をプロットした。Fig. 3-7、Fig. 3-8中の●、■、▲ならびにFig. 3-9中の●、○は実測値を示し、図中の破線および実線は(3-5a)、(3-5d)の関数で実測値をフィッティングしたものである。図から分かるように、実測値はモデルの妥当性を強く支持する。また、Fig. 3-9から分かるように、正の温度勾配が液相中の攪拌効果を若干弱めている。さらに、ステップヒーティング法では ΔT が大きいと勾配が大きくなる傾向が見られた。

実験的に得られるパラメータ、 γ は(3-5)より求められる。 β の最小値および δ の最大値は以下の式で算出できる。

$$\beta_{\min} = \frac{R(0)}{\omega \Delta C} \leq \beta \quad (3-6 a)$$

$$0 \leq \delta \leq L \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2D\omega \Delta C}{R(0)L}} \right] = \delta_{\max} \quad (3-6 b)$$

溶解・成長速度のプロットおよび(3-5)から β_{\min} 、 δ_{\max} が求められる。ステップクーリング法およびステップヒーティング法で得られた結果をTable 3-1に示す。 β_{\min} の値が成長過程に比べ溶解過程の方が高くまた(3-5)からずれる原因は主として3つ考えられる。

- 1) ライザ部の β がテラス部の β よりも大きいために液相中の溶質原子はテラス部よりもライザ部の方により吸着していく。その結果表面過飽和度が低下する。
- 2) 溶解過程は、一般に不飽和度が高いため、拡散が律速過程となる。

3) 成長過程では、 β は一定値ではなく成長速度の関数となるため、その速度は(3-5)のような単純な関数形では表されない。

Table 3-1. Temperature condition vs. β_{\min} and δ_{\max} .

		$G_L = 0 \text{ K/cm}$		$G_L = +20 \text{ K/cm}$	
		$\beta_{\min} (\mu\text{m/s})$	$\delta_{\max} (\mu\text{m})$	$\beta_{\min} (\mu\text{m/s})$	$\delta_{\max} (\mu\text{m})$
溶解	3	29	55	34	47
	5	25	64	44	36
	10	26	62	57	28
成長	3	8	200		
	5	11	145		
	10	20	80		

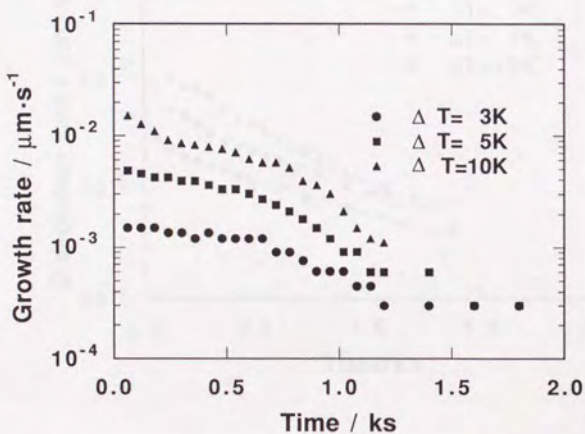
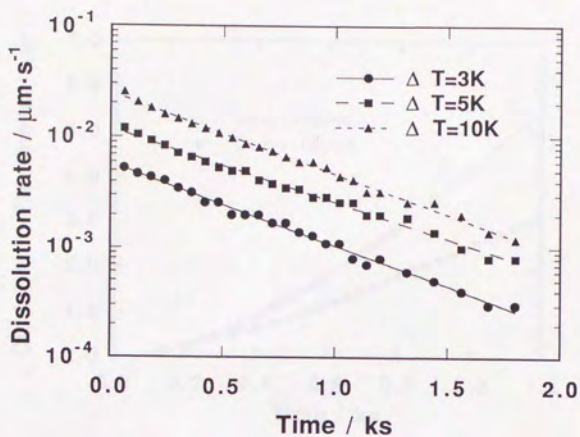
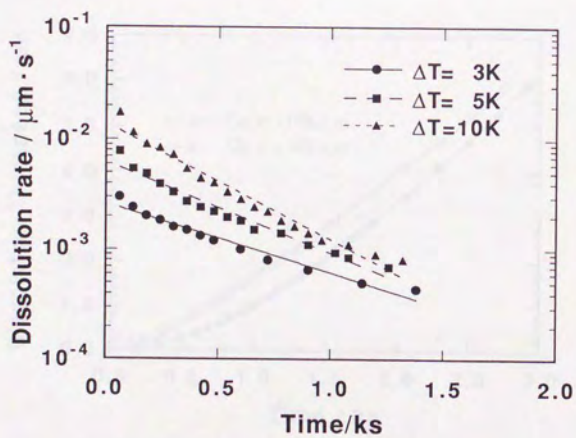


Fig. 3-7. Normal growth rate as a function of $(\gamma\beta/L)t$ in semi-logarithmic scale. These points were replotted with the same values in the Fig. 3-4.

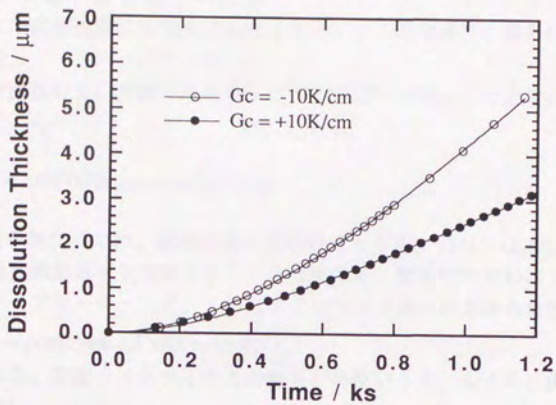


(a)

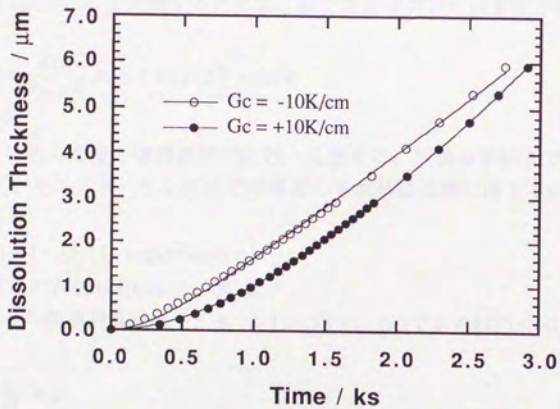


(b)

Fig. 3-8. Normal dissolution rate as a function of $(\gamma\beta/L)t$ in semi-logarithmic scale. These points were replotted with the same values in the Fig. 3-4: (a) $G_L = 0$ K/cm; (b) $G_L = +20$ K/cm.



(a)



(b)

Fig.3-9. Normal dissolution thickness as a function of time with linear heating method: (a) heating rate = 0.5K/min; (b) heating rate = 0.2K/min.

3. 5 節 律速因子の検討

溶解および成長速度に及ぼす表面カINETIKSの効果を、得られた β_{\min} の値から概算した。

液相中の拡散および表面カINETIKSの両効果を考慮した速度式は一般に

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2 C \quad (3-7)$$

$$\vec{R}(t) = \omega D (\nabla C)_{\text{interface}} = \omega (C_i - C_e) \vec{\beta} \quad (3-8)$$

で記述される。

ここでは単純化のため、液相の長さを無限大とする。(3-13)は β と D のバランスが界面の垂直移動速度を支配することを意味する。簡略化のために1次元系とすると、ステップヒーティング、ステップクーリング法での界面の垂直移動速度は

$$R(t) = \beta \omega \Delta C \cdot \exp(\beta^2 t/D) \cdot \text{erfc}(\beta \sqrt{t/D}) \quad (3-9)$$

で与えられる。表面カINETIKSの寄与が無視できる、つまり、 $\beta \rightarrow \infty$ の場合、(3-9)は

$$R_{\beta \rightarrow \infty}(t) = \omega \Delta C \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3-10)$$

となり、この式はHsiehの式と同一となる。

(3-9)と(3-10)とを比較するために、新たな評価関数 $F(\tau)$ を以下のように定義する。

$$F(\tau) \equiv \frac{R(t)}{R_{\beta \rightarrow \infty}(t)} = \sqrt{\pi} \cdot \tau \cdot \exp(\tau^2) \cdot \text{erfc}(\tau) \\ \tau = \beta \sqrt{\frac{t}{D}} \quad (3-11)$$

$F(\tau)$ が1に近くなると律速過程が拡散と見做せる。同様の手続きで、リニアヒーティング、リニアクーリング法での界面の垂直移動速度に関する評価関数を $G(\tau)$ とすると

$$G(\tau) \equiv 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2\tau} \{1 - \exp(\tau^2) \text{erfc}(\tau)\} \quad (3-12)$$

となる。導出の詳細はAppendix Dに記す。

$F(\tau)$ 、 $G(\tau)$ の数値計算結果をFig. 3-11に示す。 $\tau > 2$ であれば $F(\tau) > 0.9$ となることから、

$$\beta \sqrt{\frac{t^*}{D}} = 2 \quad (3-13)$$

を満たす特徴時間 t^* を定義する。

拡散律速かどうかの目安として、一割程度の誤差を $F(\tau) = 0.9$ を満たす τ を定義すると、その時間以降であれば界面移動速度は液相中の溶質原子の拡散により支配されているとみなしてよいであろう。すでに β_{\min} の値は得られているから、律速過程が拡散か表面カINETIKSかを決定できる。 β_{\min} とそれに対応した t^* の一覧表をTable 3-2に示す。さらに、先程述べたように成長過程ではライザ部の出

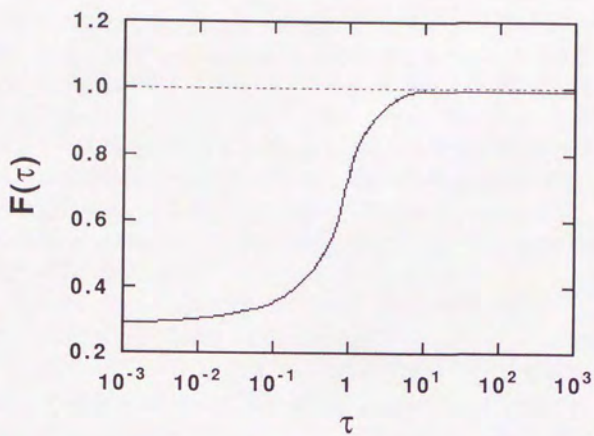
現によりテラス部の成長速度が遅くなっていることを考慮すると、成長でのテラス部上の真の β_{\min} はより高い値を示すはずであり、その結果、成長においてもほぼ表面カインेटイクスの寄与は無視できることが結論付けられる。結局、温度勾配が0K/cmの場合、垂直移動速度への表面カインेटイクスの寄与はファセット表面上ですらステップクーリング成長開始後120秒以降では無視できることが分かる。

以上の結果より、液相中の溶質の輸送過程を拡散のみとした場合は、全体的にみれば成長そのものは拡散律速で行なわれているという従来の報告と良い一致を示す。さらに、液相中に攪拌効果が存在するとした境界層モデルの妥当性が δ_{\max} の値からも裏付けられる。

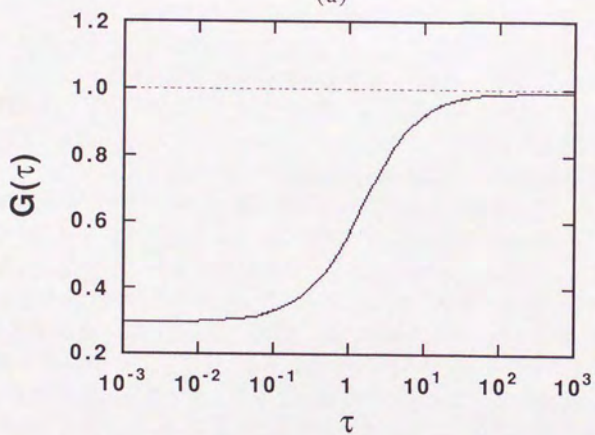
正の温度勾配にもかかわらず、強い攪拌が存在する理由として考えられるのが、るつば内の温度分布の不均一性であろう。リング状加熱炉を用いているため、試料アンブル内の温度分布は軸対称的であると思われるが、上下方向に対する分布は一樣ではない。通常のLPE成長、例えば水平カーボンボート法では液相の厚さが十分薄く(~1.5mm)、対流の影響は無視できるため、より拡散支配モデルによる計算値に近い値となるのであろう。しかし、THM(Travelling Heater Method)による成長ではそれに比べ液相が長く、流れの影響を考慮した境界層モデルで予言した値に近くなるものと思われる。

Table 3-2. β_{\min} vs. t^* .

	$\Delta T(K)$	$G_L = 0 \text{ K/cm}$		$G_L = +20 \text{ K/cm}$	
		$\beta_{\min} (\mu\text{m/s})$	$t^*(\text{s})$	$\beta_{\min} (\mu\text{m/s})$	$t^*(\text{s})$
溶解	3	29	8	34	6
	5	25	10	44	3
	10	26	9	57	2
成長	3	8	100		
	5	11	52		
	10	20	16		



(a)



(b)

Fig. 3-11. Functions $F(\tau)$ and $G(\tau)$ which are equal to the ratio between diffusion and surface kinetics effects. τ is defined as $\tau = \beta(t/D)^{1/2}$.

