

2重坩堝ACRT法における供給原料の混入過程及び融液温度への影響

北嶋, 具教
九州大学大学院工学府

劉, 立軍
九州大学応用力学研究所

北村, 健二
物質・材料研究機構

橋本, 良夫
九州大学応用力学研究所

他

<https://doi.org/10.15017/3545>

出版情報：九州大学応用力学研究所所報. 126, pp.41-46, 2004-03. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン：

権利関係：

2重坩堝 ACRT 法における 供給原料の混入過程及び融液温度への影響

北嶋具教*1 劉立軍*2 北村健二*3 橋本良夫*2 柿本浩一*2

(2004年1月30日受理)

Mixing mechanism of the supplied raw material and effects of the raw material on melt temperature in a double-crucible Czochralski system using the accelerated crucible rotation technique

Tomonori KITASHIMA, Lijun LIU, Yoshio HASHIMOTO and Koichi KAKIMOTO

E-mail: kitasima@aero.kyushu-u.ac.jp

Abstract

The transport mechanism of supplied raw material in a double-crucible Czochralski system using the accelerated crucible rotation technique (ACRT) was investigated by three-dimensional and time-dependent numerical simulation. The calculation clarified that use of the ACRT resulted in enhancement of the mixing effect of the supplied raw material. It is therefore possible to maintain the composition of the melt in an inner crucible during crystal growth by using the ACRT. The effect of the continuous charge of the raw material on melt temperature was also investigated. Our results showed that the effect of feeding lithium niobate granules on melt temperature was small, since the feeding rate of the granules is small. Therefore, solidification of the melt surface due to the heat of fusion in this system is not likely.

Key words : *Crystal growth, Fluid flows, Oxide, Czochralski method*

1. 緒言

テレビなどの表面弾性波 (SAW) フィルターに用いられているニオブ酸リチウム単結晶は、主に Czochralski 法によって育成される。しかし、この方法により育成されるコングルエント組成 ($48.5\text{Li}_2\text{O}-51.5\text{Nb}_2\text{O}_5$) の結晶中には空孔やアンチサイト欠陥などの点欠陥が多数存在することが報告されている¹⁾。そのため高品質の単結晶を育成するためには、これらの欠陥濃度が最小となる定比組成の単結晶が望ましい。Kitamura ら²⁾と Furukawa ら³⁾は全自動原料供給システムを備えた2重坩堝 Czochralski 法を用いて、定比組成の単結晶育成に成功した。これは引き上げられた結晶と同量・同組成の原料を2重坩堝の外坩堝内に連続供給し、結晶の組成を一定に保つという方法である。この育成方法では、定比組成の原料を Li 過剰組成 ($60\text{Li}_2\text{O}-40\text{Nb}_2\text{O}_5$) の融液に供給する。そのため、原料と融液の組成は異なり、高精度に結晶組成を制御するた

めには、供給した原料は短時間で攪拌され、坩堝内融液の組成を均一にする必要がある。そこで、本研究では融液の攪拌効果を高めるために ACRT (Accelerated Crucible Rotation Technique)^{4,5)}を用いた。これは坩堝の回転方向を交互に反転させる回転方法であり、現在のところ、この方法を2重坩堝法に用いた報告の例はほとんどない。本研究において坩堝の回転方法に ACRT を用いた場合の融液の攪拌効果について2次元非定常数値解析により検討を行った。

また、2重坩堝法では、原料供給による融液表面温度の低下が問題となる。原料の連続供給システムを用いたシリコンの結晶育成において、供給した原料により、外坩堝内の融液の温度が低下し、融液が外坩堝内で凝固するという報告がある⁶⁾。この場合、供給した原料が融液中に混入することができず、結晶成長を制御することは困難となる。本研究ではニオブ酸リチウムの結晶成長において供給した原料による融液凝固の可能性についても検討を行ったので報告する。

