

気相輸送法 佐藤勝昭（東京農工大学）

1. はじめに

融点の高い物質、高温で分解する物質、高温相が低温相と異なる物質のバルク結晶の成長は、気相法をとることが多い。気相成長法には、昇華法と気相化学輸送法とがある。

昇華法は、古くからSやIなど単体元素の精製に用いられている。化合物の場合、その構成元素が、容易に到達できる温度において揮発性であるならば、良質のバルク結晶を得ることができる。この方法で、CdSの単結晶が得られている。昇華法は通常封管法で行われるが、比較的大きな結晶を得るためには、Arなどの不活性ガスをキャリアとする開管法が用いられる。

十分な蒸気圧が得られる温度になる前に分解が起きてしまうような物質の場合、ハロゲンなどを輸送媒体として用いて、分解温度以下で結晶を得る方法がある。これを気相化学輸送法と呼んでいる。この方法は作製したい化合物の構成元素以外の化学物質を用いるという点で、昇華法に比べて純度の悪い成長法であるが、実験室において比較的利用し易い低い温度で新しい半導体、磁性体、誘電体結晶を手軽に作製できるため、広く用いられている。気相化学輸送法には、ハロゲン輸送法と気相反応法とがある。ハロゲン輸送法では、沃素などのハロゲンを輸送媒体として固体原料に加えておき、高温側で原料を揮発性のハライドに変え、低温側で結晶を析出する。また、以前から金属の精製や、電球の長寿命化のために、低温側で揮発性金属化合物を作り、高温の金属線によってこの化合物を分解して金属を析出するやり方が行われている。

バルク結晶の成長は封管法で行われるが、薄膜の堆積は、 H_2 などをキャリアガスとして輸送する開管法が用いられる。気相反応法では、最初から気相の物質（ SiH_4 、 $GaCl_3$ など）を原料としてキャリアガス（ H_2 など）に乗せて輸送し、成長側での化学反応により希望の結晶を合成する。この項では、バルク結晶の作製に限って紹介する。

2. 気相成長モデルⁱ

一般に、気相成長における輸送現象は、運動量の輸送（流れ）、熱の輸送、物質の輸送という3つの輸送現象が互いに関連しながら行われる。

多くの気相成長の理論では結晶の環境相の原子密度は十分希薄で、原子の拡散距離はかなり長いので、気相成長を主として律速している最も重要な過程は、気相か

ら固相への物質の**輸送過程**であると考え。気相成長においては、反応を伴わない昇華法の場合にも、反応を伴う化学輸送法の場合にも以下に述べる **Hertz-Knudsen** の式を使って成長速度を定式化できる。気体運動論によれば、温度 T 、圧力 P の空間において、その気体原子が任意の単位面積の固体壁に単位時間によつかる衝突回数 J は次式で与えられる。

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} (s^{-1} cm^{-2}) \quad (1)$$

一方、温度 T にある単位面積の固体から単位時間に蒸発する割合 J_0 は、平衡蒸気圧 P_0 とすると次式で与えられる。

$$J_0 = \frac{P_0}{\sqrt{2\pi mkT}} (s^{-1} cm^{-2}) \quad (2)$$

気相の蒸気圧 J が固体の平衡蒸気圧 J_0 より高ければ $J - J_0$ の分子流束が凝縮し固相に取り込まれる。逆に、 J が J_0 より低ければ正味の蒸発が起きる。いま、正味の凝縮がおきる過程を考える。衝突の際入射流束のうち α_v の割合だけが固相に取り込まれ、蒸発の際も同じ割合のみが流出するとすると、成長速度 R は、 Ω を原子体積として次式で表される。

$$R = \Omega \alpha_v (J - J_0) = \Omega \alpha_v \frac{P - P_0}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (3)$$

これを **Hertz-Knudsen** の式という。過飽和度を $\sigma = \frac{P - P_0}{P_0}$ と定義すると R は σ に比例する。すなわち過飽和度が成長の駆動力になっている。

界面における凝縮する原子のうち結晶表面にあるステップに沿って存在するキンの位置にある原子のみが結晶に組み込まれるので、核生成(nucleation)により制限された形となっており、上記 R は成長速度の最大値を与えると考えられる。表面が十分に荒れていて多くのキンが存在する場合には、付着した原子は直ちに固相に取り込まれるので成長は**輸送律速**である。この場合を、付着成長モードと呼ぶ。一方、固相の表面が平坦だと表面に付着した原子が表面上を移動しキンを見つけて取り込まれる過程が遅く**界面律速**となる。この場合を、沿面成長モードという。