3. 6 節 結言

化合物半導体の溶液成長過程では、律速過程として液相中の溶質の輸送過程のみならず表面カイネティクスが考えられる。Hsiehのデータによれば、液相中の拡散が律速過程とみなせると指摘されている。しかし、もし基板の面方位が低指数面に極めて近い場合、例えばマクロステップのテラス部では溶解および成長速度に与える表面カイネティクスの影響は無視できないはずである。

そこで、この章では、律速過程を溶解および成長速度の実測値を表面カイネティクスを考慮した濃度境界層モデルによる計算値と比較することで議論した。その結果、液相中に溶質を均一化する駆動力が存在することが明らかになった。

文献

- [1] J. J. Hsieh, *J. Crystal Growth* 27(1974)49.
- [2] K. Kaneko, M. Ayabe, M. Dosen, K. Morizane, S. Usui and N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 121(1974)556.
- [2] C. Wagner, *Trans. AIME*, 200(1954)154.
- [4] J. A. Burton, R. C. Primm, and W. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21(1953)1987.
- [5] A. A. Chernov, L. N. Rashkovich and A. A. Mkrtchan, *J. Crystal Growth* 74(1986)101.
- [6] W. Nernst, *Z. Physik. Chem.* 47(1904)42.

第4章 透明有機物質を用いた濃度境界層モデルの 妥当性の検討

4.1節 緒言

第3章では、GaPのLPE成長過程での溶解・結晶速度に与える攪拌の影響を赤外線顕微干涉計を用いた直接観察法により調べた。そこでは、測定値は境界層モデルに基づいた解析とよい一致を示した。このモデルは拡散層前方での溶質濃度は対流により均一化されると仮定したものであった。しかし、溶解・成長速度の測定は半導体の持つ赤外線に対する透過性に基づいていたため、液相中の情報、例えば温度および濃度分布の正確な値は、得られなかった。

もし、液相からの結晶成長過程において、流れの影響が顕著に現われ易い系であるならば、既に述べたGaPの溶液成長の観察のみならず、一方向凝固でもその影響が当然見いだされるであろう。一方向凝固に関する理論では、従来よりTiller[2]の定常成長モデルが主流であった。しかし、Eshelman, Trivediら[3]の実験結果では凝固初期では界面の凝固速度は外部から与えた凝固速度よりも低く、時間と共に前者は後者の速度に近づくが、平衡分配係数が極めて1に近い場合を除いて、通常の液相の長さでは定常成長は容易には実現されないことが指摘されている。彼らの実験結果を説明すべく、極く近年Weidongら[4]により境界層近似に基づいた非定常成長理論が提唱された。しかし、濃度境界層モデルに基づいた計算値と直接観察のような精密測定により得た値との比較により液相中の攪拌効果を議論した例はない。そのため、試料として透明有機物質であるサクシノニトリル-アセトン系を用い、一方向凝固過程に対しても濃度境界層モデルがなお妥当性を保てるかどうかを直接観察を行なうことで検討した。

この合金系を選んだ理由は次の2点である。1)そのJacksonパラメータのために金属凝固に対するモデル材料としてしばしば使用されてきた。Jacksonパラメータは溶解エントロピーをボルツマン定数で割った値である。2)この2元系状態図がGlicksmanら[1]によって正確に求められており、他の物理化学的性質が詳しく求められている。

直接観察装置として、従来にはない顕微鏡レベルのマイクロ観察が可能な共通光路型顕微干涉計を用い、明視野観察により凝固速度の測定を、干渉縞観察により液相中の濃度分布を測定した。

4.2節 共通光路型顕微干涉計を用いた直接観察

4.2.1 共通光路型顕微干涉計の原理

通常の水溶液からの結晶成長の直接観察で液相の濃度分布を求める際に多く用

いられる干渉計として、例えばMach-Zehnder干渉計が挙げられる。この干渉計のように試料光路と参照光路とが分離しているものでは、実験的融通性がある反面、欠点もある。両光路の光学系が同じく正確である必要があるだけでなく、これらの支持部分の剛性が大きい必要がある。さもないと、熱変形、外部振動、あるいは光路中の空気の動揺などの影響が2つの光路に対して異なるため、干渉縞が動いたり、消失したりする。そのため、融通性のある程度犠牲にして、試料光路と参照光路とが同一光路となるように設計された干渉計を共通光路型干渉計と呼ぶ。本研究では、試料以外の光路で発生するであろう擾乱の影響を極力抑えて液相中の濃度分布を得るために、対物レンズを通しての観察が可能である共通光路型顕微干渉計を用いた。

Fig. 4-1は本実験に用いた共通光路型顕微干渉計の光路図である[5]。試料光と参照光との間の干渉は以下の通りである。光源LSは L_1 により広げられ、その後、第一ビームスプリッター BS_1 により直線偏光となる。第二ビームスプリッター BS_2 により BS_1 から更に 45° 回転し、s成分を反射し、p成分を透過させる。反射した直線偏光s成分は $1/4$ 波長板QWを通過して円偏光となり、試料の小さな領域で集光する。透過したp成分もまた円偏光となるが、閉じた光学パスループに組み込まれた対称レンズ L_2 により試料の広い領域を照らす。円偏光となったs、p成分は試料や鏡で跳ね返って、その後偏光板により元に対し 90° 回転した直線偏光に変化する。結局、2つの成分は BS_2 で干渉し、参照光と試料光との間の光路差に対応した干渉縞を生成する。

この装置の光源として、出力5mWの波長 $0.68\mu\text{m}$ および $0.78\mu\text{m}$ のレーザーダイオードと高輝度LEDを用い、それぞれ干渉縞と明視野像観察の光源に用いた。両者は共焦点で結像し、光源切り替えによりいずれかの像が容易に得られる。Fig. 4-2は光学系の写真である。対物レンズの倍率は3倍とした。対物レンズの倍率を10倍に上げると成長速度の精度が上がるが、液相中の濃度分布をも同一視野で捉えるためには逆に倍率が高すぎることが本実験により確認されたからである。

成長速度は明視野観察による固液界面の移動量から、液相中の濃度分布は有限干渉縞から求めた。コントラストの点において、2光束干渉計にくらべ遜色のないものとなっている。Fig. 4-3は異なる凝固速度での固液界面の表面形態の変化の典型例を示す。

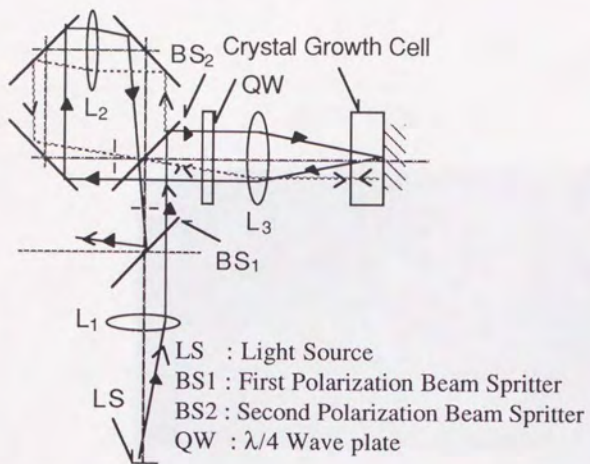


Fig. 4-1. Optical path of common-path interferometer.



Fig. 4-2. Common-path microscopic interferometer.

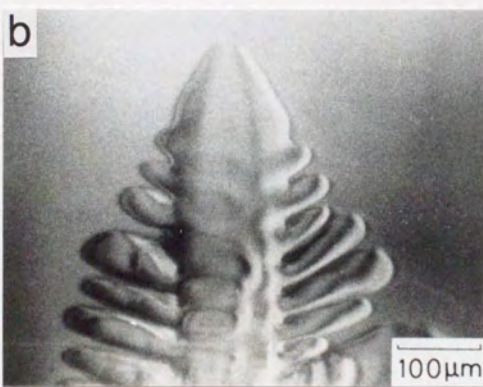
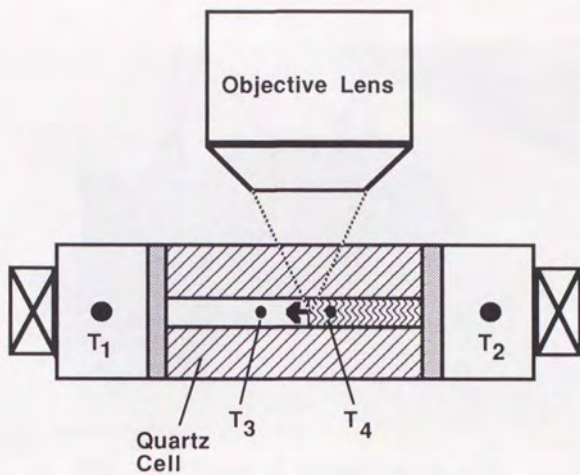


Fig. 4-3. Photos of bright field images: (a) planar growth; (b) dendritic growth. Cooling rate was 0.15 K/min and initial solute concentration was 10 mol% acetone.

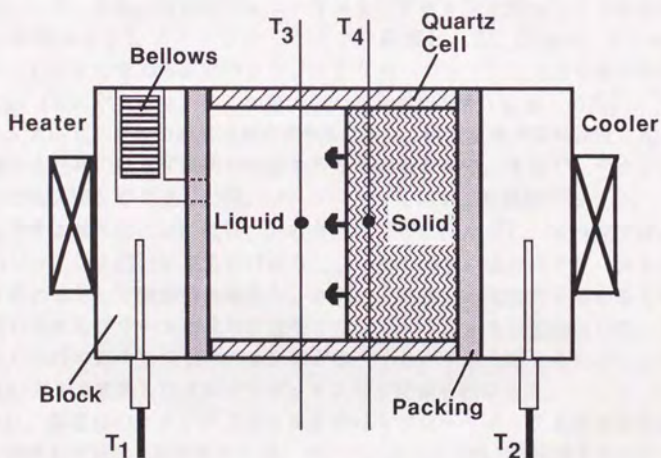
4. 2. 2 一方向凝固セル

一方向凝固セルの概略図をFig. 4-4に、また、全体の写真をFig. 4-5に示す。セルは石英ガラス製である。その理由は、1)低温～高温まで物理的・化学的に安定であり、液相および固相状態の試料と反応しない、2)パイレックスガラスに比べはるかに熱膨張係数が低く、その結果、温度変化に伴う光路差変化が無視できる、3)屈折率の波長依存性が既知である、からである。

従来の一方向凝固実験では加熱ヒーターの移動により凝固を進行させていくが、加熱ヒーターが固液界面を光学的に遮蔽する結果、直接観察が困難であった。そこで本研究では試料セルの両端に温度差を設け、その両端を一定速度で冷却することで凝固を低温側から高温側へと一方向に進行させた。試料セルの両端を0～100℃の範囲内で加熱および冷却するために2つのペルチェ素子を用い、繰り返し溶解または凝固させることができる。ペルチェ素子の制御用にセルの低温側と高温側にそれぞれ一本ずつ熱電対 T_1 、 T_2 を配置し、それらとは別に液相中の温度勾配および固液界面の温度測定用に100 $\mu\text{m}\phi$ の2本の熱電対 T_3 、 T_4 をセル中央部に挿入した。これらの熱電対はセル中の温度勾配および液相の初期濃度を得るために用い、また、できるだけ凝固過程に影響を与えないように極力細いものを選んだ。Table. 4-1に示されるように、この有機物質の固相状態での熱伝導率が液相での値とほぼ等しいため、定常状態での固液界面での温度は T_3 と T_4 の示す値の内挿で求めた。もし十分な飽和時間の後の界面が平衡状態であると仮定すると、液相の初期濃度は固液界面での平衡温度から決定できる。観察方向の液相中の流れをできるだけ抑えるように、セル中の凝固領域の厚さは2mmと薄くした。さらに、冷却および加熱ブロックと試料セルとの間の密閉性を高めるためのシール材としてデュボン社製のカルレッツ・ゴムを用いた。液相状態のアセトンおよびサクシニトリルは、例えばニトリル・ゴム、ブチルゴムを侵し、膨潤のみならず溶出させる。



(a)



(b)

Fig. 4-4. Schematic drawing of growth cell: (a) side view; (b) top view.

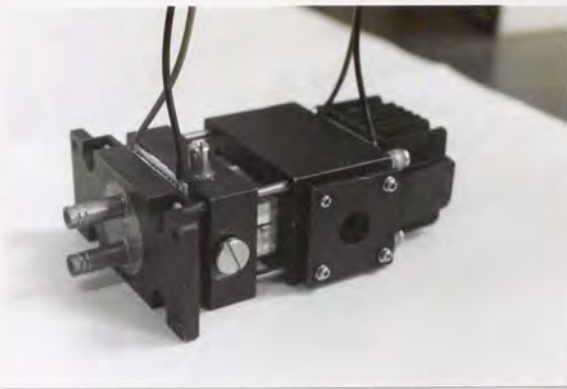


Fig. 4-5. Photos of solidification cell.

4. 2. 3 試料

試料として、精製したサクシノニトリル及びアセトンを混合して二元系合金とした。組成はサクシノニトリル・リッチの範囲とした。Chopra、Glicksman、Singhら[1]により求められたサクシノニトリル-アセトン二元系合金の平衡状態図をFig. 4-6に示す。また、この章で用いた物性値を表1にまとめた。

サクシノニトリルの市販品は純度が99%であり、溶質濃度が成長速度に及ぼす影響を調べるためにはまず試料の精製を行なう必要がある。そこで、サクシノニトリルを数回蒸留を繰り返した後、ゾーンリファイニングを数回行なった。

蒸留方法は基本的には江坂ら[10]の方法によった。ただし、本研究では、蒸留装置のジョイント部は出来るだけ減らし、やむを得ない場合はグリースレスの共通摺り合わせとして気密性を高めた。さらにその部分の気密性を高めるために、通常用いられるグリースの代りに熔融サクシノニトリルを少量塗付した。また、これらの操作の最中に空気中の水分等が混入するのを極力抑えるために、内部を高純度Arガスで置換したグローブボックス中で作業を行なった。

さらに、蒸留後のサクシノニトリルをやはりグローブボックス中でガラス管に入れて減圧して脱気し凝固させた後、グローブボックス外で真空封じを行なった。この封管を本実験のために試作したゾーンリファイニング装置で精製した。この装置は軽量のラバーヒーターを移動させ、ヒーターを低回転(1/3rpm)、高トルクのシンクロナスモーターおよびそれに連動するギアボックスで引上げるため、シ

ンプルな機構となっている。ヒーターを下から上へ移動させ、ヒーターが上端に到達したら再度ヒーターを下にセットした。この過程を繰り返すことにより、分配係数が1よりも小さい不純物は上端に、1よりも大きい不純物が下端に濃化されることになる。ガラス管の両端をグローブボックス内で切り取り、中央部を試料とした。

溶質として、市販の特級試薬級のアセトンをそのまま用いた。添加するアセトンの量はせいぜい10%程度であるため、その中に含まれる不純物の効果は無視できると思われる。

Table 4-1. Physicochemical properties of succinonitrile-acetone alloy system.