*1 九州大学大学院工学府
*2 九州大学応用力学研究所
*3 物質・材料研究機構

2. 解析モデル及び計算方法

2.1 2重坩堝及びACRT

Fig. 1(a)と(b)に、2重坩堝のモデル図を示す。2重坩堝は内坩堝と外坩堝で構成され、内坩堝は外坩堝の底面において固定されている。そのため、これらは同じ回転数で回転する。内坩堝には3回対称の窓があり、この窓を通じて、外坩堝内の融液は内坩堝内に流入する。内坩堝の計算には白金の熱伝導率、密度、放射率を用いた。Fig. 1(c)に本計算に用いたグリッドの一部を示す。黒い帯状の部分が内坩堝であり、窓も示している。Fig. 2にACRTを用いたときの坩堝回転数の時間変化を示す。最大回転数、最大回転数保持時間、1周期をそれぞれ5r. p. m.、15秒、80秒とした。

2.2 支配方程式及び境界条件

本計算に用いた連続の式、運動方程式、エネルギー方程式、供給した原料の保存式を以下に示す。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(ru_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{du_r}{dt} - \frac{u_\phi^2}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} \right) \quad (2)$$

$$\frac{du_\phi}{dt} + \frac{u_r u_\phi}{r} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \phi} + \nu \left(\nabla^2 u_\phi + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \phi} - \frac{u_\phi}{r^2} \right) \quad (3)$$

$$\frac{du_z}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g\beta(T - T_m) + \nu \nabla^2 u_z \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \nabla^2 T \quad (5)$$

$$\frac{d(\rho_m)}{dt} = \alpha \nabla^2 (\rho_m) \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(u_\phi - u_c)}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + u_z \frac{\partial}{\partial z}$$

ここで、 r 、 ϕ 及び z は円筒座標系の軸を表しており、 u_r 、 u_ϕ 、 u_z は r 、 ϕ 、 z 方向のそれぞれの速度を示す。 p と T は融液の圧力と温度、 β は体膨張係数、 ν は動粘性係数、 ρ は融液密度、 ρ_m は溶融した原料の質量濃度($\rho_m = \rho M$)、 M は質量分率、 C_p は比熱、 λ は熱伝導率、 g は重力加速度、 α は供給した原料の拡散係数、そして u_c は ϕ 方向のグリッドの移

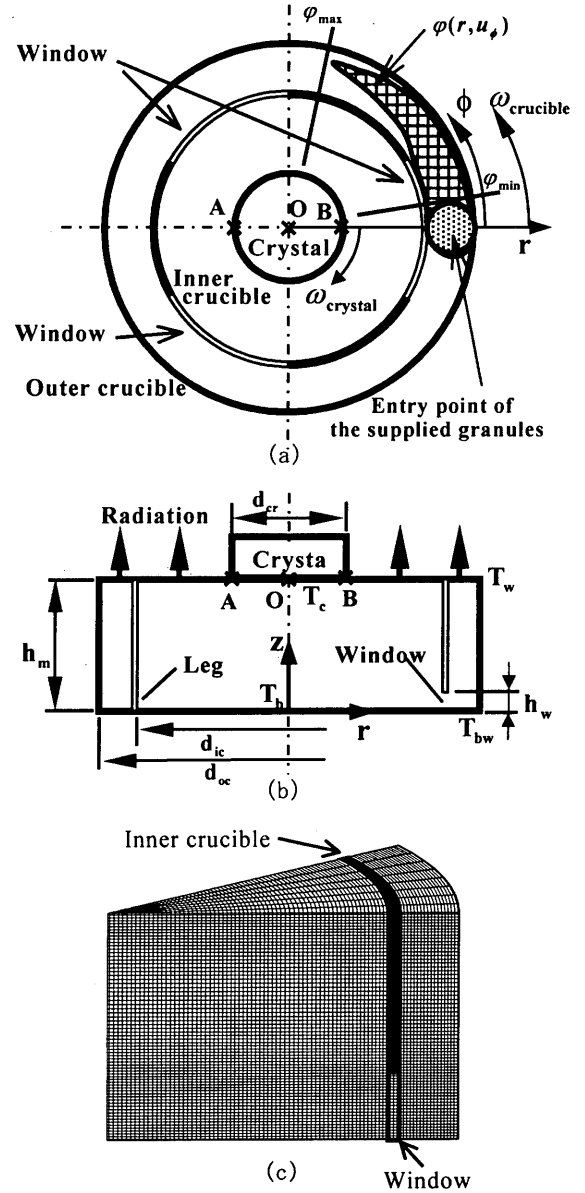


Fig. 1 Schematics of the system: top (a), meridional view (b) and grid used (c).

