日本マイクログラビティ応用学会誌 Vol. 21 No. 3 2004（224–228）

特集：結晶成長メカニズム
（解説）

ファセット的セル状凝固過程のその場観察 —長時間微小重力実験を目指して—

稲富　裕光・栗林　一彦

In Situ Observation Experiment of Faceted Cellular Array Growth under Microgravity Condition

Yuko INATOMI and Kazuhiko KURIBAYASHI

Abstract

In situ observations were carried out in faceted transparent organic materials grown unidirectionally by multi-wavelength interferometry, which enabled us to measure the distribution of temperature and solute concentration distributions in the liquid in the vicinity of the solid/liquid interface simultaneously. The aim of the experiments was to reveal a mechanism of a faceted cellular array growth taking account of an influence of latent heat of fusion of the material upon a temperature distribution in the melt. Some experimental results were briefly summarized in the present report.

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]．ファセット的セル状組織とはファセット面で構成された鋸歯状の固液界面形態であり，ファセット間にセル境界が形成される．その界面形状は金属の凝固で示されるような異方性の極めて弱いセル状組織とは異なる．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．しかしながら金属的セル状凝固に比べ，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を考慮するする必要があるために今日まで極めて少ない．

これまでのファセット的セル状凝固に関する研究の流れを以下に簡単にまとめる．

- L. Pfeiffer et al.[2]：SiO_2 上の Si 結晶のゾーンメルティングによるファセット的凝固実験を行い，パターン形成の機構について議論した．試料中の温度勾配は一定と仮定した．
- D. Shangguan et al.[4–6]：モデル物質としてチモール/o–ターフェニル合金を用い，その一方向凝固のその場観察実験により凝固速度とセル間隔の関係を調べた．液相内の温度勾配は一定と仮定し，ファセット的セル状凝固における界面形態は，排出された溶質のファセット凹部への濃縮に伴う過冷却により維持されるとした．液相中の濃度，温度分布の定量的な計測はしなかった．
- N. Dey et al.[7]：モデル物質として純ザロールを用いてその一方向凝固の明視野観察を行った．成長条件として与えられるマクロな温度勾配が応力の不均一分布をもたらし，それがセル間隔に影響を与えるとした．
- T. Higashino et al.[8]：干渉計を用いて，純ザロールの一方向凝固過程のその場観察を行った．その結果，潜熱の放出に伴ってファセット底部において逆温度勾配が生じることを見出した．また，Shangguan らの指摘した tip splitting 現象を伴っておらず，形態不安定化の駆動力は界面凹部に生じた逆転した温度勾配である可能性を指摘した．
- Inatomi et al.[9,10]：ザロール/t–ブチルアルコール合金の一方向凝固実験を行った．2 波長顕微干渉計を用いたその場観察により液相中の濃度，温度分布，凝固速度そして固液界面形状のリアルタイム同時計測を行った結果，凝固潜熱の効果が界面形態の安定性に及ぼす効果を示した．
- F. Minari et al.[11]：Cz 法により育成した In-doped GaAs 結晶中のファセット的セルパターンを X 線トポグラフィーにより調べ，界面不安定性によりもたらされた内部応力，欠陥について調べた．
- L. M. Fabietti et al.[12]：ナフタレンの一方向凝固のその

宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部　〒229–8510 神奈川県相模原市由野台 3–1–1
Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency（E-mail: inatomi@isas.jaxa.jp）

場観察実験を行い，この物質の複屈折を利用して結晶中の応力分布を可視化した．その結果，界面形態の不安定化が応力を発生し，その応力緩和の結果，界面近傍にて粒界を生み出すとした．応力の発生の原因として濃度変化に伴う原子間隔の変化の可能性を指摘した．

融液成長する際の固液界面の荒れについての指標の1つとしてJacksonパラメータが知られている[13]．$\alpha<2$ で荒れた界面，$\alpha>2$ で平坦な界面が熱力学的に期待される．金属と同様に異方性の弱い凝固界面形態を示すサクシノニトリルの α は1.4，凝固条件によりファセット面が現れる水や t-ブチルアルコール，Si では2.6程度，そしてファセット的界面を示すナフタレン，ベンジル，ザロールなどは6程度である．従って，Jacksonパラメータの定義から分かるように，ファセット的凝固形態を示す物質は凝固潜熱が大きい傾向にあり，融液・結晶の熱伝導度が同じであれば，凝固速度が速ければ固液界面前方での温度勾配と外部から与える温度勾配とのずれが大きくなることは想像に難くない．

