

第5章 「きぼう」におけるファセット的セル状結晶成長実験

宇宙航空研究開発機構 稲富 裕光

横浜国立大学 芦田幹大、奥谷猛

Kibo Experiment on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth

Japan Aerospace Exploration Agency Yuko Inatomi

Yokohama National University Motohiro Ashida, Takeshi Okutani

ABSTRACT A faceted cellular array growth represented by a sawtooth interface is often observed in zone-melting recrystallization of thin-film silicon single crystals and bulk oxide superconductor. Since the morphological development of the interface causes segregation of dopants, great interest in understanding the pattern formation in faceted cellular array growth has been taken over 30 years. In situ observation experiments of faceted cellular array growth were carried out in transparent organic alloy, salol/*t*-butyl alcohol in a microgravity condition on the Japanese Experiment Module “KIBO” of International Space Station in 2009 and 2010. Growth rate of the crystal, and temperature and solute concentration fields in the melt were simultaneously measured by an amplitude modulation microscope and by a two wavelength interference microscope in order to evaluate the morphological instability of the solid/liquid interface taking account of released latent heat in faceting material. The brief summary of the obtained results at this point are as follows.

(1) Temperature and concentration distributions in the vicinity of the solid/liquid interface were successfully obtained with high resolution by using the in situ observation method. (2) The relationship between the growth rate and a kinetics undercooling at the S/L interface, which is known as a driving force of crystal growth, was obtained. (3) Breakdown of the growth interface occurred at the point with maximum kinetics undercooling. Splitting of the S/L interface was caused by the dense *t*-butyl alcohol, which decreased the melting point.

1. はじめに

半導体結晶や酸化物超電導体の融液成長において、平坦な固液界面からファセット的セル状組織への界面形態変化が報告され関心を集めてきた [1-3]。ファセットとは一般には宝石などで見られる小さい平坦面を指す。ファセット的セル状組織とはファセット面で構成された鋸歯状の成長界面形態で特徴付けられ、ファセット間にセル境界が形成される。界面の凹凸部はドーパントの偏析や欠陥形成の原因となるため、平坦界面の安定性とファセット的セル状組織との関連性は、高品質デバイスの創製技術の開発という観点からも非常に興味深い。しかしながら、ファセット的セル状凝固に関する研究は界面での成長カイネティクスの異方性を考慮する必要があるために金属的セル状凝固に比べて極めて少ない。

地上においては、固液界面近傍での凝固に伴う潜熱の放出による温度場の不均一分布、そして濃度場の不均一分布により密度差対流が発生する。凝固速度が対流の最大流速に比べ十分速い場合は、液相内の熱・物質輸送は対流の影響を殆ど受けないのは言うまでもない。この条件は極めて大きい過冷度からの急速凝固では達成され得るものである。しかしここで述べている一方向凝固ではその成長速度は低く、対流の存在が無視できない。

一方、微小重力環境では浮力対流の影響を極力抑制することが出来るため、熱物質輸送過程を単純なモデルで扱うことが出来るようになり、またそれらの計測が容易になるので、ファセット結晶成長のメカニズム

を理解し易くなる。ISS が提供する微小重力環境を利用する理由は以下の通りである。(1) 実用上重要なファセット成長は合金系であるため、試料として混合物質を用いる。無重力の場合、結晶成長を始める前に液相中の濃度を拡散のみにより均質化させるため長時間が必要になる。(2) 結晶形態観察及び液相中の温度・濃度分布の観察にあたっては、複数のパラメータについて繰り返し実験を行うことで系統的データを取得しなければならない。