Property	Symbol	Value	Reference
Density of liquid	ρ	0.988 *	6
Melting point	T_m	331.24 K	7
Thermal conductivity of solid	k_S	0.225 J / m · s · K *	8
Thermal conductivity of liquid	k_L	0.223 J / m · s · K *	8
Thermal diffusivity of solid	κ_S	$1.16 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s} *$	**
Thermal diffusivity of liquid	κ_L	$1.12 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s} *$	**
Diffusion coefficient of acetone in succinonitrile	D_{Liquid}	$1.27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$	4
Latent heat per unit volume	Q	$4.70 \times 10^3 \text{ J} / \text{m}^3$	1
Liquidus slope	m_L	-2.22 K / mol%	7
Equilibrium partition ratio	k	0.10	7

* Indicates value of property at melting point.

** Indicates property derived from other properties in the table.

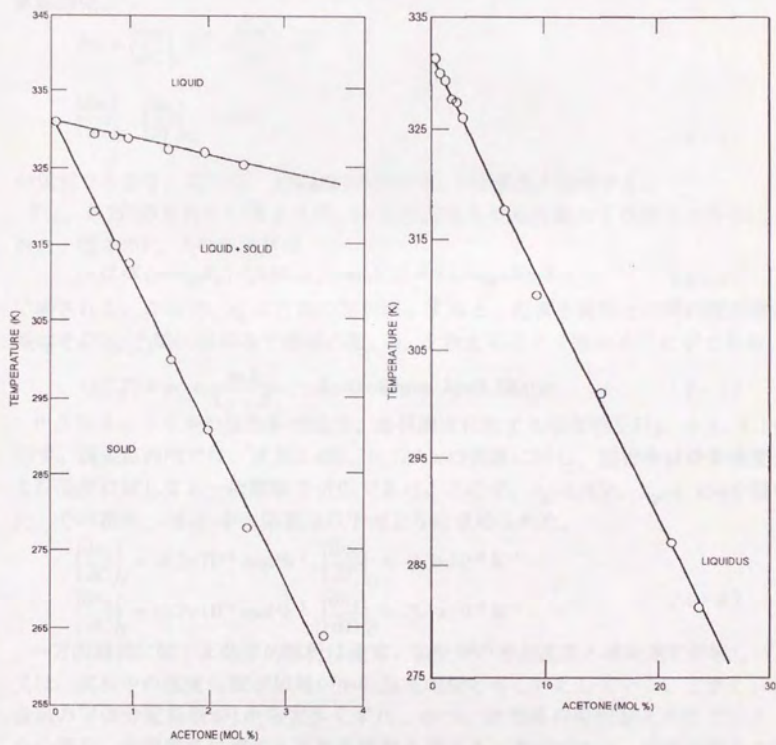


Fig. 4-6. Equilibrium phase diagram of succinonitrile-acetone alloy.

4. 2. 4 試料の屈折率測定

液相中の濃度分布を求めるためには、屈折率の正確な値が必要となる。屈折率は温度、試料の化学成分、光源の波長に強く依存性する。本実験では、サクシノニトリルの屈折率の温度、溶質濃度、光源の波長に対する依存性を干渉縞測定により求めた。液相中の濃度および温度変化、 ΔC 、 ΔT がかなり小さい場合、以下の直線関係、

$$\Delta n_i \approx \left(\frac{\partial n_i}{\partial C} \right)_T \Delta C + \left(\frac{\partial n_i}{\partial T} \right)_C \Delta T$$

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial C} \right)_T, \left(\frac{\partial n_i}{\partial T} \right)_C = \text{const.} \quad (4-1)$$

が仮定できよう。ここで、 n_i は試料の屈折率、 i は波長を意味する。

Fig. 4-7に示されているように、一定傾斜をもつ石英製のくさびをセル中に入れた。図中の P_1 、 P_2 の光路差は

$$\{n_i(L-X_1)+n_{Q_i}X_1\} - \{n_i(L-X_2)+n_{Q_i}X_2\} = (n_i-n_{Q_i})(X_2-X_1) \quad (4-2)$$

で表される。ここで、 n_{Q_i} は石英の屈折率。すると、石英と試料との間の屈折率の差はその P_1 、 P_2 間に現れる干渉縞の数、 m 、を数えることで求めることができる。

$$n_i(C, T) = n_{Q_i} + \frac{m\lambda_i}{X_2 - X_1}, \quad \lambda_1 = 0.680\mu\text{m}, \lambda_2 = 0.780\mu\text{m} \quad (4-3)$$

サクシノニトリルの屈折率の温度、溶質濃度に対する依存性をFig. 4-8、4-9に示す。測定範囲内では、波長0.680、0.780 μm の光源に対し、屈折率は溶質濃度および温度に対しても一次関数で近似できた。ここで、 $n_{Q_1} = 1.456$ 、 $n_{Q_2} = 1.454$ を用いた。その結果、(4-1)中の係数は以下のように求められた。

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial C} \right)_T = -6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1}, \left(\frac{\partial n_1}{\partial T} \right)_C = -3.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial C} \right)_T = -5.7 \times 10^{-4} \text{ mol}\%^{-1}, \left(\frac{\partial n_2}{\partial T} \right)_C = -3.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad (4-4)$$

一方向凝固に関する数学的解析は通常、加熱炉の移動速度と凝固速度が等しい、又は、試料中の温度勾配が加熱炉中の温度勾配と等しいとしている。しかし、合金系の平衡分配係数が1から大きくずれ、かつ、液相線の勾配がそれほど小さくない場合、定常成長に達するまで長時間を要する。本研究では、成長速度および濃度分布のランジェント領域を調べるため、測定値と計算値との比較を行なった。数値計算は2つのモデル、いわゆる、“拡散支配モデル”と“境界層モデル”に基づいた。前者は、溶質原子の輸送過程が主として拡散により支配されているとし、後者は、液相中の攪拌効果を仮定した。

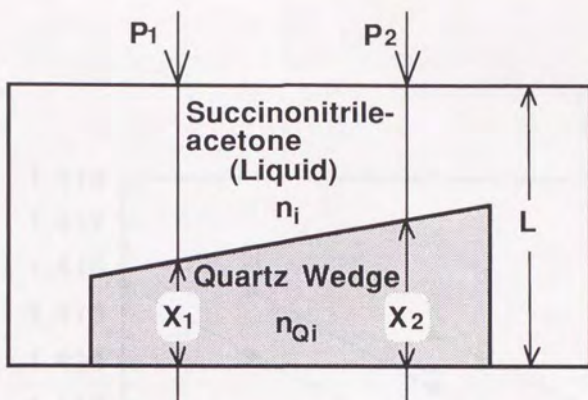


Fig. 4-7. Quartz wedge in the cell for measurement of refractive index of specimen.

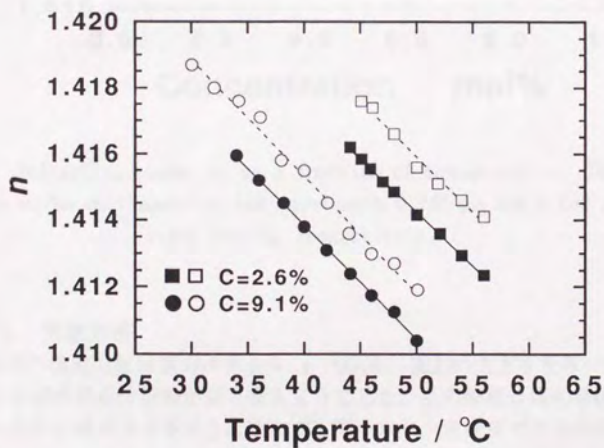


Fig. 4-8. Refractive index, n , as a function of temperature. The full and empty marks correspond to the wavelength 0.780 mm and 0.680 mm for light source, respectively.

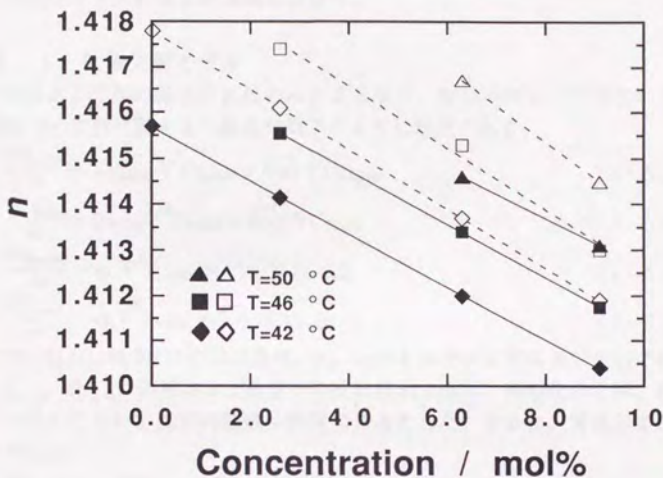


Fig. 4-9. Refractive index, n , as a function of concentration. The full and empty marks correspond to the wavelength 0.780 μm and 0.680 μm for light source, respectively.

4. 2. 5 実験方法

凝固セル中の温度勾配は重力ベクトル \vec{g} (以降、重力の大きさを単に g と称する。) としと平行でかつ符号が負となるようにした。この配置は凝固挙動に与える熱対流の効果を減少させるように選んだ。同一かつ一定速度でセルの両端を冷却し凝固させた。成長開始時に固液界面が T_3 、 T_4 の中央となるように、両端の温度を決定した。

さらに、本研究では固液界面の形状に伴う凝固挙動の変化という問題を避けるために、Fig. 4-3(a) のようなプレーナ成長の範囲内で観察を行なった。

4. 3 節 一方向凝固での濃度境界層モデル

直接観察により得た測定値が実際に液相中の攪拌効果の影響を受けているかどうかを調べるためには、まず、液相中の溶質原子の輸送が拡散のみとしたモデルによる計算値からどれだけずれているかを調べる必要がある。そこで、本節では解析に必要なモデルの数学的準備を行なう。

4. 3. 1 拡散支配モデル

系の物質および熱の輸送が拡散のみによる場合、移動座標系での溶質および液相・固相中の拡散に関する一般式は以下のように記述される。

$$\frac{\partial C_{\text{Liquid}}}{\partial t} = D_{\text{Liquid}} \nabla^2 C_{\text{Liquid}} + \vec{R}(t) \cdot \nabla C_{\text{Liquid}} \quad (4-5 a)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Solid}}}{\partial t} = D_{\text{Solid}} \nabla^2 C_{\text{Solid}} + \vec{R}(t) \cdot \nabla C_{\text{Solid}} \quad (4-5 b)$$

$$\frac{\partial T_{\text{Liquid}}}{\partial t} = \kappa_L \nabla^2 T_{\text{Liquid}} + \vec{R}(t) \cdot \nabla T_{\text{Liquid}} \quad (4-5 c)$$

$$\frac{\partial T_{\text{Solid}}}{\partial t} = \kappa_S \nabla^2 T_{\text{Solid}} + \vec{R}(t) \cdot \nabla T_{\text{Solid}} \quad (4-5 d)$$

ここで、 $R(t)$ は時刻 t での凝固速度、 κ_S 、 κ_L はそれぞれ固相および液相での熱拡散率、 D_{Solid} 、 D_{Liquid} は固相および液相での拡散係数である。簡略化のため、我々は1次元近似を行ない、固相内拡散は無視できるとした。すると、溶質および熱の輸送方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{Liquid}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + R(t) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-6 a)$$

$$\frac{\partial T_{\text{Liquid}}}{\partial t} = \kappa_L \frac{\partial^2 T_{\text{Liquid}}}{\partial x^2} + R(t) \frac{\partial T_{\text{Liquid}}}{\partial x} \quad (4-6 b)$$

$$\frac{\partial T_{\text{Solid}}}{\partial t} = \kappa_S \frac{\partial^2 T_{\text{Solid}}}{\partial x^2} + R(t) \frac{\partial T_{\text{Solid}}}{\partial x} \quad (4-6 c)$$

と書くことができる。

境界条件は

$$QR(t) = k_S \left[\frac{\partial T_{\text{Solid}}}{\partial x} \right]_{\text{interface}} - k_L \left[\frac{\partial T_{\text{Liquid}}}{\partial x} \right]_{\text{interface}} \quad (4-7 a)$$

$$(k-1)C_i R(t) = D_{\text{Liquid}} \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{\text{interface}} \quad (4-7 b)$$

$$k = C_s / C_l \quad (4-7 c)$$

$$T_i = T_m - m_L C_i \quad (4-7 d)$$

$$T_L = T_{L0} - R c t \quad (4-7 e)$$

$$T_H = T_{H0} - R c t \quad (4-7 f)$$

ここで、 Q は凝固潜熱、 T_{L0} 、 T_{H0} は固相および液相側の凝固初期温度、 R_c は冷却速度。 Q は組成に依存せず一定値とした。セルの両端での温度に関する境界条件は