この潜熱効果を示唆したHigashinoらの結果[8]はそれまでの一方向凝固モデルの前提を根底から覆すものであった．そこで，著者らはファセット的成長を行う低融点の透明有機物質を用いて，その凝固成長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い，潜熱効果を考慮したファセット界面形成の機構とその界面形態の安定性についての検討を行ってきた．本報は，ファセット的セル状凝固に関する著者らの研究の経緯を簡単に紹介するものである．

2. ブレークダウンのモデル

ファセット的セル状凝固の場合，セル間には合体・分離作用が働き，これらがパターン形成を決定している．前者の作用は各セルの移動速度の違いから生ずるものであり，後者は何らかの理由により新しくセルが生成するものである．著者は，ファセット的セル状凝固において，セル分離は粒界の発生を伴う固液界面上のマクロな形態変化であるとしてブレークダウンと呼び，界面上のミクロな領域での界面形態の不安定化と区別している．

Mullins-Sekerkaの理論に代表されるような，異方性が極めて弱い界面形態を対象とした界面形態安定性理論が示唆する安定性のクライテリオンは，ファセット的凝固に見られる異方性の強い界面には適用し難い．金属の凝固の場合，融液中の原子，分子は極めて低い表面過冷度で環境相から直ちに結晶相に取り込まれるのに対して，表面構造に大きな異方性をもつ物質では，界面成長カイネティクスは成長の駆動力（過冷度，過飽和度）の大きさや温度などに強く依存するためその取り扱いは複雑である．そのカイネティクスを説明するためにスパイラル成長や二次元核生成を考慮したモデルが提唱されているが[14,15]，様々な凝固条件に対する界面形態の変化を記述するには至っていない．

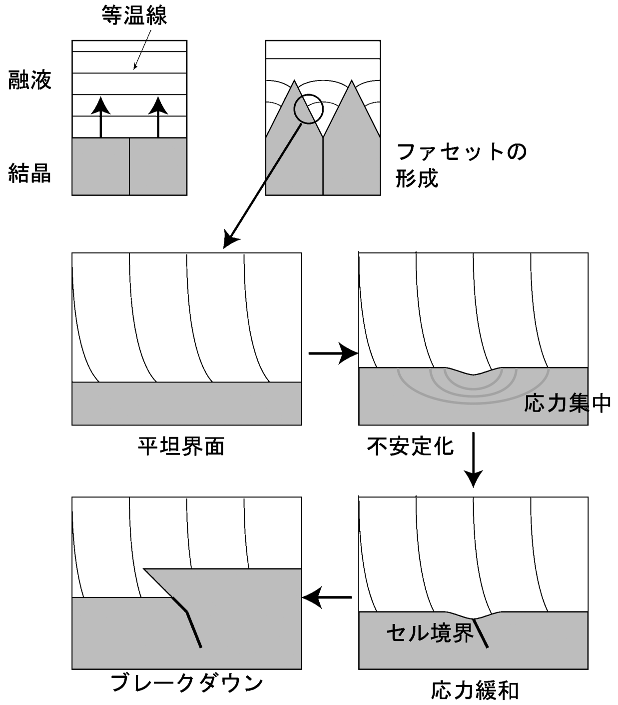

Fig. 1　ブレークダウンのメカニズムの模式図

今までの自他の研究結果から著者が推測するブレークダウンのメカニズムは以下の通りであり，**Fig. 1** にその模式図を示す．

1） 成長に伴い結晶中の濃度や温度の不均一分布，また結晶化に伴う熱収縮ないし熱膨張などの原因により，結晶中に内部応力が存在している．
2） 凝固に伴う潜熱放出および濃度分布不均一の効果は，応力分布のみならず界面形態安定性にも影響を与える．
3） いったん界面形態が局所的に不安定化するとその箇所を中心に応力分布が変化し，その応力が結晶の破断応力を超えると粒界が発生し応力が緩和される．
4） 粒界により分割された2つのファセット面上での成長の駆動力が異なるなら新たなセル境界が発生し，ブレークダウンとして観察される．

