

X線透視法によるシリコン単結晶育成時
における融液内熱物質輸送の研究

渡邊 三人



X線透視法によるシリコン単結晶育成時
における融液内熱物質輸送の研究

渡邊匡人

目次

第1章 序論	
1. 1 本研究の背景と目的	1
1. 2 本論文の構成	5
第1章の参考文献	9
第2章 三次元化 X線透視法によるシリコン融液流れの観察方法	
2. 1 はじめに	10
2. 2 シリコン融液の物性的特徴	11
2. 3 X線透視システムの構成	
2.3.1 結晶育成炉内 X線透視システム	14
2.3.2 シリコン融液用トレーサーの構造と作成方法	
.....	18
2.3.3 トレーサー粒子のシリコン融液に対する追従性	
.....	20
2. 4 シリコン融液流れの三次元観察方法	
2.4.1 三次元可視化装置を取り付けた結晶育成炉	
.....	26
2.4.2 トレーサーの三次元座標の計算方法	
.....	28
2.4.3 シリコン融液内のトレーサー三次元座標取得方法	
.....	32
2. 5 磁場印加結晶育成炉内のシリコン融液流れの観察方法	
2.5.1 はじめに	35
2.5.2 磁場中での X線透視法	35
2. 6 第2章のまとめ	39
第2章の参考文献	40

第3章 CZ法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れ	
3.1 はじめに	41
3.2 シリコン融液中の自然対流	
3.2.1 シリコン融液の自然対流	41
3.2.2 シリコン融液の自然対流観察実験	43
3.2.3 流れのパターンの特徴	44
3.2.4 流速の特徴	48
3.3 るつば回転による流れの転移現象	
3.3.1 CZ法における融液流れの転移現象	65
3.3.2 シリコン融液流れの軸対称流から非軸対称流への転移現象の観察	66
3.3.3 傾圧不安定性による流れの転移	74
3.3.4 無次元数による流れの転移領域の整理	78
3.4 第3章のまとめ	84
第3章の参考文献	85
第4章 磁場印加 CZ法によるシリコン単結晶育成中の流れ	
4.1 はじめに	86
4.2 磁場印加のための磁石と結晶育成炉	87
4.3 縦磁場印加による流速の減少	
4.3.1 実験方法	95
4.3.2 実験結果	96
4.4 流速減少の無次元数による解析	
4.4.1 磁場印加した場合のシリコン融液流れの数値計算	99
4.4.2 磁場強度による流速変化の無次元数解析	102
4.5 カスプ磁場印加時のシリコン融液の流れ	
4.5.1 はじめに	107
4.5.2 実験条件	108

4.5.3 実験結果と考察	110
4.6 第4章のまとめ	117
第4章の参考文献	118
第5章 結晶中酸素濃度分布と流れの相関	
5.1 はじめに	119
5.2 流れのモードの違いによる結晶中酸素濃度分布の違い	
5.2.1 はじめに	120
5.2.2 実験条件	121
5.2.3 実験結果	122
5.2.4 軸対称流と非軸対称流条件での酸素濃度分布の違い	126
5.3 流れのモードの違いによる固液界面形状の変化	
5.3.1 はじめに	129
5.3.2 実験条件	130
5.3.3 実験結果	132
5.3.4 流れのモードの違いによる熱伝達の違い	137
5.3.5 熱伝達機構の違いによる固液界面形状の変化	142
5.4 軸対称磁場印加法により育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布	
5.4.1 はじめに	145
5.4.2 実験条件	146
5.4.3 実験結果と考察	149
5.5 第5章のまとめ	167
第5章の参考文献	169
第6章 結論	170

謝辞	177
本研究に関する発表論文	179

X線透視法によるシリコン単結晶育成時における 融液内熱物質輸送の研究

第1章 序論

1. 1 本研究の背景と目的

近年の情報化社会を支えている半導体デバイスにおいて、シリコン超 LSI (Large Scale Integrated Circuit) のキーテクノロジーとなる DRAM (Dynamic Random Access Memory) や MPU (Micro Processing Unit) などの CMOS (Compliment Metal-Oxide-Silicon) 系のデバイスには、チョクラルスキー法 (Czochralski, CZ 法) [1] で育成されたシリコン単結晶から切り出されたシリコンウエハが基板として使用されている。これらのデバイスは、高集積化と微細化が急速に進展しており、シリコンウエハには高品質化と大口径化が求められてきている。これらのシリコンウエハへの要求を満たすには、シリコン単結晶育成技術の進歩が重要な役割をはたしている。

チョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成方法は、石英製 (SiO_2) のるつば内のシリコン融液から種結晶に単結晶を成長させ、所定の直径の円柱状にして引き上げることによりおこなう。単結晶を成長させる時点で、ネックングと呼ばれる方法で、種結晶が融液に接触した時の熱応力により導入される転位を、結晶の外へ逃がすことにより無転位の大型シリコン単結晶を育成することができる [2]。ここで、シリコンを半導体として動作させるために、Ⅲ族又はⅤ族の不純物をドーパントとして混入させる必要がある。このため、成長したシリコン単結晶の抵抗率が設定した値となるように、結晶育成の際にシリコン融液にこれらの不純物を適量溶解させて、結晶成長させながら結晶内に取り込む。また、シリコンの融液は石英製のるつば内に保持されるために、石英から溶解した酸素がシリコン融液内を移動し、成長した結晶内におよそ 10^{18} atoms/cm³ の量が取り込まれ

る [3]. この結晶中に取り込まれた酸素は、結晶の機械的強度を増す効果 [4] と重金属不純物をゲッターリング するためのゲッターリングサイトを形成するために、ある程度の濃度が混入していることが必要である. ここで、重金属のゲッターリングとは、デバイス形成の際に混入してくる Fe, Cu, Cr 等の重金属不純物をウエハ表面に形成されるデバイス動作領域から除去することをいう. このゲッターリングの方法の一つとして、シリコン単結晶内に溶解している酸素を熱処理により強制的に SiO_2 としてシリコンウエハの表面よりも内部に析出させ、この析出物に重金属不純物を捕獲させる方法、Intrinsic Gettering (IG), がある [5]. しかし、酸素濃度が多いと、LSI 製造プロセス中の各種熱処理などによりここから 2 次欠陥が発生してしまい [6], デバイス動作に影響を与え歩留まりを低下させてしまう.

従って、これらのドーパント不純物および酸素は、育成した単結晶内において設定した濃度でかつ均一に分布していなければならない. しかしながら、るつぼ内のシリコン融液は、るつぼの周りに配置されたカーボン製のヒーターによる側壁および底面側から加熱されるために、シリコン融液内に自然対流が発生する. さらに、実際に結晶を育成する際には、るつぼ内の温度分布を均一にするために、るつぼおよび結晶を回転させるため、回転による流れも生じてしまう. このため、ドーパント不純物および酸素はシリコン融液からシリコン単結晶へ移動する際にこのシリコン融液の流れによって運ばれるために [7], これらの濃度及び分布を制御するにはシリコン融液の流れを制御する必要がある. このシリコン融液中の流れを制御するためには、まずシリコン融液の流れを解明する必要がある. この目的のために、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成が始まった頃よりモデル流体を使って流れを可視化する方法 [8] や数値計算 [9] によるアプローチがされているが、現在にいたってもその全てが解明された訳ではない. なぜならば、シリコン融液の流れを直接観察することが困難であったため、これらのシミュレーション実験の結果が実際を反映しているか判断をすることができなかったためである. シリコン融液の流れの直接観察の困難さは、シリコン融液が可視光に対して不透明でありさらに、CZ 育成炉内は高温で放射光が強いため、観察の

手法がなかったためである. このような背景において、Kakimoto らはシリコン融液の流れを直接観察するために、X線透視法によるシリコン融液観察手法を開発した [10]. しかし、この手法は一方向からのみの観察しかおこなえなかったために、シリコン融液の流れの流速およびその三次元的な構造を得ることができず、流れを解明するまでには到らなかった.

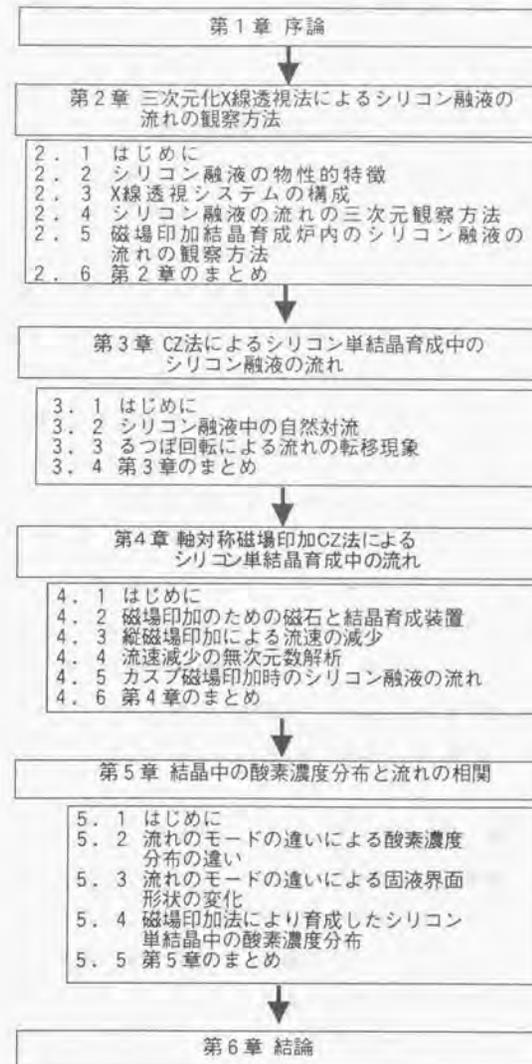
一方、流れを解明して制御する方法とは別に、外部からの力によって強制的に流れを止めてしまう方法の研究もおこなわれている. これは、シリコンなどの半導体の融液は金属的であり [11], 電気伝導性の流体の対流が磁場により抑止される [12,13] ことに基づき、磁場を印加しながら結晶を育成する方法である [14]. CZ 法によるシリコン単結晶育成には、1980 年代になってこの方法の適用結果が報告された [15]. この時の方法は、結晶の引き上げ方向に対して垂直な方向に磁場を印加する横磁場でおこなわれた. この方法では、酸素濃度の低減は可能となったが、濃度分布の不均一性が生じてしまう問題があった. この後、磁場の対称性を考慮し引き上げ方向に対して平行な縦磁場印加方式 [16] や、径方向と軸方向にそれぞれ平行な磁場が印可されるカスプ磁場印加方式 [17] などが提案されている. しかし、これらの方法でも酸素の濃度分布の均一性を上げるには、装置に対して最適化をおこなわなければならない. 一般的にその制御方法を確立するのは困難となっている. これは、シリコン融液の流れに対する磁場の効果が明確ではないためであり、やはり磁場を印加した場合でもシリコン融液の流れを解明する必要がある.

そこで本研究の目的は、磁場印加方式を含んだチョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液内の流れと、育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布との相関を明らかにすることにより、シリコン単結晶中の酸素濃度を均質化する結晶成長技術の基礎を確立することにある. また、上記目的を遂行するためのシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れを観察する方法を開発することも本研究の目的である. このような目的において、本研究では、この X線透視による手法を応用した三次元化 X線透視法を開発し、シリコン融液の流れの流

速およびその三次元的な構造を観察し、CZ法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れを解明することをおこなった。また、結晶育成中に軸対称な磁場分布をもった縦磁場とカスプ磁場を印加した場合の、磁場によるシリコン融液の流れの変化を観察することもおこなった。さらに、これらの流れと育成した結晶中の酸素濃度分布との相関を明らかに、酸素濃度分布を均一化する指針を示した。

1. 2本論文の構成

本論文は、6章から構成されている。以下に全体の構成を示す。



また、各章および各節の内容は以下の通りである

第1章では、本研究の背景と目的、および本論文の構成と展開を述べる。

第2章では、CZ法によるシリコン単結晶育成時におけるシリコン融液の流れを直接観察するために開発した三次元化X線透視法について述べる。まず、シリコン融液の物性値を概観し、その特徴からシリコン融液の流れの直接観察が困難な原因を述べ、X線を使用した場合の融液流れの観察に必要な条件を示す。また、これらの物性値において不確定な値である、体積膨張率が融液流れの数値計算に与える影響についても述べ、その正確な値を確定することの重要性を示す。さらに、本研究で開発した三次元化X線透視法の基となる、X線透視法によるシリコン単結晶育成中の流れの観察方法について述べ、特にシリコン融液を透視するために必要な結晶育成炉の構造条件、および流れを可視化するためのトレーサー粒子の構造について説明していく。また、トレーサー粒子のシリコン融液の流れへの追従性についても解析的な見地から考察する。さらに、X線透視像からトレーサー粒子の三次元座標の算出方法について説明し、シリコン融液の流れを三次元観察する実際の処理手順を説明する。また、磁場印加による結晶育成中のシリコン融液の流れを観察するために必要な、X線源とX線カメラ周りの漏洩磁場の条件と、これらをX線透視観察可能な漏洩磁場強度まで低減させる方法についても示し、実際に軸対称的な磁場分布を持った縦磁場およびカスプ磁場を印加したときの、シリコン融液の流れの観察をおこなうための方法について述べていく。

第3章では、第2章で述べた方法によってCZ法によるシリコン単結晶育成時における流れを観察した結果について述べる。まず、CZ法配置においてシリコン融液流れは、浮力による自然対流が支配的になることを示し、X線透視法による三次元観察によりこの自然対流を観察した結果とその流れのパターンの特徴を述べる。実験から得られた流速値を有限要素法による結晶育成炉内総合伝熱解析モデルを使用した数値計算値と比較し、シリコン融液の物性定数のうちでパラメータとして扱われてきた体積膨張率の値を決定する。また、回転しているるつ

ば内でのシリコン融液の流れが、るつば回転によるコリオリ力の影響を受け非剛体回転していることを示す。さらに、るつば回転の影響が大きくなりコリオリ力が浮力に勝る条件となると、シリコン融液の流れが軸対称流から非軸対称流へ転移する現象について述べる。この現象について、直接観察と差分法による融液流れの三次元数値計算の結果とを比較することによりその原因を議論し、傾圧不安定性という大気中の低気圧発生と同様のメカニズムにより生じることを明らかにする。また、このメカニズムの解明により、CZ法の配置でのシリコン融液の軸対称流から非軸対称流へ流れが転移する条件を、コリオリ力と浮力との比を表す熟ロスピー数、および粘性力のとコリオリ力との比を表すテイラー数という2つの無次元数を用いた解析により決定する。この無次元数によるシリコン融液流れの転移境界は、水を使用した回転2重円筒実験で得られた境界とは異なることを示す。境界が異なる原因について、CZ法と回転2重円筒での境界条件の違いを考察し、CZ法におけるシリコン融液流れでの転移境界について説明する。

第4章では、結晶引き上げ軸に対して軸対称な磁場である縦磁場とカスプ磁場を印加した場合のシリコン融液の流れについて、前章と同様にX線透視法により直接観察した結果からその流れの変化を詳しく調べていく。まず、縦磁場とカスプ磁場を印加するための、磁石と結晶育成炉について説明し、印加する磁場の引き上げ軸に対する対称性と磁束密度の均一性について検討し、磁場の付均一性が融液流れに影響を及ぼさないことを確認する。これを使用し、縦磁場を印加した時のシリコン融液の流れを直接観察した結果について述べ、磁場の強さと共にシリコン融液の流速が減少することを明らかにしていく。この実験結果と融液流れの差分法による三次元非定常数値計算とを比較し、両者の結果が良く一致することを示し、さらにこれまでに報告されていたハルトマン数ではなく、マグネット数という無次元数を使用し新たな解析式を導出し、これによりCZ法配置での流速の減少を精度良く記述できることを説明する。また、この新たに導出した解析式により、直接観察できない程強い磁場の中での流速の減少を予測できることを示す。さらに、カスプ磁場を印加した場合のシリコン融液流れの観察から、カスプ磁場の印加配置により融液の流れに与える磁場の影響が異なり、磁場により

流れが抑制される場合と逆に流れが加速され変形してしまう場合があることを説明し、カスプ磁場は縦磁場印加と比較しシリコン融液の流れに与える影響が大きく異なっていることを述べる。また、カスプ磁場により流れが変形される原因について、これまでの数値計算による報告と比較し、カスプ磁場がもつ磁束密度の勾配の影響と、融液内での電流密度の時空間的変動からシリコン融液流れに作用するローレンツ力の変動の影響を考察し、カスプ磁場の印加配置による流れパターンの変形メカニズムについて今後検討すべき事項についても述べる。