気相化学輸送など気体流中での反応を伴う結晶成長の場合は、気体環境層と固相表面との間に厚さ δ の境界層が存在すると仮定して成長の律速過程を考える。この場合の流束 J は、

$$J = \frac{P - P_0}{RT \left(\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_d} \right)} \quad (4)$$

によって与えられる。ここに、 P は気体環境相の圧力、 P_0 は成長物質の成長温度 T における平衡蒸気圧、 D は温度 T における気体原子の拡散係数、 k_d は界面での物質輸送係数である。上の式から、ある温度 T における気体原子の境界層の厚さ δ と拡散係数 D の比が $1/k_d$ より十分小さければ、表面での物質輸送（反応および動力学）が律速過程となるが、もし大きくなると、**拡散律速**となることがわかる。

3. 昇華法

結晶の素材を高温度領域に置き化学変化を与えることなく気化し、拡散によって低温度領域に輸送し、もとの素材と同一の結晶を成長させる方法である。拡散速度を適度に保つために、数 mmHg~1 気圧の不活性ガス(Ar、N₂ など)を用いることが多い。成長は、封管または開管法で行われる。

2.1. 封管法

初めての昇華法による ZnS の成長は封管法により行われたⁱⁱ。その後 CdS にも適用されたⁱⁱⁱ。後に Greene らにより改良され、大きな結晶が得られるようになった^{iv}。図 1 に示すように、着脱式の封管成長室内に石英基板を両端にもつ内管を置き、その内部に CdS 原料を置く。成長管は予め真空排気しておき、その後 1 気圧の Ar を封入する。原料部を 1000°C、石英基板を 900°C 程度にして 2-4 日保つことにより、石英基板上に 300g に上る単結晶を成長できる。

2.2. 開管法

Piper らは、開管法で Ar を流しておき、その中に自己封止機能をもつ成長管を置くことによって昇華法による ZnS や CdS の成長を行った^v。図 2 に示すように、原料部は成長管内にいたプラグの部分に置かれ、成長管とプラグの間の狭い隙間を通じて Ar 雰囲気と接している。原料部を 1200°C に加熱、昇華した CdS 気体は成長管先端の円錐状の部分に輸送され尖端部から凝縮し結晶化する。成長管は 1.5mm/h の遅い速度で低温側に移動され、尖端部の結晶粒が種結晶となって大きな単結晶へと成長する。

4. 気相化学輸送法

開管気相輸送法、開管気相反応法による薄膜のエピタキシャル成長は、別の項目

で詳細に扱われるので、この節では、Schäfer の教科書^{vi}に基づいて、バルク結晶の封管および開管気相化学輸送法による成長を中心に話を進める。

4.1 開管法の輸送モデル

図3は、固体の温度勾配下での開管輸送の単純化したモデル図である。容器に載せた固体物質 A が温度 T_1 (高温側) の反応部 1 内に置かれ、気体 B が固体 A の上を流れ、下の反応で気体 C が生成されるとする。ここで反応部 1 においては完全に熱平衡にあるとする。温度 T_2 (低温側) の反応部 2 では逆反応が起きて、固体 A が堆積する。



B の飽和蒸気圧が低いときには、高温の飽和器を用いて不活性のキャリアガスに B を加えることが行われる。開管輸送法の例としては、Al の $AlCl_3$ 流による輸送 ($1000^\circ C \rightarrow 650^\circ C$) が知られている。

開管法で輸送される固体 A のモル数 n_A は、輸送媒体気体のモル数 $n_{B(init)}$ に比例する。 P_B が気体 C の圧力 P_C に比べて十分高いときには、

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta P_C \cdot n_{B(init)}}{P_{B(init)}} \quad (6)$$

と書き表すことができる。ここに、 $P_{B(init)}$ は気体 B の圧力、 ΔP_C は気体 C の反応部 1 と 2 との圧力差である。従って、固体 A の析出される割合は、領域 1, 2 の気体 C の圧力差に比例し、輸送気体 B の圧力 P_B に反比例する。

4.2 封管法(拡散輸送法)の輸送モデル

封管における拡散法はバルク結晶の成長によく用いられている。図4は、封管における拡散法の過程を模式的に示したものである。温度 T_1 [K] の領域 1 と温度 T_2 [K] の領域 2 が、長さ s [cm]、断面積 q [cm²] の拡散経路を隔ててつながっている。 $(T_1 > T_2)$ とする。) 各領域では熱平衡が成立しているものとする。すなわち、このモデルでは成長過程は完全な拡散律速であって、2 で述べたような気体原子が固相に取り込まれる際の輸送律速あるいは界面律速過程は考慮されていない。