そこで，本研究ではファセット的凝固を行う低融点の透明有機物質を用いて，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う．そして上記モデルを念頭に置いて，成長カイネティックスと融液中の熱・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する．

3. 長時間微小重力実験の必要性

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．特に，有機物質の融液の殆どは高シュミット数，高プラントル数であるために，濃度と温度の分布は対流の影響を容易に受ける．従って，現象の解明，理論構築とその検証には液相中の温度・溶質濃度分布が拡散現象により記述できる条件において凝固実験を行う必要がある．

本実験では試料を微小重力環境下で部分溶解した後一定温度勾配下で一方向凝固を行うことが望ましい．このためには，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必要がある。試料の形状によるが，試算では無重力の場合，数時間以上の一定温度での保持時間が必要となる．また，結晶形態観察及び液相中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実験を行い系統的データを取得しなければならない．従って，問題の解決には長時間微小重力環境を利用した凝固過程のその場観察実験の実施が必要である．

4.　今までの関連実験の概要

4.1　実験装置および試料準備

凝固中の液相中の濃度，温度分布および固液界面形態のリアルタイム計測のために2波長顕微干渉計を用いた．参照用温度データ計測のために，試料セル内に2対のシース型微細熱電対を配置した．凝固・結晶成長用セルは石英ガラス製で，その両端の温度は2つのペルチェ素子を介してPID制御した．そのセル内に試料としてザロール（サリチル酸フェニル：$C_6H_4OHCOOC_6H_5$）に数mol％ t-ブチルアルコール（C_4H_9OH）を添加した結晶を封入した．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．その場観察実験は初期濃度，初期セル両端温度および冷却速度を変数として行った．

4.2　実験手順

1）予め面方位の揃った複数の種結晶を試料セルの底部に配置して一方向凝固し，出発試料とする．

2）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する．この溶融後の界面位置は種結晶より少し前方とする．

3）いったん温度を下げ，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．そして，一定温度で保持して，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する．

4）温度勾配を維持したまま所定の冷却速度で凝固を開始する．凝固初期の結晶には既に粒界が存在するために底部の穴間隔と同じセル間隔を有するファセット的セル状界面が現れる．このセル間隔は人為的に与えたものであるから，もし凝固条件が界面形態の安定化をもたらすのであればセル同士が合体してセル間隔が時間とともに広がり，また不安定化をもたらすのであればブレークダウンが発生してセル境界の間隔が狭くなる．

4.3　データの解析方法

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 $_1$，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

$$\alpha_1=\left(\frac{\partial n_1}{\partial C}\right)_T,\quad \alpha_2=\left(\frac{\partial n_2}{\partial C}\right)_T,$$
$$\beta_1=\left(\frac{\partial n_1}{\partial T}\right)_C,\quad \beta_2=\left(\frac{\partial n_2}{\partial T}\right)_C, \tag{1}$$

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．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界面位置を設定，つまり試料セル両端の温度を設定する．十分な濃度の均質化時間の経過後は，融液濃度は均一であり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（$x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}$）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/t-ブチルアルコールの平衡状態図から初期濃度 C_0 を求める．

3）一定速度で試料セルの両端を冷却し，一定凝固速度で一方向凝固を行う．時間の経過とともに液相中に配置された熱電対の先端位置（$x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}$）近傍の温度，濃度が変化するから，以下の式から（$x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}$）での濃度，温度の時間変化 $\delta C(x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}, t)$, $\delta T(x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}, t)$ を求める．

$$\begin{pmatrix}\delta C_{\mathrm{ref}}\\ \delta T_{\mathrm{ref}}\end{pmatrix}=\frac{1}{\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1}\begin{pmatrix}\beta_2 & -\beta_1\\ -\alpha_2 & \alpha_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta n_1\\ \delta n_2\end{pmatrix}, \tag{2}$$