速度 R_c の一定冷却条件に基づいている。(4-5)~(4-7)の数値解を次元の差分法で得た。

4. 3. 2 濃度境界層モデル

Nernst[11]は現在境界層モデルと呼ばれる輸送現象を扱う近似を導入した。Wilcox[12]はこのモデルの結晶成長への応用をレビューした。今日、境界層の縮小、増大は多くのCzochralskiや溶液成長過程において観察される[13]。

境界層モデルは液相中の1次元の記述であり、固液界面近傍の厚さ δ の境界層を除いて溶質は攪拌され一様になっていると仮定している。この境界層の中では溶質は拡散のみによって輸送される。境界層が存在しない場合、成長速度は固液界面での溶質の濃度勾配、 $-\partial C/\partial x$ に比例する。しかし、境界層が存在する場合は、 $-\partial C/\partial x$ は $-(C_f - C_i)/\delta$ と書き直される。ここで、 C_f はバルク濃度、 C_i は界面濃度、 δ は境界層の厚さ。

Fig. 4-10はこのモデルに基づいた濃度分布の概略図である。境界層モデルの導入は溶質の拡散に関する"Stefan"問題を解かなければならないという問題を回避できる。物質拡散に比べ熱拡散は相当速いから、熱に関する境界層は存在しないと仮定した。さらに、本実験での冷却速度は相当小さく、その結果、凝固潜熱の放出速度もまた小さいため、固相及び液相での温度分布は初期と同様の直線の分布と等しいと近似した。温度分布の直線性は実際に T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 の測定値から実験的に確かめられた。

溶質原子の質量保存則として以下の式が得られる。

$$(L_L - \delta \int_0^1 R(\xi) d\xi) C_f + \frac{1}{2} \delta (C_f + C_i) + \int_0^1 C_s R(\xi) d\xi = L_L C_0 \quad (4-8)$$

L_L は液相の初期長さ、 C_s は固相中の溶質濃度、 C_0 は液相中の初期溶質濃度、 C_f は液相側の界面の溶質濃度、 C_i は界面から離れたところで対流の支配的な領域での溶質濃度。固液界面での液相側と固相側の濃度は界面温度で決定されると仮定した。

境界条件は

$$(k-1)C_s R(t) = \frac{D}{\delta} (C_f - C_i) \quad (4-9 a)$$

$$QR(t) = k_s \left[\frac{\partial T_{\text{Solid}}}{\partial x} \right]_{\text{interface}} - k_l \left[\frac{\partial T_{\text{Liquid}}}{\partial x} \right]_{\text{interface}}$$

$$\equiv \frac{k_s(T_i - T_L)}{(L-L_L) + \int_0^1 R(\xi) d\xi} - \frac{k_l(T_H - T_i)}{L_L - \int_0^1 R(\xi) d\xi} \quad (4-9 b)$$

で表される。ここで、 k はサクシノニトリルーアセトン系の平衡分配係数、 L は成長セルの全長である。凝固長さを L_L で、時間を $D/(k-1)\delta L_L$ で規格化しそれぞれを g 、 τ とすると、 $g(\tau)$ に関する積分方程式が得られ、

$$\frac{1}{F(\tau)} \exp\left(-k \int_0^\tau \frac{g'}{F(\xi)} d\xi\right) = 1 + \varepsilon_1 \tau - \varepsilon_2 g'(\gamma + g)(1-g) - \varepsilon_3 g$$

$$g(\tau) = \frac{1}{L_L} \int_0^\tau R(\xi) d\xi \quad (4-10)$$

ここで、

$$F(\tau) = (1-g)(1+g') - \frac{\delta}{2L_L} g' \quad (4-11a)$$

$$\gamma = \frac{L-L_L}{L_L} \quad (4-11b)$$

$$\alpha = \frac{D}{(k-1)\delta L_L}, \quad \tau = \alpha t, \quad g'(\tau) = \frac{R(t)}{\alpha L_L} \quad (4-11c)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{R_c}{m_L C_0 \alpha}, \quad \varepsilon_2 = \frac{QL_L^2 \alpha}{Lm_L C_0 \kappa_S}, \quad \varepsilon_3 = \frac{L_L}{Lm_L C_0} (T_{H0} - T_{L0}) \quad (4-11d)$$

そして、 $\kappa_S = \kappa_L$ と近似した。

$g(\tau)$ の数値近似解は $0 < g < 1$ 、 $-1 < g' < 0$ という条件で計算機により得た。導出の詳細はAppendix Eに記す。境界層モデル中の δ は未知パラメータであるから、もしこのモデルが妥当であるなら、適当な δ を選ぶことで実測値とフィッティングが可能であるはずである。

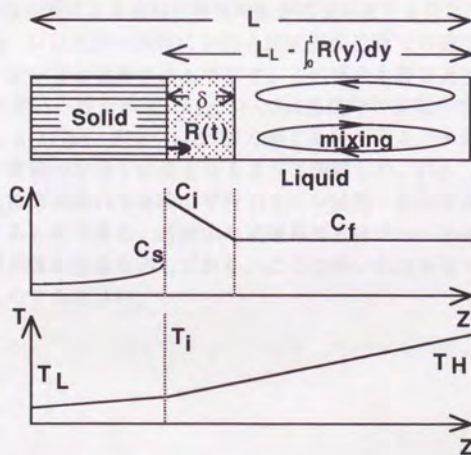


Fig. 4-10. Schematic drawing of temperature and concentration profiles used in the present analysis.

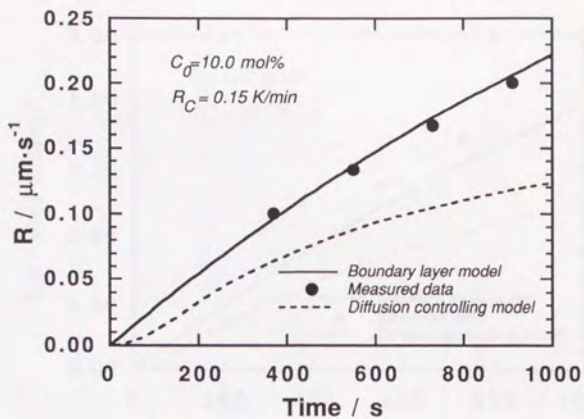
4. 4 節 成長速度の実測値と各モデルとの比較・検討

4. 4. 1. 凝固速度

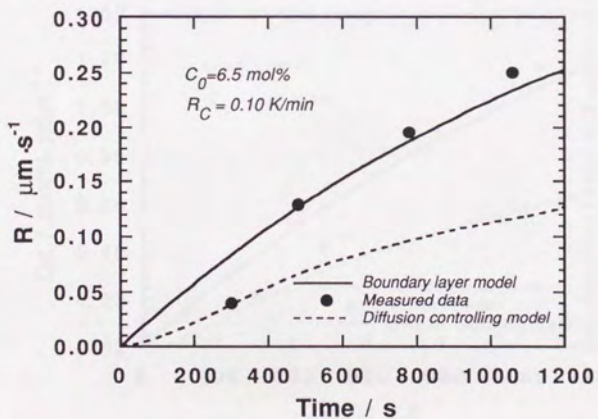
計算により求めた凝固速度の時間変化をFig. 4-11に示す。図中では、実測値は●でプロットした。拡散支配モデルと境界層モデルとの比較のため、前者は破線、後者を実線としてプロットした。図から分かるように実測値はFig. 4-11(a)においては $\delta=470\mu\text{m}$ 、(b)においては $\delta=400\mu\text{m}$ とした場合の境界層モデルと良い一致を示した。拡散支配モデルでの凝固初期の曲線の増加が小さい原因として、セル中央部での温度降下速度がセル両端での速度に追従しないことが挙げられる。一方、境界層モデルでは、温度勾配はいつも直線であるとしたため、その効果は現われていない。

4. 4. 2. 濃度勾配

既に述べたように、境界層モデルは拡散層前方での液相の攪拌の存在を仮定している。しかし、本実験では、4.2.4 で述べたように温度勾配は熱対流を抑制するために重力ベクトルと逆方向である。一方、平衡分配係数が1よりも小さいために凝固時には溶質が固相から液相中に排出される。そのために、固液界面前方に形成される溶質濃度勾配は重力ベクトルに対して順方向である。そこで、固液界面近傍での濃度勾配による液相の密度勾配が溶質対流をもたらす可能性がある。Fig. 4-12はFig. 4-11と同一実験における固液界面近傍での濃度勾配、 $G_c(t)$ 、の実測値を示す。図中では実測値は▲で示す。この場合も凝固速度同様、実測値と境界層モデルと良い一致を示す。Fig. 4-13は成長中の有限干渉縞の典型例である。条件はFig. 4-11(b)、Fig. 4-12(b)と同じ条件である。十分な均質化の後、干渉縞は適当な間隔の有限干渉縞となるように調節した。Fig. 4-13(a)で示されているように成長開始時の干渉縞の平行パターンは均一な溶質濃度及び一定の温度勾配を保証するものである。凝固中の固液界面近傍での干渉縞の湾曲は溶質拡散に関しての境界層の形成を示しており、ここで用いた境界層モデルの妥当性を強く支持するものである[14]。

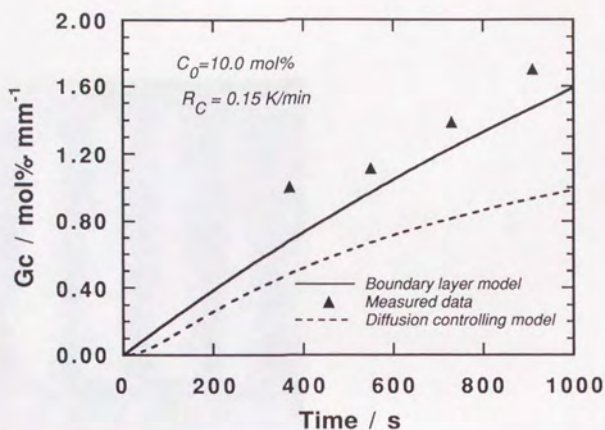


(a)

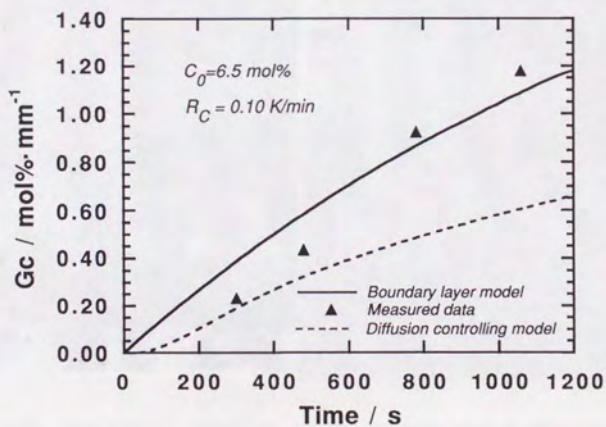


(b)

Fig. 4-11. The calculated growth rate, $R(t)$, as a function of time. The measured values are plotted by close circles.



(a)



(b)

Fig. 4-12. The calculated concentration gradient, G_c , as a function of time. The measured values are plotted by close triangles.

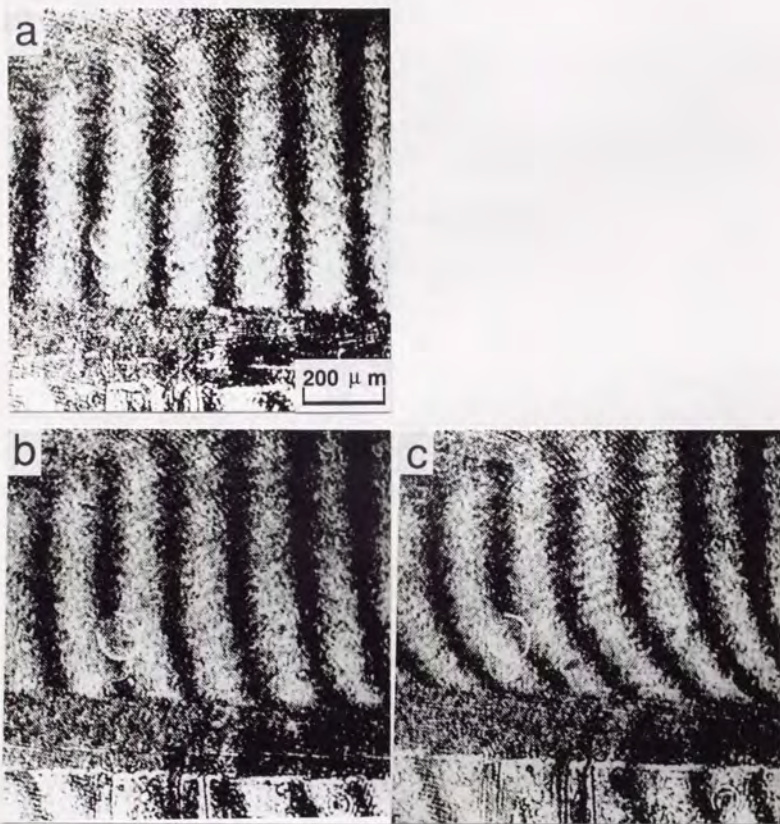


Fig. 4-13. The typical examples of the interference fringe pattern during growth process on the same condition in fig. 4-12: (a) $t = 0$ s; (b) $t = 500$ s; (c) $t = 1000$ s. The white bold line lies at a distance of $400 \mu\text{m}$ from the interface and shows the area where interference fringe displaced.

