

氏名	あべ けいた 阿部 敬太
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成27年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	結晶成長炉内の熱・物質輸送特性の精密解析と評価
指導教員	東北大学教授 塚田 隆夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 塚田 隆夫 東北大学教授 青木 秀之 東北大学教授 猪股 宏

論文内容要旨

【第1章：序論】

単結晶材料は電子・光学素子等の基盤材料として利用されており、昨今の情報通信機器の高度化を担っている。これら単結晶材料の工業的な成長法に共通するのは、高融点の固体原料を加熱、融解した後、冷却、凝固するといった高温プロセスであるため、プロセスの設計、最適化の指針を得るために必要な伝熱、対流、物質移動、相変化といった炉内現象の実験的把握が困難であるという点である。そのため炉内現象の把握に数値シミュレーション、特に炉内の全構成要素を解析対象とする総合熱解析が近年用いられている。本研究では、まずふく射伝熱の解析精度の向上を目的として、酸化物単結晶 Czochralski (CZ) 炉を対象とした総合熱解析法の改良を行った。続いて、均一組成の混晶系結晶成長法として期待される Traveling Liquidus Zone (TLZ) 法を対象とした総合熱解析法を開発し、最近実施された微小重力下における SiGe 結晶成長実験の全容を明らかにした。

【第2章：屈折率の異なる多相領域のふく射伝熱解析法の開発】

酸化物単結晶はふく射に対して透明あるいは半透過性であり、結晶表面において屈折や鏡面反射を伴うが、これらを考慮した結晶成長プロセスの総合熱解析は少なく、拡散反射面を対象とした解析がほとんどであった。本章では、従来の酸化物単結晶成長用 CZ 炉の総合熱解析 (Kobayashi et al. 2002 など) におけるふく射伝熱解析の精度向上を目指して、既存のふく射要素法 (REM²) (Maruyama and Aihara 1997) を屈折率の異なる領域境界での屈折、鏡面反射を扱えるように拡張し、その妥当性を検証した。

REM²は、3次元任意形状の閉空間対象領域を、拡散および鏡面反射を伴うふく射面要素と吸収・放射・散乱を伴うふく射体積要素に分割し、各要素から射出した光線を追跡すること(光線追跡法)により、式(1)で定義される各ふく射要素*i, j*間の減衰形態係数 F_{ij}^E を計算する。

$$F_{ij}^E = \frac{\text{ふく射要素}j\text{に到達しその要素によって減衰されるエネルギー}}{\text{ふく射要素}i\text{から放射されるふく射エネルギー}} \quad (1)$$

ここで、光線が屈折率の異なる2相界面（鏡面反射面）に到達した際には屈折、反射の法則に従い光線を2分するよう改良した。このときの反射率はFresnelの式に従うものとした。温度分布の計算は、減衰形態係数とふく射エネルギー収支式から、各体積要素の発熱量および面要素の熱流束を求め、エネルギー方程式の発熱項および境界条件に代入することで行う。

本解析の妥当性の検証は、既往の研究の結果（Tan et al. 2002）との比較により行った。対象は半透明な鏡面から成る3層構造物と、その周囲の非ふく射性ガス層、さらにその外側の黒体面で構成され、3層構造物内の一方温度分布を計算した。解析結果は既往の結果と良好に一致し、本手法が妥当であることがわかった。

【第3章：拡散・鏡面反射面からなる酸化物単結晶成長用CZ炉の総合熱解析法の開発】

LiNbO₃など多くの酸化物単結晶の成長法には、融液に種結晶を接触させ回転させながら徐々に引き上げることで円筒形の単結晶を成長するCZ法が用いられ、総合熱解析による検討もこれまで多く行われてきたが、結晶表面を拡散面とした場合がほとんどであった。本章では第2章で開発した手法を既存の軸対称総合熱解析モデル（Kobayashi et al. 2002）に導入することにより、ふく射の屈折・鏡面反射を考慮した総合熱解析法を開発し、炉内温度分布に及ぼす結晶およびその表面のふく射特性の影響を検討した。

解析では、LiNbO₃単結晶（直径22.8 mm）成長用高周波加熱CZ炉全体を対象とし、以下を仮定した。1：擬定常状態、2：融液内伝熱は熱伝導支配、3：結晶はふく射に対して半透過性であり非散乱体、結晶以外は不透明体、4：結晶表面は鏡面、その他の面は拡散面、5：ガス相は非ふく射性媒体、6：物性値の温度・波長依存性はない、7：固液界面形状は融点の等温線。REM²と総合熱解析法の統合は以下の手順で行う。(1) 炉内温度分布に基づき、REM²により各ふく射体積要素の発熱量および面要素の熱流束をそれぞれ求める。(2) (1)の結果に基づき、総合熱解析により、炉内温度分布および固液界面形状を求める。(3) 固液界面形状が収束するまで(1)、(2)を繰り返す。総合熱解析の数値解析手法には有限要素法を用いた。

