

融液成長結晶の成長稜

Growth Mechanism of the Growth-Ridges on Melt-Grown Crystals

大西紀男

N. OHNISHI

Growth mechanism of the ridges appearing on the surface of melt-grown crystals has been clarified. The ridge is arrangement of crystal pyramids which were successively born and developed at particular crystal-sites above the solid-liquid interface. The source melt for their growth is supplied by creeping on the crystal surface.

Strength and direction of the crystal bond clearly explain several observations on the growth-ridges, such as disappearance on the trunk of growing crystals, discontinuity on between the seed crystal and the grown crystal, characteristic configuration relating to the crystal symmetry of growth orientations, and so on.

§ 1 はじめに

成長稜(growth ridges)は、原料融液から結晶を育成させる、いわゆる融液成長結晶の自然表面に特徴的に現れる稜線状の晶癖である。結晶の形状がファイバーかバルクかに関わらず、育成が引き上げ法によるか引き下げ法によるかに関係なく発生する。育成する結晶軸の対称性に関連した分布を示すため、単結晶かどうかの判断や、おおまかな結晶方位を知る手掛かりとなる反面、結晶径の均一性を損なう要因となる。

融液結晶成長法の典型に引き上げ法(チョコラルスキー法、略してCZ法)¹⁾があり、シリコンを始めとする工業用のバルク単結晶の多くはこの方法で育成されている。バルク結晶では、成長稜はサイズの無視できるうえ、ウエファープロセスでは、均一なウエファー径を得るために結晶の円周部が削り落とされることもあって、成長稜は今まで学問的な興味以外、あまり注目されて来なかった。当所は新材料技術の開拓を目指して、単結晶ファイバー技術²⁾を開発してきたが、単結晶ファイバーのような細径結晶では、成長稜が結晶径に対して顕著に現れるため、単結晶ファイバーで導波路を構築する際の障害になることが予見され、本研究が始められた。

成長稜に関する報告は少ない。Nassau等はバルクのニオブ酸リシウム結晶(LiNbO₃、略してLN)を最初にCZ法で育成し、[00・1]結晶の晶癖として、[10・0]、[0 $\bar{1}$ ・0]、[$\bar{1}$ 1・0]に成長稜が現れることを観察した。彼らは

更に引き上げ方位をいろいろに変えて結晶を育成し、結晶の育成方位と現れる成長稜の分布について調べている³⁾。

Niizeki等は、主要な3軸方位、すなわちc[00・1]軸、x[2 $\bar{1}$ ・0]軸、y[01・0]軸、に育成したLNバルク結晶の成長稜に注目し、c軸結晶では、成長稜が結晶面{10・ $\bar{2}$ }で形成されていること、および、引き上げ結晶の肩部分へ現れている成長稜のうち、胴部分へ引き継がれるものと、消滅してしまうものがあることを指摘した。彼らは、成長稜は結晶と同時に融液中で造られ、成長速度が最も大きな結晶面に相当しているとの推測を基に、引き上げ方向に沿った成長ベクトルと、成長稜を形成する結晶面の逆格子ベクトルとの角度関係で、結晶の肩部分と胴部分で成長稜が連続・断続する事実を説明しようとしている⁴⁾。

Luh等は、LNの[00・1]単結晶ファイバーの育成において、シード結晶の成長稜と、その先端に新たに成長する結晶の成長稜との間で60°のずれが生じる場合があることを発見し、この原因を誘電自発分極に求めている⁵⁾。

本報告では、LN単結晶ファイバーの観察結果と、以前研究されたLNバルク結晶の結果とを総合して、成長稜の新しい発生メカニズムを考察し提案する。結晶表面を這い伝って供給される原料融液の存在と、結合ボンドの結晶学的な方位とを勘案することにより、成長稜が途切れる現象や、シード付けの際に食い違いが起きる問題などが統一的に理解できる。