4. 5 節 液相中の攪拌の駆動力の検討

4. 5. 1 試料の密度測定

溶質対流を抑制する1次元系での基準は以下の式で表される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} \leq 0 \quad (4-12)$$

ここで、 ρ は液相の密度、 x は液相を一次元と見なした場合の位置であり、重力の方向を負とした。 G_L および G_C は温度および濃度勾である。4.4.2で触れたように、溶質が溶媒に比べて密度が低いことに起因する流れが存在し得るかどうかを調べるために、本研究では液体の密度に対する温度及び溶質濃度の依存性を求めた。その結果をFig. 4-14に示す。

もし液体の密度 ρ が以下の式で与えられると仮定すると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial T} G_L + \frac{\partial \rho}{\partial C} G_C \quad (4-13)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = \beta_T(C), \quad \frac{\partial \rho}{\partial C} = \beta_C(T) \quad (4-14)$$

(4-14)中の係数、 $\beta_C(T)$ 、 $\beta_T(C)$ は

$$\beta_T(C) = -7.36 \times 10^{-6} C - 6.94 \times 10^{-4} \quad (4-15a)$$

$$\beta_C(T) = -7.36 \times 10^{-6} T + 7.99 \times 10^{-4} \quad (4-15b)$$

と近似的に得られた。すると、 $\partial \rho / \partial x$ の近似式が得られ、

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = G_L (-7.36 \times 10^{-6} C - 6.94 \times 10^{-4}) + G_C (-7.36 \times 10^{-6} T + 7.99 \times 10^{-4}) \quad (4-16)$$

ここで、 $G_L = 23.7 \text{ K/cm}$ は本実験では一定値であり、 G_C は既にFig. 4-12のように得られている。もし、本実験での条件を完全に含む $293\text{K} < T < 373\text{K}$ 、 $0\text{mol}\% < C < 40\text{mol}\%$ 、 $G_C = -10\text{mol}\%/\text{cm}$ の値を(4-16)に代入すると、 $\partial \rho / \partial x < 0$ が満たされる。この条件は少なくとも1次元系では対流の発生を抑えるはずである。しかし、Fig. 4-11、Fig. 4-12で示された結果は対流の他の駆動力の存在を示唆する。その理由として、試料セルの石英ガラスを通しての熱損失の効果も考えられる。室温での石英ガラスの熱伝導率は $1.4 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ であり、その値は液体の純サクシノニトリルの値に比べ約6倍も大きい。これらの値の違いはセル中の温度勾配の不均一分布をもたらすはずである。しかし、Fig. 4-13(a)で示したように、境界層より遠方では干涉縞の間隔は測定視野内および測定時間内では平行かつ方向が一定であったことから、少なくとも温度分布の乱れは観察されなかったことになる。従って、面内での温度勾配の不均一領域が存在することは考えにくい。厚さ方向での温度勾配の不均一の存在は考えられるが、セルの厚さを極力薄くしており、流れの発生が起りにくくなっている。

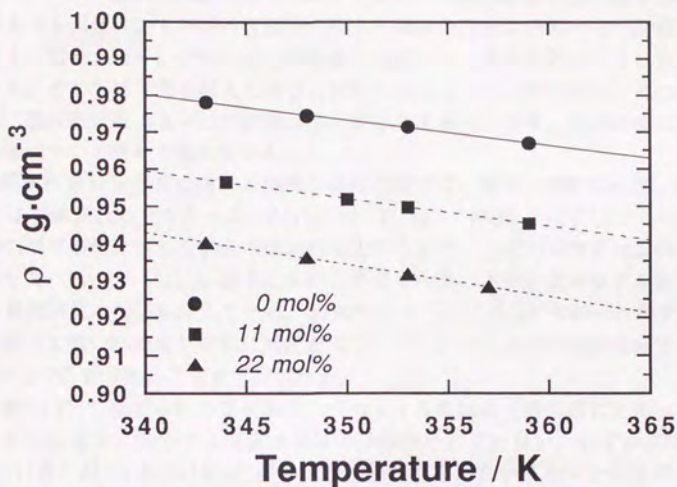


Fig. 4-14. Density of succinonitrile-acetone alloy, ρ , as a function of temperature. The full circle, cubic and triangle marks correspond to $C = 0$ mol%, 11 mol% and 22 mol%, respectively.

他のもっともらしい理由として、高Sc数、低Pr数の液体で起こりやすいとされる熱溶質対流が挙げられよう。熱対流の直接的証拠は今のところ得られていないが、凝固速度の実測値がFig.4-12(b)、Fig. 4-13(b)中の $t=300$ sのように拡散支配モデルから境界層モデルへと遷移してゆく点が、液体の摂動に依る不安定性に起因する熱溶質対流の発生を示唆している可能性がある。

4. 5. 2 熱溶質対流

合金の一方向凝固あるいは不純物ドーパ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 は正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_L は負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擾乱(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。したがって擾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。この種に対流は二重拡散対流あるいは熱溶質対流と呼ばれており、近年、結晶成長におよ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[15]はこの仮定をはずし、さらに固液界面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。Fig. 4-15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。200K/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、 $C^* \sim 0.1\%$ において対流を抑えるには、 $<10^{-4}g$ が必要であることが予想される。

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止まっており、これを定量的に証明する実験結果は未だ報告されていない。わずかにPb-Sn系、Al-Ti系、Al-Cr系[16]で g と反平行の一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[15]が、Al-Ti系、Al-Cr系では溶質原子の密度が溶媒原子のそれよりも大きい点に疑問が残る。

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の出現を予測した。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一桁大きく、 $R \sim 1\mu\text{m/s}$ に対して1cm以上と予想されている[17]。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[18]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、これもまた未だ観察されていない。本実験結果はその一例とも考えられるが、Coriellの理論の妥当性を裏付けるには至っていない。これは見方を変えれば、平滑な界面の安定性の問題を議論するには、熱溶質対流すらもない微小重力環境において本実験を行なう必要がある。

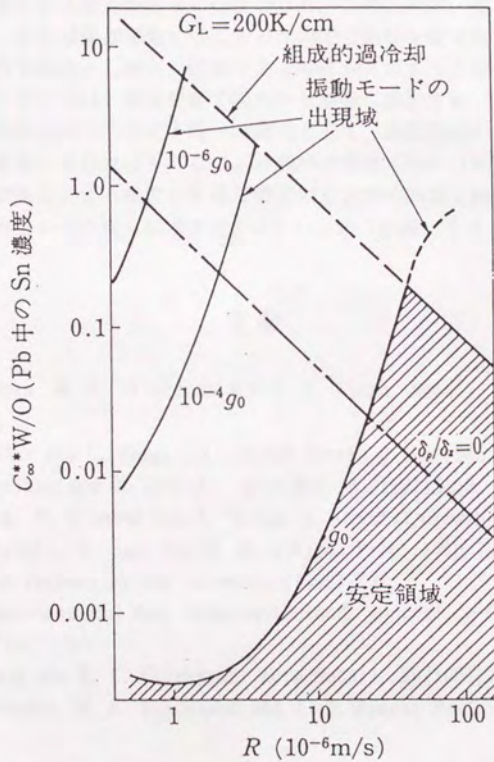


Fig. 4-15. Critical concentration above which instability occurs as a function of the velocity of directional solidification.

4. 6 節 結言

サクシノニトリル-アセトンの一方向凝固において、非定常成長領域に対し適用できる境界層モデルに基づいた計算値と直接観察による凝固速度の実測値はよく一致した。この結果はGaPの溶液成長で予想された攪拌効果の存在を強く支持するものである。

溶質対流は、もちろん液相中の密度不均一によるものである。本研究では、凝固はセルの下部から上部に向かって行なわれた。この方向は、重力ベクトルとは逆方向であり、それは凝固挙動に与える自然対流の影響を最小限にとどめることを考慮したものである。しかし、溶媒であるサクシノニトリルに比べかなり密度が低い溶質のアセトンは、固液界面で固相から液相に排出され、境界層を形成するであろう。凝固過程での密度不均一の理由として、温度勾配のみならず濃度勾配をも同時に考慮しなければならない。液相中の密度不均一は熱溶質対流に誘起された可能性がある。より精密に平滑な界面の安定性の問題を議論するには、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。

文献

- [1] M. A. Chopra, M. E. Glicksman and N. B. Singh, Metall. Trans. A, 1988, vol. 19A.
- [2] W. A. Tiller and C. Kang, J. Crystal Growth 2(1968)345.
- [3] M. A. Eschelman and R. Trivedi, Acta Met. 35(1987)2443.
- [4] H. Weidong, W. Qiuming and Z. Yaohe, J. Crystal Growth 100(1990)26.
- [5] K. Kuribayashi, E. Sato and H. Miyashita, Proc. 17th International Symp. on Space Technology and Science, (1990)2131.
- [6] M. J. Timmermans and Mne. Hennaunt-Roland, Journal de Chimie Physique. 34(1937)693.
- [7] S. C. Huang and M. E. Glicksman, Acta Metall. 29(1981)701.
- [8] R. J. Schaefer, M. E. Glicksman and J. D. Ayers, Pyil. Mag. 32(1975)725.
- [9] C. A. Wulff and E. F. Westrum, H. Pys. Chem. 67(1963)2375.
- [10] T. Taenaka, H. Esaka, S. Mizoguchi and H. Kajioka, J. Japan Inst. Metals, 52(1988)491.
- [11] W. Nernst, Z. Physik. Chem. 47(1904)42.
- [12] W. R. Wilcox, Mater. Res. Bull. 4(1969)265.

- [13] D. Elwell and H. J. Scheel, 'Crystal Growth from High-temperature Solutions', Academic Press, London, 1975.
- [14] Y. Inatomi and K. Kuribayashi, Proc. of SPIE 1557(1991)132.
- [15] S. R. Coriell, M. R. Cordes, W. J. Boettinger and R. F. Sekerka, J. Crystal Growth 49(1980)13.
- [16] K. Shibata, T. Sato and G. Ohira, J. Crystal Growth, 44(1978)435.
- [17] S. R. Coriell and R. F. Sekerka, Physico-Chemical Hydrodynamics, 2(1981)281.
- [18] G. B. McFadden, R. G. Rehm, S. R. Coriell, W. Chuck and K. A. Morrish, Metall. Trans. A, 15A(1984)2125.

第5章 溶解および成長過程での界面安定性

5.1節 緒言

マクロステップの形成機構のモデルに関しては、ChernovとBudurovおよびVoronkovが提案している。Chernov, Budurov[1]はライザが特異面の場合を考え、上下方向の過飽和度分布がステップ密度で補償され定常成長が行なわれるとした。しかし、通常見られるマクロステップでは、ライザは曲面で構成されており特異面ではなく、高指数面となっており、彼らの考えを用いることはできない。

ライザ部は曲率を持っており、また局所平衡を満たしているかどうかは不明であることを考慮し、表面カインティクスと曲率、成長速度の満たす関係式は

$$C_S V = \beta \left[C - C_{e0} (1 - \Gamma_D \frac{1}{\rho}) \right] \quad (5-1)$$

で表される。ここで、 C_S は固相における溶質濃度、 V はライザ部での垂直方向の成長速度、 C_{e0} は平面での平衡濃度、 Γ_D はキャピラリー一定数、 β はライザ部でのカインティクス係数。Voronkov[2]は、ライザは高指数面と考えたが、(5-1)を線形化して解いたため、マクロステップの軌跡が常に一定であるという解を得ている。しかし、結晶のPL(フォトルミネッセンス)像から分かるように、その角度は成長中に大きく変わる。この点から見ると、Voronkovの理論でもまだ完全には現象理解に至っていない。西永ら[3]の理論はマクロステップ近傍の過飽和度分布を(5-1)を非線形のまま解くことで数値的に得ているが、基本的にはVoronkovの理論同様ライザは荒れた面であり、ライザの上下方向に形成される濃度差はGibbs-Thomson効果により補償され定常成長が起こるとしている。

本章では、成長速度の実測値と表面形態の明視野観察結果をもとにマクロステップ形成機構を議論する。

5.2節 マクロステップの発生およびその移動

初期過冷度 ΔT の変化に対して、マクロステップの発生状態がどのように変化するかを調べた。同じ ΔT での成長および溶解過程において同一時間中に移動した干渉縞の本数を測定しその差を求めると、それはマクロステップの段差の総計に相当する。また、明視野観察により、ある領域を通過したマクロステップの本数を求めることができるから、マクロステップの段差の総計をその本数で割ると、マクロステップ一本当たりの平均高さが求められる。ただし、ここでマクロステップと呼ぶのは直接観察で識別出来る程度のステップとする。Table 5-1に初期過冷度 $\Delta T=3, 5, 10K$ の時のテラス部の成長量、ライザ部の成長量、ライザ部の移動本数、ライザ部一段の高さおよびマクロステップの発生頻度を示す。Table 5-1から分かるようにライザ一段の高さは ΔT が3, 5, 10Kにいずれの場合でもほぼ

同じ値で約0.15 μm 程度となっていることから分かるように、液相成長時に発生するマクロステップ一段当たりの高さは、初期過冷却度 ΔT の大きさには関係なくほぼ一定であると思われる。しかし、 ΔT が大きくなるにつれてマクロステップの平均発生頻度はほぼ比例して大きくなる。Fig. 5-1は明視野観察により得られたマクロステップの横方向移動速度の時間変化を示したものである。Fig. 3-7の値に比べ約2桁高いことが分かる。

Table 5-1. Measurement of Macrostep heights for $\Delta T = 3, 5$ and 10K .

