

## 641 THM 化合物半導体結晶育成中における固液界面形状制御

The solid/liquid interface shape control during the compound semiconductor crystal growth by the THM.

○大久保俊介 (静大院) 正 岡野泰則 (静大工) S. Dost (Uvic)

Shunsuke OHKUBO, Yasunori OKANO, Department of Materials Science & Chemical Engineering,  
Shizuoka University, Johoku3-5-1, Hamamatsu, Shizuoka, 432-8561

S. Dost, University of Victoria, Canada

### 1. 緒言

化合物半導体は、電子デバイスやレーザー技術などに使用され、それぞれ目的に応じて組成比を制御することにより物性を変化させることができる物質である。その化合物半導体は、CZ 法、VB 法、FZ 法などの融液成長法や、LPE 法、THM などの溶液成長法により作製される。本研究では、圧膜やバルク単結晶の育成に適している Traveling Heater Method (THM)について取り扱う。

THM における結晶育成中、溶液内には、温度差及び濃度差による自然対流が発生し、溶液内の温度や濃度、固液界面形状に影響を及ぼす。特に、固液界面形状は、結晶の品質を大きく左右する。そこで、他の結晶成長法と同様、高品質な結晶を再現性良く作製するために、種付けや温度勾配等、装置の最適操作条件の設定が極めて重要となる。

しかし、THM では結晶成長速度が数 mm/day と極めて遅いため、実験的に操作パラメーターを変化させ、試行錯誤的に最適条件を探索することは得策ではない。そこで数値解析を活用した研究が注目される。

また、結晶成長は流動、熱移動、物質移動が複雑に関与した現象であるため、これらを全て考慮した上で固液界面の移動まで解析した例<sup>[1,2]</sup>は必ずしも多くない。

そこで THM をシミュレートするための数値解析コードを作成し、固液界面形状を制御することを目的として、るつぼの壁に定常及び非定常の回転を加えたり、るつぼへの加熱温度分布を変化させた解析を行い検討した。

### 2. 数値解析

Fig. 1 に解析モデル図、及びるつぼの壁への加熱温度分布を示す。Ga 溶液から GaSb 結晶を作製する場合を想定し、るつぼ側面の温度分布は実際の結晶成長時に測定した値を与えた<sup>[3]</sup>。T1 は原料仕込み用、T2 は結晶育成用の温度分布である。またるつぼの大きさも実際の結晶成長で用いた大きさとし、材質は石英を想定している。溶液は非圧縮性 Newton 流体とし、Bussinesq 近似が可能、対流は層流で二次元軸対称流という仮定を用いた。またヒーターの移動速度が極めて遅いためその影響については無視した。

支配方程式には、右に示すような(1)~(4)を用いた。

固液界面の位置と形状を決定するために、界面上の濃度と温度のバランス式を、固液相図を用いて連立して解析した。

これらの境界条件や支配方程式を流関数・渦度を用い変換を行い無次元化し、固液界面上に計算格子を配置するために境界固定法<sup>[4]</sup>を用いて座標変換し、有限差分法により離散化し、SOR 法にて数値解析を行った。

対流項には三次の風上差分を用い、時間進行には完全陰解法を適用した。さらに、るつぼの壁に非定常回転を加えるため ACRT(Accelerated Crucible Rotation Technique)<sup>[5,6]</sup>を用いた。

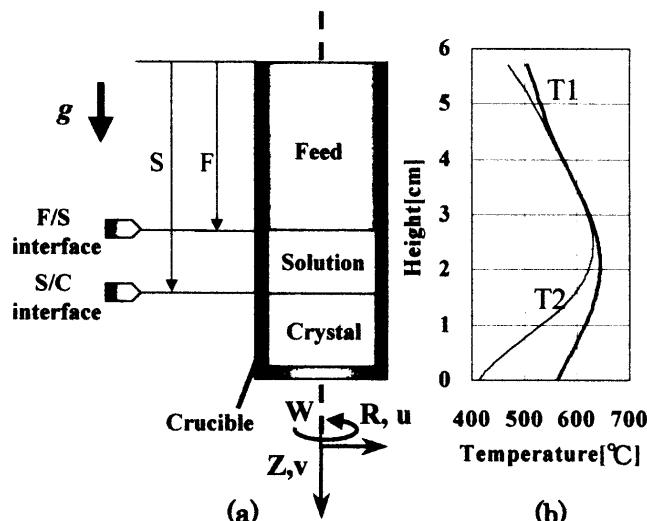


Fig.1 The schematic diagram for the analysis (a) and measured temperature distributions along the crucible wall (b).