KEY WORDS: 成長稜, 融液成長, LiNbO₃結晶, 単結晶ファイバー, バルク結晶

§ 2 融液成長結晶の成長稜

2.1 融液結晶成長

本報告に関連する結晶成長法を、バルク結晶および単結晶ファイバーについて図1に示す。

引き上げ法では、ルツボ内の原料融液にシード結晶の先端を浸して、回転しながら引き上げつつ結晶成長させる。シード結晶の径を少しずつ太らせて希望する結晶径まで成長させた後（肩部分の成長）、目的とする結晶径を一定に保って成長させる（胴部分の成長）。

単結晶ファイバーは、微小なルツボ中で溶解された原料を、ルツボ底部に設けた微小ノズルを通して引き下げながら成長させる。この方法では、結晶の回転は行われない。シード結晶やルツボ、それらを囲む電気炉など、装置系は全体的に小型に構成でき、引き上げ法に比べてすべてに小規模で簡便である。育成される結晶は、サイズが微小である点を除けば、晶癖などの結晶性はバルク結晶と同様に論ずることができる。

2.2 成長稜の形状

典型的な成長稜を図2および図3に示す。成長稜は育成方位の結晶対称性に関連した分布で出現するが、微視的な形状は育成条件に影響を受けてさまざまな様相を表わす。育成途中における融液温度の変動、育成速度の増減、ルツ

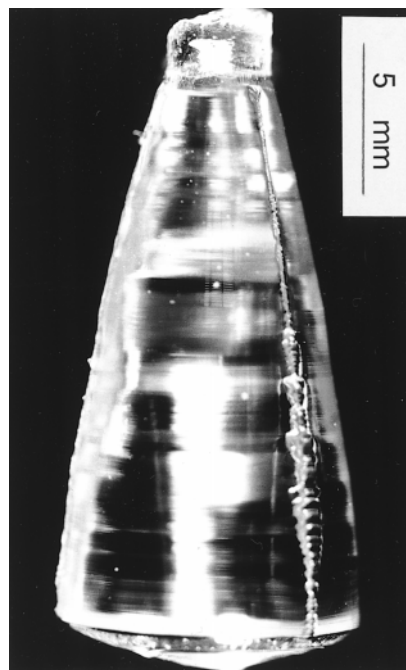
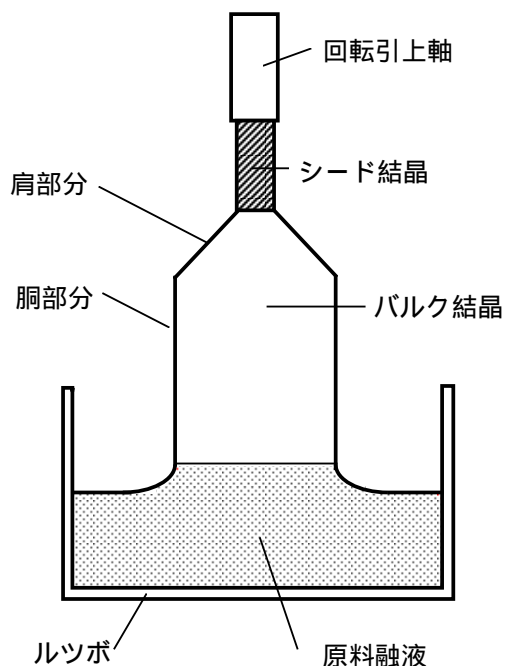
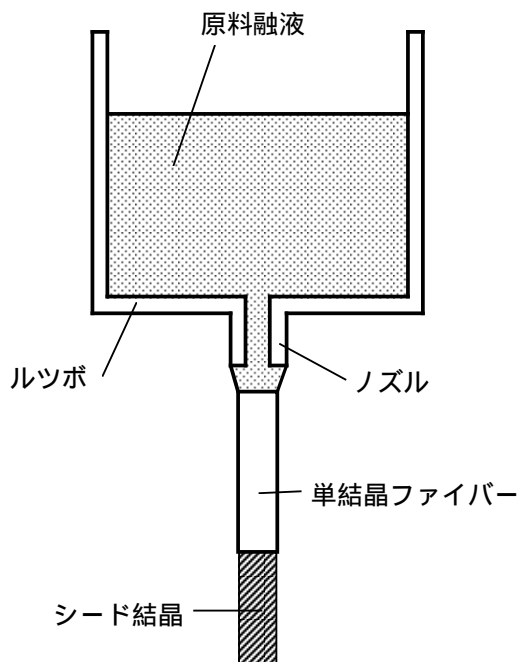