初期過飽和度 ΔT	(K)	3	5	10
テラス部の成長量	(μm)	1.2	3.3	7.7
ライザ部の成長量	(μm)	3.7	6.5	8.4
ライザ部の移動本数	(本/20min)	24	40	70
ライザ部1段の高さ	(μm)	0.15	0.16	0.12
マクロステップの平均発生頻度(本/sec)		0.02	0.03	0.06

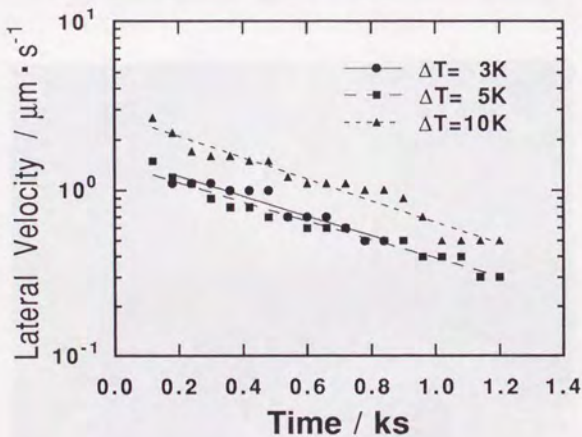


Fig. 5-1. Lateral velocity as a function of time in semi-logarithmic scale.

5. 3 節 不純物添加による表面形態変化

GaPのメルトバック過程において、不純物が表面形態変化に影響を与える様子をFig. 5-2に示す。基板は(111)B面、そして、液相であるGa中にはGaAsを微量添加した。温度勾配が $0\text{K}/\text{cm}$ の場合、ピットが形成される初期段階では分りにくい、その寸法が大きくなってゆくにつれ、ピット底部に同心円上のステップ群が見られるようになる。そして、温度の上昇と共に、ステップ群があるソースを中心に外側へと広がってゆく。恐らくはその中心に、らせん転位等の欠陥が存在し、それが溶解中心となっているのであろう。そして、基板全体が溶解し出すと、幾つかのソースから湧き出し、お互いが競合してゆく。ただし、幾つかのソースは時間と共に姿を見せなくなってゆく。これはソースの活性度がそれぞれ異なり、強い活性度を持つソースから湧き出したステップ群が弱い活性度を持つソースの上を覆いつくしてしまうためである。また、添加物のない場合のメルトバック過程ではこのようなステップ群は見られなかったことから、原因として一種のバンチング効果が考えられよう。即ち、ステップ密度が小さいと、1つのステップが通過してから、次のステップが来るまでに時間がかかり、その間に不純物が付着する。不純物は成長及び溶解に対し、ステップの移動を遅らせるであろうからである。

一方、正の温度勾配を与えた場合、現象は一変する。ステップクーリング法、リニアクーリング法の如何を問わず、原子ステップのバンチングが見られなかった。



Fig. 5-2. The influence of impurity, GaAs, on morphologies on GaP(111)B surface.

5. 4 節 界面安定性

分配係数が1以下の場合、固液界面の進行に伴い固相と液相の溶質濃度の差に相当する量の溶質が界面から排出される。界面に濃縮された溶質は拡散により移動して濃度分布を生じ、この濃度分布に対応して、融液中の液相線温度が決定される。このため、融液中の温度勾配が正であったとしても、液相線温度との関係から過冷が生じる可能性があり、これを組成的過冷却とよぶ。組成的過冷却による平坦界面の不安定化の基準は G_L を液相中の温度勾配、 G_C を液相中の濃度勾配、 m を液相線の勾配とすると、基本的には以下の式で表される。

$$G_L < mG_C \quad (5-2)$$

ただし、ここでは $G_L > 0$ 、 $m < 0$ 、 $G_C < 0$ とした。

組成的過冷却理論では、界面エネルギーの安定化効果を見出し、非常に遅い速度で不安定性が発生する時のみ有効である。また、プレーナー界面が不安定化する波数の問題にも触れていない等の問題点がある。そのため、MullinsとSekerka[4]は凝固潜熱の熱拡散や表面張力の効果を組成的過冷却理論に取り入れ、界面に摂動を与えた場合、それが増大するかまたは減少するかの判定式を得た。これがいわゆるM-S理論である。

δ を界面に与えた摂動の振幅、 λ をその波長とすると、摂動の増大または減少の傾向を判別する式は

$$f(\omega) \equiv \frac{\dot{\delta}}{\delta}, \quad \omega = 2\pi/\lambda \quad (5-3)$$

で与えられる。西永、Chernov[5]は、M-S理論をLPE成長での平坦な固液界面の安定性の議論に適用した。以下、簡単にその理論の概略を述べる。

等温系の定常状態の溶液成長に関するMullinsとSekerkaの理論により $f(\omega)$ を導出すると以下の関係式が得られる。

$$f(\omega) = \frac{\beta_0}{C_s} \left\{ \frac{\beta_0(C_d - C_{e0})}{D(1 + \frac{\beta_0\delta}{D})} - C_{e0}\Gamma_D\omega^2 \right\} \quad (5-4)$$

ここで、 β_0 は摂動を与えていない時の界面のカイネティクス係数、 δ は濃度境界層の厚さ、 C_d は界面から δ だけ離れた箇所の溶質濃度。 $f(\omega)$ は+の有限値 ω_{\max} において最大値をもつ方程式である。

$f(\omega_0) = 0$ を満たす ω_0 は

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta_0(C_d - C_{e0})}{C_{e0}\Gamma_D(D + \beta_0\delta)}} \quad (5-5)$$

となる。

しかし、一般のLPE成長では容易に定常状態にはならない。定常状態でない時は $f(\omega)$ は時間と共にゆるやかに変化する。西永はさらに、ステップクーリング法での ω_0 、 ω_{\max} を以下のように求めている。

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\Delta C}{\pi C_0 \Gamma_D \sqrt{D t}}} \quad (5-6 a)$$

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_0 \quad (5-6 b)$$

ここで、 ΔC は初期過飽和度。 $f(\omega)$ を Fig. 5-3 に示す。それは $f(\omega)$ は $0 < \omega < \omega_0$ の範囲では+であり、 $\omega_0 < \omega$ では-であることが分かる。言い換えれば、 ω_0 より小さい ω を持つ合体したマクロステップがLPE成長中に消えずに残り、大きくなる。

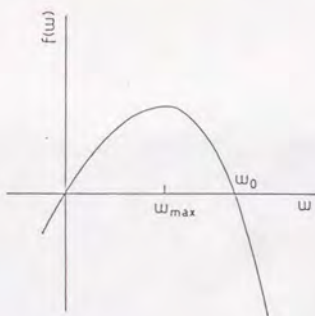


Fig. 5-3. Schematic drawing of $f(\omega)$ vs. ω .

ここで、 $\Delta T = 10K$ の場合を例としてステップクーリング法での ω_0 を (5-6) から試算し、明視野観察像と比較してみる。ただし、 Γ_0 の値は InP の値、 $7 \times 10^{-10} \text{ m} [6]$ で代用した。その結果、 $t = 1800 \text{ sec}$ とすると、 $\lambda_0 = 24 \mu\text{m}$ 、 $\lambda_{\max} = 14 \mu\text{m}$ が得られた。

原則として、 $\lambda_0 < \lambda < \infty$ の波長を持つ波は、LPE成長時に存在し成長することが可能であることが $f(\omega)$ から予想される。一方、初期の摂動はステップ源から出た原子ステップのバンチングから始まるであろうから、大変短い波長を持つはずである。これらの2つの状態のギャップは、波の合体を考えることにより埋めることができる。成長が進むにつれ、短い波長の波は、より長い波長を持つさらに安定した波を形成するように合体しようとする。そのような波の合体は波長が λ_0 を越えるまで繰返される。Fig. 5-3は $\Delta T = 10K$ のステップクーリング開始後1800secの

時点での表面形態である。この図で明瞭に観察されるマクロステップの λ は平均 $50\mu\text{m}$ 程度であり、西永の理論が予言している安定に存在し得るマクロステップの波長の範囲内に収まっている。

さらに、過飽和度が増加すると波長が減少する傾向があることは(5-5)によって理論的に予言されているが、明視野観察によってもその傾向は確かめられた。即ち、ステップクーリングの初期には無数のバンチングした原子ステップ群の移動が見られた。成長初期に現われるステップの高さは低く、横方向の移動速度は速い。そして、その波長は極めて短い。しかし、時間と共に明瞭な段差を持つマクロステップが現われ始め、数 $10\mu\text{m}$ 程度の波長を持つ程度になるとその移動速度は極端に遅くなる。このような巨大なステップは突然現われるのではなく、小さいバンチングした原子ステップが合体して形成されていく様子が観察された。

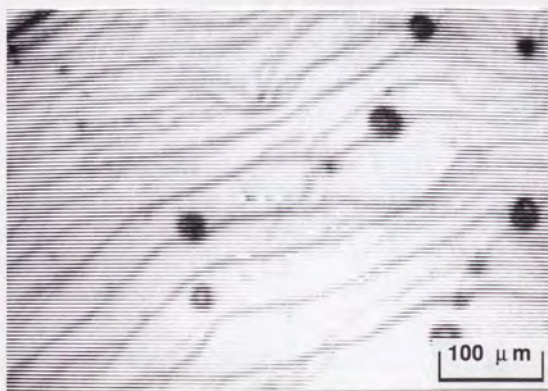


Fig. 5-3. Macrosteps on GaP(111)B facet-like surface.

このように、マクロステップの形成機構に関して、界面安定性理論が現象をよく説明しているようである。さらに、Danilewskiら[7]は、THM成長において界面に垂直に温度勾配を与えたり、成長速度を下げたりすると、マクロステップが消

減すると報告しているが、この結果も界面安定性理論の視点から考えると、ある程度理解できる。Fig. 5-5は+20K/cmの温度勾配を与えた際の表面形態変化である。温度勾配が0K/cmでの成長とは大きく異なり、ステップクーリング法、リニアクーリング法の如何を問わず、マクロステップがファセット全領域を覆ってゆく様子は見られなかった。ただし、リニアクーリング法において、ファセットの一部にマクロステップのソースが見られたが、そこから発生したマクロステップがすぐに消滅していった。この観察結果から、Danilewskiらの報告と同様の現象がLPE成長過程でも見いだされたことが分かる。

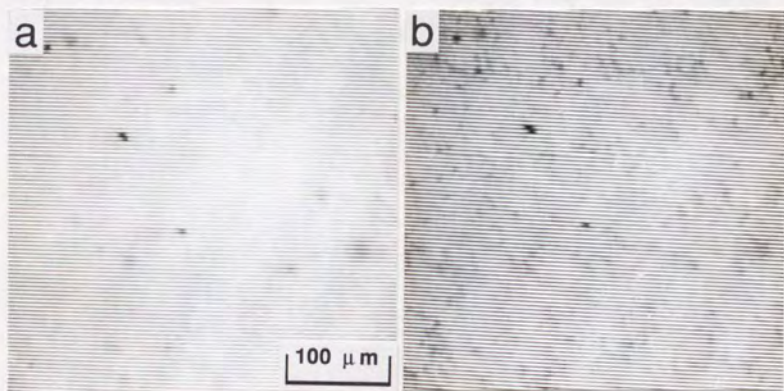


Fig. 5-5. Morphological changes on facet-like surface. $G_c = +20$ K/cm.

5. 5節 結言

明視野観察によりマクロステップの波長の時間変化を調べ、表面形態安定性の修正理論の予言する範囲内に収まっていることが確認された。さらに、ある適当な正の温度勾配をつけることで、マクロステップの発生を抑制することが可能であることが見いだされた。THM成長において界面に垂直に温度勾配を与えたり、成長速度を遅くしたりするとマクロステップが消滅するという報告と本研究による観察結果の傾向は一致した。

文献

- [1] A. A. Chernov and S. I. Budurov, *Sov. Phys. Crystallography* **9**(1964)309.
- [2] V. V. Voronkov, *Growth of Crystals* **13**(1980)112, Nauka, Moscow.
- [3] T. Nishinaga, C. Sasaoka and A. A. Chernov, *Proc. Oji Int. Seminar on Morphology and Growth Unit of Crystals, Zao Hot Spring, Aug., (1985).*
- [4] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964)444.
- [5] T. Nishinaga, K. Pak and S. Uchiyama, **43**(1978)85.
- [6] J. C. Brice, *The growth of Crystals from Liquids* (North-Holland, Amsterdam, 1973) 92.
- [7] A. N. Danilewsky K. W. Benz, T. Nishinaga, *J. Crystal Growth* **99**(1990)1281.