第5章では、シリコン融液の流れと育成した結晶中の酸素濃度分布との相関について述べる。ここでは、シリコン融液の流れを観察したのと同一条件下で育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布を測定した結果から、軸対称流と非軸対称流のもとで育成した場合には、酸素濃度の分布が異なることを示す。また、これらの流れのもとでのシリコン融液中の温度分布を計算し、それぞれの流れにおいて酸素濃度分布が異なる原因について考察する。さらに、固液界面形状も軸対称流と非軸対称流の条件下では異なることを示す。この固液界面がそれぞれの流れの条件で異なる原因について、育成したシリコン単結晶中の成長縞の形状と結晶育成炉内総合伝熱解析モデルを用いた数値計算による固液界面形状の比較から考察し、その原因がシリコン融液内の熱輸送が融液流れのモードにより変化するためであることを説明する。また、磁場印加によるシリコン単結晶中の酸素濃度分布の変化についても述べ、磁場がシリコン融液の流れと酸素の輸送に与える影響を述べる。特に、カスプ磁場の印加配置の違いによる流れの変化と酸素濃度分布の変化の相関を詳しく調べ、カスプ磁場印加配置による融液流れの変化が融液内部の温度分布を変化させ、この結果として結晶中の酸素濃度分布にも影響を与えることを示す。シリコン融液流れと結晶中酸素濃度分布の関係から、カスプ磁場中心が融液表面よりも内部に印加される INSIDE の配置において、最も均一な酸素濃度分布を持った結晶を育成できることを結論として述べる。

第6章では本研究の結論を述べ、CZ法によるシリコン単結晶育成時におけるシリコン融液内の熱物質輸送の研究が、結晶育成技術にはたす役割を示す。

第1章の参考文献

- [1] J. Czochralski, Z. Physik, Chemi., 92 (1917) 219.
- [2] W. B. Dash, J. Appl. Phys., 29 (1958) 736.
- [3] W. Kaiser, P. H. Keck and C. F. Lange, Phys. Rev., 101 (1956) 1264.
- [4] S. M. Hu and W. J. Patrick, J. Appl. Phys., 46 (1975) 1869.
- [5] T. Y. Tan, E. E. Gardner and W. K. Tice, Appl. Phys. Lett., 30 (1977) 175.
- [6] C. W. Pearce and G. A. Rozgani, Semiconductor Silicon 1977, ed. By H. R. Huff and E. Sirtl, (The Electrochem. Soc., Princeton, 1977) p.606.
- [7] A. F. Witt, M. Lichtensteiger and H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 119.
- [8] M. J. Stewart and F. Weinberg, J. Crystal Growth, 12 (1971).
- [9] N. Kobayashi and T. Arizumi, J. Crystal Growth, 49 (1968) 419.
- [10] K. Kakimoto, H. Watanabe, M. Eguchi and T. Hibiya, J. Crystal Growth, 88 (1988) 365.
- [11] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya and N. N. Glagoleva, in : Liquid Semiconductors (Plenum, New York, 1969) p.61.
- [12] S. Chandrasekhar, Phil. Mag. Series 7, 43 (1952) 501.
- [13] Y. Nakagawa, Proc. Roy. Soc. (London), A 240 (1957) 108.
- [14] A. F. Witt, C. Herman and H. C. Gatos, J. Mater. Sci., 5 (1970) 822.
- [15] K. Hoshi, T. Suzuki, Y. Okudo and N. Isawa, Abstract 324, p.811, The Electrochem. Soc. Extended Abstracts, Vol.80-1, St. Louis, MO, May 11-16, 1980.
- [16] K. Hoshikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L545.
- [17] H. Hirata and K. Hoshikawa, J. Crystal Growth, 96 (1989) 747.

第2章 三次元化X線透視法によるシリコン融液流れの観察方法

2.1 はじめに

シリコン単結晶のチョクラスキー法 (CZ 法) による育成において、結晶中のドーパントおよび酸素濃度分布の均一性を上げるために、融液流れの制御が重要である。このため、流れを解明する必要がある、流れの直接観察が必要であることを前編で述べた。しかし、シリコン融液は高温の結晶育成炉内に保持差されていることや、シリコン融液の物性的特徴から流れを直接観察することが困難であった。

本章では、シリコン融液の流れを直接観察するために開発された、X線透視法によるシリコン融液流れの観察方法について述べる。この方法は基本的には、トレーサー粒子を流れ場に混入し、流れに追従したトレーサーの動きにより流れを可視化する方法である。この方法は、気体や液体の流体計測では一般的な方法としておこなわれてきている。しかし、シリコン融液の流れを観察する場合には以下のような問題があり、これを解決しなくてはならない。

- (1) シリコン融液は可視光に対して不透明であり、シリコン融液を透過できるX線によりトレーサーの動きを観察する。X線による透視法を採用するにあたり、結晶育成炉内のシリコン融液の透視像を鮮明に得るための結晶育成炉を含めたX線透視システムの構築。
- (2) シリコン融液は反応性が強く、シリコン融液中でも使用できるトレーサーの開発。
- (3) 磁場印加によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液流れを観察するために、磁場中でX線透視観察をおこなうための方法の開発。

これらの問題点を解決するために、我々が採用した方法について、以下で述べていく。まず、2.2節では、シリコン融液の物性的特徴を述べ、シリコン融液流れを観察するために必要な条件を述べる。2.3節では、単結晶育成条件での流れを観察するために必要な結晶育成炉の構造とX線透視システムについて述べる。2.4節では、シリコン融液中で使用可能なトレーサーの構造と作成方法について述べる。2.5節ではシリコン融液流れを実際に三次元観察するための結晶育成炉とその方法について述べる。さらに、2.6節では、磁場印加したシリコン結晶育成中のシリコン融液流れを観察するための条件とその方法について述べる。

2.2 シリコン融液の物性的特徴

本論文では、流体力学で用いられる流体の物性定数により流れを特徴づける無次元数を使って、シリコン融液流れの特徴を示す場合が多い。また、シリコン融液流れの直接観察を困難にしている原因が、シリコン融液の物性的な特徴にもよっているため、この節では、シリコン融液の物性的特徴について述べる。表2-1に、これまでに測定されているシリコン融液の物性定数をまとめる。

表 2-1 シリコン融液の物性定数

密度 ρ (kg/m ³)	2530 (at T _m) 3180-0.3635 · T [1,26]
体積膨張率 β (K ⁻¹)	1.4x10 ⁻⁴ (at T _m) [2,26] 1.4x10 ⁻⁵ (at T _m) [3]
熱伝導率 κ (W/(m · sec))	67 (at T _m) [4]
粘性率 μ (Pa sec)	8.85 x 10 ⁻⁴ (at T _m) [1]
比抵抗 η (Ω cm)	8.1 x 10 ⁻⁴ (at T _m) [1]
表面張力 σ (N/m)	885-0.28(T-1683) [5] 727-0.104(T-1683) [6] 783.5-0.65(T-1683) [27]
放射率 (波長 0.65 μ m での値)	0.27 (near T _m) [7]

これらのシリコン融液の物性定数は、測定が困難なため表に示された値が正確なものであるとは限らない [8]。特に流れの影響を及ぼす体積膨張率の値は、三つ報告されている。体積膨張率は、浮力を決定するため、自然対流の大きさを左右することになる。実際、数値計算では、体積膨張率をパラメータとしておこなうと対流の様子や流速が大きく変化することが報告されている [9]。従って、自然対流を計測することによって、この値を推定することが可能である。我々は、自然対流の観察結果と数値計算の結果を比較し、この体積膨張率の値を決定することできた。この詳細は、第3章で述べる。

また、シリコン融液流れの観察を困難にしている原因として、シリコン融液が金属的な性質をもつことが挙げられる。これは、シリコン結晶は半導体として振る舞うが、熔融すると自由電子密度が $2.16 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [10] と増加し金属的となるためである。これは、シリコン融液の原子密度が $5.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [10] であることを考慮すると、シリコン原子1個から、自由電子が4個の割合で放出されていることになる。このため、自由電子密度が融解と共に急増し、結果として金属的な性質を持つようになる。このため、融液の内部を可視光で観察することができず、波長の短いX線などを使用しなくてはならない。さらに、シリコン融液の金属的な特徴は、その粘性係数が約 $0.9 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ [1] 程度と小さく、かつ熱伝導率が約 $60 \text{ W/m} \cdot \text{sec}$ [4] と大きいという点にもあれわれている。これら2つの物性値は、熔融金属が示す値 [10] に近くシリコン融液が熔融金属と似た性質を持っていることが推測される。これらの2つの値は、無次元数であるプラントル数 (Pr) とレイリー数 (Ra) を決定する。ここで、 Pr 、 Ra はそれぞれ、

$$Pr = \frac{\nu}{\kappa} \quad (2-1)$$

$$Ra = \frac{g\beta\Delta Td^3}{\kappa\nu} \quad (2-2)$$

と記述される。ここで、 ν 、 g 、 ΔT 、 d はそれぞれ動粘性係数 (μ/ρ)、重力加速

度、平均温度勾配、流体の特徴的な長さ (CZ 法による結晶育成の場合、融液の深さまたはるつぼの直径をとる) である。シリコン融液では、前に述べた粘性率と熱伝導率の特徴から Pr は 10^2 程度と小さくなり、また CZ 法での結晶育成の状況では、 Ra は $10^7 \sim 10^8$ 程度と大きくなる。これらの2つの無次元数が変化したときの流れの様子は、Müllerら [11]により報告されている。これによれば、 Pr が小さく Ra が大きい場合は、図2-1 に示したように流れが定常的なものから、非定常的な不安定な流れにすぐに遷移することが予想される。これから、CZ 法でのシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れは、非常に不安定になっていると考えられる。このような流れの現象が、CZ 法によるシリコン結晶育成中に生じている可能性があり現象を複雑にし、理解を困難にしている原因にもなっている。

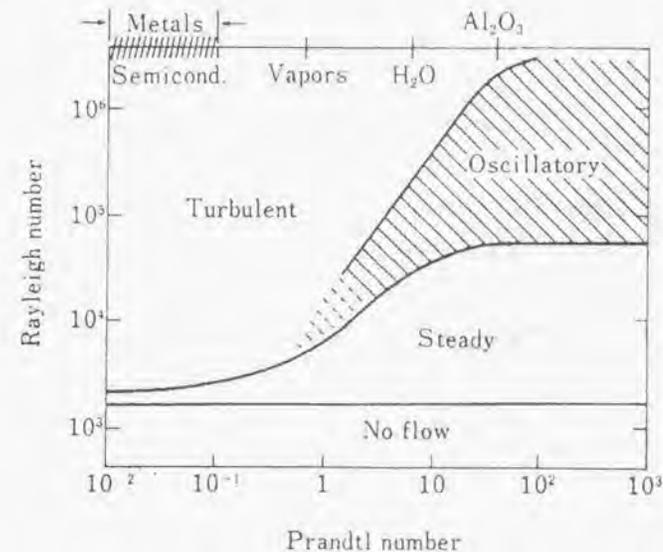


図2-1 Ra数とPr数による流れの相図 [11]

2.3 X線透視システムの構成

2.3.1 結晶育成炉内X線透視システム

前節で述べたように、シリコン融液流れの観察には、いくつかの難点がある。この難点のうち、シリコン融液が金属的であり可視光による観察ができない点は、X線を使用することにより解決される。本節では、X線透視法によるシリコン融液流れの可視化方法を説明していくが、X線透視法による流れの可視化方法を述べる前に、X線透視法を結晶育成のその場観察に用いた例を説明し、X線透視法による流れの可視化への適応性を述べる。続いて、実際に我々が開発したX線透視法のシステム [12,13] について述べる。

これまでに、CZ法による結晶育成のその場観察のために、X線透視法を用いた例がいくつかある。これらは、成長している結晶の直径と固液界面でのメニスカス形状を観察する目的でおこなわれていた。図2-2に代表的な例として、H. J. A. Van Dijkら [14] が使用した結晶育成炉にX線透視装置を取り付けたものを示す。ここでは、GaPの結晶育成の直径制御に、この方法を使用している。この図のように、結晶育成炉にX線を透過させるための窓をつけることにより、炉内の結晶育成の様子を観察する。しかし、ここでの使用例では、X線の透過率が悪く融液中をX線が透過できず、結晶の外形しか観察されていない。また他の例も同様に、結晶の外形のみの観察に終わっている。このようにのぞき窓を炉の側面に取り付けることにより、炉内をX線で透視できることがわかる。しかし、融液の流れを観察するためには、X線がシリコン融液を透過する必要がある。

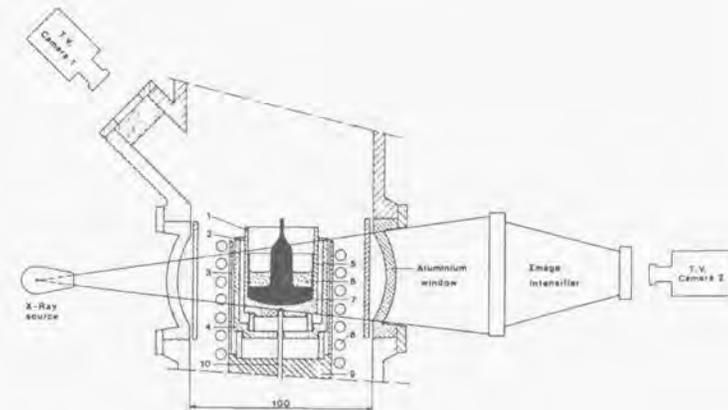


図2-2 結晶育成炉にX線透視装置を取り付けた例 [14].

Ozawaら [15] は、GaAs用の結晶育成炉を用いて、シリコン融液に金属トレーサー粒子を混入し、そのX線透視像を観察している。しかし、シリコン融液流れを観察するには至らなかった。これは、この後の節で述べるトレーサー粒子に、問題があったことが大きいと考えられる。しかし、この実験から、シリコン融液内部をX線により透視することが確認される。

そこで、シリコン融液内をX線透により鮮明に観察するための条件を求めておく必要がある。シリコン融液は、図2-3に示すような構造の単結晶育成炉内の石英るつばに保持されている。ここで、X線の透過率は、透過する物質の密度と原子番号に依存するため、原子番号の小さいシリコン（原子番号14）の場合は、X線が透過しやすい。また、のぞき窓の材質も原子番号の小さいベリリウム（原子番号4）を使用することが最適であるが、機械的な加工がしやすいアルミニウム（原子番号13）でもX線の透過に関しては問題がないと考えられ、本研究で使用した装置ではアルミニウムの窓を使用した。さらに、炉内はアルゴンガス（原子番号18）で置換されており、保温材はカーボン（原子番号6）でできているため、これらもX線を透過するには問題がないと考えられる。

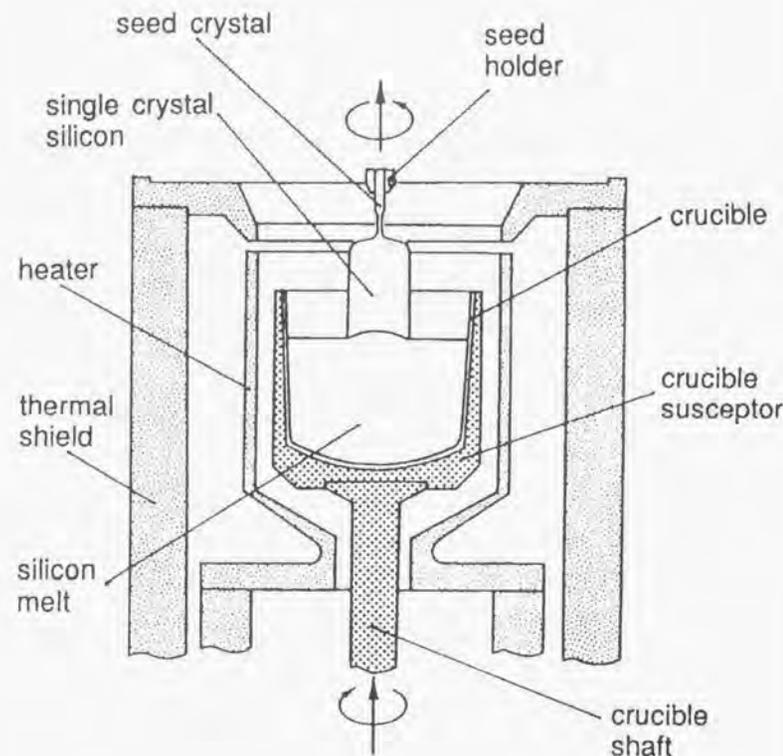


図 2-3 結晶育成炉内の模式図

本研究で使用した、X線透視システムの仕様を表 2-2 にまとめる。X線源（島津製作所 MXR-160）は、タングステンターゲットを使用しており、X線透視像を受光するX線カメラは、X線イメージインテンシファイヤ（島津製作所 IA11）とビジコン撮像管（浜松ホトニクス C-1000）を組み合わせたものを使用した。

表 2-2 使用した X 線源の仕様

焦点寸法 (mm)	3 x 3	0.4 x 0.4
最大管電圧 (KV)	160	160
最大管電力 (W)	3000	3000
連続定格	160 KV, 19 mA	160 KV, 4mA
照射角度 (°)	40	40
ターゲット角度 (°)	22	22
固有フィルタ	1 mm, Be	1mm, Be

本研究で使用する X 線源はタングステンをターゲットとしたもので、トレーサー粒子を観察することが目的であり、解像度を高くするために 0.4 mm x 0.4 mm の小焦点を使用している。この X 線源を管電圧 140 KV、管電流 4 mA で使用する。実際に使用する管電圧では、白色 X 線は波長 0.5 Å 程度にピークを持ち、特性 X 線が 0.21 Å と 0.19 Å に発生する。実際に X 線の透視に使用しているのは、波長の短い白色 X 線のピーク付近であると考えられるので、0.5 Å での吸収係数を用いて透過率を求めた。この結果から、シリコン融液を透過してきた X 線とタングステンを透過してきた X 線との強度比は、30 程度ととなる。見積もった X 線の強度比には、シリコンの結晶での質量吸収係数を用いているが、2.1 節でも述べたように、シリコンは融解することにより自由電子を放出するため、シリコン融液内で X 線が散乱されやすくなる。従って、透過してくる X 線強度は、見積もった値よりも実際は小さくなっている。一方、透過 X 線像を検出するための、X 線カメラのイメージインテンシファイヤは、コントラスト比が 22 でありタングステントレーサーとシリコン融液との X 線透視像を十分認識することが可能である。