図2 LNバルク結晶の成長稜

ボ内の原料融液の消費による熱的条件の変化など、育成条件の変動に伴って成長稜の形状が変化する。一般的な傾向は、温度勾配が緩やかな熱環境では成長稜はよく発達し、独立したピラミッド形が成長する。一方、急峻な温度勾配ではピラミッドが連続した凸状の稜線を形成する傾向があ



a 引き上げ法



b 単結晶ファイバー技術

図1 融液結晶成長法
a 引き上げ法
b 単結晶ファイバー技術



図3 LN単結晶ファイバーの成長稜
c軸ファイバー，速度200 μm/minで軸上方へ育成

る。急峻な温度勾配では引き下げ速度を増してもメルト切れが生じにくい，特に速い引き下げ速度で結晶を育成した場合には，成長稜に代わって刻面(facet)が出現した(図4)。この事実は，成長稜と刻面が同じ起源に由来していることを示唆する。確証を得るために，引き下げ速度を途中で変化させることで成長稜を刻面に意図的に変えた単結晶ファイバーを図5に示す。

2.3 成長稜と原料融液

育成中の単結晶ファイバーの固液界面を拡大鏡で注意深く観察した結果，成長稜は固液界面で造られるのではなく，成長結晶上の，固液界面からシード側に少し離れた位置で発生する事実が発見された(図6)。その上，実際に得られるファイバーの径は，固液界面の大きさよりも太く