第6章 総括

将来の発展が大いに期待されるオプトエレクトロニクス素子用材料である化合物半導体の成長法の中でも得られる結晶の完全性が優れる溶液成長法は今でも多用されている。しかし、溶液成長直後の結晶表面では一般に様々な種類の波模様、いわゆるマクロステップが観察され、その荒れは不純物分布の不均一化をもたらす素子の性能に影響を与えることが知られている。著者は、その現象の詳細な理解には成長過程における固液界面の形状変化をリアルタイムで捉えることが必要と考え、溶液成長過程の直接観察法の確立に取組んだ。この方法により、成長の律速過程、表面形態の荒れの生成・発達過程を調べた。

本章では、ここで得られた成果を整理・要約し、本論文の総括としたい。

6.1 節 直接観察装置の開発

今までに成長条件と成長速度あるいは結晶の表面形態変化との関係を調べた研究では成長後の結晶の静的評価によるものであったため、例えば成長界面の形態変化、さらに溶質原子の輸送過程の検討に必要な成長速度の精密測定が困難であった。

このような観点から、溶液成長時に固相側から固液界面を可視～近赤外光で観察できる結晶成長・観察装置を新たに開発した。この装置の基本原理は、半導体が見え～近赤外領域の光を透過する性質を利用したものである。さらに、基板両面での間の内部干渉を利用して、界面の移動速度を求める方法を見出した。この装置により得られた情報は以下の通りである。

- 1) メルトバックおよび成長過程での表面形態変化。
- 2) ヘテロエピタキシャル成長の場合、ミスフィット転位が成長層に導入される様子。
- 3) 固液界面の移動量の高精度リアルタイム測定値。

6.2 節 固液界面形状の精密測定

GaP(111) 基板上のファセットでの干渉縞から求めた溶解・成長速度の実測値は液相中の溶質輸送が拡散支配であるとする従来の報告とは大きく異なっていた。そこで、律速過程を調べるために、表面カイネティクスおよび液相中の対流がもたらすであろう攪拌効果をも考慮した濃度境界層モデルによる計算値と実測値とを比較した。その結果、

- 1) 溶解速度に関しては特に、このモデルと極めて良い一致を示した。このことは、攪拌効果の存在を強く示すものである。

- 2) 成長速度の場合は、溶解の場合ほど明瞭には一致しなかった。この原因として、1つには表面カイネティクスの影響が成長と溶解の場合で異なることが考えられる。
- 3) 求めた表面カイネティクス係数の値から、溶解および成長の律速過程は初期の短い時間を除いて拡散であることが確認された。

6. 3 節 透明有機物質を用いた濃度境界層モデルの妥当性の検討

半導体の溶液成長の直接観察では、液相中の温度および濃度分布の詳細な情報が得られなかったために、濃度境界層モデルの妥当性が明確でなかった。そこで、透明有機物質であるサクシノニトリル-アセトン合金をシミュレーション材料として用いて平坦成長領域内で一方向凝固の直接観察を行ない、濃度境界層モデルの妥当性を検討した。このモデルは半導体の場合と同様、非定常成長領域に対し適用できるものである。直接観察装置として、従来にはない顕微鏡レベルのマイクロ観察が可能な共通光路型顕微干涉計を用い、明視野観察により凝固速度の測定を、干渉縞観察により液相中の濃度分布を測定した。凝固速度の実測値は濃度境界層モデルに基づいた計算値とよく一致した。測定は注意深く制御された装置を用いたにもかかわらず、サクシノニトリル-アセトンの一方向凝固における境界層厚さの値はGaPの溶液成長で予想された攪拌効果の存在を強く支持するものである。

溶質対流は、もちろん液相中の密度不均一によるものである。本研究では、凝固はセルの下部から上部に向かって行なわれた。この方向は、重力ベクトルとは逆方向であり、それは凝固挙動に与える自然対流の影響を最小限にとどめることを考慮したものである。溶媒であるサクシノニトリルに比べ溶質のアセトンは密度が低いが、液相の密度の濃度依存性および温度依存性の測定から、実験範囲以内では対流を抑制する条件は一次的には満たしていた。さらに、干渉縞観察の結果、温度分布はセル内ではほぼ一様であった。それにもかかわらず攪拌効果が存在することから、熱溶質対流が寄与した可能性がある。GaPの溶液成長においても、Gaに比べ溶質のPは密度が低い。しかもGaは高Schmidt数、低Prandtl数であるから、熱溶質対流が液相の攪拌効果をもたらす一因としても考えられよう。

6. 4 節 表面形態の安定性

西永らはマクロステップの形成過程が表面カイネティクスを考慮した界面安定性理論で説明できるとしている。従って、成長速度および液相中の温度勾配が成

長層の表面形態に及ぼす影響を調べた。その結果、温度勾配が $0\text{K}/\text{cm}$ の場合、ステップクーリングおよびリニアクーリング法のいずれの場合もマクロステップが発生・発達したのとは対照的に、温度勾配が正の場合、マクロステップの発生が抑圧された。また、液相にGaAsを微量添加して不純物効果を発生しやすくした場合、 $0\text{K}/\text{cm}$ の温度勾配では成長のみならず溶解時にもマクロステップが明瞭に現われたが、 $+20\text{K}/\text{cm}$ の温度勾配はその発生を抑えることが確認された。Danilewskiらが報告したように、界面に垂直に温度勾配を与えたり、成長速度を遅くしたりするとマクロステップが消滅するという報告と本研究による観察結果の傾向は一致した。さらに、マクロステップの波長の時間変化を調べ、界面安定性理論の予言する範囲内に収まっていることが確認された。

以上、本論文では、化合物半導体の溶液成長過程で現われる成長層表面の荒れの生成・移動の機構の解明を目指して、固相側から固液界面を可視～近赤外光でリアルタイム観察できる結晶成長・観察装置を開発した。この装置を用いて成長層表面の形態変化を捉えると共に、表面カイネティクスを考慮した濃度境界層モデルを提唱して測定値の解析を行ない、液相中の溶質原子の輸送過程、さらに平滑界面を保ったまま成長させるために必要な条件を検討した。これにより、地上のみならず、微小重力環境での溶液成長過程に対する動的研究手法を提供できたものとする。本論文の成果が、結晶工学的視点で溶液成長過程の精密測定手法の新領域を開けるならば著者の望外の喜びとするものである。

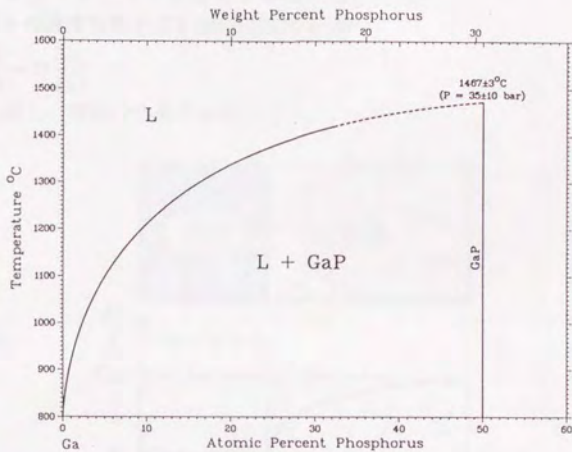


Fig. A-1. GaP phase diagram.

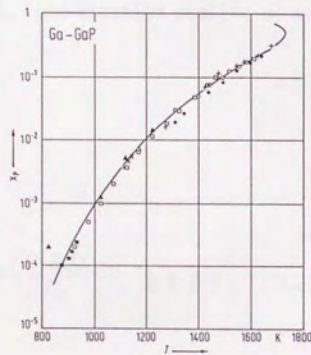
[R. N. Hall, J. Electrochem. Soc., 110(1963)385.]

Fig. A-2. Phosphorus composition along the Ga-GaP liquidus vs. temperature.

[M. Tmar, J. Crystal Growth 68(1984)557.]

Appendix B 有限長さ液相での拡散支配モデル

(1) ステップ・クーリング法による成長速度の算出

溶質原子の濃度分布を示す線形偏微分方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B-1})$$

を解く。但し、液相中の長さは有限とする。

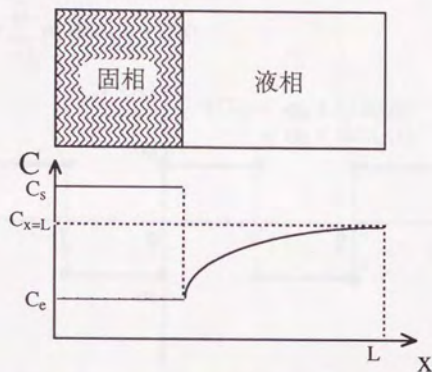


Fig. B-1. Concentration profile of solute atom.

境界条件は

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=L} = 0 \quad (\text{B-2 a})$$

$$C(0, t) = C_e \quad (\text{B-2 b})$$

$$C(x, 0) = C_1 \quad (\text{B-2 c})$$

$X = \frac{x}{L}$, $\tau = \frac{D}{L^2} t$, $\sigma(X, \tau) = \frac{C(X, \tau)}{C_e} - 1$ とすると、(B-1)、(B-2) は

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X^2} \quad (\text{B-3 a})$$

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial X} \right]_{X=1} = 0 \quad (\text{B-3 b})$$

$$\sigma(0, \tau) = 0 \quad (\text{B-3 c})$$

$$\sigma(X,0) = \sigma_0 \quad (\text{B-3 d})$$

となる。

(B-3 a) を解くと、

$$\sigma(X,\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n \exp(-\alpha_n^2 \tau) \sin \alpha_n X, \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \quad (\text{B-4})$$

が得られる。ここでは未定の係数 σ_n はフーリエ変換により求める。

(B-3 d) の境界条件により、

$$\sigma(X,0) = \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n \sin \alpha_n X = F(X) \quad (\text{B-5})$$

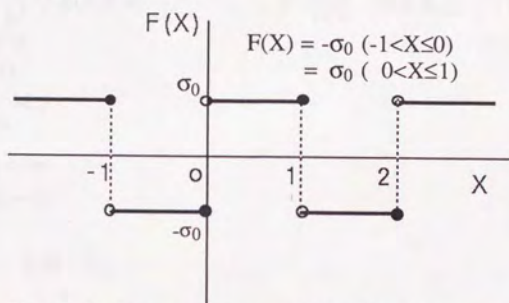


Fig. B-2. Concentration profile of solute atom.

を満たす σ_n を求めればよい。その結果 $\sigma_n = \frac{2\sigma_0}{\alpha_n}$ が得られ、 σ は

$$\sigma(X,\tau) = 2\sigma_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \exp(-\alpha_n^2 \tau) \sin \alpha_n X, \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \quad (\text{B-5})$$

従って、成長速度 $R(t)$ は、

$$\begin{aligned} R(t) &= \omega \frac{\partial}{\partial t} \left(C_1 L - \int_0^L C(x,t) dx \right) = -\frac{\omega DC_e}{L} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^1 \sigma(X,\tau) dX \\ &= \frac{2}{L} \omega D \Delta C \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t), \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

となる。成長量 $H(t)$ は (B-6) を時間で積分して、

$$H(t) = 2\omega L \Delta C \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} [1 - \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t)], \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \quad (\text{B-7})$$

(2) リニア・クーリング法による成長速度の算出

ステップ・クーリング法の場合と同様にフーリエ級数解を求める。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B-8})$$

境界条件は

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=L} = 0 \quad (\text{B-9 a})$$

$$C(0,t) = C_1 - mt \quad (\text{B-9 b})$$

$$C(x,0) = C_1 \quad (\text{B-9 c})$$

$X = \frac{x}{L}$, $\tau = \frac{D}{L^2} t$, $\sigma(X,\tau) = \frac{C(X,\tau)}{C_1} - 1$, $\gamma = \frac{L^2 m}{C_1 D}$ とすると、(7) は

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial X^2} \quad (\text{B-10 a})$$

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial X} \right]_{X=1} = 0 \quad (\text{B-10 b})$$

$$\sigma(0,\tau) = -\gamma \tau \quad (\text{B-10 c})$$

$$\sigma(X,0) = \sigma_0 \quad (\text{B-10 d})$$

となる。

(B-10 a) を解くと、

$$\sigma(X,\tau) = 2\gamma \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\alpha_n^2} (1 - \exp(-\alpha_n^2 \tau)) - \frac{\tau}{\alpha_n} \right] \sin \alpha_n X, \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \quad (\text{B-11})$$

従って、成長速度R(t)は

$$\begin{aligned} R(t) &= \omega \frac{\partial}{\partial t} \left(C_1 L - \int_0^L C(x,t) dx \right) = -\frac{\omega D C_1}{L} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^1 \sigma(X,\tau) dX \\ &= 2\omega L m \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t) \right], \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \end{aligned} \quad (\text{B-12})$$

となる。成長量H(t)は (B-12) を時間で積分して、

$$H(t) = 2\omega L m \sum_{n=1}^{\infty} \left[t - \frac{L^2}{D} \frac{1}{\alpha_n^2} \left(1 - \exp(-\alpha_n^2 \frac{D}{L^2} t) \right) \right], \quad \alpha_n = \frac{2n-1}{2} \pi \quad (\text{B-13})$$

Appendix C 濃度境界層モデル

溶質原子の保存則から、

$$C_f(t) (L - \delta - \int_0^L R(z) dz) + \frac{1}{2}(C_i(t) + C_f(t))\delta + \frac{1}{\omega} \int_0^L R(z) dz = C_0 L \quad (C-1)$$

境界条件は

$$R(t) = \omega D \frac{C_f(t) - C_i(t)}{\delta} = \beta \omega (C_i(t) - C_e(t)) \quad (C-2 a)$$

$$C_e(0) = C_f = C_i = C_0 \quad (C-2 b)$$

(C-2) より、

$$C_i(t) = \frac{1}{\beta \omega} R(t) + C_e(t) \quad (C-3 a)$$

$$C_f(t) = \left(\frac{\delta}{\omega D} + \beta \omega \right) R(t) - C_e(t) \quad (C-3 b)$$

化合物半導体の溶液成長では通常、 $\frac{1}{\omega} - C_f(t) \approx \frac{1}{\omega}$ であるから、それを考慮し (C-1) の両辺を t で微分して

$$R'(t) + \gamma R(t) = -\omega L \gamma C_e' \quad (C-4 a)$$

$$\gamma = \frac{\beta}{\left(\frac{\beta \delta}{D} + 1 \right) L + \frac{\beta \delta^2}{2D}} \quad (C-4 b)$$

(C-1) を満足する (C-4) の解は

$$\begin{aligned} R(t) &= -\omega L \gamma \exp(-\gamma t) \int_0^t C_e'(z) \exp(\gamma z) dz \\ &= -\omega L \gamma [C_e(t)] * [\exp(-\gamma t)] \end{aligned} \quad (C-5)$$