そこで、著者は ISS の“きぼう”に搭載されている溶液結晶化観察装置(SCOF)を利用する2番目の宇宙実験として、「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」(略称:FACET)を2009年、2010年に実施した。本研究ではファセット的セル状成長を行う低融点の透明有機物質であるザロール/*t*-ブチルアルコール混合物を用いて、その一方向凝固過程における固液界面の形態変化、および成長界面近傍の温度・濃度分布の同時測定を行った。そして、成長カイネティクスと融液中の熱・物質輸送過程双方を考慮に入れて上記セル状組織の形成機構と界面形態の安定性を明らかにすることを目的とした。本研究テーマ提案者は栗林一彦教授(元 ISAS)であり、1993年に JEM の一次選定テーマとなった。その後、2002年の STS-R2 シャトルミッションによる早期の実験実施が頓挫して2004年に再び JEM 実施を目指すこととなり、本テーマが著者に引き継がれた。2009年にきぼう実験に至ったものの、装置冷却のための気流により干渉縞の不規則な揺れが発生すること、そしてその揺れのために温度・濃度分布の分離が不可能なことが判明した。そこで2010年に気流の影響を低減する光路カバーを打ち上げて再実験を実施した。

2. 実験手法

試料として化学的に安定な透明有機物質であるザロールと *t*-ブチルアルコールの混合物を用いた。ザロールは市販特級試薬を10回、帯溶融精製したものを用いた。石英ガラス製試料セルの中にザロールに *t*-ブチルアルコールを数 mol% 添加した融液を注入し、濃度調整しながら複数の試料セルの底部に面方位が揃った種結晶を仕込んだ。試料セル両端の温度を2つのペルチェ素子を介してPID制御することにより結晶の成長・部分溶融を行った(図 1a)。試料内の温度計測は試料セル内に配置された2対の微細熱電対を用いて行った。*t*-ブチルアルコール濃度の異なる試料セル2つを内蔵した供試体カートリッジ(図 1b)を溶液結晶化観察装置(SCOF)に組み込んだ。

結晶成長手順は以下の通り。

- 1) 試料セルを室温から昇温して、温度勾配を与えた状態でセル内の結晶を一部溶融した。この溶融後の界面位置は種結晶より前方とした。
- 2) ほぼ平坦な界面を得るためにいったん温度を下げた後、試料セル中の2本の熱電対先端の位置が固液界面を挟む配置となるように試料セル両端の温度を設定した。その際、固液界面および熱電対が観察視野内に収まるようにする。その温度で数時間保持して、界面形状が平坦となりかつ液相内の濃度分布が均一となるようにした。
- 3) 温度勾配を維持したまま所定の冷却速度で一方向凝固を開始し、全て固化させた。

本実験での観察装置である SCOF は2波長マツハツエンダー型干渉顕微鏡と振幅変調顕微鏡を搭載している(図 2)。温度・濃度分布は前者、固液界面形状の変化は後者により観察し、それぞれ SCOF に内蔵されたハードディスクに記録された。2波長干渉顕微鏡を用いた温度場・濃度場同時計測による固液界面近傍の融液中の濃度、温度分布の算出方法は以下の通りである。

- 1) 測定条件における液相の濃度 C 、温度 T 、波長 λ_1 、波長 λ_2 での屈折率 $n_1(T, C)$ 、 $n_2(T, C)$ 、そしてそれらの屈折率の濃度、温度に対する微係数

$$\alpha_1 = (\partial n_1 / \partial C)_T, \alpha_2 = (\partial n_2 / \partial C)_T, \beta_1 = (\partial n_1 / \partial T)_C, \beta_2 = (\partial n_2 / \partial T)_C, \quad (1)$$

を凝固実験前に予め求めておく。ここで添え字 1、2 は波長 λ_1 、波長 λ_2 に対応する。

2) 凝固開始時の液相中の濃度および温度分布を次の手順で求める。十分な濃度均質化処理後は、融液中の屈折率勾配は温度勾配にのみ対応するから、2本の熱電対先端位置 $(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}})$ での温度と液相の干渉縞像、そして式(1)から液相中の初期温度分布 $T_0(x, y)$ を求める。また、界面温度およびザロール／トープチルアルコールの平衡状態図 [4]から初期濃度 C_0 を求める。

3) 一方向凝固の進行とともに液相中に配置された熱電対の先端位置近傍の温度、濃度も変化するため、以下の式からその場所での濃度、温度の時間変化 $\delta C(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}, t)$ 、 $\delta T(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}}, t)$ を求める。