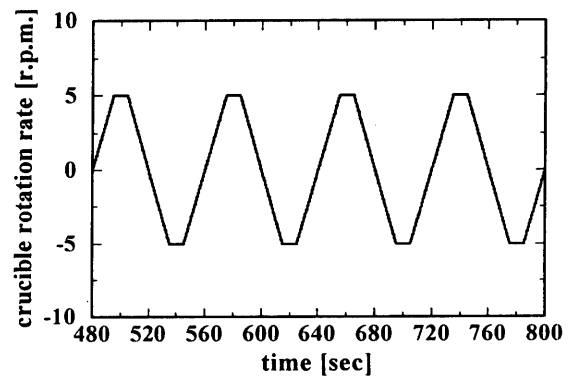


Fig. 2 Crucible rotation rate using the ACRT as a function of time.

動速度であり、坩堝の回転速度と等しい。

坩堝の回転開始 480 秒後に原料供給を開始し、結晶育成中において一定供給速度 0.1g/min に設定した。実際の結晶育成システムでは、供給される原料はパウダー状であるため融液表面上に浮遊する。さらにその原料パウダーは融液表面の融液速度の影響を受ける。本研究では、原料浮遊域の閉曲線を浮遊域内の最大速度と最小速度を用いて2次曲線で表し、周方向速度のみの影響を受けると仮定した。浮遊域の形状は次のように求めた。

$$\Delta\phi(r, u_\phi) = \frac{u_\phi(r)}{r} \cdot \Delta t \quad (7)$$

$$\phi(r, u_\phi) = \phi_{\min} + \Delta\phi(r, u_\phi) \quad (8)$$

ここで、 $\phi_{\min} \leq \phi(r, u_\phi) \leq \phi_{\max}$ であり、 $\phi(r, u_\phi)$ は、Fig. 1(a)に示すように、半径 r における浮遊域の広がり角を示す。 ϕ_{\min} 、 ϕ_{\max} はそれぞれ 15 度、70 度、 Δt は時間ステップである。

原料浮遊域の境界条件に次式を用いた。

$$m = \rho\alpha \frac{\partial M}{\partial z} \cdot A_f \quad (9)$$

ここで、 A_f は原料浮遊域の面積である。坩堝壁面、融液表面、結晶融液界面では $\partial M / \partial n = 0$ と仮定した。

原料浮遊域において、融液の吸熱を考慮するために次式を用いた。

$$A_f \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \left(\int_{T_i}^{T_m} C_p dT + H_f \right) m \quad (10)$$

ここで、 T_m は融点、 T_i は供給する原料の初期温度、 H_f はニオブ酸リチウムの潜熱、 m は原料の供給速度である。(10)式の右辺は供給する原料が吸熱する総熱量を示している。外坩堝の壁面、底面の温度は放物線状の温度分布とし、外坩堝壁面の最上部と底面中央を最低温度、外坩堝壁面の最下部を最高温度とした。これらのパラメータは Table 1 に示している。融液表面は熱放射により冷却され、結晶-融液界面の温度は融点とした。また、融液表面では温度差による表面張力も考慮している。結晶の回転数は 2.8 r. p. m. で一定である。

2.3 計算方法

3次元非定常の本数値解析では有限体積法を用いた。式(1)-(5)の対流項の離散化には QUICK スキーム、式(6)の対流項では MUSCL により離散化を行った。圧力と速度の補正は SIMPLE 解法により行った。グリッド数は $90^\circ \times 86^\circ \times 70^\circ$ であり、タイムステップは 0.1 秒である。

