

4 過冷メルトからの球状結晶の育成

無容器プロセスは、試料に対する汚染源および不均一核生成の優先サイトとなる容器壁がないため、液体を融点よりもはるかに低い温度まで過冷させることができ、大過冷却メルトからの急速凝固を利用した非平衡・準安定な物質を創成する手段として注目されている。特に浮遊法、なかでも電磁浮遊法は超音波浮揚や静電浮揚法に比べて制御が容易であり、浮揚力も大きいことから広く利用されている。しかしながら導電性物質に限られるため対象は金属・合金が中心であり、半導体に関しては、工業的に重要な位置を占めるにも関わらず報告は極めて少ない。

半導体、特に Si の重要性は年々大口径化されるウェーハの作製に見とれ、現在では 16 インチ径の単結晶の引き上げが計画

されるに至っている。しかしながら大口径化に伴って必要となる設備経費は増加の一途であり、費用対効果の面で疑問視する声も

少なくない。この点から、大口径化とは正反対の発想として、 $\sim 1\text{mm}$ の球状単結晶の表面に集積回路を形成する試みがなされ、低価格次世代 IC としてマイクロマシン等への応用が検討され始めている。ただしこれにも問題がないわけではない。その第一はいかにして安価に単結晶を作るかであり、その方法は未だ確立していない。これまでのところドロップチューブの利用が報告されているが、結晶化過程に不明な点が多く生産性に多くの問題が残っている。ここでは浮揚された過冷液滴からの凝固・結晶化過程と、浮遊法によって球状の単結晶を作る試みを紹介する。

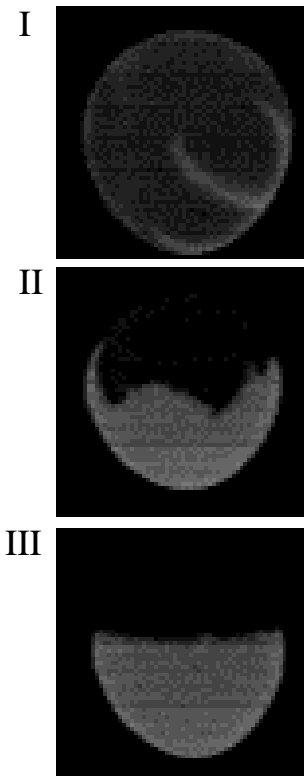


図 4.1 過冷度と凝固界面形態
I. 領域 I ($\Delta T < 100\text{K}$)
II. 領域 II ($100\text{K} < \Delta T < 200\text{K}$)
III. 領域 III ($200\text{K} < \Delta T$)

図 3.3 に示した Si についての過冷度と成長速度の関係において、界面形態は、過冷度により領域、
、
に分

けられ、それぞれ、領域 ($\Delta T < 100\text{K}$)では板状結晶、領域 ($100\text{K} < \Delta T < 200\text{K}$)では粗なファセットデンドライト、

($200\text{K} < \Delta T$)では密なファセットデンドラ

イトである。特に、領域 では薄板状の

結晶となり、その板面の方位はステップに

おける原子の吸着が成長を律速する特異面{111}を強く示唆する。これを検証する目的で、領域 において結晶面が{111}、エッジが<110>の薄板状の単結晶による

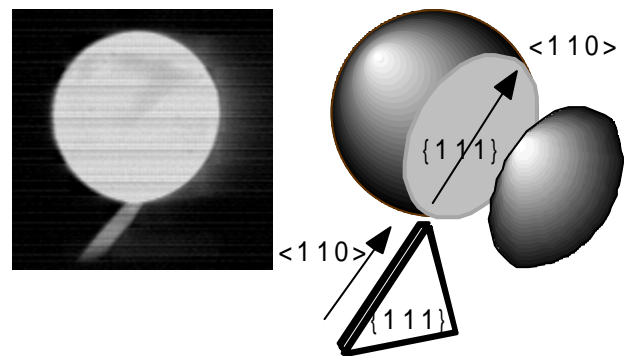


図 4.2 左：板面方位{111}、エッジ方向<110>の板状の単結晶による種付け、右：その模式図、種結晶と平行に、薄板状に結晶化が進行する。

種付け(図 4.2)を行ったところ、図 4.3 に示すように液滴表面に種結晶と平行に、しかも薄板状に結晶化が進行する。加えて薄板状の結晶の外周は不連続であった。これは、エピタキシャルに成長した板状結晶の成長端面は、平坦ではなく(おそらく(111)ファセットから成る)ジグザグの形状であることを示している。浮遊液滴を単結晶化するにはこのエピタキシャル成長条件を維持すればよい。