ここでも反応式(1)によって領域 1 から領域 2 に輸送が起きるとする。この反応で t [sec] 間に輸送された固体 A のモル数は

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{Dqt}{sRT} \cdot \Delta P_C \quad (7)$$

となる。ここに D は拡散係数、 R は気体定数、 $\Delta P_C = P_{C(1)} - P_{C(2)}$ は2つの領域の気体 C の圧力差[atm]である。

温度 T 、全圧 ΣP における拡散係数 D は、 $T_0 = 273\text{K}$ 、 $\Sigma P_0 = 1$ [atm] における拡散係数 D_0 を用い半経験的に $D = D_0 \cdot (\Sigma P_0 / \Sigma P) \cdot (T/T_0)^{1.8}$ と書けるので(7)式は、

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta P_C}{\Sigma P} \cdot \frac{T^{0.8} q t}{s} \cdot 1.8 \times 10^{-4} \quad (8)$$

となる。(ここで平均的な拡散係数 $D_0 = 0.1 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が用いられている)

この式を見ると、気相化学輸送法の輸送効率は、拡散経路の断面積 q に比例、長さ s に反比例し、全圧 ΣP に反比例することがわかる。従って、輸送効率を上げるためには、なるべく内径の大きな石英管を用い、両領域間の温度勾配を急峻にして拡散領域を短くするとよいことがわかる。

熱力学によると、エントロピーの変化 ΔS_0 のないとき、エンタルピー変化が正、すなわち、 $\Delta H_0 > 0$ (放熱反応) ならば ΔP は負となり、輸送は低温側から高温側に起きる。逆に、エンタルピー変化が負、すなわち、 $\Delta H_0 < 0$ (吸熱反応) の場合には、高温側から低温側へ輸送される。

拡散に対流が加わると輸送効率はかなりの程度増加できる。対流現象は図 5(a) に示すように、直径が 20mm 以上の石英管を用い、管内の圧力が数気圧になるとき、高温側を下にして傾斜させて置く場合に観測される。

図 6 は、拡散輸送の割合 Q (輸送された量を拡散律速の場合の計算値で割ったもの) を全圧力の関数としてプロットしたものである。領域 I では Q は全圧とともに増加する。拡散速度は全圧が低いと大きくなるので、異種物質間の化学反応が最も遅い律速過程となっている。領域 II では、拡散にのみ律速されるので Q は全圧に依存せず一定となる。さらに全圧が高くなった領域 III では、拡散と対流の両方が輸送に寄与するため、 Q は全圧とともに増加する。

対流によって輸送される固体 A のモル数 n_A は図 5(b) の模式的な系について計算すると、

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \Delta P_C \cdot P_{B(\text{init})} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (9)$$

となる。すなわち、対流による輸送効率は全圧 P に比例する。これが、図 6 の高压側 (領域 III) で対流が重要になる理由である。

4.3 封管気相輸送法の実例

実際によく行われるのは、内径 10-20mm、長さ 200mm 程度の石英管中に原料と

輸送媒体（例えば、ヨウ素、臭素、アンモニア）を入れ、 10^{-6} mmHg 程度の真空で封止する方法である。ヨウ素の場合でいうと、石英管の内容積 1cm^3 あたり $0.5\text{-}5\text{mg}$ の量を加える。これは、 1000K において $0.16\text{-}1.6$ 気圧に相当する。ヨウ素を正確な量だけ封入するには、図7に示すように、キャピラリにヨウ素を入れたものを封入しておき、マグネティックハンマーで割って加熱して昇華させる。また、室温において気相の物質を輸送媒体に用いる場合は、管を1気圧の気体で満たし封止する。この石英管を図8に示すように温度勾配のある炉内に置き、原料を成長端へ輸送する。

さまざまな化合物単結晶、特に三元多元化合物の輸送については、Nitsche^{vii}, Kaldis^{viii}, Gibart^{ix}らによって整理されている。Gibartは三元化合物のハロゲン輸送法について次のように整理している。