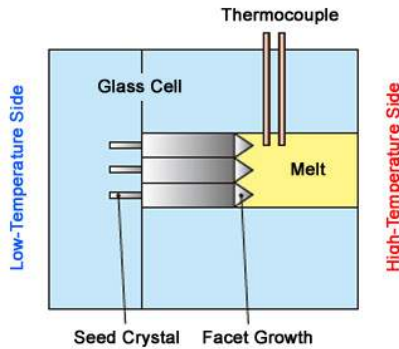
$$\begin{pmatrix} \delta C_{\text{ref}} \\ \delta T_{\text{ref}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1} \begin{pmatrix} \beta_2 & -\beta_1 \\ -\alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta n_1 \\ \delta n_2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

4) 時刻 t までの干渉縞像から、 $(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}})$ での値を基準とした相対的な屈折率分布 $\Delta n_1(x, y, t)$ 、 $\Delta n_2(x, y, t)$ を求めることができる。 $(x_{\text{ref}}, y_{\text{ref}})$ を基準とした相対的な濃度分布 $\Delta C(x, y, t)$ および温度分布 $\Delta T(x, y, t)$ は式(2)と同じ形の以下の式により求めることができる。

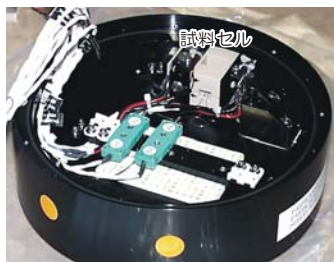
$$\begin{pmatrix} \Delta C \\ \Delta T \end{pmatrix} = \frac{1}{\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1} \begin{pmatrix} \beta_2 & -\beta_1 \\ -\alpha_2 & \alpha_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

5) 従って、最終的に濃度、温度分布 $C(x, y, t)$ 、 $T(x, y, t)$ が以下の式で求められる。

$$\begin{pmatrix} C \\ T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_0 \\ T_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \delta C_{\text{ref}} \\ \delta T_{\text{ref}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta C \\ \Delta T \end{pmatrix}. \quad (4)$$