2. 3. 2 シリコン融液用トレーサーの構造と作成方法

流体の流れをトレーサー粒子を使って可視化する方法において、トレーサー粒子には、

- (1) トレーサーの密度が、流体の密度に近い。
- (2) トレーサーが流体になじんでいる。流体が液体の場合は、液体とトレーサーの濡れ性が良い。
- (3) トレーサーの大きさは、流れに追従できる程度の大きさ。

以上のことが要求される。さらに本研究においては、流体がシリコン融液であり可視光でなくX線により観察するため、トレーサーには以下の条件が加わる。

- (4) シリコン融液は反応性が強いので、シリコン融液と反応しない。
- (5) X線透視によりトレーサーの動きを観察するため、X線透視像においてシリコン融液と区別ができること。

このような要求から、金属片を核とした多層構造のトレーサーが上記要求を満たす為に最適であると考えられる。すなわち、内核の金属片によってX線の透過率を調整し、その周りを金属片とシリコン融液が反応しない物質で覆う。この物質を、シリコン融液との濡れ性を調整できる物質でさらに覆う。この多層構造とすることで、トレーサーのシリコン融液に対する比重を調整する事が可能となる。このような理由から、図2-4に示す構造のトレーサーを作成した。

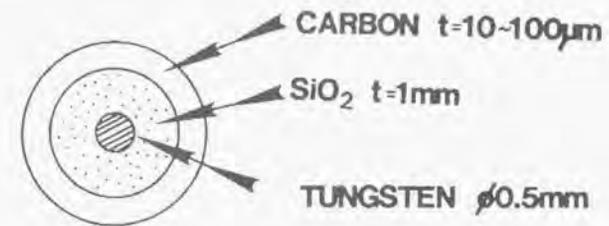


図2-4 トレーサー粒子の構造

作成したトレーサーの構成は、図中にも示したように内核の金属片としてシリンドラ形状のタングステンを使用し、この周りを石英でコーティングし、さらにその上にカーボン薄膜をコーティングしたものである。内核のタングステンの形状は、球状のものが最良であるが、ここではタングステンワイヤーから切り出したものを使用したため、シリンドラ形状となっている。またその大きさは、使用するX線源の焦点の大きさとX線カメラの解像力から、直径 $500\mu\text{m}$ 、高さ $500\mu\text{m}$ の形状とした。このタングステンシリンドラ上の石英は、熔融した石英にタングステンを封入し固化させた後、精密研磨で球状に仕上げる。この球状に仕上げる時点で石英の直径を変化させることで、トレーサーの重量を変化させ、シリコン融液との比重を調節する。ここで、トレーサーのシリコン融液に対する比重の調整は、球状に仕上げたトレーサー粒子を、室温付近でシリコン融液の密度にほぼ等しいジブロムメタン (CH_2Br_2 、比重 2.54) 中で、浮遊するものを選択することによりおこなった。最外周のカーボン薄膜は、トレーサーのシリコン融液に対する濡れ性を良くするためのものである。トレーサーとシリコン融液の濡れ性が悪いと、トレーサーは流れに追従せず、融液表面にでてしまうために、濡れ性を良くしておく必要がある。このカーボン薄膜は、グラファイト微粒子を有機系の溶媒に溶かしたものをスプレー状にして塗布した。このとき、トレーサーを 50°C 程度に加熱しながらランダムに振動させることにより、トレーサー全体にカーボン膜を均一に形成することができた。

以上のトレーサーを使用して、実際にシリコン融液中の流れを観察することに成功したわけであるが、このトレーサーがシリコン融液の流れをどの程度追従しているかについて考察する。

2. 3. 3 トレーサー粒子のシリコン融液に対する追従性

流体の流れを固体トレーサーを使って観察する場合には、トレーサーの大きさが有限なために、トレーサーの運動が実際の流からずれてしまう。そこで、前節で説明したトレーサー粒子が、シリコン融液の流れにどの程度追従するものであるかを見積もっておく必要がある。ここでは、流体の粘性を考慮したトレーサー粒子の運動方程式である Basset の運動方程式を用いて、シリコン融液流に対するトレーサー粒子の追従性を解析する[16,17]。Basset の粘性流体方程式である

$$\frac{\pi r^3}{6} \left(\rho_p + \frac{1}{2} \rho_f \right) \frac{dV}{dt} = -3\pi v_f \rho_f r dV - \frac{3}{2} r^2 \rho_f \sqrt{\pi v_f} \int_0^t \frac{dV}{d\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{t-\xi}} + Fe \quad (2-3)$$

は、流速が変化する場合の流体の運動を記述した Tchen の式から導かれている[18]。ここで、 r 、 ρ_p 、 ρ_f 、 V 、 v_f 、 v_p 、 ξ 、 Fe はそれぞれトレーサー粒子の直径、流体の密度、トレーサー粒子の密度、トレーサー粒子の相対速度 ($V = v_f - v_p$)、流速、トレーサー粒子の速度、Basset の履歴積分定数、トレーサー粒子に加わる外力である。この式は、以下のような条件で成立する運動方程式である。

- (1) トレーサーの形状が球である。
- (2) トレーサー粒子に対する流体の速度が遅く、Stokes の定理が成立する。
- (3) トレーサー粒子が、融液の粘性を介して流れに与える影響が小さい。
- (4) 流線の曲率が大きい。

この式の外力 Fe として、

$$Fe = -\frac{\pi r^3}{6} (\rho_p - \rho_f) \frac{dv_f}{dt} \quad (2-4)$$

を加える変形すると、トレーサー粒子の直径 r 、流体とトレーサーの密度比 s

($s = \frac{\rho}{\rho_f}$) による融液の速度とトレーサーの速度振幅の比 ϕ と両者間の速度

の位相差 ψ が求められる。

$$\phi = \sqrt{(1 + f_1)^2 + f_2^2} \quad (2-5)$$

$$\psi = \tan^{-1} \left(\frac{f_2}{1 + f_1} \right) \quad (2-6)$$

ここで、 f_1 、 f_2 は、

$$f_1 = \frac{\left[1 + \frac{9}{\sqrt{2}(s+\frac{1}{2})} N_s \left[\frac{1-s}{s+\frac{1}{2}} \right] \right]}{\left(\frac{81}{(s+\frac{1}{2})^2} \left[2N_s^2 + \frac{N_s}{\sqrt{2}} \right]^2 + \left[1 + \frac{9}{\sqrt{2}(s+\frac{1}{2})} N_s \right] \right)^{1/2}} \quad (2-7)$$

$$f_2 = \frac{\frac{9(1-s)}{(s+\frac{1}{2})^2} \left[2N_s^2 + \frac{N_s}{\sqrt{2}} \right]}{\left(\frac{81}{(s+\frac{1}{2})^2} \left[2N_s^2 + \frac{N_s}{\sqrt{2}} \right]^2 + \left[1 + \frac{9}{\sqrt{2}(s+\frac{1}{2})} N_s \right] \right)^{1/2}} \quad (2-8)$$

と表せる。ここで、 $N_s = \sqrt{\frac{\nu}{\omega d^2}}$ である。この速度振幅比と位相差によって、

トレーサーの運動と融液の流れとの誤差が評価できる。速度振幅比が1でない場合は、シリコン融液とトレーサー粒子の速度が異なることを示している。この

ため、トレーサー粒子は、より安定な状態、すなわちトレーサー粒子と同じ速度の流線へと遷移することが予想される。この結果、トレーサー粒子の速度が次第に増加 ($\phi > 1$)、減衰 ($\phi < 1$) し、時間の経過と共に流跡線に誤差が蓄積されていくと考えられる。また、位相差が0でなく有限の値を持つことは、測定位置の誤差が生じることを表す。従って、理想的な状態は、 $\phi = 1$ 、 $\psi = 0$ である。このときトレーサー粒子はシリコン融液の流れを正確に反映することとなる。

以下で、トレーサー粒子の直径と密度の変動から、これらの値を評価していく。トレーサー粒子は、前節で述べた構造をしているが、各材質でのシリコンの融液中の温度近傍の値は不明確であるため、測定値を元にシリコン融点近傍に外挿しトレーサー粒子の密度を見積もった。図2-5にトレーサー粒子の直径と密度の関係を示す。ここで、トレーサー粒子の密度はシリコン融液の密度に対する比で表してある。実際のトレーサー粒子の直径は、であり、この場合は密度比は0.5~0.9%、となり、トレーサー粒子のシリコン融液の密度よりも高くなっていることがわかる。また、この程度の直径のばらつきがある場合、トレーサー粒子の密度の変動は0.4%程度であり、融液密度の温度変動よりも十分小さくなっていることがわかる。

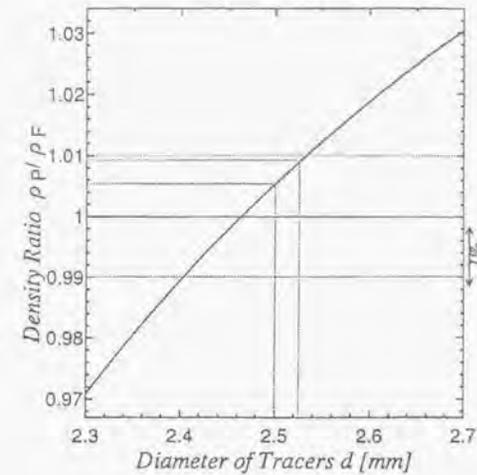


図2-5 トレーサー粒子の直径と密度の関係

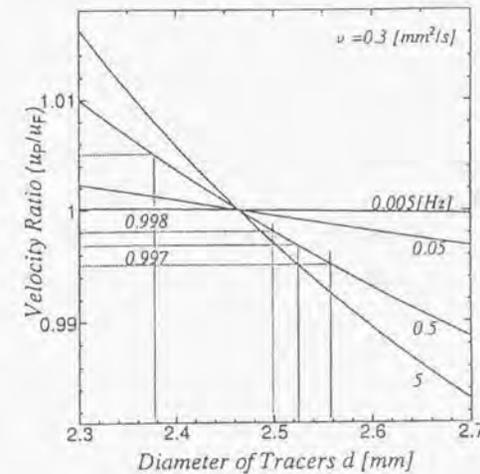


図2-6 トレーサー粒子の直径に対する速度振動の振幅値変動

この程度の直径の変動に対する速度振幅比を図2-6に示す。この図には、融液の流れの振動数が0.005, 0.05, 0.5, 5 [Hz]の場合について速度振幅比を示してある。この図から、トレーサー粒子の直径が大きくなると振動の振幅が小さくなり、逆に直径が小さくなると振幅が大きくなるわかる。また、融液流れの振動数が大きくなるにつれて融液の流れに追従しにくくなるのがわかる。第3章で述べるが、CZ法配置でのシリコン融液流れの振動数は、最大0.5 Hz程度であることが明らかになったため、この0.5 Hzでのトレーサー粒子の直径の条件を議論すれば、本研究におけるトレーサーの追従性は保証される。ここで、本研究で使用したトレーサー粒子の直径は、2.502 ~ 2.525 [mm]程度のばらつきをもっている。この程度のばらつきでの0.5 [Hz]における速度振幅比は、0.997 ~ 0.998ではほぼ1に等しく、融液の流れにトレーサーが十分追従していると考えて良い。ここで、解析に使用したBassetの式(2-3)には、浮力による項を含んでいない。従って、実際には、密度の差により浮遊する場合と沈降してしまう可能性がある。しかし、図2-5に示したようにトレーサー粒子とシリコン融液との密度の差はごくわずかであり、実際に使用しているトレーサー粒子ではほぼ問題ないと考えられる。

次に速度位相差について考察する。図2-7に融液流れの速度振動数に対する、トレーサー粒子と融液流れの速度位相差を各トレーサー粒子の直径について求めた結果を示す。図2-7は、0.3 [Hz]にピークを持つ波形をしているが、これは、位相差の中の f_1, f_2 の関数形によるものである。この図から、実際に使用しているトレーサー粒子の直径の範囲(2.502 ~ 2.525 mm)では、位相差は最大0.1未満と小さな値となっており、トレーサーが融液流れに十分追従できると考えられる。

以上から、我々が開発したシリコン融液用トレーサーは、シリコン融液流れを観察するための条件を満たしていることが明らかとなった。

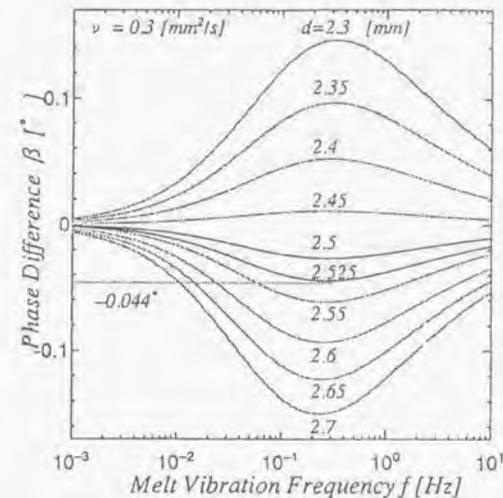


図2-7 周波数に対する位相差変動(トレーサー粒子の直径変動に対して)

2. 4 シリコン融液流れの三次元観察方法

2. 4. 1 三次元可視化装置を取り付けた結晶育成炉

これまでに述べたように、X透視法と多層構造トレーサーを使用することによりシリコン融液流れの可視化がおこなえることが明らかとなった。るつぼ内のシリコン融液流れは三次元的であるため1方向からのみの観察では、その流速および構造を明らかにすることが困難である。そこで、シリコン融液流れを三次元的に観察する必要がある。一般的な流れの可視化方法において、三次元的に観察する場合には、観察方向を2つ以上にしてトレーサーの三次元座標を得るステレオ写真法を用いておこなわれる。そこで、この方法をシリコン融液流れの可視化に応用すれば、流れの流速および三次元的な構造を得ることが可能となる。以下では、このシリコン融液流れの三次元観察方法について説明していく。

シリコン融液流れを三次元的に可視化するには、X線透視を少なくとも2方向からおこなわなければならない。そこで、X線透視装置を2台取り付けた結晶育成炉を作成した。ここで、次章で述べるようにトレーサー座標の三次元変換の際に簡便なように、2つの観察方向の間の角度が、正確に90度となる位置にX線源とX線カメラを取り付けた。この結晶育成炉に2台のX線透視装置を取り付けた様子を、図2-8に示す。また結晶育成炉は、図2-9に示す構造となっており、直流通電のカーボンヒーターにより、シリコンは加熱溶解される。この結晶育成炉では、直径5インチの石英るつぼを使用することが可能であるが、X線透視観察をおこなう場合には、直径75mm(3インチ)で高さ75mmの石英るつぼを使用した。この大きさは、X線カメラのイメージインテンシファイア部の直径と、透過X線像の拡大率の関係から、るつぼ内全体が観察できる最大の大きさとなる。このため、全ての実験においてこの大きさのるつぼを使用した。

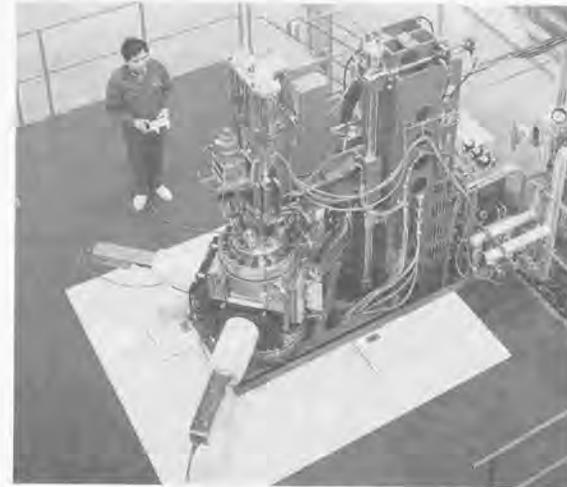


図2-8 2台のX線透視装置を取り付けた結晶育成炉

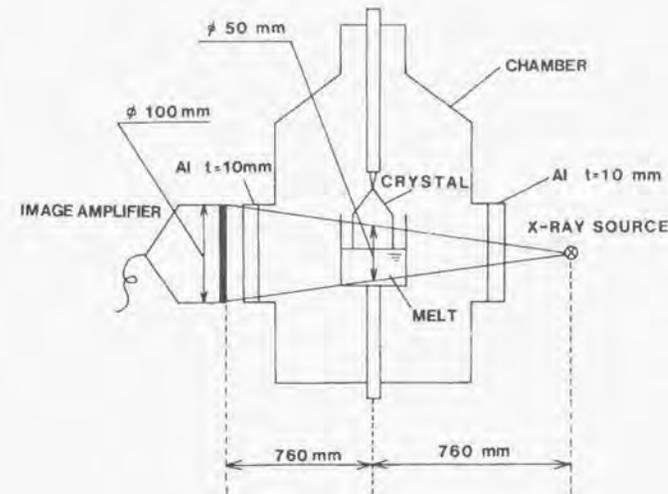


図2-9 結晶育成炉の断面図

2. 4. 2 トレーサーの三次元座標の計算方法

ここでは、流れの三次元可視化に必要なトレーサー粒子の三次元座標を獲得する方法について述べる。物体の三次元座標を得るには、少なくとも2方向からその物体を観察する必要がある。そして、得られた2つの像中の2次元座標から対象物の三次元座標を計算する。この方法を一般的に、ステレオ写真法と呼び、流れの計測のみでなく、土木/建築等の測量にも用いられている方法である。この2つの画像中の2次元座標から、対象物の3次元座標を計算する方法は、カメラの位置および姿勢、2つのカメラ間角度などをパラメータとして座標の変換をおこなう[19]。しかし、本研究ではX線カメラおよびX線発生源は、対象物である結晶育成炉内のシリコン融液の入ったるつぼの中心回転軸に対して正確に平行であり、かつ2つのカメラ間の角度は90度である。従って、カメラ上のトレーサーの2次元座標から3次元座標へ変換する際の手続きを、簡略化することができる。図2-10および2-11に、トレーサー粒子の三次元座標計算のための座標系を示す。