ただし、 $[F_1] * [F_2]$ は F_1 、 F_2 の合成積であり、それらの関数のラプラス変換をそれぞれ f_1 、 f_2 とすると、

$$[F_1] * [F_2] = L^{-1} \{ f_1 f_2 \} \quad (C-6)$$

今後、ラプラス演算子を L 、その逆演算子を L^{-1} とする。

(1) ステップ・クーリング法による成長速度の算出

この場合、 $C_e(t)$ は

$$C_e(t) = C_0 - \Delta C H(t) \quad , \quad \Delta C = C_0 - C_e \quad (C-7)$$

で表される。ここで、 $H(t)$ はヘビサイド単位階段関数であり、

$$L\{C_e'(t)\} = -\Delta C L\{H'(t)\} = -\Delta C L\{\delta(t)\} = -\Delta C \quad (C-8)$$

となる。 $\delta(t)$ はディラックのデルタ関数。

従って、 $t > 0$ で

$$R(t) = -\omega L \gamma L^{-1} \left\{ -\Delta C \frac{1}{s + \gamma} \right\} = \gamma L \omega \Delta C \exp(-\gamma t) \quad (C-9)$$

さらに、(C-4 b) より β_{\min} 、 β_{\max} 、 δ_{\min} 、 δ_{\max} を求める。

$$\beta = \frac{L}{\frac{1}{2D}\delta^2 - \frac{L}{D}\delta + \frac{1}{\gamma}} \quad (\text{C-10})$$

の分母の関数を $f(\delta)$ とすると、 $0 \leq \delta \leq L$ 、 $0 \leq \beta$ により

$$f(\delta) = \frac{1}{2D}\delta^2 - \frac{L}{D}\delta + \frac{1}{\gamma} \quad (\text{C-11})$$

となる。

$0 \leq \delta \leq L$ 、 $0 \leq \beta$ により $f'(\delta) \leq 0$ 、また、測定範囲内では $f(L) < 0$ であるから、

$$\beta_{\min} = \gamma L = \frac{R(0)}{\omega \Delta C} \leq \beta \quad (\text{C-12})$$

そして、(C-6) より

$$\delta = L - \sqrt{L^2 - 2D\left(\frac{1}{\gamma} - \frac{L}{\beta}\right)} \quad (\text{C-13})$$

従って、 $\beta_{\min} = 0$ のとき $\delta = \delta_{\min}$ 、 $\beta \rightarrow \infty$ のとき $\delta = \delta_{\max}$ となり、その結果、

$$0 \leq \delta \leq L \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2D\omega \Delta C}{R(0)L}} \right] = \delta_{\max} \quad (\text{C-14})$$

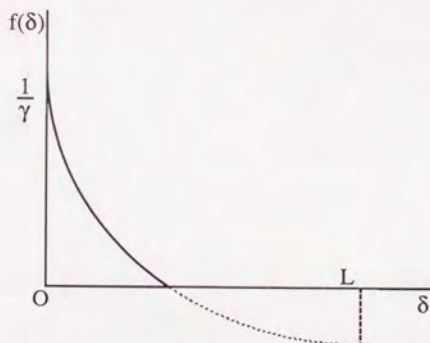


Fig. C-2. $f(\delta)$ vs δ .

(2) リニア・クーリング法による成長速度の算出

$C_c(t)$ の関数形は (C-7) の代わりに

$$C_c(t) = C_0 - mt \quad (\text{C-15})$$

但し、ここで m は液相の平衡濃度の時間変化率で、リニア・クーリング法では一定値と見なしてよいとする。その結果、

$$I\{C_c(t)\} = -m I\{1\} = -m \frac{1}{s} \quad (\text{C-16})$$

であるから、

$$\begin{aligned}
 R(t) &= -mL\omega\gamma L^{-1}\left\{\frac{1}{s(s+\gamma)}\right\} \\
 &= mL\omega(1 - \exp(-\gamma t))
 \end{aligned}
 \tag{C-17}$$

が得られる。



Appendix D $F(\tau)$ および $G(\tau)$ の算出

(1) ステップ・クーリング法による成長速度の算出

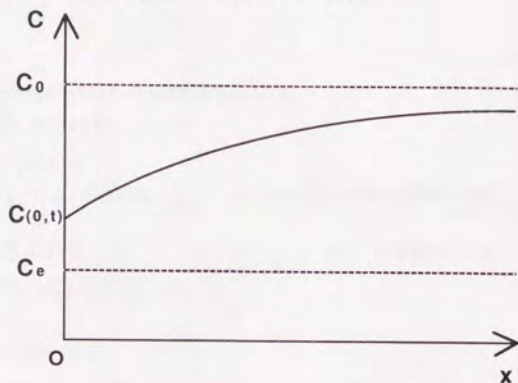


Fig. D-1. Concentration profile of solute atom.

線形偏微分方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (D-1)$$

の解をラプラス変換を用いて得る。

境界条件は

$$R(t) = \omega D \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \omega \beta (C(0, t) - C_e) \quad (D-2 a)$$

$$C(x, 0) = C_0 \quad (D-2 b)$$

Fig. D-1は液相中の溶質原子濃度の分布を示す。

与えられた方程式のtについてのラプラス変換は

$$L\{C(x, t)\} = U(x, s) \quad (D-3 a)$$

$$L\left\{ \frac{\partial C}{\partial t} \right\} = sU(x, s) - C(x, 0) \quad (D-3 b)$$

$$L\left\{ D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right\} = D \frac{\partial^2 U(x, s)}{\partial x^2} \quad (D-3 c)$$

となる。従って、この方程式の解は

$$U = E(s) \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D}} \sqrt{s}\right) + \frac{C_0}{s} \quad (D-4)$$

ここで、 $E(s)$ は積分の任意関数である。 $k = \beta/D$ として、

$$L\left\{ \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} \right\} = \left[\frac{\partial U}{\partial x} \right]_{x=0} = -\frac{1}{\sqrt{D}} \sqrt{s} E(s) \quad (D-5 a)$$

$$L\{k(C(0, t) - C_e)\} = kE(s) + \frac{k}{s}(C_0 - C_e) \quad (D-5 b)$$

から決定される。ゆえに解のラプラス変換は

$$U = \frac{C_0}{s} - (C_0 - C_e) \frac{k\sqrt{D}}{s(\sqrt{s} + k\sqrt{D})} \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D}}\sqrt{s}\right) \quad (D-6)$$

一方、

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = 1 \quad (D-7 a)$$

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s+\alpha\sqrt{s}} \exp(-\gamma\sqrt{s})\right\} = \exp(\alpha\gamma + \alpha^2 t) \operatorname{erfc}\left(\alpha\sqrt{t} + \frac{\gamma}{2\sqrt{t}}\right) \quad (D-7 b)$$

従って、 $\alpha = k\sqrt{D}$ 、 $\gamma = x/\sqrt{D}$ として、

$$\begin{aligned} C(x,t) &= L^{-1}\{U(x,s)\} \\ &= C_0 - (C_0 - C_e) \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(kx + k^2 Dt) \operatorname{erfc}\left(k\sqrt{Dt} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \end{aligned} \quad (D-8)$$

結局、成長速度 $R(t)$ は (D-8) および (D 2-a) より求められ、

$$R(t) = \omega(C_0 - C_e) \exp\left(\beta^2 \frac{t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\beta\sqrt{\frac{t}{D}}\right) \quad (D-9)$$

となる。

$\beta \rightarrow \infty$ の場合の $R(t)$ を $R_{\beta \rightarrow \infty}(t)$ とすると、

$$R_{\beta \rightarrow \infty}(t) = \omega(C_0 - C_e) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (D-10)$$

従って、

$$\begin{aligned} F(\tau) &\equiv \frac{R(t)}{R_{\beta \rightarrow \infty}(t)} = \sqrt{\pi} \cdot \tau \cdot \exp(\tau^2) \cdot \operatorname{erfc}(\tau) \\ \tau &= \beta \sqrt{\frac{t}{D}} \end{aligned} \quad (D-11)$$

(2) リニア・クーリング法による成長速度の算出

微分方程式はステップクーリング法と同じだが、境界条件は

$$R(t) = \omega D \left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = \omega \beta (C(0,t) - C_e(t)) \quad (D-12 a)$$

$$C_e(t) = C_{e0} - mt \quad (D-12 b)$$

$$C(0,t) = C(x,0) = C_{e0} \quad (D-12 c)$$

となる。従って、この方程式の解は (D-4) と同様、

$$U = E(s) \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D}}\sqrt{s}\right) + \frac{C_{e0}}{s} \quad (D-13)$$

ここで、 $E(s)$ は積分の任意関数である。 $k = \beta/D$ として、

$$L\left\{\left[\frac{\partial C}{\partial x}\right]_{x=0}\right\} = \left[\frac{\partial U}{\partial x}\right]_{x=0} = -\frac{1}{\sqrt{D}} \sqrt{s} E(s) \quad (D-14 a)$$

$$L\{k(C(0,t) - C_e)\} = kE(s) + km \frac{1}{s^2} \quad (D-14 b)$$

から決定される。ゆえに解のラプラス変換は

$$U = \frac{C_0}{s} - \frac{1}{s^2} \frac{mk\sqrt{D}}{\sqrt{s} + k\sqrt{D}} \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D}}\sqrt{s}\right) \quad (D-15)$$

一方、 $L\{F(t)\} = f(s)$ とすると $L^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = \int_0^t F(z) dz$ であるから、

$$C(x,t) = C_{e0} - m \left[\int_0^t \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dz}}\right) dz - \exp(kx) \int_0^t \exp(k^2 Dz) \operatorname{erfc}\left(k\sqrt{Dz} + \frac{x}{2\sqrt{Dz}}\right) dz \right] \quad (D-16)$$

結局、成長速度 $R(t)$ は (D-12 a) および (D-16) より求められ、

$$R(t) = \omega\beta m \int_0^t \exp\left(\beta^2 \frac{z}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\beta\sqrt{\frac{z}{D}}\right) dz$$

$$= 2\omega m \left[\sqrt{\frac{Dx}{\pi}} - \frac{D}{2\beta} \left\{ 1 - \exp\left(\beta^2 \frac{t}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\beta\sqrt{\frac{t}{D}}\right) \right\} \right] \quad (D-17)$$

$\beta \rightarrow \infty$ の場合の $R(t)$ を $R_{\beta \rightarrow \infty}(t)$ とすると、

$$R_{\beta \rightarrow \infty}(t) = 2\omega m \sqrt{\frac{Dx}{\pi}} \quad (D-18)$$

従って、

$$G(\tau) \equiv \frac{R(t)}{R_{\beta \rightarrow \infty}(t)} = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2\tau} \left\{ 1 - \exp(\tau^2) \operatorname{erfc}(\tau) \right\}$$

$$\tau = \beta \sqrt{\frac{t}{D}} \quad (D-19)$$

Appendix E $g(\tau)$ の算出

$$\frac{1}{F(\tau)} \exp\left(-k \int_0^{\tau} \frac{g'}{F(\xi)} d\xi\right) = 1 + \varepsilon_1 \tau - \varepsilon_2 g'(\gamma+g)(1-g) - \varepsilon_3 g \quad (\text{E-1})$$

の数値解を $0 < g < 1$ 、 $-1 < g' < 0$ の範囲内で近似的に求める。

$$F(\tau) = (1-g)(1+g') - \frac{\delta}{2L_L} g' \approx 1-g \quad (\text{E-2})$$

$$\frac{1}{F(\tau)} \exp\left(-k \int_0^{\tau} \frac{g'}{F(\xi)} d\xi\right) \approx \frac{1}{F(\tau)} \exp\left(-k \int_0^{\tau} \frac{g'}{1-g} d\xi\right) = \frac{1}{F(\tau)} (1-g)^{-k} \quad (\text{E-3})$$

従って、

$$(1-g)^k F(\tau) [1 + \varepsilon_1 \tau - \varepsilon_2 g'(\gamma+g)(1-g) - \varepsilon_3 g] = 1 \quad (\text{E-4})$$

が得られ、若干の式変形の後

$$g' = \frac{(q_1 q_4 + q_2 q_3) + \sqrt{(q_1 q_4 + q_2 q_3)^2 - 4q_1 q_3 (q_2 q_4 - 1)}}{2q_1 q_3} \quad (\text{E-5 a})$$

$$q_1(g, \tau) = (1-g)^k \left[\frac{\delta}{2L_L} - (1-g) \right] \quad (\text{E-5 b})$$

$$q_2(g, \tau) = (1-g)^{k+1} \quad (\text{E-5 c})$$

$$q_3(g, \tau) = \varepsilon_2 (\gamma+g)(1-g) \quad (\text{E-5 d})$$

$$q_4(g, \tau) = 1 + \varepsilon_1 \tau - \varepsilon_3 g \quad (\text{E-5 e})$$

の形式の一階微分方程式となる。この (E-5) の解は Runge-Kutta-Gill 法により計算機で容易に求められる。出発値は (E-1) より

$$g' = g = 0 \quad (\text{E-6})$$

である。

謝辞

本研究を行うに当たり、5年間の間全ての面で御指導下さった宇宙科学研究所教授栗林一彦先生に深甚なる謝意を表すとともに、本研究をまとめるに際して懇切なる御指導と御助言を賜りました東京大学工学部電子工学科教授西永頌先生、同大学同学部金属材料学科教授梅田高照先生、山本良一先生、同学科助教授鈴木俊夫先生に心から感謝する次第です。

また、前宇宙科学研究所教授堀内良先生（現日本大学理工学部教授）には、研究上の多くの示唆を頂きましたことに深く感謝致します。さらに本研究を進めるに当たり、数々の御世話になりました宇宙科学研究所助手佐藤英一氏、横田力男氏、前同所技官三浦康弘氏（現東京大学先端技術研究センター）、実験全般を手伝ってくれた草間一輝君、横山賢司君、井口忠土君、早田聡志君に深く感謝致します。そして、研究生活を共にした小金井昭雄君、安野拓也君、山田哲哉君を始めとする所内の学生また秘書の皆様へ感謝致します。