解析結果では炉内温度分布に及ぼす結晶表面のふく射特性、すなわち結晶表面での鏡面反射および拡散反射の影響を検討した。なお、拡散面のふく射伝熱解析には従来のモデル（Kobayashi et al. 2002）であるP1法を用いた。本解析、P1法による炉内温度分布は結晶の肩部を除きほぼ一致した。また、結晶表面を鏡面とした場合は肩部で半径方向の温度勾配が増大した。これは結晶中心軸近傍から射出されるふく射の光線の多くは結晶肩部表面への入射角が小さいためガス側へ透過するが、結晶周囲近傍から射出するふく射の光線は入射角が大きく、その多くが全反射するため、結晶外部への熱損失が減少することによる。

【第4章：微小重力下におけるSiGe結晶成長用TLZ炉の総合熱解析法の開発】

シリコン（Si）とゲルマニウム（Ge）の混晶であるSi_{1-x}Ge_x結晶、特にSi_{0.5}Ge_{0.5}（以下SiGeと表す）結晶は高速低消費電力の半導体デバイス基板として期待されているが、組成が均一な大口径結晶の工業的成長法は未だ確立されていない。TLZ法（Kinoshita et al. 2002, Adachi et al. 2005 など）は現在唯一のSiGe結晶成長法であるが融

液内に発現する温度差および Si と Ge の濃度差起因の浮力対流により大口径化には至っていない。TLZ 法は、溶液成長法の一つであり、温度勾配炉内で Ge 熔融帯を形成し、熔融帯内の溶質 (Si) 濃度をほぼ飽和濃度に (液相線に一致するように) することで、相図に従い溶質濃度勾配を温度勾配により制御できるのが特徴である。ここで、結晶成長は熔融帯内の濃度勾配による拡散を駆動力として進行するので、成長界面の温度を一定に保つことにより、その温度に対応した均一組成の単結晶を得ることができる。このような背景から、TLZ 法を大口径 SiGe 結晶成長法として確立するために、成長法の原理原則の確認、さらには結晶成長に及ぼす重力の影響を明らかにすることを目的とし、2013 年 2 月から 2014 年 7 月にかけて対流を抑制できる国際宇宙ステーション (ISS) にて結晶成長実験が計 4 回行われた (Kinoshita et al. 2014)。しかし、実験により得られる情報は限られており、まして結晶成長時の炉内現象を直接観察することは不可能である。そこで、本章では数値シミュレーションにより炉内現象を明らかにし、成長結晶の特性と炉内現象との関係を検討するために、ISS における TLZ 法による SiGe 結晶成長プロセスを対象とした新たな総合熱解析法を開発した。

解析では BN ルツボ、Si フィード、Ge 融液帯、Si シード、SiGe 単結晶を対象とし、系内温度分布、融液内および結晶内 Ge 濃度分布、固液界面形状を計算した。なお、結晶径は 10.2 mm である。解析にあたっては以下を仮定した。1 : 軸対称, 2 : 融液内対流を無視, 3 : 物性値の温度・濃度依存性はない, 4 : 結晶成長に伴う潜熱を無視, 5 : 過冷却はない。数値解析手法には境界適合座標系による有限差分法を用いた。温度場の境界条件であるルツボ外表面温度は温度勾配炉全体の総合熱解析により求めた。炉幾何学形状や実験条件は ISS における実験と同じとした。なお総合熱解析には ANSYS Fluent 15 を用いた。

解析結果では TLZ 法による結晶成長に伴う温度分布および融液内 Ge 濃度分布の経時変化を検討した。加熱開始当初は、上下の Si が Ge 融液中に溶解するため熔融帯幅が上下に広がった。また、結晶成長に伴い、固液界面形状は湾曲し、融液中の Ge 量の減少により融液帯幅が短くなり、7430 min で結晶が 16.9 mm 成長した。

【第 5 章 : 国際宇宙ステーションにおける SiGe 結晶成長用 TLZ 炉内現象の解明】

本章では第 4 章で開発した手法を用いて、ISS における SiGe 結晶成長実験 (Kinoshita et al. 2014, Kinoshita et al. in press) で得られた Ge 組成分布の検討を行った。