ここで、トレーサー粒子の位置を表す座標をトレーサー座標、カメラ上での座標をカメラ座標とそれぞれ呼ぶ。2つのカメラを対象物体に対してそれぞれ90度に配置した場合に、通常の可視光によるカメラ観察をおこなう場合は、トレーサー座標とカメラ座標は図2-10のような関係となる[20]。この図で、トレーサー座標の中心を0とし、2つのカメラ上の座標を (u_1, v_1) 、 (w_2, v_2) としている。また、 F_1 、 F_2 はそれぞれのカメラの焦点を表し、トレーサー座標の中心から焦点までの距離をL、焦点からカメラ座標の中心までの距離をSとしている。ここでは、カメラ座標1とカメラ座標2はどちらもトレーサー座標中心から等距離に設置している。また、カメラ座標1とカメラ座標2の焦点も同一としている。一般的にはこれらを等しくする必要はないが、解析を簡単にするためにこれらの仮定を用いた。このような配置においては、対象物体の座標 $P(X, Y, Z)$ は、カメラ座標1およびカメラ座標2上での位置Q、Rと結んだベクトルの相似関係より、それぞれ

$$X = \frac{-Lu_1(S+w_2)}{D} \quad (2-9)$$

$$Z = \frac{-Lw_1(S-u_2)}{D} \quad (2-10)$$

$$Y = \frac{v_1 X}{u_1} \quad (2-11)$$

$$(D = S^2 + u_1 w_2)$$

と表せる。

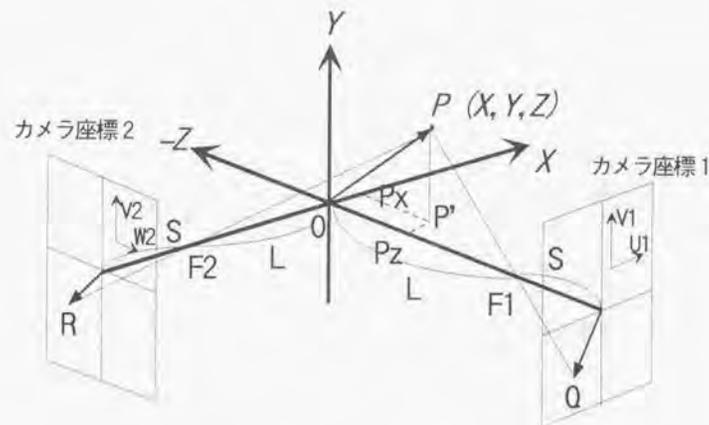


図2-10 可視光の場合のカメラ座標と物体座標の関係

しかし、本研究ではX線による透視法でトレーサーを観察するため、カメラの焦点は考える必要がなくX線発生源を点光源として、対象物体をカメラ座標上に投影することとなる。従って、トレーサー座標とカメラ座標の座標系は図2-11 のようになる。本研究では、対象物体はるつば内のトレーサーであり、トレーサー粒子のるつば内での座標系を(X, Y, Z)とし、座標中心をるつばの中心に置く。また、各カメラ上における座標を、カメラ1に対して(u₁, v₁)カメラ2に対して(w₂, v₂)とする。また、2つのX線発生源の位置をT₁、T₂とし、X線源とトレーサー座標の原点との距離をL、X線源からカメラ座標までの距離をSとする。

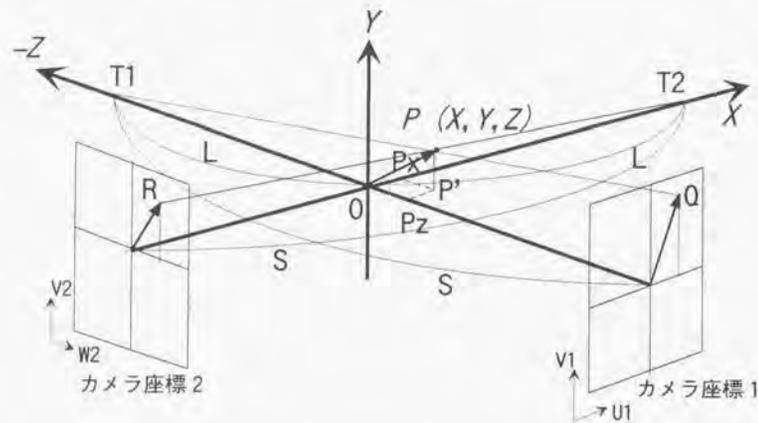


図2-11 X線透視法による場合のカメラ座標と物体座標の関係

X線源 T₁ とトレーサー P を結ぶベクトル $\overline{T_1P}$ と、X線源とカメラ座標上に投影されたトレーサーの位置 Q₁ を結ぶベクトル $\overline{T_1Q_1}$ は、

$$\overline{T_1P} = (X, Y, L+Z) \quad (2-12)$$

$$\overline{T_1Q_1} = (u_1, v_1, S) \quad (2-13)$$

と表せ、これらのベクトルの各成分の比は一定となるので、

$$\frac{X}{u_1} = \frac{Y}{v_1} = \frac{L+Z}{S} \quad (2-14)$$

の関係が成り立つ。

もう一方のカメラ側についても同様のことが成り立ち、 $\overline{T_2P}$ と $\overline{T_2Q_2}$ は、

$$\overline{T_2P} = (L-X, Y, Z) \quad (2-15)$$

$$\overline{T_2Q_2} = (S, v_2, w_2) \quad (2-16)$$

と書け、各成分について、

$$\frac{L-X}{S} = \frac{Y}{v_1} = \frac{Z}{w_2} \quad (2-17)$$

が成り立つ。(2-14)、(2-17) からトレーサー座標 (X, Y, Z) は、

$$X = \frac{L_1 u_1 (S + w_2)}{D} \quad (2-18)$$

$$Z = \frac{L_1 w_2 (S + u_1)}{D} \quad (2-19)$$

$$Y = \frac{v_1 X}{u_1} \quad (2-20)$$

$$D = S_1^2 + u_1 w_2 \quad (2-21)$$

と求まる。ここで、X線透視法の場合には、カメラ座標はX線カメラのイメージンスフィアの全面に置くことになる。従って、トレーサー座標を求めするには、るつほの中心からX線源までの距離と、X線源からカメラ前面までの距離を測定しておく必要がある。この距離を求めておけば、カメラ上でのトレーサー粒子の座標を求めることによりトレーサーの三次元座標が求まる。

2. 4. 3 シリコン融液内のトレーサーの三次元座標取得方法

2. 3で述べた方法で、トレーサーの位置を時間ごとに追跡していけば、流れを可視化することができる。図2-12に示したように2方向からのX線透視像は、それぞれビデオテープに時間記録とともに録画される。

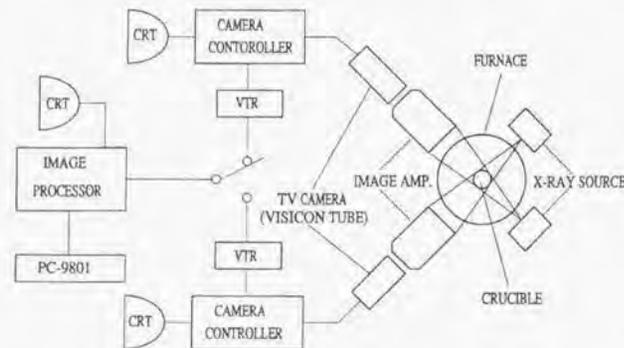


図2-12 シリコン融液中のトレーサー粒子の三次元座標を得るための測定ダイアグラム

録画した画像から、トレーサー粒子のカメラ座標を求めるわけであるが、X線透視で得られたトレーサー像はかなりコントラストが悪く、画像中のトレーサー座標を得ることが困難である。そこで、座標を計測する前に画像の処理をおこない、トレーサーのコントラストを強調した。図2-13に画像処理の手順を示す。また、図2-14には、各工程での画像の写真を示す。この図2-14から処理をおこなった後の画像中では、トレーサーの像が強調されていることがわかる

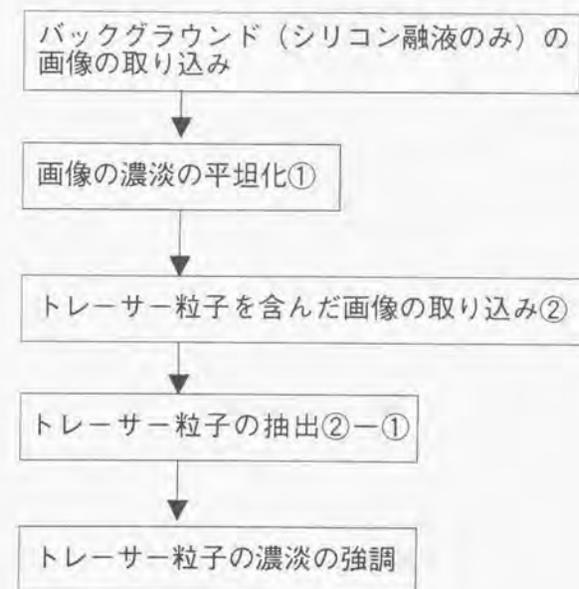
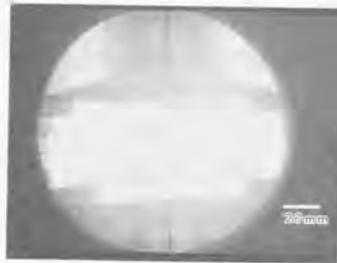
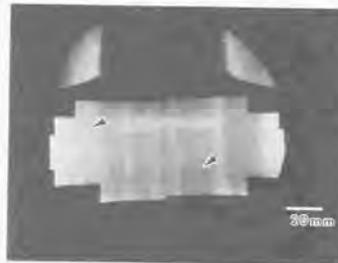


図2-13 トレーサー粒子のX線透視像の画像処理手順



(a)バックグラウンド画像①



(b)トレーサー粒子画像②



(c)トレーサ粒子を抽出した像②-①

図 2-14 画像処理の各手順における像

このような画像処理をおこなった像をコンピューターに取り込み、0.5 秒に対応する30フレームずつ画像を送り、トレーサーの座標を計測し、コンピューター内に記憶していく。トレーサーの座標は、コンピューターのモニター上表示されたトレーサーの位置をポインティングデバイスで追跡し座標を記録する。録画されたX線透視像には、計測した時間もあわせて記録されており、同時刻のX軸方向の画像上とY軸方向の画像状のトレーサー粒子の追跡をおこない、それぞれの座標位置からトレーサーの3次元位置を計算する。

2. 5 磁場印加結晶育成炉内のシリコン融液流れの観察方法

2. 5. 1 はじめに

これまで述べてきた方法は、磁場印加による単結晶育成中のシリコン融液流れの観察にも応用できる。これまでに磁場印加によるシリコン単結晶育成では、育成した結晶中の酸素濃度 [21] や成長縞の消失 [22] から、シリコン融液流れが抑制されていると考えられてきた。また、シリコン融液内の温度振動の測定から、流れの流速が減少することが予想された [23]。しかし、実際に流れを観察した例は無く、磁場の印加によってシリコン融液流れがどのように変化するのは不明である。そこで、これまでに述べてきた手法により、磁場印加によるシリコン融液流れの変化の様子を観察することが必要である。しかし、磁場印加結晶育成装置では、磁場を印加する磁石からの漏洩磁場によりX線透視像が歪んでしまい、流れの観察をおこなうことが困難である。また、トレーサー粒子の内核にWを使用しているために、印加磁場がトレーサー粒子の運動に影響を与える可能性もある。従って、磁場を印加した場合におけるシリコン融液流れを観察するためには、これらの問題を解決しなくてはならない。

2. 5. 2 磁場中でのX線透視法

まず、トレーサー粒子の運動に与える磁場の影響は、以下のようにして調べた。最大磁場を印加した晶育成炉内の石英るつぼ内に保持したジプロモメタン中に、トレーサー粒子を混入し、るつぼを回転させ強制的に流れを発生させる。ジプロモメタンは、可視光に対して透明であり、ヒーターに通電していないのでジプロモメタン内のトレーサー粒子の動きは、肉眼で観察できる。強制流が生じている状況で、磁場をON/OFFさせたが、トレーサー粒子の運動に変化が見られなかった。この結果より、トレーサー粒子の運動は、本装置での最大印加磁場により影響を受けないと結論できる。

また、磁石からの漏洩磁場については、以下に述べる方法でX線透視観察が行える最小限の磁場強度まで減らす対策をとり、観察が可能になるようにした。

ここで、X線透視像の歪みは、X線カメラにおける歪みとX線源での歪みが考えられる。しかし、これらの磁場による影響に関するデータは、これまでに報告されていない。そこで、まずX線の像がどの程度の磁場強度で歪むかを、X線カメラとX線源に直接磁場を印可する方法でテストをおこなった。

X線カメラについては、図2-15に示すような電磁石間にX線カメラのイメージインテンシファイア部分を挿入し、磁場の強さを変えて、シリコン単結晶に張り付けたトレーサー粒子の透過X線像を観察した。各磁場強度において、観察された透過X線像を図2-16に示す。この図から、0.1 Tの磁場強度で像がかなり歪んでしまうことがわかる。また、0.05 Tで像が歪んでしまっているが、トレーサー粒子の形状は認識できる。0.02 T程度では、画像の歪みが全く無いとは言えないが、トレーサー粒子を十分に識別できる。また、X線源についても同様に電磁石の間にX線源を挿入し、磁場を印加して、透過X線像の観察をおこなった。この結果、0.02 Tまでの磁場で、X線像の歪みは観察されなかった。これらの結果から、磁場を印加したシリコン融液中のトレーサー粒子を観察するためには、X線源及びX線カメラ付近での磁場強度が0.02 T以下とする必要がある。

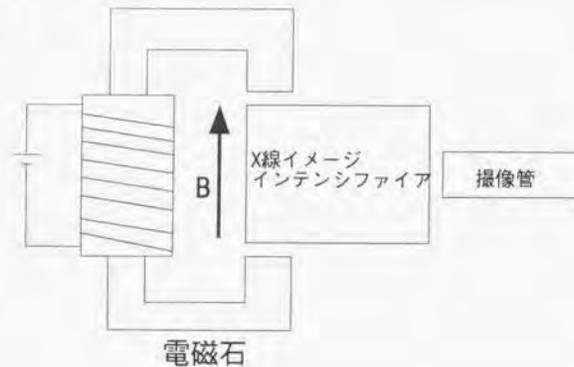


図2-15 X線カメラの磁場による影響を調べた時の、カメラと磁石の配置

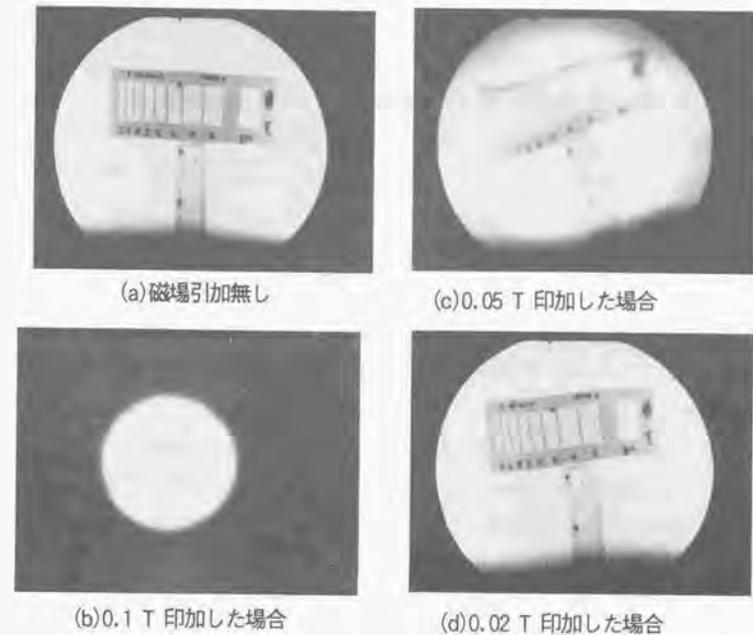


図2-16 各磁場強度でのX線透視像

この結果に基づいて、電磁石を結晶育成炉の周りに配置した磁場印加結晶育成炉内のシリコン融液流れを観察するために、以下のような工夫を施した。図2-17に、X線透視装置を取り付けた磁場印加シリコン単結晶育成炉を示す[23]。この図において、磁場をシリコン融液に印加するための磁石は、2つのソレノイドタイプの電磁石を使用している。これは、次の2つの理由による。