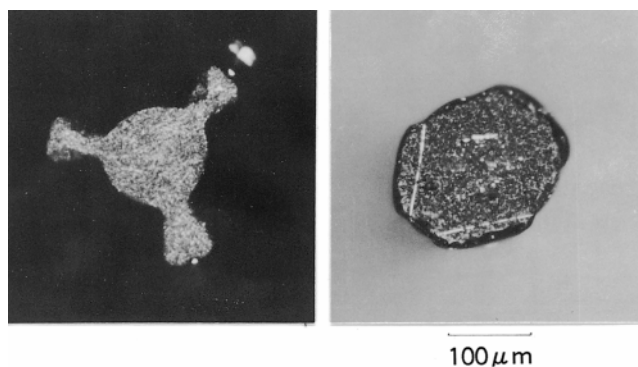


図4 温度勾配の違いによる成長稜の変化

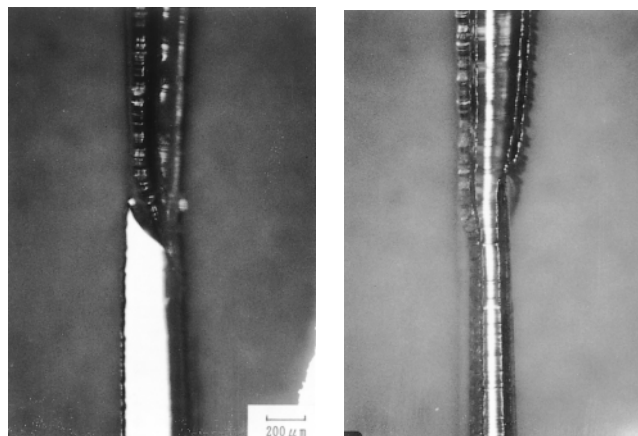


図5 成長稜のファセット化
y軸育成ファイバー，育成速度を200 μm/minから500 μm/minへ変化

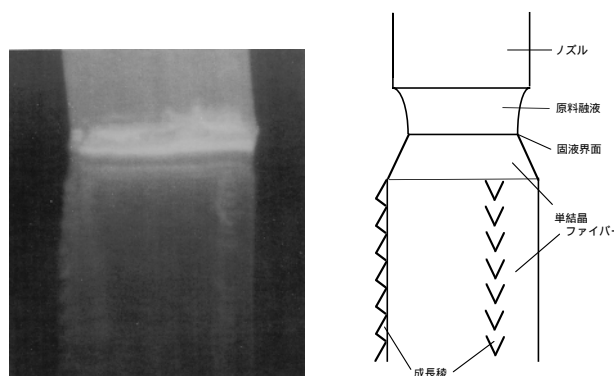


図6 成長稜の発生サイト
c軸ファイバー，育成速度0.2mm/min，ノズル径500 μm

なっている。結晶径は固液界面から太り始め，滑らかな表面をもつ円すい台形の結晶領域を形成しつつ，最終径まで増加している。このように結晶径が増加するためには原料融液の供給が不可欠であるが，融液源である固液界面から離れた場所で増径が起きていることから，何らかの間接的な融液供給の仕組みを考える必要がある。

成長稜はまさに最終径に達する円周上の特定な結晶方向に相当するサイトで発生する。ファイバー結晶が引き下げられながら連続的に成長していくのに併行して，そのサイトで結晶が盛り上がりはじめ，ピラミッド状へ発達しながら，ファイバー結晶と共に次々と引き下げられてゆく。個々のピラミッドが発生する時間間隔や距離間隔は，融液温度と引き下げ速度に強く支配される。融液温度が一定の場合，速く引き下げるとピラミッドが連続した形の成長稜となり，遅い速度で引き下げるとよく発達した独立のピラミッドが列んだ構造の成長稜となる。

融液成長法では，結晶径の制御は，融液温度を変化させるか引き下げ(上げ)速度を変えることによって，融液の

表面張力を変化させるのが一般的である。しかしながら、単結晶ファイバーの育成では、融液温度を上げていっても、ある限界以下には細径化しない。時として、その限界点から逆に結晶径が太り始めるような事態も生じ、結晶径の制御が不可能になる。ファイバーの引き下げを停止してこの状態を保持すると、成長稜のみが勝手に発達し続ける(図7)。結晶と融液を切り離すと成長が停止することから、この状態では原料融液が自然的に供給され続けているものと考えられ、結晶表面を濡らしながら伝う原料融液の存在が示唆される。

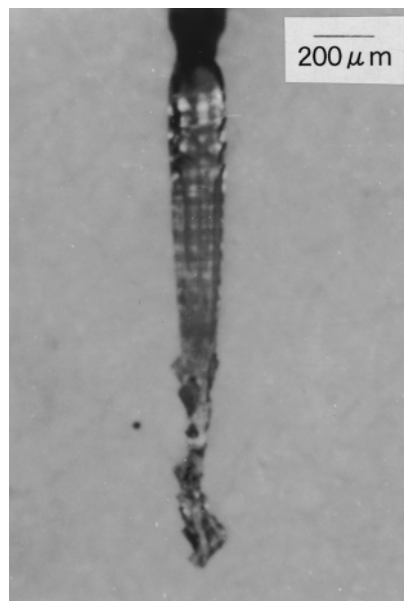


図7 成長稜の異常成長

2.4 成長稜とシード結晶

主要な3軸方位の単結晶ファイバーのシード結晶部分と、その先端に成長した結晶部分を図8に示す。各々のシード結晶は、それ自体が成長した方向を逆向きにしてシードホルダーに取りつけられ、その先に結晶成長している。c軸ファイバーの3回対称に分布した3本の成長稜(図8a)と、y軸ファイバーの鏡面对称の3本の成長稜(図8b)は、共に成長境界で食い違いを生じている。しかしながらx軸ファイバーの2回対称の2本の成長稜(図8c)は、食い違うことなくシード結晶と連続して成長している。