3. 計算結果及び考察

3.1 供給した原料の攪拌効果

Fig.3(a)-(c)に ACRT を用いたときの供給した原料の質量分率分布及び融液の速度分布を示す。時間は坩

1. Processing parameters	
Diameter of crystal [m]	0.06
Inside diameter of the inner crucible [m]	0.2
Inside diameter of the inner crucible [m]	0.16
Outside diameter of the inner crucible [m]	0.166
Depth of the melt [m]	0.07
Height of windows in the inner crucible [m]	0.02
Highest temperature of the outer crucible [K]	1480
Lowest temperature of the sidewall of the outer crucible [K]	1465
Lowest temperature of the bottom wall of the outer crucible [K]	1465
Temperature of the gas [K]	1300
2. Properties of LiNbO ₃ melt	
Melting point [K]	1440
Emissivity [-]	0.3
Density [kg m ⁻³]	3.58 × 10 ³
Viscosity [kg m ⁻¹ s ⁻¹]	2.90 × 10 ⁻²
Thermal conductivity [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	3.09
Thermal expansion coefficient [K ⁻¹]	1.70 × 10 ⁻⁴
Temperature coefficient of surface tension [N m ⁻¹ K ⁻¹]	3.0 × 10 ⁻⁴
Density of the melted raw material [kg m ⁻³]	3.58 × 10 ³
Diffusion coefficient of melted raw material [m ² s ⁻¹]	1.0 × 10 ⁻⁸
Heat of fusion [J kg ⁻¹]	4.56 × 10 ⁵
Initial temperature of the granules [K]	1000
3. Properties of platinum	
Specific heat [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	1.02 × 10 ³
Temperature coefficient of surface tension [N m ⁻¹ K ⁻¹]	3.0 × 10 ⁻⁴
Emissivity [-]	0.2
4. Nondimensional parameters	
Prandtl number [-]	13.5
Reynolds number [-]	468.4
Rayleigh number [-]	7.2 × 10 ⁷
Grashof number [-]	5.4 × 10 ⁵

Table 1 Calculation parameters.

坩堝回転開始から 764 秒後である。また、Fig.3(d)-(f)に 780 秒後の結果を示す。原料のパウダーは Fig.3(d)(f)中の矢印が示す円の部分に供給している。これらの結果より、外坩堝内に供給された原料は外坩堝外壁に沿って下降し、内坩堝内に流入する。そして内坩堝内壁と融液表面に沿って結晶の方へ移動し、最後には坩堝内融液全体に広がることになる。

ACRT を用いたときの原料の攪拌効果を評価するために、一定方向に一定の回転数で坩堝を回転させた場合の結果と比較する。Fig.4(a)-(c)に、坩堝回転数を一定の 5r.p.m.に設定した場合の原料の質量分率分布及び融液の速度分布を示す。時間は坩堝回転開始から 780 秒後である。この結果より、坩堝の回転数が一定の場合、外坩堝から内坩堝内に流入した原料は内坩堝内壁付近に溜まった後、上下に移動しながら結晶の方へ進むことがわかる。Fig.4(b)に示すように、内坩堝内融液において原料の質量分率の勾配は ACRT を用いた

場合に比べて大きい。

Fig.5 は結晶-融液界面より 1mm 下の融液における質量濃度の時間変化を示したものである。これは質量濃度を結晶-融液界面下において半径方向に平均している。Fig.5 から ACRT を用いた場合、供給した原料は坩堝回転数一定の場合に比べて 40 秒速く結晶に到達することがわかる。

これまでの結果より ACRT を用いた場合の原料の攪拌効果は大きく、ACRT は内坩堝内融液の組成を均一に保つために有効な方法であると考えられる。

3.2 供給した原料の融液温度への影響

Fig.6(a)に ACRT を用いた場合の融液表面の温度分布を示す。時間は坩堝回転開始から 764 秒後である。原料は矢印で示す円の部分に供給されているが、吸熱による融液表面温度の変化はない。Onoら⁶⁾は、シリコンの結晶育成における原料の連続供給について数値解析を行っており、原料供給が引き起こす融液凝固の可