- (1) 2つの磁石の間から、シリコン融液のX線透視像が観察できる。
- (2) 結晶に引き上げ方向に平行な縦磁場 [24] と、引き上げ方向に平行でかつシリコン融液にも平行なカスプ磁場 [25] を印加することができる。

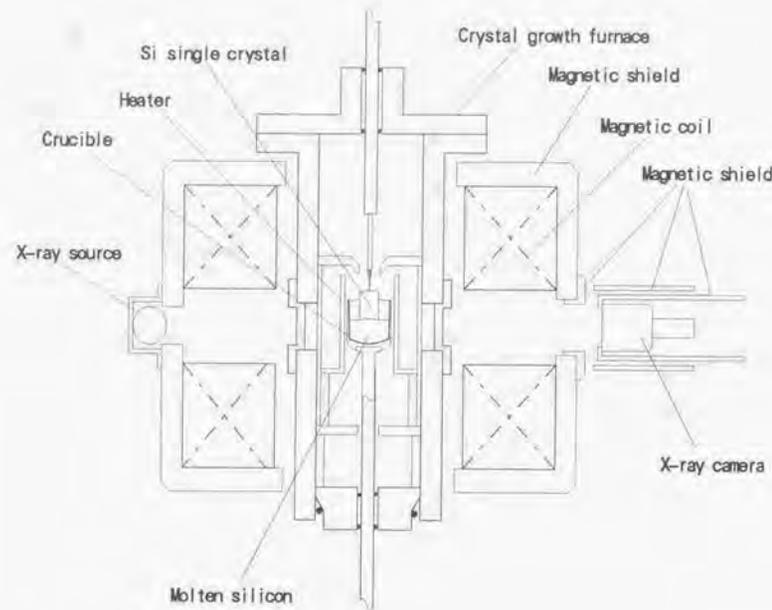


図2-17 X線透視装置を取り付けた磁場引加結晶育成炉

この磁石は、るつぼの中心の位置で最高で0.6 Tの磁場印加することができる。磁石の詳細な性能については、第5章で述べる。この磁石による磁場が、X線透視装置に影響を与えないように、電磁石周りを厚さ50mmの鉄性のシールドで覆う。また、X線源およびX線カメラが取り付けられている窓の部分には、磁場を外側へ逃がす形状のキャブが挿入されている。さらに、X線カメラ自体を2重の鉄製シールド内に保持する。このようにすることにより、最高磁場を印加した場合にX線カメラのイメージンスフィア部の前面で、0.02 T程度の磁場に下げることができた。

以上のようにして、磁場印加時におけるシリコン融液流れの観察をおこなうことも可能となった。

2.6 第2章のまとめ

第2章では、シリコン融液の流れを観察するために開発したX線透視法について述べ、本方法によりシリコン融液流れの可視化観察が可能であることを示した。はじめに、観察の対象となるシリコン融液の物性的な特徴について述べ、シリコン融液流れの観察がこれまで困難であった理由を述べ、X線透視法によりシリコン融液の流れを直接観察するために必要なX線源とX線カメラの条件を説明した。次に、X線透視法のシステムについて述べた。ここでは、X線透視装置を取り付けた結晶育成炉について説明し、さらに流れを可視化するためのトレーサー粒子の構造と作成方法を説明した。これらを使用することにより、シリコン融液内部が観察できることを示した。さらに、シリコン融液の流れを観察するためのトレーサー粒子について、シリコン融液の流れへの追従性を解析的に求めトレーサー粒子がシリコン融液の流れに十分追従していることを明らかにした。これらのX線透視法とトレーサー粒子を用いて、実際にシリコン融液の流れを三次元的に観察するための手順として、鮮明なトレーサー粒子の像を得るためのX線透視像の画像処理の方法と、2つのX線透視像からトレーサー粒子の三次元座標の計算方法を示した。さらに、磁場を印加した場合のシリコン融液の流れを観察するために必要な、X線源とX線カメラ周りの漏洩磁場の条件を求め、これをX線透視像が観察可能な程度に低減させる対策を説明した。これにより、磁場印加した場合でも結晶育成時におけるシリコン融液流れが観察できることを示した。

第2章の参考文献

- [1] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group 3 Crystal and Solid State Physics, Vol.17 Subvolume a (Springer, 1982) p66.
- [2] L. D. Lucas, Mem. Sci. Rev. Metall. 61 (1964) 1.
- [3] W. E. Langlois, J. Crystal Growth 56 (1982) 15.
- [4] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group 3 Crystal and Solid State Physics, Vol.17 Subvolume c (Springer, 1982) p18.
- [5] S. C. Hardy, J. Crystal Growth 69 (1984) 456.
- [6] S. V. Lukin, V. I. Zhuchkov, et al., J. Less-Common Metals 67 (1979) 399.
- [7] 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック (養賢堂, 1990) p230.
- [8] 木村融液動態プロジェクト最終報告書
- [9] R. A. Brown, T. A. Kinny, P. A. Sackinger and D. E. Bornside, J. Crystal Growth 97 (1989) 99.
- [10] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya and N. N. Glagoleva, Liquid Semiconductors, (Plenum Press, 1969).
- [11] G. Müller, G. Neumann and H. Matz, J. Crystal Growth 84 (1987) 36.
- [12] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe, and T. Hibiya, J. Crystal Growth (1988)
- [13] 柿本浩一, 江口実, 渡辺匡人, 日比谷孟俊 日本結晶学会 33 (1990) 21.
- [14] H. J. A. Van Dijk, C. M. G. Jochem, G. J. Scholl and P. Van Der Werf, J. Crystal Growth 21 (1974) 310.
- [15] S. Ozawa and T. Fukuda, J. Crystal Growth 76 (1986) 323.
- [16] 庄俊之, 日本大学修士論文 (1994) p100.
- [17] W. Merzkirch, Flow Visualization (Academic Press, 1974).
- [18] C. M. Tchen, Mean value and correlation problems connected with the motion of small particles suspended in a turbulent, PhD thesis, Delft (1947).
- [19] 井口征士, 佐藤宏介, 三次元画像計測 (昭晃堂, 1990)
- [20] 永井右近, 現代化学 No.9 (1990) 30.

- [21] K. Hoshi, T. Suzuki, Y. Okubo and N. Isawa, Electrochem. Soc. Extended Abstract 324 (1980) p811.
- [22] T. Suzuki, N. Isawa, Y. Okubo and K. Hoshi, Semiconductor Silicon 1981 (Electrochem. Soc., 1981) p90.
- [23] K. Hoshi, N. Isawa, T. Suzuki and Y. Okubo, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 693.
- [24] H. Hirata, K. Hoshikawa and N. Inoude, J. Crystal Growth 70 (1984) 330.
- [25] H. Hirata and K. Hoshikawa, J. Crystal Growth 96 (1989) 747.
- [26] M. Langen, T. Hibiya, M. Eguchi, I. Egrý, J. Crystal Growth 186 (1998) 550.
- [27] M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi and I. Egrý, J. Crystal Growth 151 (1995) 60.

第3章 CZ法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れ

3. 1はじめに

前章では、三次元化X線透視法と多層構造トレーサーを用いた、シリコン融液中の流れの可視化観察方法について述べた。また、磁場を印加した場合のシリコン融液の流れについても、同様の方法を応用することにより観察可能であることを述べた。本章では、磁場を印加していない通常のCZ法によるシリコン単結晶育成法における、シリコン融液の流れを観察した結果について述べていく。本研究で明らかになったCZ法におけるシリコン融液の流れの特徴をまとめると、以下のようになる。

(1) るつぼおよび結晶の回転数が小さいときは、流れは浮力による自然対流が支配しており、るつぼの回転中心軸に対して軸対称である。そして、その流速は21 mm/sec程度である。この流速値から、体積膨張率 β は、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であることを明らかにした。

(2) 回転しているるつぼ内のシリコン融液流れは、コリオリ力の作用を受け非剛体回転をし、回転数が増加すると非軸対称な流に転移する。

(3) 浮力支配の軸対称流から、回転支配の非軸対称流への流れの変化は、大気中の低気圧発生メカニズムと同様の傾圧不安定性によることを明らかにした。また、この流れのモードを無次元数ダイアグラム上で整理し、軸対称流から非軸対称流への流れの転移条件を示した。

以上の結果を、第2章で述べた可視化観察方法による実験結果と数値計算によるシミュレーション実験の結果と併せて述べていく。3. 2節では、るつぼと結晶回転が小さい場合の自然対流を観察した結果を述べる。ここでは、実験結果と数値シミュレーションを比較することにより、シリコン融液の体積膨張率の値を推定できることを述べる。さらに、シリコン融液の流れの周方向速

度がるつぼ回転によるコリオリ力により変調され、融液内で周方向速度の分布が生じていること明らかにした。これは、回転しているるつぼ内でシリコン融液は、剛体回転していないことを示している。3. 3節では、このコリオリ力の作用により、るつぼの回転によりシリコン融液の流が軸対称流から非軸対称流へ転移する現象を示す。またこの転移の機構が、傾圧不安定性によることを明らかにする。また、流れが転移する条件を無次元数を使って予測できることを示す。3. 4節で、本章のまとめを述べる。

3. 2シリコン融液中の自然対流の特徴

3. 2. 1シリコン融液の自然対流

これまでも述べたように、CZ法によるシリコン単結晶育成では石英るつぼに保持されたシリコン融液をヒーターによりるつぼ側壁側および下面から加熱する。このため、シリコン融液内には密度差が生じるため浮力が発生し、自然対流が生じる。この自然対流の挙動については、これまでに数値計算やモデル流体を使ったシミュレーション実験から、以下のように類推されている。

CZ法では、るつぼを側面及び底面から加熱するための、温度分布が回転軸に対して対称であれば、自然対流はるつぼの側壁を上昇し中心で下降する循環流となる[1]。流速値は、数mm/secから数十mm/sec[2, 3]までの値が報告されており、正確な値は不明である。これは、これまでに浮力を導出するためのシリコン融液の体積膨張率が正確に求められておらず、数値計算ではこれをパラメータとしていたためである。またこの体積膨張率をパラメータとすることによって、自然対流の循環の渦の中心の位置も、るつぼ壁に非常に近い場所からるつぼ壁と回転中心の間程度になるため、渦の中心位置に関しても不明であった。

一方、これまでにおこなわれたシリコン融液中の温度振動の測定においては、不規則な振動が観測されておりシリコン融液の自然対流は、数値計算で得られるような定常的な流れではなく、非定常かつ非周期的なカオス的な流れで

はないかという考えもあり [4], これが結晶中の不純物の分布の不均一性の原因になっているのではないかという考えもあった。そこで、本研究ではまずこの自然対流の振る舞いを明らかにするために、以下の様な実験をおこない、シリコン融液の流れを三次元的に観察し、その流れの構造および流速を求めることをおこなった。

3. 2. 2シリコン融液の自然対流観察実験

シリコン融液の流れの可視化観察は、第2章で述べた方法でおこなう。ここでは、自然対流の観察のための条件の詳細を述べていく。実験の基本的な条件を表3-1に示す。

表 3-1 実験条件

石英るつぼ	直径 (r_c) = 75.0 mm	高さ (h) = 75.0 mm
育成する結晶	直径 (r_s) = 34.0 mm	長さ = 50.0 mm
観察するシリコン融液の量	重さ = 300 g	高さ (h_c) = 37.5 mm
融液のアスペクト比 (直径/高さ)	1.0	
結晶の回転数 (ω_s)	-1rpm	
るつぼ回転数 (ω_c)	+1rpm	

表の中で、育成する結晶の長さが 50.0 mm とあるのは、シリコン融液の流れを観察する際には、結晶の育成を停止しておこなうため、この時の固液界面からシード端までの長さを表している。また、融液の高さも、流れの観察時における値を示している。

一般に CZ 法によるシリコン単結晶育成においては、結晶の引き上げ軸とるつぼの回転軸は同一線上になるように設定され、かつ、シリコン融液内の温度分布をこの軸に対して軸対称になるように設定する。これは、シリコン単結晶を育成する際にシリコン融液内の温度分布が軸対称でないと、成長したシリコン単結晶の中のドーパント不純物や酸素の分布が不均一になってしまう。シ

リコン融液内の温度分布を軸対称にするためには、ヒーターの発熱分布を均一にする必要と、ヒーターとるつぼの位置関係を軸対称的に設定する必要がある。そこで、まずこのシリコン融液内の温度分布を測定し、軸対称性を確認した。温度分布の測定は、Pt-PtRh 熱電対を石英ガラス性のホルダーに挿入したものを使用しておこなった。図3-1に、測定した温度分布の結果を示す。図3-1中の A は、温度分布が軸対称になるように設定する前の結果であり、B は軸対称になるように設定した後の結果である。この結果から、シリコン融液内の面内での温度分布が、回転軸に対して軸対称になっていることがわかる。このような軸対称な温度分布の条件におけるシリコン融液の自然対流の観察結果を、以下に示していく。

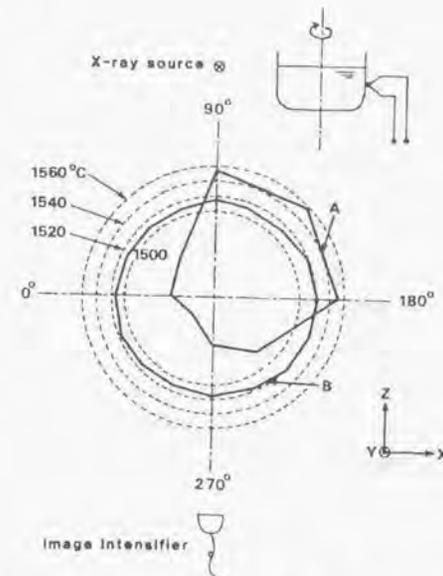


図 3-1 るつぼ周りの温度分布の回転軸に対する対称性

A はるつぼ内の温度分布を回転軸に対して軸対称になるように設定する前の温度分布。B は温度分布が軸対称になるようにるつぼとヒーターの配置を設定した後の温度分布。

3. 2. 3 流れのパターンの特徴

X線透視法により直接観察された自然対流の特徴的な流の様子を図3-2に示す。この図は、シリコン融液中のトレーサー粒子を追跡し、各時間での三次元座標を結んだ軌跡である。図3-2(a)は、るつぼの側面(X方向)から見た結果であり、(b)は(a)と90度逆側の側面(Y方向)から見た結果である。また、(c)は、るつぼの上側(Z方向)から見た結果で、(d)はX-Yの30度で45度上の位置から見た結果である。るつぼ上部から見た結果には、結晶とるつぼの回転方向も併せて示してある。この結果から、るつぼの回転軸に対して対称的にるつぼ壁近くで上昇しるつぼ中心付近で下降する自然対流が生じていることが明確にわかる。ここで特徴的なことは、側面から見た結果から、シリコン融液はるつぼの底からるつぼの壁に沿って上昇し、固液界面直下で下降するように流れていることがわかる。また、上部から見た結果では、シリコン融液はるつぼの回転方向に回転していることがわかる。今回の実験では、結晶とるつぼを同じ回転数でそれぞれ逆方向に回転させているが、シリコン融液はるつぼの回転方向に回転することが明らかとなった。このシリコン融液の回転方向については、これまでの数値計算やモデル流体を使った実験からは、議論することができなかった事実であるが、本研究による三次元可視化観察によりシリコン融液の回転についても議論することが可能となった。この結晶とるつぼの回転に対するシリコン融液の回転方向については、3. 2. 4で詳しく述べる。このようにるつぼの回転軸に対称的に、かつこの軸の周りに回転しているため、全体的な流れのパターンとしては図3-2(d)のようなトーラス形状となる。シリコン融液の自然対流の特徴をさらに詳しく議論するために、このシリコン融液の自然対流の流速を求めた結果について、次に示していく。

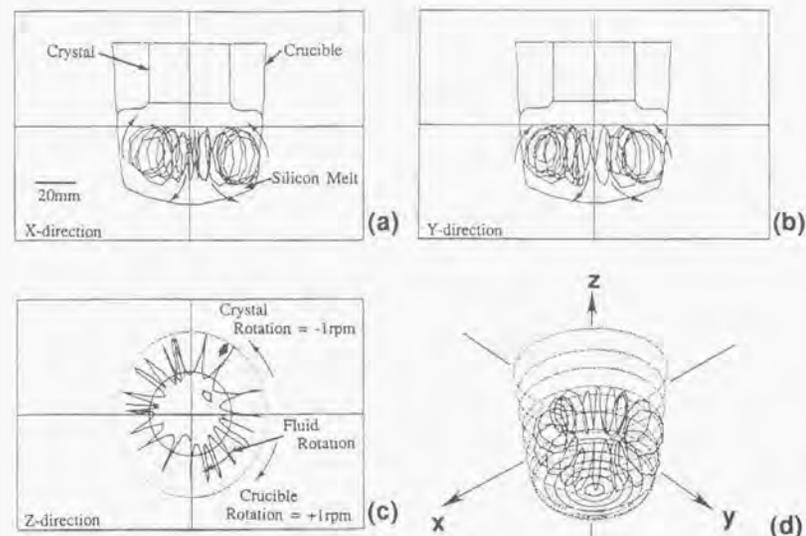


図3-2 自然対流を観察した場合のパーティクルパス

- (a) X方向から見たパーティクルパス
- (b) Y方向から見たパーティクルパス
- (c) Z方向(るつぼ上部)から見たパーティクルパス
- (d) パーティクルパスの鳥瞰図