(a) 試料セルの模式



(b) 供試体カートリッジ

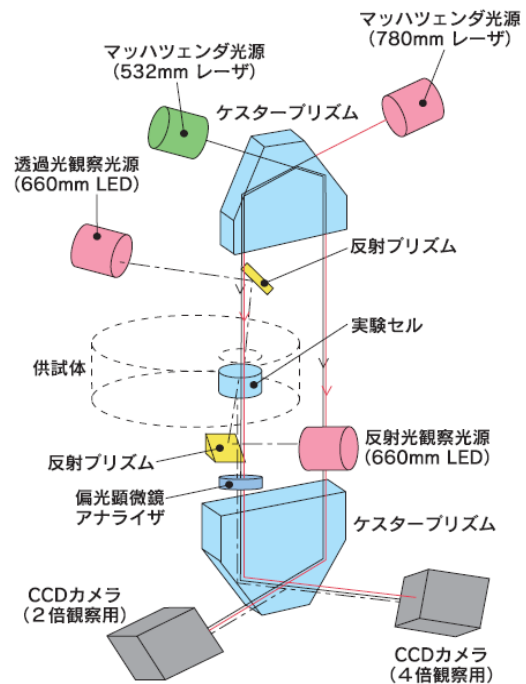


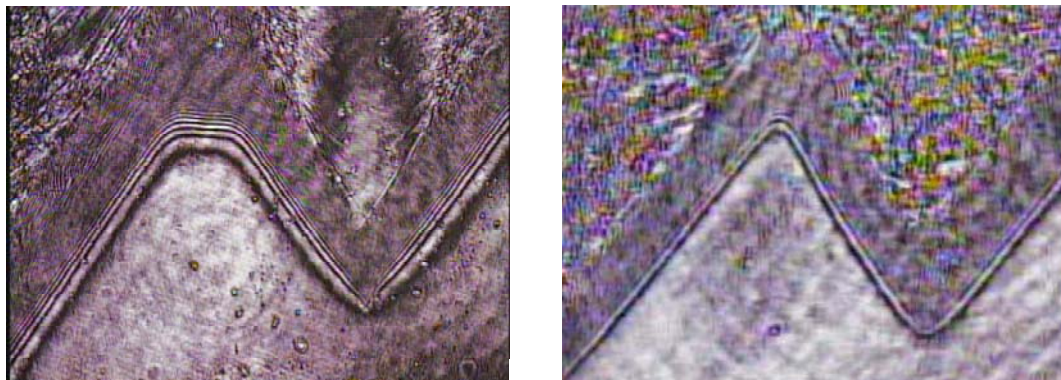
図2 SCOFの概念図

図1 供試体

得られた画像の倍率は2倍および4倍であり、それらを同時に使うことで、熱電対を含む広い視野での観察および局所的な観察を行った。結晶化の進行に伴い視野の移動が必要になるので、リアルタイムでのダウンリンク画像を見ながら、視野移動のコマンドを打った。その際、2倍系の観察視野の中に熱電対先端が少なくとも1つ以上入るようにした。実験時間が長い場合は複数の可視帯(AOS)、非可視帯(LOS)を跨いだため、AOS 時の画像データはリアルタイムでダウンリンク、LOS 時は“きぼう”内の画像処理装置に記録されたデータを実験後にダウンリンクした。得られた画像データや温度などアナログデータを元に、固液界面近傍での濃度・温度分布および界面形態変化を算出し、過冷却度と成長速度の関係などを求めた。

3. 実験結果

以下、現在進めている解析の途中経過を記す。図3は、融液中の等屈折率分布を表すよう干渉縞を調整して得られた画像である。冷却速度が図(a)と(b)で4倍違うので成長速度も同程度の違いがあるが、界面近傍での干渉縞は両者ともほぼ界面に平行となっている。等屈折線が等濃度線ないし等温度線にそのまま対応する訳ではないが、界面前方にほぼ平行に濃度、温度の薄い境界層が形成されているであろうことが分かる。また、ザロール混合物におけるブレイクダウンの発生時間が、同じ温度制御条件での純ザロールの場合と比較して早いことを明らかにした。これは、この系において、純ザロールの場合にも観察された負の転温度勾配に加えて、凝固に伴う濃度勾配の発生も界面不安定化の駆動力となっており、純ザロールの場合に比べて不安定化が促進されたと推測される。また、ブレイクダウンはファセット斜面中腹部から凹部にかけての領域で生じた。なお、地上実験(図4)ではセル凹部からセル凸部へと向かう界面に沿った対流が発生し、ブレイクダウン時の界面形状変化の再現性に乏しかった[5]。



(a) 冷却速度 0.5K/min、温度勾配 7K/cm

(b) 冷却速度 2K/min、温度勾配 7K/cm

図3 光源波長 780nm で観察した等屈折率分布像。各画像の横幅は実寸法 1.6mm に相当。

外部温度勾配 15K/cm の条件における界面に沿ったカイネティクス過冷却度分布の測定を行ったところ、ブレイクダウンが観察されたのはカイネティクス過冷却度が $\Delta T_K = 4.4\text{K}$ (冷却速度 1K/min の場合)、 $\Delta T_K = 6.0\text{K}$ (冷却速度 2K/min の場合)の箇所であった。この結果は、セル先端でカイネティクス過冷却度 $\Delta T_K = 0$ となり分裂が生じるとする Shangguan のモデル [6]とは異なり、カイネティクス過冷却度が最大となっている。Shangguan モデルのように界面前方の温度勾配を常に正とすると、濃度勾配とのバランスによって組成的過冷領域の有無が決まる。しかし、大きな凝固潜熱の放出によって温度勾配が負になる場合、その絶対値にかかわらず界面前方に組成的過冷が生じているので界面上のどこでもセル分裂の必要条件は満たされていると考えられる。何故上記の箇所で ΔT_K が最大となるのかは今後の検討課題ではあるが、 ΔT_K が最大の箇所では界面に垂直方向の成長速度が面内で最も速く、その結果放出される凝固潜熱によって温度勾配