- 1) 気相化学輸送は拡散、層流、熱対流によって起きる。堆積速度は理論的に予測できる。
- 2) しかし、上記予測は気体運動論によって制限される堆積条件の下では成り立たない。なぜなら、この場合には堆積速度は表面エネルギーや過飽和度、結晶の形状などのパラメーターで律速されているからである。
- 3) 封管系では、核発生は管壁で不規則におきる。過剰核発生を避けて大きな結晶を得るためには特別の注意を払わなければならない。実際の解決は経験的なものである。
- 4) 化学輸送成長が熱力学的に可能性かどうかは理論的に扱わねばならない。

実例を表1に示す。ハロゲン輸送法がよく用いられる。この方法は三元・多元化合物や遷移金属のカルコゲン化物の単結晶作製に効果的である。

ZnS, ZnSeなどワイドギャップのII-VI族化合物は高融点であるため融液成長は非常に困難である。昇華法は $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ という高い成長温度を必要とし双晶をもたらしやすい。ヨウ素を用いた気相輸送法は、 $800\sim 900^\circ\text{C}$ という低温成長が可能である。藤田らは種結晶を用い、図9に示すようなテーパーを付けた成長管を使ったヨウ素輸送法により、良質の大寸の単結晶成長に成功した^x。CuAlS₂をはじめとするI-III-VI₂族カルコパイライト化合物の融点は 1300°C 以下と比較的低いが、融液成長は難しい。なぜなら、一部の例外を除くとカルコパイライト化合物の平衡状態図は包晶相(peritectic phase)を示したり、調和溶融(congruent)でなかったりするばかりでなく、調和溶融のAgGaS₂などでも、正方晶であるためc軸とa軸の膨張係数が異なり結晶にクラックが入ったり、化学量論組成からのわずかなズレによりGa₂S₃の析出が起きるなど融液成長が難しいからである。ヨウ素を輸送媒体とする気相化学

輸送法を用いると原料側 800°C、成長側 700°C という比較的低温で容易に単結晶を作成することが出来る。しかし、ヨウ素輸送法で作製した結晶の多くは、電氣的には強く補償されて高抵抗になっており、その原因としては、鉄族などの不純物が取り込まれやすいことが考えられる。

金属の輸送の例を表 2 に示す。多くの高融点金属 (Zr, Nb, Mo, W) において、低温側から高温の白熱線へ向かってのハロゲン輸送が行われている。これは、ハロゲン化金属の分解反応が吸熱反応であることによっている。このような輸送は、ハロゲン電球において、管壁に付着したタングステンをフィラメントに戻して長寿命化するために用いられている。表 3 は周期表上の元素の輸送をまとめたものである^{xi}。

4.4 大きな単結晶を得るために

気相化学輸送法でサイズの大きな結晶を得るためにいくつかの工夫が行われている。その例を紹介する。

さきに述べたように、成長側に種結晶を置き、その方位にそって単結晶を成長することができる。この方法でセンチメートル・サイズの II VI 族単結晶が得られている。

結晶の寸法がある大きさに飽和するひとつの理由は、多数の微結晶核発生のために、原料が多数の結晶に分配されて供給不足になることにある。この対策として、原料側領域と成長側領域の温度を交互に変動させて、逆輸送サイクルの間に寸法の小さな結晶核を減らし、引き続く順輸送サイクルで残った結晶核を育成する方法がある。パイライト型の遷移金属硫化物の結晶成長でこの方法が成功している。^{xii}

結晶サイズがある大きさに飽和するもうひとつの理由は、輸送がすすむにつれて原料の供給量が漸減することである。これを克服するために原料側温度を徐々に上昇する手段がとられる。カルコパイライト型化合物である CuAlS_2 では、一辺 3 センチメートルにおよぶ平板結晶が得られている。^{xiii}

5 おわりに

気相輸送法は、比較的低温で簡便な方法で良質の単結晶が得られるので実験室系では優れた成長法である。結晶成長機構を理解して制御性を高めれば、サイズの大きな結晶成長にも適用できるので、将来にわたって利用されると思われる。