3. 2. 4 シリコン融液における自然対流の流速

第2章で説明したように、本研究で使用したトレーサー粒子はシリコン融液の流れの流速に対して数%以下の誤差の速度で追従して動くことを示した。従って、トレーサー粒子を追跡して得られたトレーサー移動速度を、シリコン融液の流速と考えても問題ない。トレーサーの移動距離から求めた流速 V 、

$$V = \sqrt{(\Delta x / \Delta t)^2 + (\Delta y / \Delta t)^2 + (\Delta z / \Delta t)^2} \quad (3-1)$$

を計測時間に対してプロットした結果を図3-3に示す。ここで、 Δx 、 Δy 、 Δz はそれぞれ、 x 軸、 y 軸、 z 軸方向の移動距離であり、 Δt はトレーサー移動距離のサンプリング間隔である。また、この結果は1個のトレーサーについて1分間追跡したものである。この図中に、流速の2乗平均値 (21.4 mm/sec) を点線で示した。この結果から、シリコン融液の流速は平均的にはほぼ一定となっており、平均流速から一定の微少な変動を示していることがわかる。流速が微少な振動をしてはいるが、周期と振幅が平均値に対して一定であり、巨視的に見ればこの条件下での軸対称流は、定常的な流れとなっているといえる。この流速の微少な変動成分は、自然対流の周期に相当することを次に示す。図3-3に示した流速を、図3-4に示すような円筒座標系 (r, z, θ) での流速成分 ($u, v, d\theta/dt$) に分解する。この変換をおこなうことにより、流速成分をるつぼの断面内の成分と回転方向の成分に分解して考えることができる。

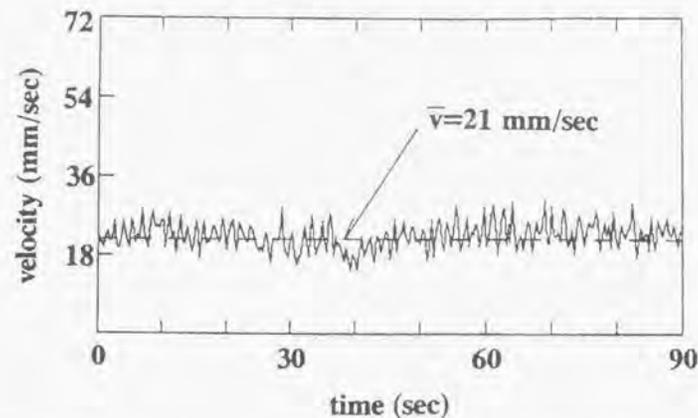


図3-3 トレーサー粒子の動きから求めた流速 (V) の変動

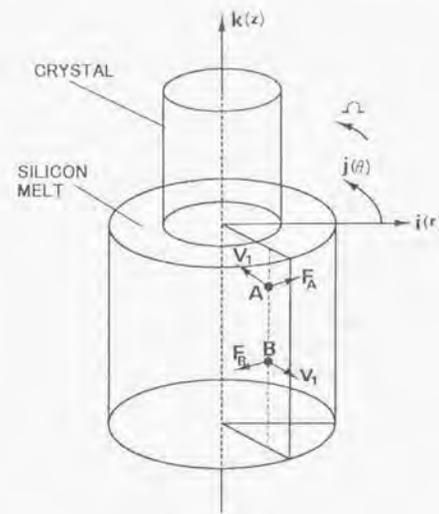


図3-4 円筒座標系

図3-5に、円筒座標系に変換した各流速成分の時間変動の結果を示す。(a)、(b)はそれぞれ、 u 、 v をそれぞれ時間に対してプロットしたものである。このるつぼの断面内の流れ成分 u (径方向成分)、 v (軸方向成分) について考察する。図3-5(a)において、 u の値の+、-の符号は、+はるつぼの中心からるつぼ壁に向かう方向、-はるつぼ壁から中心に向かう方向に流れていることを示している。一方、図3-5(b)の v の値の+、-は、+がるつぼの底から結晶に向かう上昇する流れを示し、-は結晶側からるつぼのそこに下降する流れを示している。この結果において、 u 、 v はどちらも一定周期でしかも振幅が一定であることがわかる。また u と v の絶対値がほぼ同じであり、 u と v が時間的に $1/4$ 周期で逆位相になっていることもわかる。この u と v の振動と位相のずれの原因は、 u と v をそれぞれるつぼの断面内にそれぞれをプロットすることにより明らかとなる。

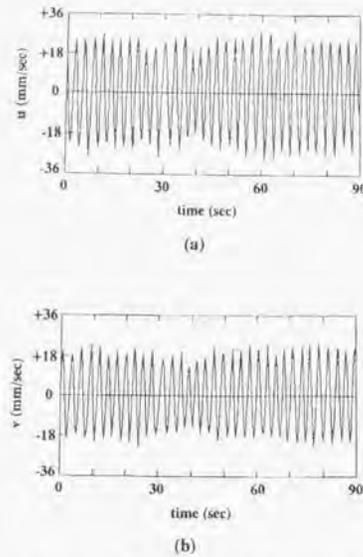


図3-5 円筒座標系の各成分に分解した流速
(a) u 成分 (径方向)、(b) v 成分 (軸方向)

図3-6(a)、(b)に、この u 、 v の絶対値を線の長さでるつぼ断面上にプロットして結果を示す。(a)は、 u をプロットした結果、(b)は v をプロットした結果である。図中に、 20mm/sec の流速を示す線分の長さを併せて示した。また、(a)、(b)の両方の結果において、太い矢印で、図中の座標方向の+方向に向かう流速と、-方向に向かう流速を表している。(a)の結果から、 u はるつぼの底近くでるつぼ中心からるつぼ壁に向かう方向で流速が速く、シリコン融液表面近くでるつぼ壁からるつぼ中心に向かう方向で流速が速くなっていることがわかる。(b)の結果では、 v はるつぼ中心付近でシリコン融液表面からるつぼ底に下降する時に流速が速くなり、るつぼ壁近傍でるつぼ底からシリコン融液表面上昇する時に流速が速くなっていることがわかる。

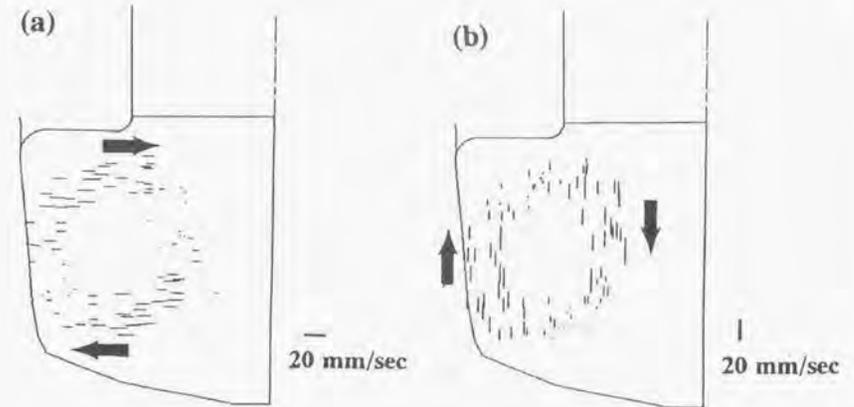


図3-6 るつぼの断面内にプロットした各成分の流速ベクトル
(a) u 成分 (径方向)、(b) v 成分 (軸方向)。各流速成分の大きさを線の長さで示し、各成分の流れの方向は黒矢印で示してある。

この流れの様子は、矩形容器を下側から加熱した場合の容器内の自然対流の様子に類似している。矩形容器内の自然対流は、図3-7で示すような流れ関数で表される。流れ関数を使うと u, v は、

$$u = \frac{1}{r} \frac{d\psi}{dt}, \quad v = -\frac{1}{z} \frac{d\psi}{dt} \quad (3-2)$$

と表せる。この u, v をるつぼ内にプロットしたものが、図3-7 (b), (c) である。この (b), (c) の図中の、A, B, C, D が流速の最も速い部分を示している。この図と、実験結果の図3-6 (a), (b) とを比較すると、流速の速い部分の領域が同様の位置にあることがわかる。図3-7で示した流速分布を持つ流れに、トレーサー粒子を混入した場合、A-B-C-Dのような順序で動き、 u と v の時間変化は図3-7 (d) のようになる。これは、図3-5 (a), (b) の速度振動を再現している。また、流速振動の周期が u と v で $1/4$ 周期ずれることも再現しており、るつぼ断面内での流れの様子が理解される。

これらから、るつぼ断面内における2次元的なシリコン融液の流れは、容器内の自然対流と同様に考えることができる。しかし、容器内の流れの渦の中心とるつぼ内のシリコン融液の渦の中心の位置を議論することはできない。この渦の中心位置を議論するためには、自然対流すなわち浮力による流れをさらに議論する必要がある。この議論により、この章のはじめに述べた、体積膨張率の値を見積もることが可能である。

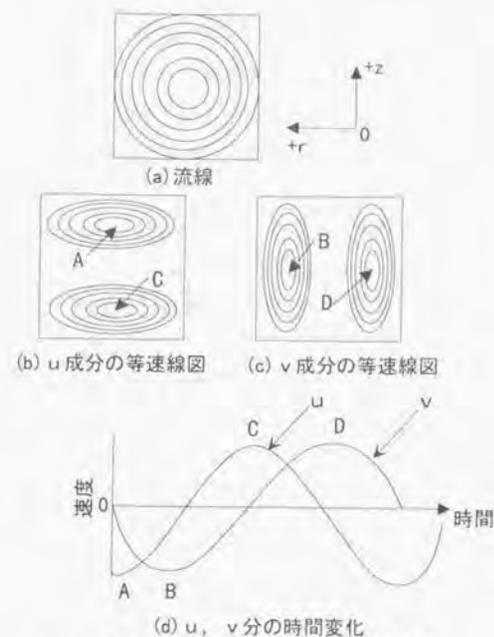


図3-7 容器内の自然対流の模式図

そこで、自然対流の子午面内の流速の大きさについて考察する。自然対流の大きさは、式(3-3)で表される浮力によって決定される。

$$F_g = \rho\beta(T - T_0)g \quad (3-3)$$

ここで、 ρ は流体の密度、 β は体積膨張率、 T, T_0 は流体中の温度、 g は重力加速度である。この式から、浮力の大きさは融液内の温度差と融液の体積膨張率の値によって決定されることがわかる。融液内の温度差は、ヒーターの形状とるつぼとの位置関係によってほぼ決まるが、融液の体積膨張率に関しては、物性定数にもかかわらず第2章の2.2節に示したように、その値が大きくばらついて報告されている。この中で代表的な値は、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [5] と 1.4×10^{-5}

K^{-1} [6]である。この体積膨張率の値によって自然対流の流速がどのように異なるかを、数値計算によって調べた。計算の方法は、Dupretら [7]によって開発された有限要素法による総合電熱解析モデル [8]によりおこなった。計算する形状は、実験で使用した炉およびヒーターをつばを再現するようにしている。図3-8に、ヒーター付近の形状と有限要素計算をおこなうメッシュの形状を引き上げ軸を中心とした左側半分を示した。実際には左右対照的にメッシュは形成されている。このような計算方法で、体積膨張率が $1.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ の場合と $1.4 \times 10^{-5} K^{-1}$ の場合についてシリコン融液の自然対流の計算をおこなった。実際の計算では、結晶と融液との固液界面の温度をシリコンの融点 (1685K) になるように固定し、ヒーターパワーを与える形でおこなった。与えたヒーターパワーは、15.142 kW でこれは、実験を行ったときの値 (15 kW) とほぼ一致している。このときの炉内のヒーター付近の温度分布を、図3-8の左半分側に示す。

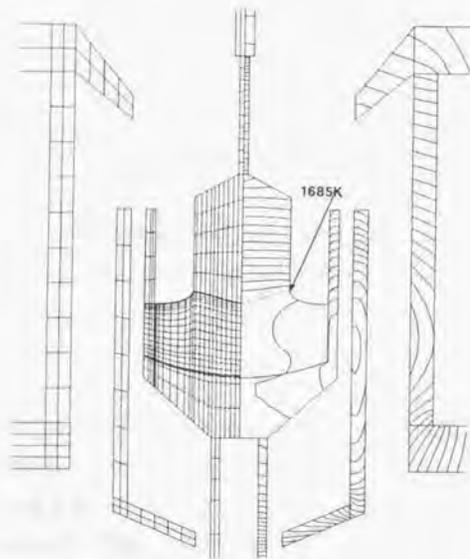


図3-8 計算に使用したメッシュ (左半分) と計算によって得られた温度分布 (左半分)

このようにして計算した、つば内のシリコン融液の自然対流の結果を図3-9および3-10に示す。図3-9は、 $\beta=1.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ の場合であり、図3-10は、 $\beta=1.4 \times 10^{-5} K^{-1}$ の場合である。またそれぞれの図において、(a)は流速の u , v 成分の等速度線を現し、(c)は流れ関数の等速度線を示している。また、各図中には最高速度と最低速度の数値を記入してある。この結果から、1桁異なる体積膨張率の値によって、流速が1桁程度異なることがわかる。この流速の速い $\beta=1.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ の場合の $v = 0.297 \times 10^{-1} \text{ m/sec}$, $u = 0.284 \times 10^{-1} \text{ m/sec}$ および $\psi = 0.166 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ は、実験で得られた結果 $V=21.4 \text{ mm/sec}$ に近い値となっており、その分布も図3-6に近くなっている。一方、 $\beta=1.4 \times 10^{-5} K^{-1}$ の場合の流速は $v = 0.967 \times 10^{-2} \text{ m/sec}$, $u = 0.104 \times 10^{-1}$ および $\psi = 0.443 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$ と実験値よりも1桁小さく、流速分布も図3-6とは異なっており実際の流れを反映していないことがわかる。特に、 v 成分の交流が実際には結晶直下で最速となるが、この計算結果ではつば壁に近いところで下降流が最速となり、渦がつば壁によってしまっている。このことから、体積膨張率の値としては $1.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ が実際に近い値であると結論できる。この値は、最近、電磁浮遊を用いた非接触測定からも得られており [15]、このことから本研究より得られた $1.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ が実際の値であることが証明される。

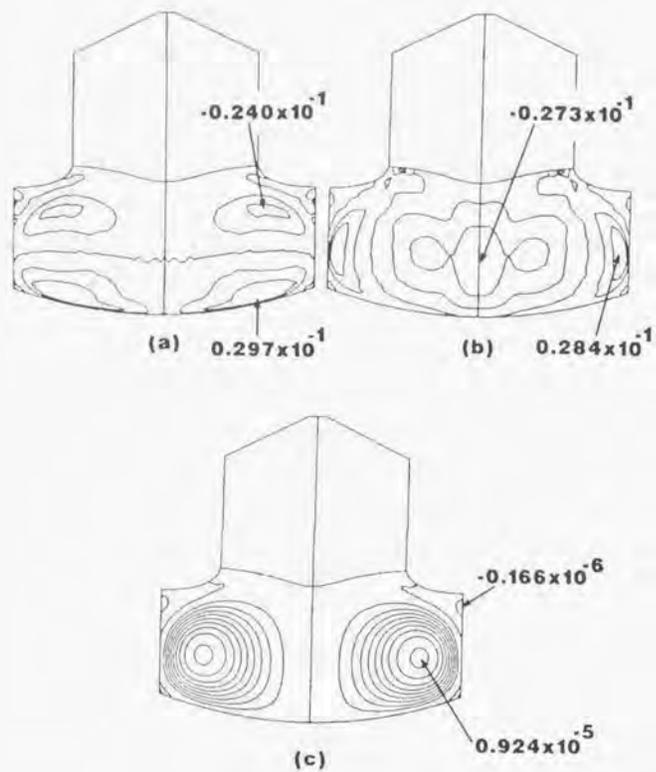


図 3-9 計算結果

体積膨張率 (β) = $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ の場合。(a) は u 成分の等速線図, (b) は v 成分の等速線図, (c) は流れ関数の等速度線を示している。

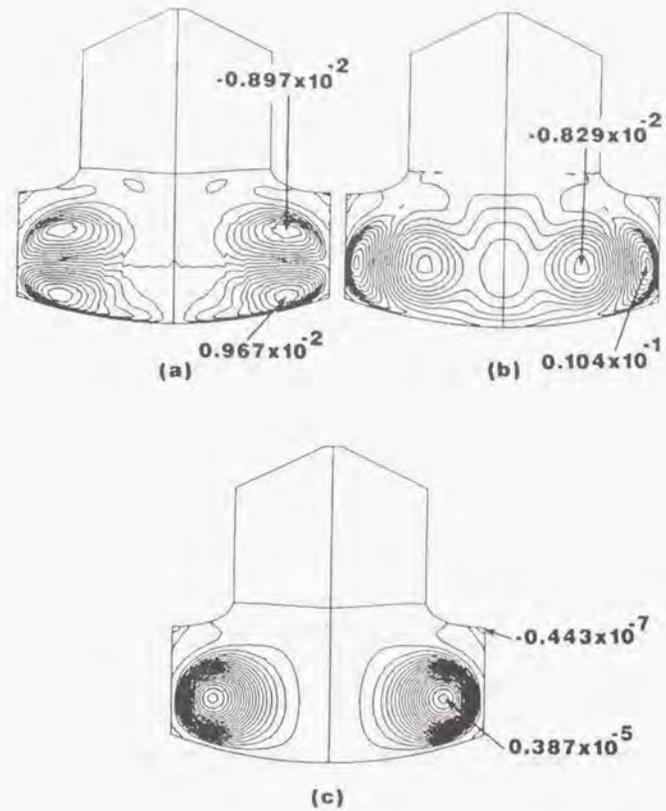


図 3-10 計算結果

$\beta = 1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の場合 (a) は u 成分の等速線図, (b) は v 成分の等速線図, (c) は流れ関数の等速度線を示している。