5）時刻 t での波長 λ_1，波長 λ_2 に対する干渉縞像から，（$x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}$）での値を基準とした相対的な屈折率分布 $\Delta n_1(x, y, t)$, $\Delta n_2(x, y, t)$ を得ることができる．従って，（$x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}$）を基準とした相対的な屈折率分布 $\Delta C(x, y, t)$, $\Delta T(x, y, t)$ は式(2)と同じ形の以下の式により求めることが出来る．

$$\begin{pmatrix}\Delta C\\ \Delta T\end{pmatrix}=\frac{1}{\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1}\begin{pmatrix}\beta_2 & -\beta_1\\ -\alpha_2 & \alpha_1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta n_1\\ \Delta n_2\end{pmatrix}, \tag{3}$$

6）従って，最終的に濃度分布 $C(x, y, t)$，温度分布 $T(x, y, t)$ は以下の式で求めることができる．

$$C(x, y, t) = C_0 + \delta C(x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}, t) + \Delta C(x, y, t), \quad (4)$$

$$T(x, y, t) = T_0(\mathrm{x}, y) + \delta T(x_{\mathrm{ref}}, y_{\mathrm{ref}}, t) + \Delta T(x, y, t), \quad (5)$$

7) 相対的な屈折率分布の具体的な計測法は以下の通りである．異なる波長λ_1，波長λ_2に対する干渉縞の画像を同時に取得し，それぞれビデオテープなど画像記録媒体に保存しておく．そして，同じ時刻での干渉縞画像を取り出して最大輝度部分と最低輝度部分の輝度を規格化し，コンピュータ上で輝度分布を位相分布に，そして位相分布を屈折率の相対値の分布に変換する．

4.4 地上実験の結果

(1) 物性値の取得

微小重力実験の為には屈折率の温度及び濃度依存性の高精度データを取得する必要がある．波長458 nm, 532 nm, 780 nm に対するザロール/*t*-ブチルアルコール融液の屈折率を測定した．また，ザロール/*t*-ブチルアルコール系の2元系平衡状態図を決定し[10]，また他の未知の物性値を測定した．

(2) 純ザロールを用いた実験

本実験の結果は tip splitting 現象を伴っておらず，純物質の界面不安定化の駆動力は界面凹部に生じた逆転した温度勾配であり，Shangguan らが唱えたような界面移動に伴って排出された溶質の堆積に起因する界面温度の低下ではないことを明らかにした．また，固液界面前方の液相中の温度勾配は凝固速度が遅いときは正であるが，速い場合は凝固潜熱の放出の影響が系の外部から与えた温度勾配を上回り，負となることを確認した．また界面温度は，凝固速度が遅いときはファセット凸部が凹部よりも高いが，凝固速度が速くなるにつれファセット凸部と凹部での値の差が小さくなる傾向にあることを示した．

(3) ザロール/*t*-ブチルアルコール系を用いた実験

界面形態不安定化の開始時刻が，同じ温度制御条件では純ザロールの場合と比較してザロール/*t*-ブチルアルコールの方が明らかに早いことを見いだした．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．

4.5 微小重力実験の結果

(1) TR-IA：透明有機物質の溶融過程の可視化実験（1992年）

透明有機物質であるサクシノニトリル-アセトン合金を用いて一方向溶融を行い，共通光路型2波長干渉顕微鏡を用いた溶融界面の溶質濃度分布の計測と非定常融解過程についての数値計算との比較検討を行った．その結果，微細熱電対を用いた試料セル内部の温度計測と顕微干渉計を用いたその場観察の併用が固液界面近傍の濃度及び温度分布計測に有用であることを明らかにした．また微小重力環境で融液内のアセトンの拡散係数を求めることに成功した．

(2) 落下塔実験（JAMIC）：ファセット的凝固過程のその場観察（1992～1993年）

短時間微小重力環境において，ザロール/*t*-ブチルアルコール系融液の一方向凝固を行い，2波長干渉計による成長界面近傍の温度・溶質濃度分布の測定および成長形態変化のその場観察を行った．10秒という短時間でも凝固に伴う濃度分布および界面形態の変化を観察することに成功した．