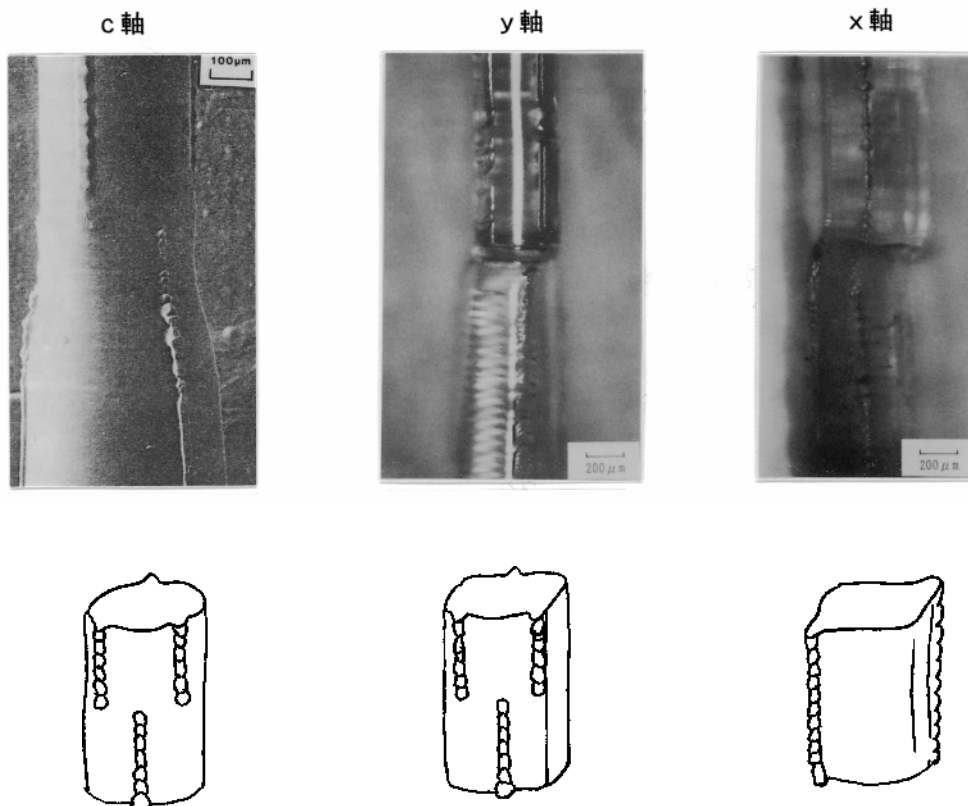


図8 成長稜の連続・断続
 a c軸成長(Luh等による), b y軸成長, c x軸成長
 y軸ファイバー, x軸ファイバー共に育成速度0.2mm/min、上方がシード側

§ 3 実験結果の考察

成長稜は従来、結晶と同時に成長するものと考えられて来たが、本研究で初めて、固液界面からシード側に寄った結晶上の特定サイトで出現する事実が発見された(図6)。このことから、成長稜は既に成長した結晶表面上で副次的に起こる結晶成長であると結論される。その上、得られるファイバーの径が、固液界面よりも大きくなっている事実も見つかった。最終径まで太るためには原料融液が供給され続ける必要があり、周囲の状況から判断して、固液界面から結晶表面を伝って原料融液が供給されるものと考えられる。

加えて、成長稜が異常成長する事実(図7)や、速い引き下げ速度で成長稜が刻面に变化する事実(図4, 図5)なども、原料融液が結晶表面を這い伝う可能性を支持している。これらを総合すると、引き下げ速度が遅い場合や、融液温度が高温で粘性が小さい場合には充分な原料融液の供給が可能で、独立した大きな成長稜が発達するが、引き下げ速度が速かったり融液温度が低い場合には、原料融液の供給が不十分な状態で融液が結晶化するために、刻面が形成されるものと理解できる。