次に、流れの回転方向の流速成分 $d\theta/dt$ について、述べる。CZ 配置でのシリコン融液の回転方向の流れの様子および流速成分については、本研究による三次元可視化観察により、初めて明らかにすることができた。平均流速 V から分解した回転方向の流速成分 $d\theta/dt$ の変動の様子を、図 3-11 に示す。図中に、1 rpm で回転しているるつぼの回転速度 (0.105 rad/sec) を併せて示している。また、+、- の符号は、+ はるつぼの回転方向、- はるつぼの回転方向と逆の方向 (この実験では結晶の回転方向) を表している。この結果から、 $d\theta/dt$ は v と同じ位相と周期で振動していることがわかる。さらに特徴的なことは、るつぼの回転速度よりも速い回転速度 ($d\theta/dt > \omega_c$) を持つ流れの領域が存在することである ($d\theta/dt > 0.1$)。また、るつぼの回転方向と逆方向の速度成分 ($d\theta/dt < 0$) を持つことも特徴的である。 $d\theta/dt$ の振動の周期が v と一致しているため、るつぼの回転速度よりも速い成分は自然対流の下降時、つまり結晶直下の部分の領域にあることが予想される。

これを確認するために、 $d\theta/dt$ 成分をるつぼの縦断面内とるつぼを上から見た図上にプロットしたものを、図 3-12 に示す。(a) は、るつぼの上から見た結果であり、(b) がるつぼの縦断面内の結果である。 $d\theta/dt$ の大きさは、(a) おいては線分の長さで表し、(b) では、円の大きさ (直径) で表している。また、図 3-12(a) において、るつぼの回転方向と同じ流速成分を半円の上半分の領域に示し、るつぼの回転方向と逆の流速成分は半円の下半分の領域に示した。この結果から、るつぼの回転速度よりも速い $d\theta/dt$ 成分をもつ領域は、結晶直下からるつぼの底のほうへ伸びた部分であることがわかる。またこの結果から、るつぼの回転と逆回転の流速成分を持つ領域が、るつぼ壁近傍からシリコン融液表面近傍に及ぶ範囲にあることもわかる。

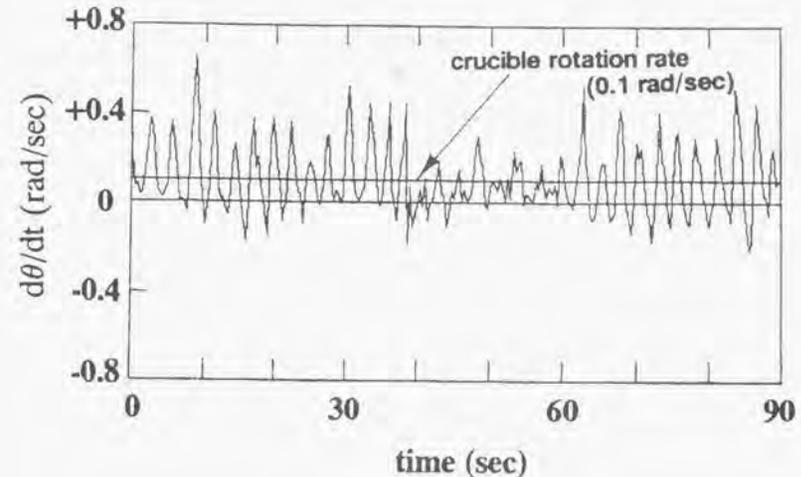
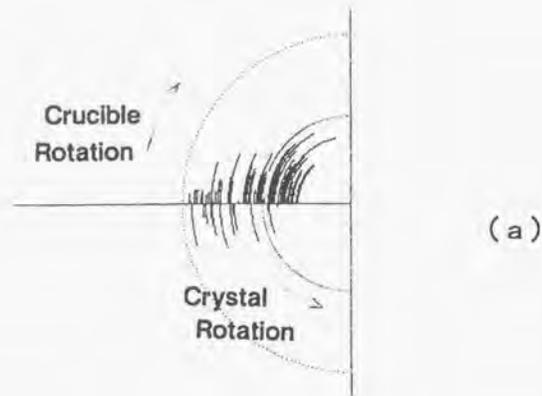
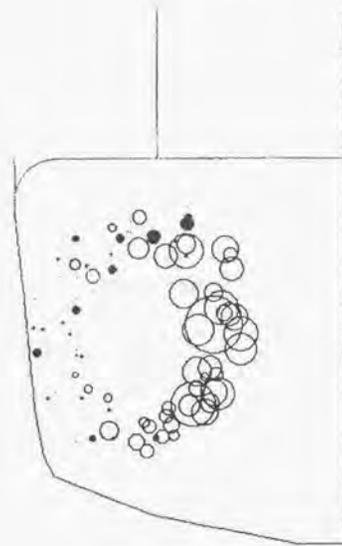


図 3-11 周方向性分 ($d\theta/dt$) の時間変動



(a)



(b)

図 3-12 ろつぼ断面内にプロットした $d\theta/dt$ 流速成分の大きさを円の大ききで示し、白丸がろつぼ回転方向、黒丸がろつぼ回転と逆方向としてある

これらの結果は、シリコン融液の自然対流が回転しているろつぼ内で生じているため、角速度量保存則により、シリコン融液の流れにコリオリ力が作用するために起きる現象である。このシリコン融液にコリオリ力が作用することについて、以下で詳しく述べる。流体の運動を表す運動方程式である、Navier-Stokes の式を円筒座標系において考える。図 3-4 に示した円筒座標系における単位ベクトル i, j, k を使って、円筒座標系における Navier-Stokes 方程式を記述すると、

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + 2(\omega_c \mathbf{k}) \times \mathbf{u} + (\omega_c \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} \times (\omega_c \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \Delta \mathbf{u} \quad (3-4)$$

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

と表せる。この (3-4) 式の左辺第 3 項がコリオリ力を表し、第 4 項は遠心力を表している。この式において、 \mathbf{u} は流速ベクトル、 \mathbf{r} は位置、 ω_c はろつぼ回転、 p は圧力、 μ は粘性率である。各軸方向の流速成分は、これまでと同様に、 $u, v, d\theta/dt$ で示す。(3-4) 式中のコリオリ力を生ずるコリオリ加速度は、

$$\mathbf{a} = 2(\omega_c \mathbf{k}) \times \mathbf{u} = 2(-\omega_c u \mathbf{j} + \omega_c v \mathbf{i}) \quad (3-5)$$

となり、円筒座標系においては回転方向 (j) と半径方向 (i) 成分に分解される。この式を用いて、回転方向の流速について考察する。

図 3-4 の中の、A の位置ではシリコン融液の流れは、ろつぼ壁からろつぼ中心へ向かう方向である。このため、 u の符号は - となる ($u < 0$)。従って、式 (3-5) からコリオリ力の周方向成分は、正の値となり。この結果、ろつぼ壁からろつぼ中心に向かって流れてくる方向では、流速の周方向成分が大きくなり回転速度が速くなる。一方、図 3-4 の B の位置では、シリコン融液の流れはろつぼ中心からろつぼ壁に向かう方向で、 u は + の符号となる ($u > 0$)。従って、ここでは流速の周方向成分が小さくなる。さらに流速の u 成分が大きくなれば、逆方向へ回転する場合もある。このように、回転している

るつぼ内でのシリコン融液の自然対流は、るつぼの径方向の流速成分が大きいため、すなわちるつぼの子午面内を循環する流速が速いため、コリオリ力が作用し回転方向の流速成分が、場所によって異なることが予想される。

このことを確認するために、円筒座標系での Navier-Stokes 式 (3-4) を、有限差分法による流体解析コード "FULENT" を使用して、シリコン融液領域を $50 \times 50 \times 60$ の 3次元のメッシュに分割し、Navier-Stokes 式と連続の式およびエネルギー方程式を連立させて、シリコン融液の流れと融液内の温度分布を数値計算により求めた。計算に用いた物性値は、第2章で示したものを使用し、体積膨張率は $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を用いた。また、るつぼ周りの温度の初期条件は分布は、FEMAG を用いて計算した温度分布を初期条件として与えた。計算した子午面での温度分布と流線を図 3-13 に示す。また、周方向速度の融液断面内での分布を図 3-14 に示す。

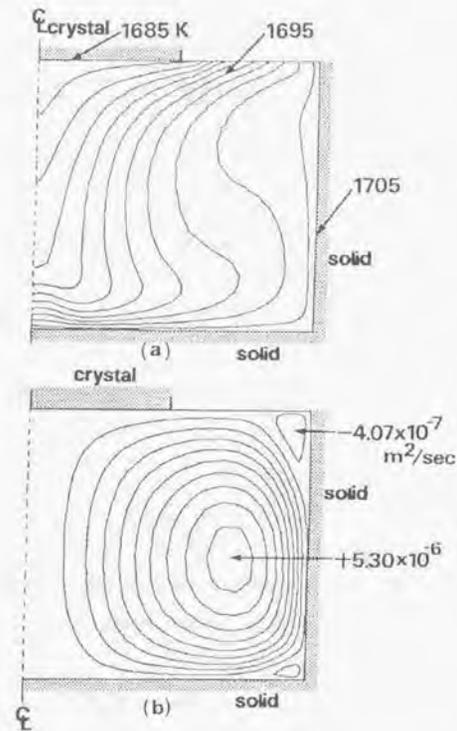


図 3-13 自然対流の数値計算結果
(a) シリコン融液内の温度分布, (b) 子午面内の流線.

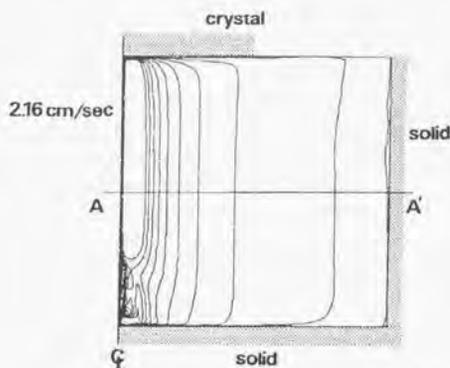
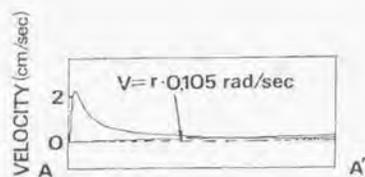


図3-14 自然対流の計算結果（周方向速度）
上図は下図のA-A'断面での周方向側をプロットしたもの

図3-13の結果より、FEMAGで計算した程度の流速（図3-9）を持つ自然対流が発生している様子がわかる。また、この時の温度分布も、FEMAGで計算した温度分布（図3-8）とは大きく異ならず、可視化実験での流れを再現している。この時の周方向速度は、図3-14からわかるように、融液内で一定ではなく、中心付近で早くなっており、剛体回転していないことを示している。この図3-14の結果は、可視化観察した結果の図3-12を再現しており、回転しているるつぼ内で自然対流が生じている場合には、コリオリ力の作用が大きく無視できないことが確認された。従って、式(3-4)からわかるように、るつぼの回転数を大きくしていくと、コリオリ力が大きくなり周方向流れの変形がさらに大きくなることが予想される。その結果、ある条件では、自然対流が安定には存在できなくなり、流れが変化すると予想される。次節で、このるつぼ回転による流れの転移現象を観察した結果を述べていく。

3.3 るつぼ回転による流れの転移現象

3.3.1 CZ法における融液流れの転移現象

前節で示したように、シリコン融液の自然対流はるつぼの回転によるコリオリ力の作用により、回転方向の流速が変調されることを明らかにした。本節では、るつぼの回転数をさらに増加させた場合に、シリコン融液の流れが軸対称な流れから渦構造を伴った非軸対称な流れに変化することを述べる。この現象は、地球流体力学の分野ではよく知られた現象であるが、結晶育成中の流れとしてはこれまでは一般的には認識されていなかった。この現象は、地球流体力学の分野において、低気圧発生の原因として考えられたものである。つまり、大気の流れと地球の自転により渦構造を伴った非軸対称流が生じ、低気圧が発生することである。この流れの変化は、傾圧不安定性（Baroclinic Instability）による流れの変化と呼ばれている [9]。この傾圧不安定性による流れの変化を実験室において再現するために、回転2重円筒実験が考案された [10]。この実験は、CZ法による結晶育成の配置と類似した構成となっており、本研究で示されたシリコン融液の流れの変化を理解する上で、単純化した良いモデルとなっている。このため、本節では始めにX線可視化の実験結果から流れの変化の様子を示した後に、数値計算によるシミュレーションによってもこの流れの転移現象を再現できることを示す。この流れの転移現象について、傾圧不安定性の概念を導入し回転2重円筒の実験と比較しながら、この原因を明らかにしていく。さらに、この流れの転移現象が生じる条件について、無次元数を使って整理し結晶育成の条件が変化した場合に、転移現象が生じる境界について議論した。

3. 3. 2 シリコン融液流れの軸対称流から非軸対称流への転移現象の観察

3. 3. 2. 1 実験条件

前節でも述べたように、回転しているるつぼ内のシリコン融液中には基本的には自然対流が発生しているが、るつぼ回転によりこれにコリオリ力が作用する。従って、シリコン融液に作用している浮力とコリオリ力の釣り合いが、流れの安定性を左右している。このため、流れの変化させるには、浮力を変化させるかコリオリ力を変化させれば良いことが予想される。浮力を変化させるには、(3-3)式からもわかるように融液内の温度勾配を変えればよく、またコリオリ力を変化させるには、(3-5)式からるつぼの回転数を変えればよいことがわかる。そこで、シリコン融液の流れの転移現象の観察を、浮力を変化させた場合とるつぼ回転数を変化させた場合についておこなった。図3-15にCZ法におけるシリコン融液の周りの模式図を示す。それぞれの要因を以下のように独立に変化させて、流れの転移現象を観察した。

(a) 浮力を変化させる場合

図3-15に示すように、融液中の温度勾配を変えることにより浮力の大きさを変化させた。温度勾配の変化は、るつぼとヒーターの位置関係を変えることによりおこなった。このとき、結晶育成は停止し、結晶の長さや融液の深さ(形状)は変化しないように、固液界面を融点に保つようにヒーターパワーを調整した。このため、温度勾配の変化は、結果的にはるつぼ底部の温度を変化させ他ことと同様にしておこなった。実験の条件を、表3-2にまとめる。

表 3-2 実験条件 1

温度勾配 (ΔT)	42 K, 55 K
るつぼ回転数 (ωc)	1 rpm
結晶回転数 (ωs)	-1 rpm
融液高さ (h_c)	37.5 mm
融液半径 (r_c)	37.5 mm
結晶直径 (r_s)	35 mm
結晶長さ	50 mm

(b) るつぼ回転数を変化させる場合

この場合は、温度勾配は一定としておきるつぼの回転数のみを変化させていった。実験条件を表3-3にまとめる。

表 3-3 実験条件 2

るつぼ回転数	0 - 4 rpm
温度勾配	55 K
融液高さ	37.5 mm
融液半径	37.5 mm
結晶回転数	-1 rpm
結晶直径	34 mm
結晶長さ	50 mm

それぞれの場合において、流れの観察は、条件を変化させてから5分間保持し、流れが安定した状態で観察をおこない、この操作を繰り返して観察をおこなった。また、それぞれの場合において、融液内の温度勾配は熱電対を用いて図3-15に示した、A点およびB点において5分間測定し、その平均値から求めた。使用した熱電対は、Pt-PtRhを厚さ0.5mmの石英ガラス管で保護したものを用了。

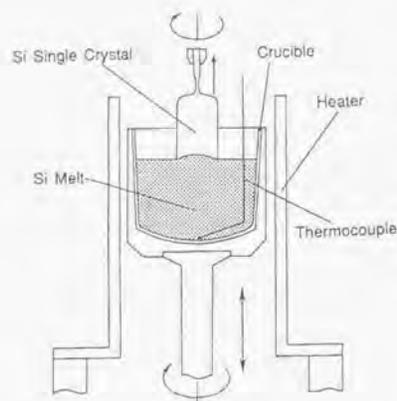


図 3-15 流れの転移現象を観察する実験の配置

3. 3. 2. 2 実験結果

図 3-16 および図 3-17 に、(a) の温度勾配を変化させた場合の観察結果を示す。図 3-16 と 3-17 は $\Delta T=42\text{K}$ の場合で、シリコン融液に混入した 1 個のトレーサー粒子を 1 分間追跡した結果である。これらは、るつぼの外にある一点からみた結果、すなわち固定座標系 (X-Y-Z) からみたトレーサー粒子のパーティクルパスの側面図 (a), (b) 上部からみた平面図 (c) および鳥瞰図 (d) である。同時におこなった $\Delta T=55\text{K}$ の場合には、3. 3. 2 節で示した軸対称流が生じていることが観測された。これから、温度差が 42K と小さくなるとパーティクルパスは、軸対称的でなくランダムなパターンを示すようになることが明らかとなった。この図 3-16 結果のみでは、非軸対称流はランダムに流れるあたかも乱流のように見える。しかし、コリオリ力と浮力の釣り合いが破れた場合に生じる流れは、渦構造を伴った流れになり、乱流ではないことが回転 2 重円筒の実験からわかっている。そこで、図 3-16 の結果をるつぼと同じ角速度で回転している回転座標系 (X'-Y'-Z') から見たパーティクルパスに変換する。