が他よりも大きな負の値となりかつ濃度勾配が急峻になる。そのため、他の箇所と比べ界面前方に大きな組織的過冷却領域が出来るため優先的に不安定化が起こりやすくなると考えてよいだろう。

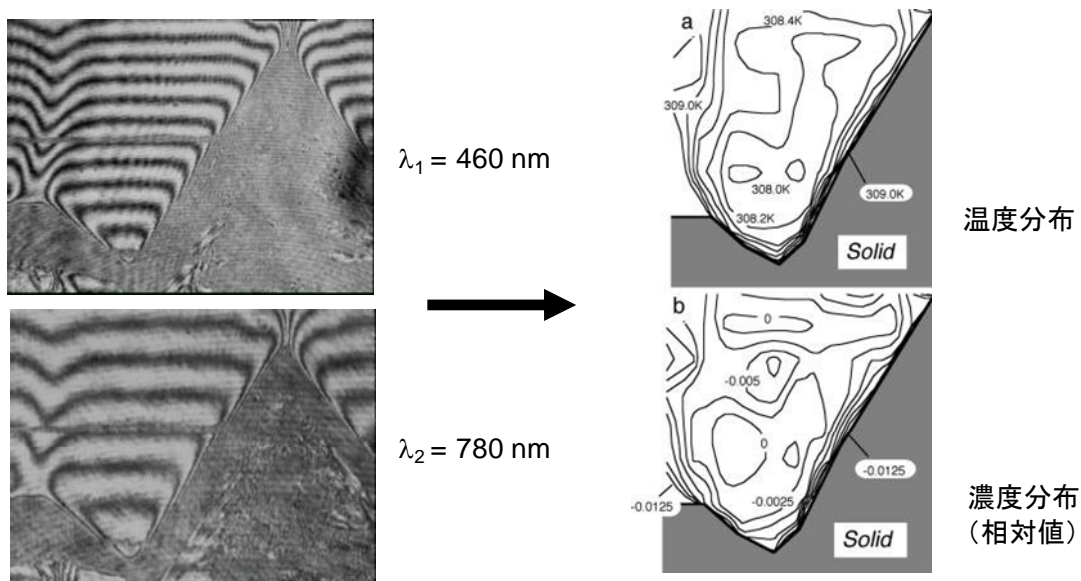


図4 ゼロール/tertブチルアルコール系を用いた地上での観察例

4. おわりに

地上では対流の擾乱により界面ごく近傍での温度場・濃度場の高精度同時計測自体が極めて困難であり、“きぼう”の微小重力環境と干渉縞解析の併用によって世界で初めてそれらの計測が達成されたと言える。現在、2009年度実施分の解析を進め、2010年度の結果と併せて再現性等の検討を進めている。

5. 謝辞

地上実験、装置開発、試料調製、ISS 実験調整など本プロジェクトに携わってこられた皆様に心からの感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] M. W. Geis, H. I. Smith, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: “Solidification-Front Modulation to Entrain Subboundaries in Zone-Melting Recrystallization of Si on SiO₂”, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1178.
- [2] L. Pfeiffer, S. Paines, G. H. Gilmer, W. Saarloos and K. W. West: “Pattern Formation Resulting from Faceted Growth in Zone-Melted Thin Films”, *Phys. Rev. Letters* **96** (1985) 856.
- [3] Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiobara and S. Tanaka: “Model for Directional Solidification of YBa₂Cu₃O_x Superconducting Oxide”, *J. Japan Inst. Metals* **56** (1992) 810.
- [4] T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: ““In-situ Observation of Faceted Cellular Array Growth in Transparent Organic Material””, *Proc. IUMRS-ICAM-93* 3A, Tokyo, Japan, Aug. 1994, pp.637-641.
- [5] Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: “Real-time Observation of Faceted Cellular Growth”, *Microgravity Q.*, **3** (1993) 93.
- [6] D. K. Shangguan and J. D. Hunt: “Experimental and numerical study of pattern formation in faceted cellular array growth”, *Met. Trans. A* **23A** (1992) 1111.