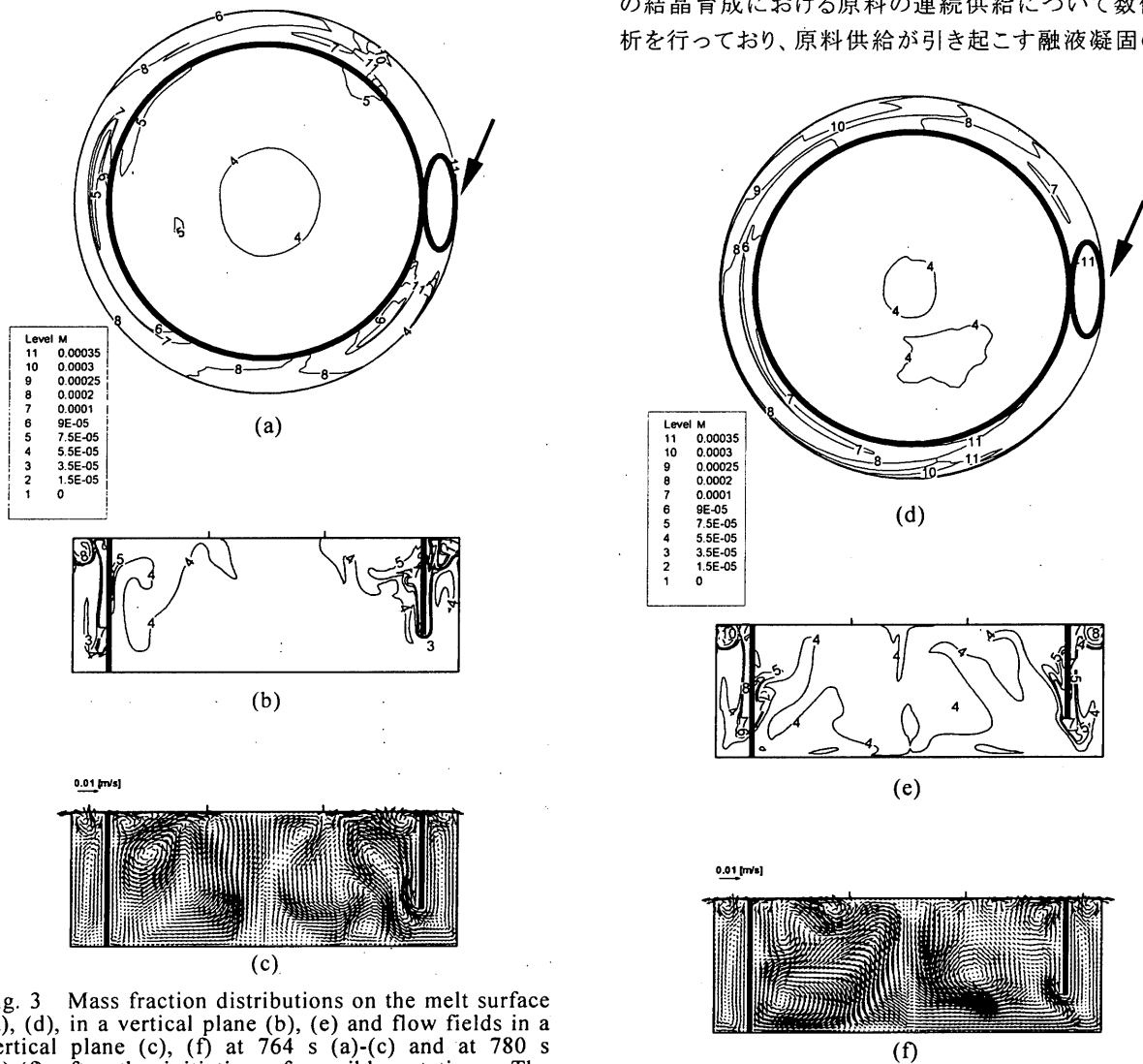


Fig. 3 Mass fraction distributions on the melt surface (a), (d), in a vertical plane (b), (e) and flow fields in a vertical plane (c), (f) at 764 s (a)-(c) and at 780 s (d)-(f) after the initiation of crucible rotation. The ACRT was used