(3) SFU：ファセット的凝固過程のその場観察（1995～1996年）

S-520-18号機（旧ISASの観測ロケット）を利用してザロール/*t*-ブチルアルコール系融液の一方向凝固実験を行う予定であったが，同ロケットの打ち上げ延期に伴い，SFU（スペースフライヤーユニット）で実験を行った[16]．SFUでは，試料の加熱後に約1日温度保持した後，様々な冷却速度で徐冷し結晶化させる計画であったが，実際は他装置とのインターフェイスエラーにより温度保持時間が短くなってしまい，試料均質化が不十分となり有意義なデータの取得に至らなかった．

5. おわりに

本研究課題の解決のために，当初2002年4月打ち上げ予定のSTS-R2シャトルミッションにSCOF（EM）を改修して打ち上げ，宇宙実験を行うことが決定されていた．しかしその後の紆余曲折の結果，2004年4月時点ではSTS-R2ミッション実施の実現性が極めて低くなっている．従って，著者らは代替案であったSTS-R2ミッションの実施に固執することなく，元来想定していたJEM利用ないし他の手段による長時間微小重力実験の実施を目指す方向で検討を始めている．

本研究テーマが1993年にJEMの一次選定テーマとして選ばれてから（選定当時は共著者の栗林がテーマ提案者でありその後著者に引き継がれた経緯はあるものの），実験運用開始までに（2008年頃と仮定するなら）実に15年が経過することになる！ 私儀で恐縮だが，筆者が博士号を修得して間もない頃に指導教官であった栗林教授から宇宙実験を含めた複数の微小重力実験の機会を幸いにも与えて頂き，それなりの気概があった．しかし，その頃と同じモチベーションを，今や世間では若手とは見做されない年頃になっても維持する，ないし敢えてその努力をするのは容易ではない．マイクログラビティ研究に関わる若手研究者がこのような辛酸を舐めないためには，計画の立案から実施までせいぜい数年間で行える“小型”（低コストかどうかは自明ではないが）の微小重力実験を頻度良く行うことが必要であろう．そしてその機会を積極的に取りに行くことが出来れば，マイクログラビティを応用し研究しようというコミュニティを維持し，実験機会を得るための競争原理

が働く程度までにそれを成長させることにつながるだろう．

参 考 文 献

1）M. W. Geis, H. I. Smith, D. J. Silversmith and R. W. Mountain: J. Electro Chem. Soc., **130**（1983）1178.
2）L. Pfeiffer, S. Paines, G. H. Gilmer, W. Saarloos and K. W. West: Phys. Rev. Letters, **96**（1985）856.
3）Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiobara and S. Tanaka: J. Japan Inst. Metals, **56**（1992）810.
4）D. K. Shangguan and J. D. Hunt: J. Crystal Growth, **96**（1989）856.
5）D. K. Shangguan and J. D. Hunt: Met. Trans. A, **22A**（1991）941.
6）D. K. Shangguan and J. D. Hunt: Met. Trans. A, **23A**（1992）1111.
7）N. Dey and J. A. Sekhar: Acta metall. Mater., **41**（1993）425.
8）T. Higashino, Y. Inatomi and K. Kuribayshi: J. Crystal Growth, **128**（1993）178.
9）Y. Inatomi, T. Yoshida and K. Kuribayashi: Microgravity Q., **3**（1993）93.
10）T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: Proc. IUMRS–ICAM–93 3A, Tokyo, Japan, Aug. 1994, pp. 637–641.
11）F. Minari and B. Billia: J. Crystal Growth, **140**（1994）264.
12）L. M. Fabietti and R. Trivedi: J. Crystal Growth, **173**（1997）503.
13）K. A.Jackson: in *Liquid Metals and Solidification*, Amer. Soc. Metals,（1958）174.
14）J. W. Chan, W. B. Hilling and G. W. Sears: Acta Met., **12**（1964）1421.
15）K. A. Jackson, D. R. Uhlmann and J. D. Hunt: J. Crystal Growth, **1**（1967）1.
16）栗林一彦，稲富裕光，佐藤英一：宇宙科学研究所報告　特集　第36号（1997）19.

（2004年 6 月24日受理）