表1 化合物の気相化学輸送

物質	媒体	原料側	成長側	参考文献
ZnS	I ₂	850 →	840°C	S.Fujita et al: JCG.47 ('79) 326
CdS	I ₂	930 →	730°C	G.L.Russel et al: JCG 46('79)323
GaAs	GaI ₃	1070 →	1030°C	G.R.Antel et al: JECS 106('59)509
Ga ₂ S ₃	I ₂	1000 →	800	R.Nitsche et al: JPCS 21('61)199
InP	InI ₃	915 →	860°C	G.R.Antel et al: JECS 106('59)509
MnS	I ₂	850 →	450°C	R.J.Nitsche: JPCS 21('61)199
FeS	I ₂	780 →	715°C	H.Schäfer: "Chemical Transport Reaction"
FeS ₂	Cl ₂	800 →	700°C	R.J.Bouchard: JCG 2('71)40
CuAlS ₂	I ₂	850 →	700°C	I. Aksenov et al: JJAP 31('92)L145
CuInS ₂	I ₂	800 →	750°C	C.Sun et al: JJAP 19 Sup19-3('80)81
CdCr ₂ Se ₄	CdCl ₂	800 →	700°C	F.H.Wehmeier: JCG 5 (1969) 26
SrGa ₂ S ₄	I ₂	900 →	700°C	K.Tanaka et al: JJAP 34('95)L1651
ZnAl ₂ S ₄	I ₂	780 →	700°C	T.Kai et al: JJAP 34('95)4682
Cr ₃ Te ₄	I ₂	1000 →	820°C	T.Hashimoto et al: JPSJ 31('71)679
FeSi ₂	I ₂	1000 →	720°C	I.Aksenov et al: JAP 80('96)1678

表2 金属の気相化学輸送

物質	媒体	原料側	成長側	(方法)
Ti	TiCl ₃	1200	1000 ° C	(封管法)
Fe	HCl	1000	800 ° C	(開管、封管)
Co	HCl	900	600 ° C	(封管法)
Ni	CO	50	190 ° C	(開管法)
		80	200 ° C	(封管法)
	HCl	1000	700 ° C	(開管、封管)
Cu	HCl	600	500 ° C	(封管法)
Ga	GaCl ₃	1000	低温部	(開管法)
Ge	GeI ₄	500	350 ° C	(開管、封管)
Zr	I ₂	280	1450 ° C	(ホットワイヤ)
Nb	Ar+I ₂	500	1050 ° C	(開管法)
Mo	Cl ₂	400	1400 ° C	(ホットワイヤ)
W	Cl ₂	400	1400 ° C	(ホットワイヤ)
	H ₂ O	2400	低温部	(ホットワイヤ)
Ir	O ₂	1325	1130 ° C	(封管法)
Pt	O ₂	1500	低温部	(開管法)
Au	Cl ₂	1000	700 ° C	(開管、封管)

表3 ヨウ素による元素の化学輸送

Li	Be?											B#	C	N	O	F
Na	Mg											Al#	Si*#	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn	Fe*	Co*	Ni*	Cu*	Zn#	Ga#	Ge*#	As	Se	Br
Rb	Sr	Y?	Zr*	Nb*	Mo?	Tc	Ru	Rh	Pd\$	Ag?	Cd	In?	Sn*	Sb#	Te\$	I
Cs	Ba	La*	Hf*	Ta*	W?	Re?	Os?	Ir	Pt\$	Au\$	Hg	Tl	Pb	Bi#	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th*	Pa*	U*											

*低温→高温：発熱反応

\$高温→低温：吸熱反応

#高温→低温：不均化反応

-
- i 結晶成長ハンドブック(共立, 1994)第5章 p.125
 - ii D.C.Reynolds, S.J.Czyzak: Phys. Rev. **79** (1950) 543.
 - iii S.J.Czyzak, D.G.Craig, C.E.McCain, D.C.Reynolds: J. Appl. Phys. **23** (1952) 932.
 - iv L.C.Greene, D.C.Reynolds, S.J.Czyzak, W.M.Baker: J. Chem. Phys. **29** (1958) 1375.
 - v W.W. Piper, S.J. Polich: J. Appl. Phys. **32** (1961) 1278.
 - vi H. Schäfer: Chemical Transport Reactions, Academic, New York, 1964.
 - vii R. Nitsche, H.V. Bölsterli and M. Lichtensteiger: J. Phys. Chem. Solids **21** (1961) 199; R. Nitsche: J. Phys. Chem. Solids **17** (1960) 163; J.A. Beun, R. Nitsche and M Lichtensteiger: Physica **27** (1961) 448.
 - viii E. Kaldis: J. Phys. Chem. Solids **26** (1965) 1701.
 - ix P. Gibart, L. Goldstein and J. L. Dormann: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) Suppl. 19-3, p. 183.
 - x S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe, T. Noguchi: J. Cryst. Growth **47** (1979) 326.
 - xi H. Schäfer: J. Cryst. Growth **9** (1971) 17.
 - xii R.J. Bouchard: J. Cryst. Growth **2** (1968) 40.
 - xiii I. Aksenov, Y. Kudo and K. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L145.