中心軸における結晶長さ方向の Ge 組成分布を検討したところ実験の Ge 組成分布は極小値を示した。また試料を封入した金属カートリッジは実験中に表面が酸化し、放射率が増加することがわかった。計算においては、総合熱解析にて金属カートリッジ表面の放射率の増加を考慮した場合、Ge 組成分布の極小値を再現し、放射率が増加しない場合は極小値を示さなかった。次に、均一組成を実現する実験条件の設定法を提案した。結晶内組成は結晶化時の温度で決まるため、得られた結晶内組成と目標の組成 ($\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$) との差を相図を用いて温度差に変換し、それをヒーター設定温度に考慮した。提案した方法でヒーター温度を最適化し、数値シミュレーションにより組成分布を予測したところ結晶内組成は均一になることがわかった。また、半径方向の組成分布を検討した

結果、軸方向に比べ組成変動が小さいことがわかった。

【第6章：総括】

本章では総括を述べた。

論文審査結果の要旨

電子素子、光学素子、表面弾性波素子として情報通信機器等に用いられる単結晶材料は、工業的な生産をする際には高品質化、大口径化、低コスト化などの要求を受ける。現代では、それらの要求を満たすために、数値シミュレーション、特に結晶成長炉内の全構成要素を考慮した総合熱解析と呼ばれる手法により炉内現象が理解され、プロセスの最適化指針が検討されている。

本論文では、まず酸化物単結晶成長用 Czochralski (CZ) 炉を対象とした伝熱解析の高精度化を行い、次いで均一組成の混晶系結晶成長法として期待される Traveling Liquidus Zone (TLZ) 法の総合熱解析手法を開発し、最近実施された微小重力下における SiGe 結晶成長実験の全容を明らかにしている。いずれも数値シミュレーション手法を開発・改良し、結晶成長炉内の諸現象を理論的に検討したものであり、全編 6 章より構成されている。

第 1 章は、序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、酸化物単結晶成長用 CZ 炉の総合熱解析におけるふく射伝熱解析の精度向上を目的として、結晶表面/周囲雰囲気のような屈折率の異なる鏡面反射面を含む多相領域を解析可能なふく射伝熱解析法を開発している。解析結果を既往の研究結果と比較し、良好な一致が得られたことから、本開発手法の妥当性を示している。また、本手法を模擬 CZ 炉に適用して結晶内温度分布に及ぼす光学厚さの影響を明らかにしている。本手法は、従来手法に比較し、高精度かつ工学的に有用な解析法である。

第 3 章では、第 2 章で開発した手法を、従来の酸化物単結晶成長用高周波加熱 CZ 炉の総合熱解析法に適用し、拡散・鏡面反射面からなる酸化物単結晶成長炉の総合熱解析法を開発している。解析結果を、結晶表面を拡散面として近似した従来の方法と比較することにより、炉内温度分布に及ぼす結晶表面のふく射特性の影響を明らかにしている。また、本手法を用いて、結晶内温度分布あるいは固液界面形状に及ぼす結晶の光学厚さや屈折率の影響も明らかにしている。得られた結果は、工学的に有用な知見であり、また本総合熱解析法は工業的に利用されている CZ 炉の開発・最適化において有用な手法である。

第 4 章では、国際宇宙ステーション (ISS) において行われた TLZ 法による SiGe 結晶成長実験 (Hicari 実験) の結果を検討するために、新たな総合熱解析手法を開発している。解析では、結晶成長プロセスに伴う炉内全構成要素の温度分布、融液内の濃度分布、固液界面形状、結晶内の組成分布を求めることができる。本解析手法により得られた結果を示すことにより、実験では測定できない、結晶成長プロセスに伴う諸現象の詳細を、本手法により理解できることを明らかにしている。本解析手法は、機会の少ない宇宙実験、また情報量の限られた ISS での実験結果を検討する上で極めて有用な手法である。

第 5 章では、第 4 章で開発した手法を用いて、ISS において行われた TLZ 法による SiGe 結晶成長実験の結果を検討している。特に、結晶品質として重要な指標である結晶内の組成分布について検討しており、試料を封入する金属カートリッジ表面の酸化が結晶内の軸方向の組成分布に影響を及ぼすことを明らかにしている。また、結晶内組成分布をより均一にするためのヒーター温度履歴の設定条件を提案し、開発した手法によりその妥当性を検証している。さらに、半径方向の組成分布も検討し、軸方向に比べ組成変動が小さいことを見出している。本章で得られた結果は、ISS での結晶成長実験結果を理解する上で極めて有用な情報を提供するものであり、また地上における大口径・均一組成の SiGe 結晶成長を達成する際の有用な知見であり、工学的に十分価値ある成果である。

第 6 章は総括であり、本論文で得られた成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、結晶成長炉内の熱・物質輸送特性を数値シミュレーションにより定量的に明らかにしたもので、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。