結晶構造を考察するために、x, y, c方向から見たLN結晶の原子構造と主な隣接原子ボンドを図9に示す。一般的に短いボンドの方向には強い結合が想定できるから、こ

れに相当する結晶面は結晶成長への大きな寄与が期待できる。c軸結晶を例にとると(図9a), 一つの原子から直下層に位置する原子への伸びる3本のボンドはボンド長が3.7648Å, 第2下層の原子へボンドは5.4944Åと計算される。結晶の肩部分の成長に対しては、結晶面が融液面に対して傾斜するため、これら6つのボンドが有効に働くが、胴部分の成長に対しては、結晶表面と融液面は垂直になるため、3.7648Åのボンドのみが有効になり、これに相当する方向へ現れる3本の成長稜が引き続いて成長し、5.4944Åのボンドは消滅することになる。この解釈は、観察された成長稜の分布と完全に一致する。他の2つの結晶軸についても、同様に矛盾無く説明できる。

LNは融点1253℃, 転移点1210℃の強誘電体で、常誘電相で結晶が成長するため、シード結晶を逆に取り付けて結晶成長させた時に成長稜が食い違う現象を、Luh等のように自発分極に原因を求めるには無理がある。しかも自発分極が固液界面と並行する結晶成長において、y軸結晶では食い違いが生じているがx軸では連続している。

ボンド方位を考慮して考察すると、以下のように明確に説明できる。例えばc軸結晶の場合(図8a), 胴部分に現れる3本の成長稜は、最短ボンド3.7648Åの方向へ成長するが、この結晶の軸方位を逆転させると、それまで上向きの等価の3本のボンドが成長稜の形成に寄与することになる。反転対称操作によりこれらのボンドは60°回転するから、その方向に成長稜が成長する結果、シード結晶上