次に、板状結晶からファセットデンドライトへといった形態の変化と、沿面成長から連続成長へといった成長様式の遷移の関係を考えよう。界面形態は領域

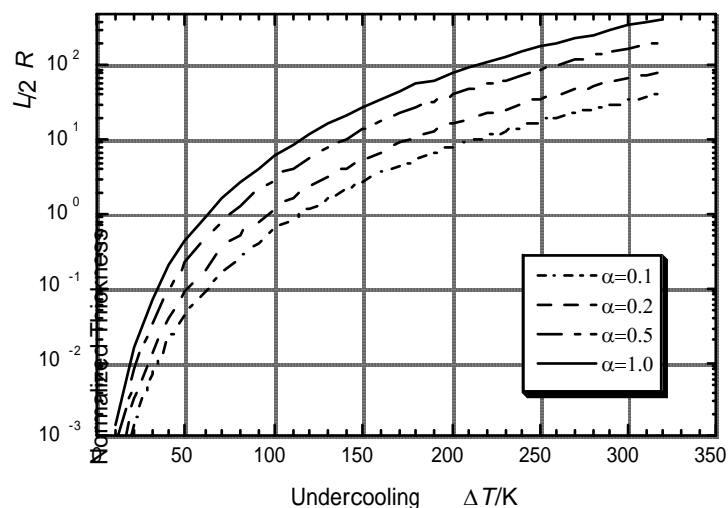
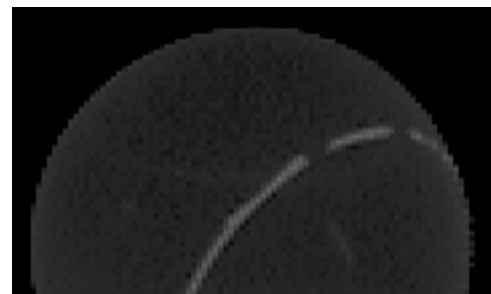


図 4.4 規格化された板厚 $L/2R$ の過冷度依存性。R は中立安定性のクライテリオンから求めた成長端半径の臨界値、 d_0 は 5.0 mm とした。

では薄板状、領域 Ⅰ ではファセットデンドライトというように、明確な違いがある。しかしながら、成長速度と過冷度の関係には領域 Ⅰ と Ⅱ で、対応する変化は認められない。この違いは一体何処にあるのだろうか。成長速度の解析に用いたデンドライト成長モデルは基本的には荒れた(rough)界面を前提にしており、原子・分子レベルで平坦(smooth)とされるファセット界面には適用されないと考えられている。領域 Ⅰ と Ⅱ で凝固界面形態が大きく異なるにもかかわらず同じモデルが適用できるということは、成長速度を測定した位置すなわち領域 Ⅰ における板状結晶の端面、あるいは領域 Ⅱ におけるファセットデンドライト先端は、荒れた界面であることを意味する。すなわち薄板状からファセットデンドライトへの形態変化は、板状結晶の端面あるいはファセットデンドライトの先端の安定性の問題であり、沿面成長から連続成長へとといった成長様式の遷移を意味しない。

Si や Ge といった半導体では成長中の界面がファセット面となることが多い。ファセット面の多くは低指数の特異面から構成され、Si では{111}が良く知られている。成長面がファセット的な形態を呈する場合、成長は特異面上のステップの運動によって記述される。ステップの移動速度は界面過冷度に比例するので過冷度が小さい場合の成長面の法線方向の成長速度 v は、

$$v = \beta_{st} p \Delta T_k \quad (4.1)$$

と表される。ここで β_{st} はステップのカイネティクス係数、 p はステップの密度である。 p はステップの間隔の逆数比例するので、界面の面方位が特異面方位からずれるにしたがって p は増大する。

過冷融液中に小さな結晶核が出現した場合を考えよう。結晶核が微細な場合は、Gibbs-Thomson 効果により結晶核の巨視的な形状は球で近似される。しかしながら特異面を{111}とした場合、成長とともに p の異方性により成長速度に異方性が生じる。 p の発散する水平方向の界面を荒れた面とすれば、成長とともに結晶核の形状は、球から扁平な楕円体に変化し、最終的には{111}を板面とする薄板状になると考えられる。したがって結晶核の直径を d_n とすれば、薄板状結晶の厚さ L は次式で表される

$$L = d_n + \int_0^{t_0} v dt \quad (4.2)$$

ただし t_0 は薄板状結晶が試料を掃過する時間であり d_0 を試料の直径とすれば $t_0 = d_0 / \mu \Delta T_k$ で近似することができる。また p としてラセン転位律速成長モデル

$$p = \frac{h_{st} \Delta T_k}{19 T_M \Gamma_k} \quad (4.3)$$

を仮定すれば式(4.2)は

$$L \cong \alpha d_0 p = \frac{\alpha d_0 h_{st} \Delta T_k}{19 T_M \Gamma_k} \quad (4.4)$$

となる。ただし α は β_{st} と μ の比($\beta_{st} = \alpha\mu$)であり $\alpha < 1$ とする。

図 4.4 は種々の α に対して規格化された板厚 $L/2R$ の過冷度依存性を表している。ここで R は中立安定性のクライテリオンから求めた成長端半径の臨界値であり、 d_0 は 5.0 mm とした。薄板状結晶の安定性のクライテリオンは $L/2R < 1.0$ と考えられるので、 α を 0.2 とすれば領域 から への遷移の臨界過冷度は 100K となり実験値に等しくなることが分かる。