能性を報告している。彼らは融液凝固の可能性が原料供給時の初期温度と坩堝の回転数に関係していることを示した。本研究でもそれらの可能性について検討を行った。Fig.6(b)は坩堝の回転数を0r.p.m.とし、結晶の

みを回転させた場合の融液表面の温度分布である。供給する原料の初期温度は300Kに設定し、供給速度を0.1g/minとした。これより、坩堝の回転数が小さく、原料の初期温度が非常に低い場合においても融液表面の温度はほとんど変化せず、原料の吸熱の影響をほとんど受けていないことがわかる。よって、ニオブ酸リチウムの結晶成長ではシリコンの結晶成長に比べて融液表面において凝固が起こる可能性は小さい。

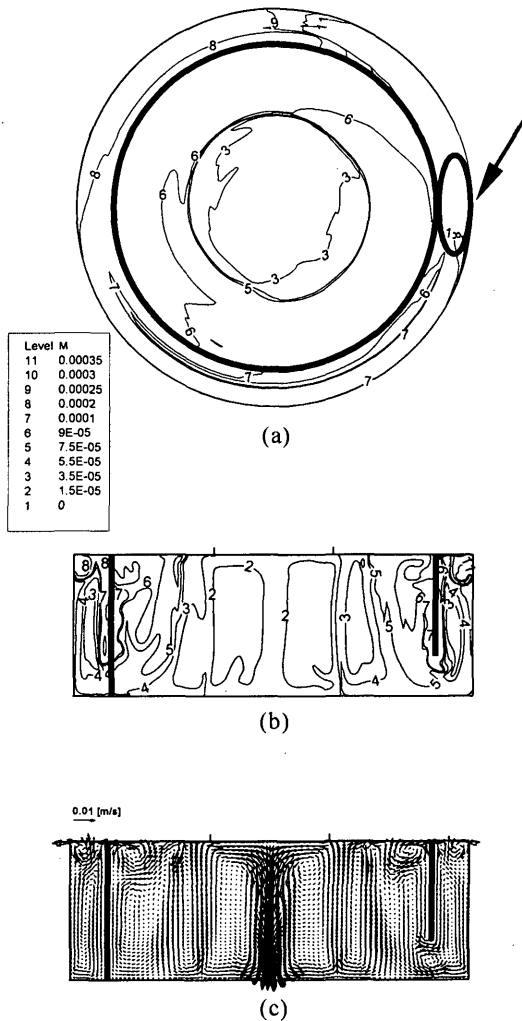


Fig. 4 Mass fraction distributions on the melt surface (a), in a vertical plane (b) and a flow field in a vertical plane (c) at 780 s after the initiation of crucible rotation. The crucible rotation rate was constant at 5.0 r. p. m.

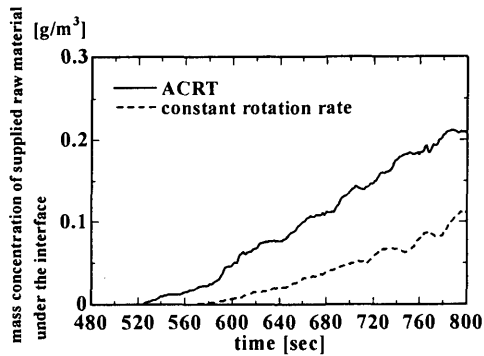


Fig. 5 Mass concentration of the supplied raw material 1 mm under the melt-crystal interface.