#### ・連続式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

#### ・Navier-Stokes 式

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{w^2}{r} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + v \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) \right] + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\} \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial r} + v \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{u}{r} w \\ = v \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rw) \right] + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right\} \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \\ + g \beta_r \Delta T + g \beta_c \Delta C \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

#### ・拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial r} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \right] \quad (3)$$

#### ・エネルギー方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} + v \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] \quad (4)$$

### 3. 結果及び考察

るつぼ内を熱伝導のみ解析し定常となったものを初期値とし、定常回転を加えて 100 分解析する。この 100 分後の結果を新たに初期値とし、ACRT による非定常回転を加えながらさらに 100 分解析をした。ACRT において、るつぼの壁に与える速度は  $V_\theta = v^* a \sin(\omega t + \pi/2)$ 、 $v^* = (2\pi R/60)$ 、R はるつぼ内径である。振幅を  $a=3, 5, 7[\text{rpm}]$  と変化させ、 $\omega=1.2\pi$ (周期=100[sec])とした。

Fig. 2 に、T1 の温度分布のもと、定常回転(3, 7[rpm])及び非定常回転(振幅  $a=3, 7[\text{rpm}]$ )をるつぼの壁に加えた時の結果を示す。定常回転では、結晶成長面は溶液に対して凹であるのに対し、ACRT を適用することにより固液界面形状が反転することが分かる。これは、溶液内の自然対流に強制対流が加わることにより、固液界面付近における濃度勾配が変化するためと推測される。また、振幅を変化させることにより、溶液内の対流の強さに違いが表れ固液界面の形状に影響が表れる。

Fig. 3 は、ACRT の周期を変化させた場合のるつぼ内の様子を示す。 $\omega=1.2\pi$  (周期 100[sec])の方が  $\omega=0.6\pi$  (200[sec])に比べて対流の強いことが分かる。また、 $\omega=0.6\pi$ の方が擬定常な状態の固液界面形状を早く形成することが分かる(Fig. 4)。このように周期を変化させることによって、溶液内の対流を強めたり弱めたりすることが可能で、周期を長くすることにより、早く固液界面形状を擬定常な状態にできる。

回転をるつぼの壁に加える以外の、固液界面を制御する方法として、るつぼの壁への加熱温度分布を変化させた場合の解析も行った(Fig. 5)。この解析では、るつぼの壁に回転は加えていない。図に示すように、固液界面の形状は、T1 の温度分布では溶液に対して凹型、T2 の場合は凸型になっているのが分かる。したがって、るつぼ壁の加熱温度分布も固液界面形状を制御できることが分かる。

### 4. 結言

THM による結晶育成時における固液界面形状の制御を目的として数値解析を行った。

その結果、るつぼの壁に定常回転を加えた場合、固液界面形状は溶液に対して凹型となり、非定常回転を加えると形状は凸型となった。これらの形状は、非定常回転の場合、回転の振幅や周期に依存して変化する。