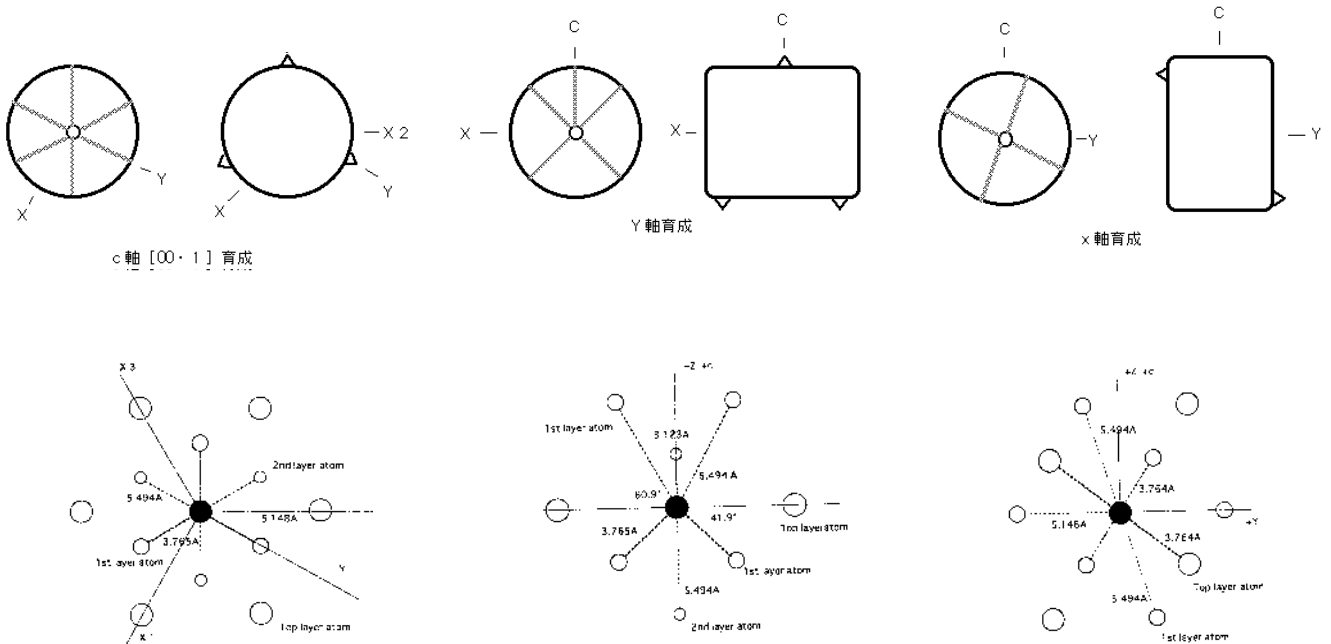


図9 LN結晶の主要結晶面の原子構造と成長稜
 a: c面(z面), b: y面, c: x面
 上図の左側が肩部分, 右側が胴部分の成長稜を表す。

の成長稜と60°の食い違いが生じることになる。同様の考察からy軸育成でも食い違いが生じることが判るが(図8b), x軸結晶は反転操作に対しても同じボンド構造が再現されるため, 成長稜は連続する(図8c)。

§ 4 まとめ

成長稜について, 以下のことが明らかとなった。

1. 成長稜は成長直後の結晶表面上で起こる副次的な結晶成長によって造られる。
2. 結晶化する原料融液は結晶表面を伝って供給され, 個々の微視的な形状は供給量に左右される。
3. 成長稜と刻面の違いは原料融液の供給量の違いにある。
4. 結晶ボンドとそれが融液面となす角度を考察することにより, 結晶面上で出現・消滅する成長稜やその分布が説明できる。
5. ボンドの結晶方位を基にすると, シード結晶でおこる成長稜の食い違いの現象も矛盾無く説明できる。
6. 結晶の外周部分では, 固液界面から這い伝ってくる原料融液による二次的な結晶成長が起こっている。

§ 5 終わりに

結晶成長で今まで, 固液界面が高倍率で観測されることは無かったし, 特にその必要もなかった。しかしながら単結晶ファイバーの育成では, 結晶径が極めて細いため, シード付けや径の制御などに関連して, 育成途中の固液界面を高倍率に観測する必要がある。その上, 単結晶ファイバー独特な引き下げ法では, 結晶が融液面の下方に位置するため, 引き上げ法では実現不可能な急峻な温度勾配が実現でき, 結晶の育成速度を広範囲に選択することが可能である。本研究の二つの要点, すなわち成長稜の発生サイトが結晶表面上に存在する事実および原料融液が結晶表面上を伝って供給される事実は, 単結晶ファイバーの育成に特有なこれらの事情によって幸運にも発見された。

F.C.Frankの言葉を借りれば, 結晶の形を理解することは, 結晶成長をよく理解することである。結晶成長は見方を替えれば結晶形状の制御でもある。特に単結晶ファイバーは, 結晶が加工されることなく使用されるという特殊性から形状制御は不可欠で, 本研究によってこの問題の解決へ手がかりが得られた。さらに注目されることは, 結晶径が固液界面よりも太く成長している事実である。結晶の中心部分は固液界面から直接に成長し, その外周部は固液界面から這い伝って供給される融液が結晶成長しており, 結晶成長が二段階の成長過程を含むことが明らかになっ

た。単結晶に表面層が存在するらしいことは以前から指摘されてきたが, 未だ統一的な解明はなされていない。融液成長結晶においては, シリコンウエファアの熱処理過程でウエファアが歪曲する, いわゆるポテトチップス現象や, YAGのようなレーザー結晶に内在する結晶芯(コア成長)など, 結晶の径方向の不均一性に関連して融液成長結晶独特な問題が残されており, 解決が待たれている。本研究の技法や成果が今後これらの問題解決への糸口になることを願う。

参 考 文 献

- 1) J.Czochralski: Z.Phys.Chem., 92 (1917) 519.
- 2) 電総研ニュース 505号(1992年2月). 特許: 第1708267号; 第1936919号; 第2099117号.
- 3) K.Nassau, H.J.Levinstein and G.M.Loiacono: J.Phys.Chem.Solids, 27 (1966) 983.
- 4) N.Niizeki, T.Yamada and H.Toyoda: Jpn.J.appl.Phys., 6 (1967) 318.
- 5) Y.S.Luh, R.L.Feigelson, M.M.Fejer and R.L.Byer: J.Cryst.Growth, 78 (1986) 135.

(1999. 3. 5 受付)