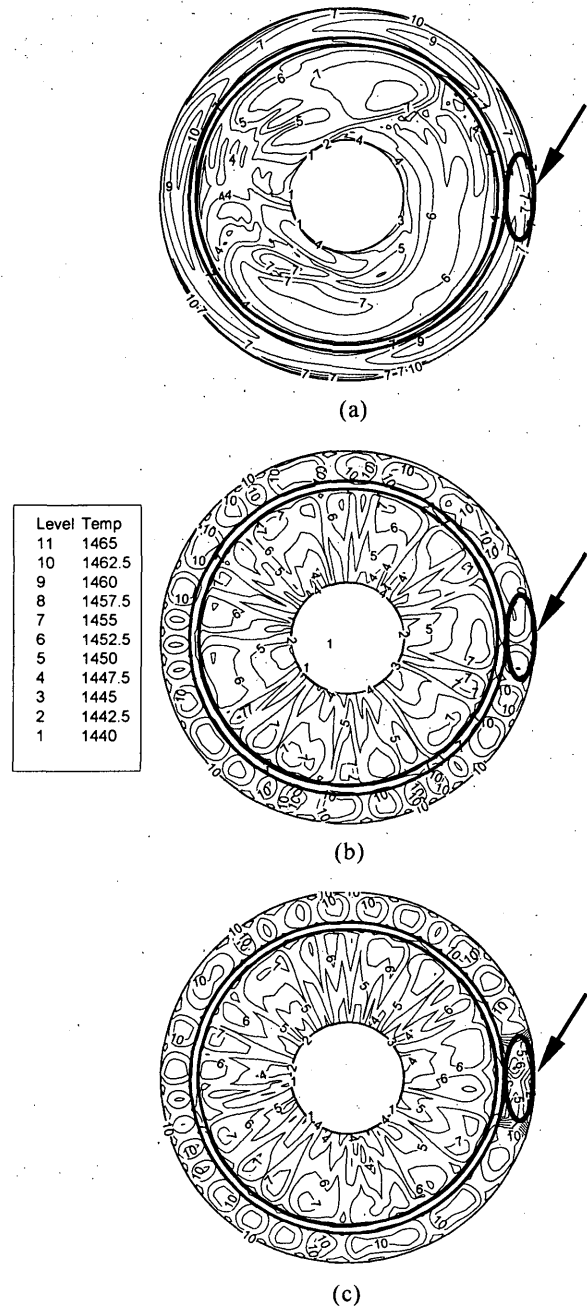


Fig. 6 Temperature distribution on the melt surface. (a) The ACRT was used. T_i was 1000 K. m was 0.1 g/min. (b) Only the crystal was rotated. T_i was 300 K. m was 0.1 g/min. (c) Only the crystal was rotated. T_i was 1000 K. m was 3.0 g/min.

次に原料の供給速度を大きくした場合の結果を示す。Fig.6(c)は原料の供給速度を 3.0g/min に設定した場合の融液表面の温度分布である。結晶のみを回転させ、原料の初期温度は 1000K に設定した。この結果より、融液表面の原料浮遊域において温度が低下していることがわかる。よって、供給速度を大きくした場合、ニオブ酸リチウムの結晶成長においても融液表面温度の低下が起こる。しかし、供給速度 3.0g/min はニオブ酸リチウムの結晶成長速度には過大で、この供給速度は不適當である。つまり、ニオブ酸リチウムの結晶成長において適当な供給速度を設定した場合、融液表面における凝固の可能性は小さいことがわかった。

4. まとめ

坩堝の回転方法に ACRT を用いることで、供給された原料の融液内攪拌効果が大きくなった。この結果により、内坩堝内融液の組成を均一に維持することが容易になり、ACRTは融液組成を高精度に制御するために有効である。

また、原料を融液表面に供給したにも関わらず、融液表面の温度はほとんど変化しないことがわかった。よって、ニオブ酸リチウムの坩堝内での融液凝固の可能性は小さい。

参考文献

- 1) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, *J. Solid State Chem.*, 101 (1992) 340.
- 2) K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi, *J. Crystal Growth*, 116 (1992) 327.
- 3) Yasunori Furukawa, Kenji Kitamura, Eisuke Suzuki, Kazuo Niwa, *J. Crystal Growth*, 197 (1999) 889.
- 4) H.J. Scheel and E. Q. Shulz-DuBois, *J. Crystal Growth*, 8 (1971) 304.
- 5) H.J. Scheel, *J. Crystal Growth*, 13/14 (1972) 560.
- 6) Naoki Ono, Michio Kida, Yoshiaki Arai and Kensho Sahira, *J. Crystal Growth*, 132 (1993) 297.