一方、るつぼの壁への加熱温度分布を変化させることによっても、固液界面を制御できることが分かった。

以上より、るつぼの壁への非定常回転及び加熱温度分布は、結晶育成時の固液界面形状を制御する上で重要な操作因子になりうるといえる。

### 5. 引用文献

- [1] S. Matsumoto et al., Int.J.Heat Mass Transfer, 40 (1997) 3237.
  - [2] C.W. Lan and D.T. Yang, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 3 (1995) 71.
  - [3] Y.Okano et al., Proc. CANCAM 99, p.401 (1999).
  - [4] T.Saitoh, Trans ASME, J.Heat Transfer, 100 (1978) 294.
  - [5] H. J. SCHEEL and E. O. SCHULZ-DUBOIS, J. Crystal Growth, 8 (1971) 304-306.
  - [6] H. J. SCHEEL, J. Crystal Growth, 13/14 (1972) 560-565.
- 以上

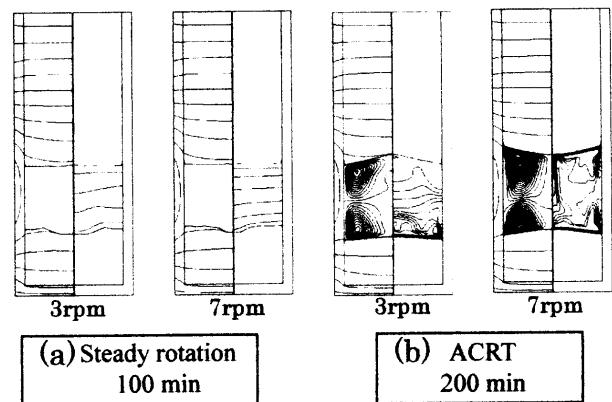


Fig. 2 The effect of steady (a) and unsteady (b) rotation on the flow and concentration fields in the solution. Left half: Stream lines in the solution & iso-thermal lines, Right half: Iso-concentration ( $Gr_T=10^3$ ,  $Gr_C=-10^4$ , T1).

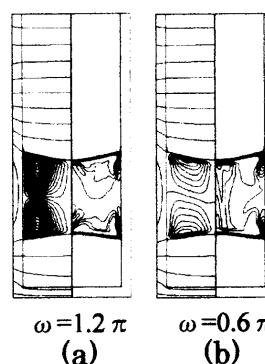


Fig. 3 The effect of  $\omega$  on flow and concentration.  
Period = 100[sec]…(a),  
200[sec]…(b).

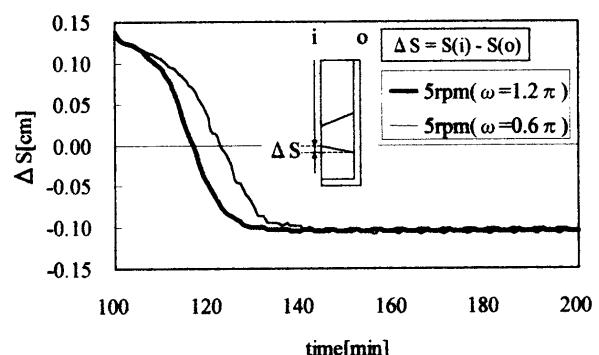


Fig. 4 The effect of  $\omega$  on  $\Delta S$

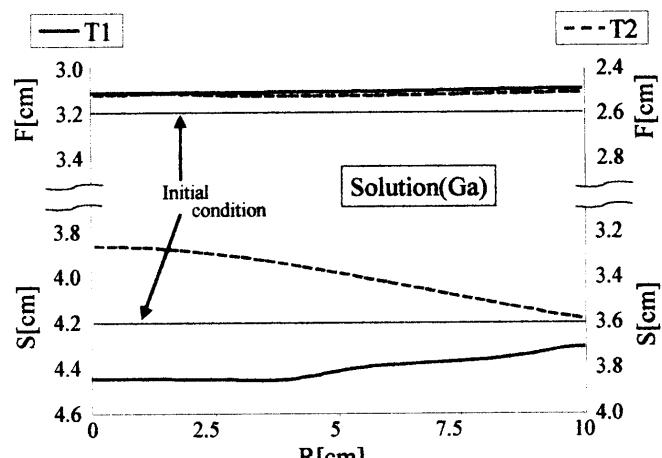


Fig. 4 The solid/liquid interface shapes dependence on the temperature along the crucible wall (T1 or T2).