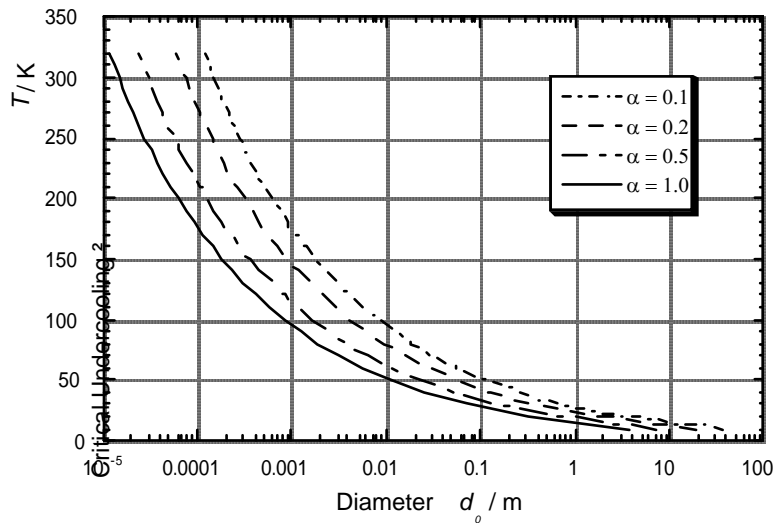


図 4.5. 領域 から への遷移の臨界過冷度の試料サイズ依存性。試料サイズの減少とともに臨界過冷度は増加する。

式(4.4)はまた領域 から への遷移の臨界過冷度が試料の大きさに依存することを示唆している。図 4.5 は臨界過冷度の試料サイズ依存性を示している。図から明らかなように領域 から への遷移の臨界過冷度は試料サイズの減少とともに増加し、 $d_0 = 1.0$ mm ($\alpha=0.2$)では 150K となる。

上述のように 100K 以下の過冷度で核生成させれば板面方位が{111}の薄板状結晶が成長する。この薄板状結晶を基板結晶として成長させれば、浮揚液滴の単結晶化が可能と考えられるところから、直径が 5.5mm の試料に関して単結晶化を試みた。

なお浮揚溶融試料のアスペクト比は 0.95 以上であった。図 4.6 は $\Delta T \sim 26$ K において種結晶により核生成させ結晶化させた試料の断面組織写真である。上部の 2 箇所に見られるが、双

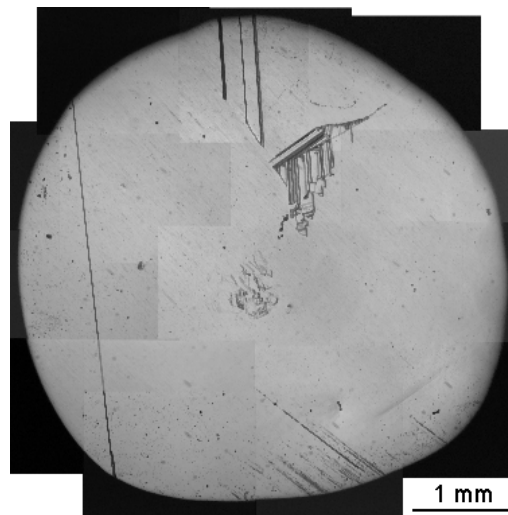


図 4.6. $\Delta T \sim 26$ K で核生成させた試料の断面組織写真。

晶の起点に微小なクラックが認められることから、この双晶は凝固膨張によって発生したクラックの先端の応力場を緩和するために生じたものと思われる。双晶面方位がほぼすべて一致しており、方位の異なるアイランド等も存在しないことから、結晶化は全体としては種結晶からエピタキシャルに進行したことがうかがえる。

図4.5で示したように試料サイズの減少は過冷度の制御を容易し、加えて凝固膨張による割れや双晶形成の頻度も小さくなることから単結晶化の条件は大きく緩和されと考えられる。これまでにアトマイズ法[3]やドロップチューブで作られている球状単結晶はこのサイズ効果によるものであり、本稿で示したような径の大きな結晶は未だ例がない。

まとめ

無容器プロセスについての紹介記事のつもりが、かなり長くなってしまった。では十分に書き尽くせたかということ、そうでもない。高温超伝導体、希土類系磁石合金といった、包晶相の直接成長、酸化物の表面張力の測定、準安定相の生成等々、残してしまったものは多い。いずれ機会を見て、ということで終わりにしたいと思います。誤謬その他、ご指摘を賜れば幸いです。最後に宇宙環境利用推進センターの奥村部長、重永さん、大変ご迷惑をお掛けしました。誌面を使って、お詫び申し上げます。

参考文献

- [1] T. Aoyama and K. Kuribayashi, *Acta mater*, **48** (2000), 3739.
- [2] J. Lipton, W. Kurz and R. Trivedi, *Acta metall.* **35** (1987), 957.
- [3] P. V. Evans, G. Devaud, T. E. Kelly and Yeon-Wook Kim, *Acta metall.* **38** (1990), 719.