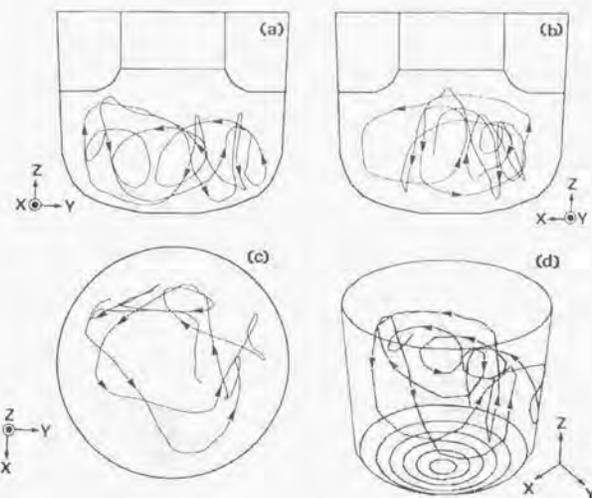


図 3-16 $\Delta T = 42\text{K}$ の場合の観察した非軸対流のパーティクルパス (固定座標系)

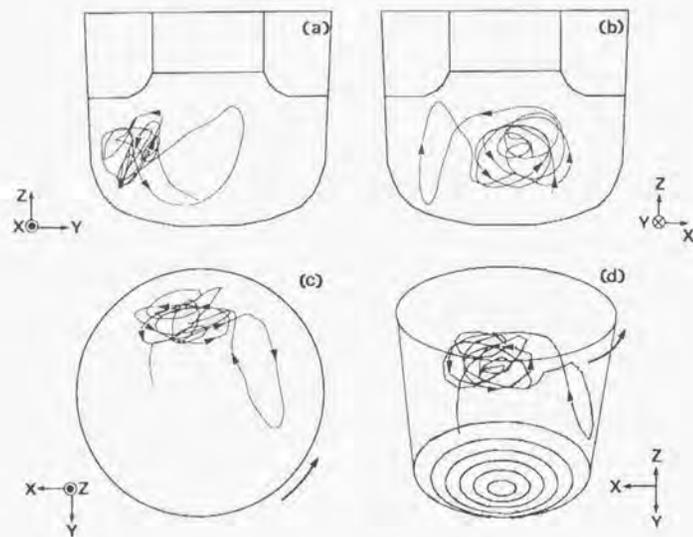


図 3-17 非軸対称流のパーティクルパス (回転座標系)

変換した結果を、図 3-17 に示す。(a), (b), (c), (d) はそれぞれもとのパーティクルパスを視測した方向に対応している。この結果から、図 3-3-3 ではランダムに分散したパターンを示していたパーティクルパスが、平面図 (c) においては 4 分の 1 象限に収束していることがわかる。つまり、固定座標系から見たパーティクルパスでは規則性が見られないが、これを回転座標系から観察すると渦がるつぼの回転速度と同期して回転していることがわかる。

次に、図 3-18 と図 3-19 に、(b) のるつぼの回転数を変化させていったときの、固定座標系から見た結果を示す。図 3-18 は、るつぼの側面から見たパーティクルパスを、るつぼの右側の部分に全て投影して結果である。また、図 3-19 は、パーティクルパスをるつぼ上部から見た結果である。これらの結果から、るつぼの回転数が 0 rpm から 3 rpm までは軸対称流であるが、4 rpm になると非軸対称流に変化していることがわかる。すなわち、るつぼの回転数 0 から 3 rpm までは、るつぼ側面から見た結果においてトレーサー粒子の動きはるつぼ壁近傍で上昇し結晶直下で下降しており、さらなるつぼ上部からの結果では、歯車上のパターンを示す動きとなっていることから、軸対称流であることがわかる。しかし、るつぼの回転数が 4 rpm になると、トレーサー粒子の動きは側面からみた場合も上部から見た場合にも、軸対称流に特徴的なパターンが見られない。この非軸対称流の特徴を調べるために、温度勾配を変化させたときの結果を解析したのと同様に、トレーサー粒子の動きを回転座標系から見たものに変換する。

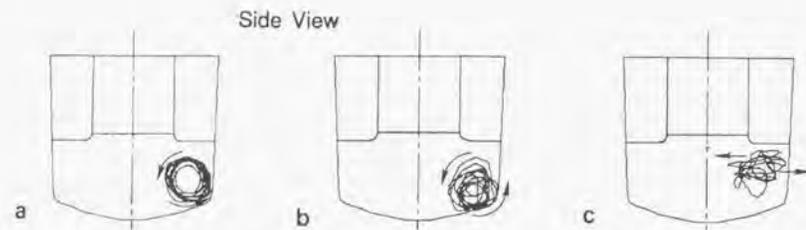


図 3-18 るつぼ回転数を変化していったときの流れの様子
(るつぼ側面から見た結果)

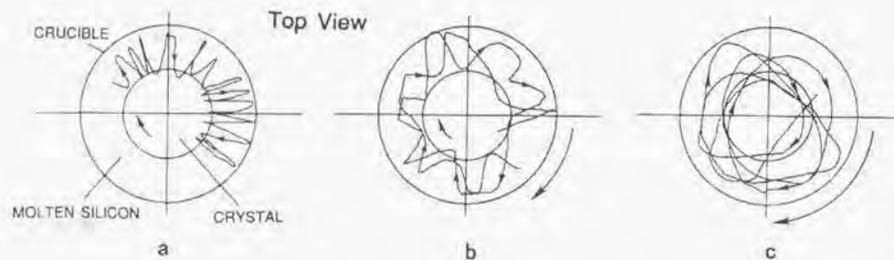


図 3-19 るつぼ回転数を変化させていったときの流れの変化
(るつぼ上部から見た結果)

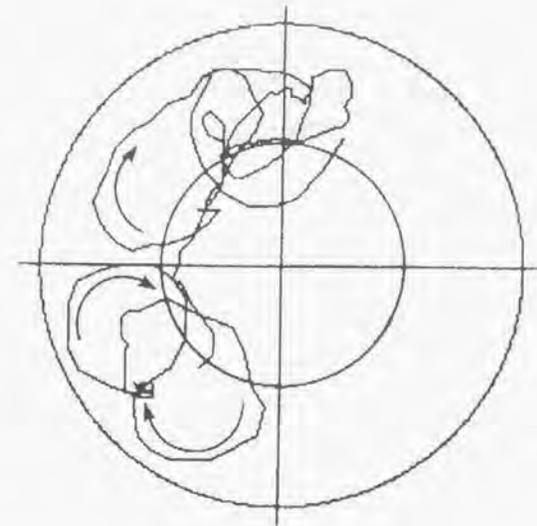


図 3-20 回転座標系から見たパーティクルパス
(るつぼ上部から見た結果)

図 3-20 に、回転座標系へ変換したトレーサー粒子の動きをるつぼ上から見た結果を示す。この結果から、回転座標系から見たパーティクルパスは、るつぼ壁に沿ってるつぼ回転と同じ方向に回転している渦が形成されていることがわかる。

これら(a), (b)の実験結果から、浮力とコリオリ力の釣り合いが崩れた結果として、流れは軸対称流から渦構造を伴った非軸対称流へ変化することが明らかとなった。この流れの転移現象のメカニズムについて、次節で考察する。

3. 3. 3 傾圧不安定性による流れの転移機構

このような回転している容器内に自然対流が生じている状況を考察するためには、角速度 ω で回転しているプシネ流体近似の運動量方程式

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + f\mathbf{k} \times \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \beta T g \mathbf{k} + \nu \cdot \Delta \mathbf{u} \quad (3-6)$$

を考える。この式において、 $\mathbf{u}, f, \mathbf{k}, \rho, \nabla p, \beta, T, g, \nu$ はそれぞれ流速、コリオリパラメータ、垂直方向の単位ベクトル、密度、圧力勾配、体積膨張率、温度、重力加速度および動粘性係率である。ここで、流れを定常流と考えかつ流体内部の現象であることを考えると、左辺と右辺第3項が消去できるため、(3-7)式のようになる。

$$2f\mathbf{k} \times \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \beta T g \mathbf{k} \quad (3-7)$$

この式は、気象流体力学の分野では温度風平衡の式と呼ばれ、傾圧不安流を記述するものである。この式を x - y , z 成分に分解すると、

$$x\text{-}y: 2k \times u = -\nabla p \quad (3-8)$$

$$z: 0 = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{dz} + \beta T g \mathbf{k} \quad (3-9)$$

となる。この(3-8)、(3-9)式から、水平方向の運動は水平方向の圧力勾配とコリオリ力が平衡することにより記述でき、周方向の運動が卓越することがわかる。一方、垂直方向の運動は浮力と垂直方向の圧力勾配との平衡により記述できる。これよりつぼが回転し

ている場合、式(3-8)の左辺の回転(rotation)の項より水平方向の運動、特に周方向に伸びた渦が顕著になることがわかる。また、垂直方向の運動は、自然対流(密度差対流)が圧力勾配に平衡するために垂直方向の運動が抑制されることになる。

ここで、実験結果に戻り考察をおこなう。まず、図3-16(a)に示されるるつぼ側面から見たパーティクルパスについて考察する。この結果において、軸対称流の場合と比較して非軸対称流では、垂直方向の運動が抑制されていることがわかる。これは、式(3-9)で示される傾向と一致している。また、図3-16(d)に示されるるつぼ上部から見たパーティクルパスに現れている渦から水平方向の運動、特に周方向の運動が顕著になってくることがわかる。これは、式(3-8)で示される傾向と一致している。この結果より、回転しているるつぼ内で生じている軸対称流から非軸対称流への流れの転移現象が傾圧不安定性に起因していることが明らかとなった。この現象は、大気の循環で生じている現象と同じものである。この非軸対称流の転移を詳細に調べるため、前節と同様に、円筒座標系でのNavier-Stokes式(3-3)を有限差分法のFLUENTを用いて3次元計算をおこなった。計算条件は、可視化実験の条件1と同様の融液内の温度差を減少させた場合($\Delta T=45\text{K}$)についておこなった。また、総合伝熱解析モデルFEMAGにより、軸対称流の場合のるつぼの温度分布を初期条件として使用し、Navier-Stokes式とエネルギー式を連立させて軸対称の仮定を緩和して解いた。この際、融液表面での境界条件を、各点での融液温度の輻射による熱流速を計算した値を用いた。このような、計算に方法により得られた結果を図3-21と図3-22に示す。

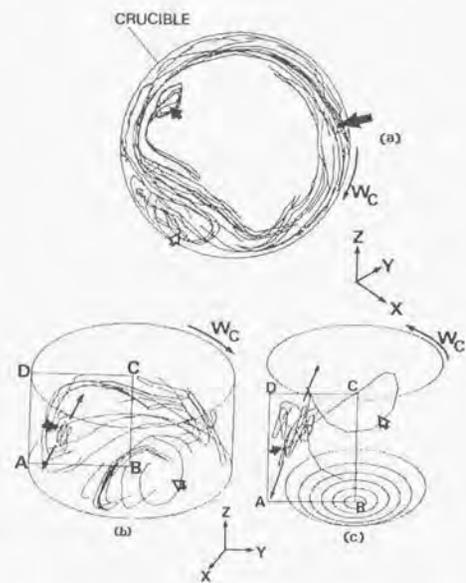


図 3-21 数値計算による非軸対称流の回転座標系から見たパーティクルパス (a) るつぽ上から見た図, (b) 斜め上から見た図, (c) 可視化実験結果.

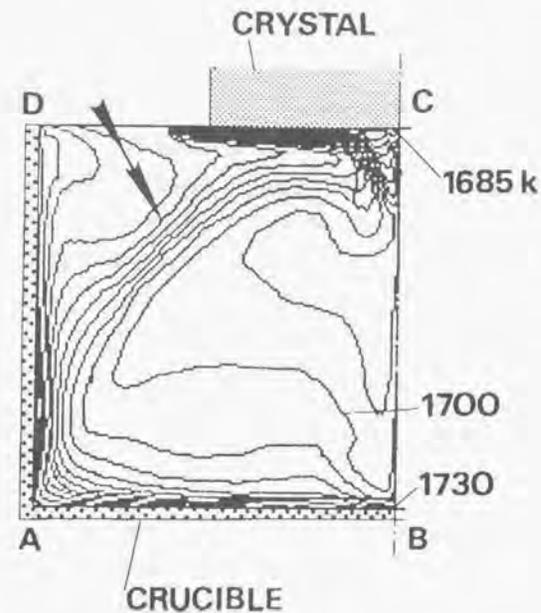


図 3-22 非軸対称流の融液内温度分布

図 3-21 は、計算によって得られた回転座標系から見たパーティクルパスであり、(a) はるつぽ上部から見た結果、(b) は斜め上から見た結果である。(c) に可視化実験結果を、比較のために併せて示している。図 3-22 は融液内の温度分布である。図 3-21 (a) と (b) のパーティクルパスの矢印で示したところに、渦構造が形成されていることがわかり、これと併せて大きな循環流が生じていることがわかる。この渦構造は、(c) の可視化実験の結果と類似しており、子午面内に発生している自然対流の成分ではなく、前に説明した周方向の運動が卓越した渦である。この渦中のパーティクルパスが垂直方向から対称軸の方向へ傾斜していることが特徴的である。これは、式 (3-8) と (3-9) からわかるように水平方向の運動が顕著になった結果、垂直方向の運動が抑

制されるためである。また、図3-22の融液内の温度分布をみると、軸対称流の場合の温度分布(図3-13)から変調していることがわかる。特に図中の矢印で示したちょうど渦構造が形成されているあたりでは、高い温度の融液が温度の低い融液の上にかぶさるような分布となっておる。このような温度分布のために垂直方向の運動が抑制され、水平方向の運動が卓越し、流れを軸対称流から非軸対称流へ転移させる。これは、傾圧不安定性のモデルから理解させる。このように、数値計算からも非軸対称流の生じることが明らかとなり、融液内の温度分布も軸対称の場合から変調されることがわかった。このように、るつぼ回転による流れの転移が、傾圧不安定性によることを明らかとした。

3. 3. 4 無次元数による流れの転移領域の整理

前節までにおいて、回転しているるつぼ内のシリコン融液流れが、浮力支配の軸対称流の状況からるつぼ回転によるコリオリ力支配による非軸対称流へ転移する現象が、傾圧不安定性に起因するものであることを明らかにした。そこで、この節では、この流れの転移現象が生じる境界を、無次元数を使った解析により推定する。

CZ法におけるシリコン融液の流れのように、回転している容器内に自然対流が生じている系においては、流れの特徴を Thermal Rossby Number (Ro_m) と Taylor Number (Ta) という2つの無次元数によって特徴付けることが、気象流体力学の分野において行われている [11]。これらの無次元数は、それぞれ、

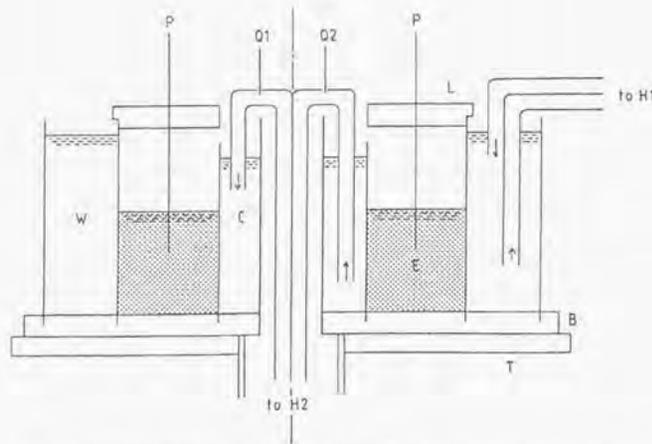
$$Ro_m = \frac{gd \Delta \rho}{\rho_0 \omega^2 r^2} \quad (3-10)$$

$$Ta = \frac{4 \omega^2 r^2}{\nu^2} \frac{r}{d} \quad (3-11)$$

と表される。ここで、 $g, d, \Delta \rho, \rho_0, \omega, r, \nu$ はそれぞれ重力加速度、流体の深さ(高さ)、温度差 ΔT に対応する密度差(体積膨張率を β とすると、 $\Delta \rho / \rho_0 = \beta \Delta T$ の関係となる)、平均密度、回転数、容器の半径、および動粘性率である。これらの無次元数を使えば、流体の熱物性値(密度、粘性等)の違いによらず、回転系での自然対流の軸対称流から非軸対称流への流れの転移点を予想することが可能である。

気象流体力学の分野では、流れの状態をこれらの無次元数に境界を決定するために、図3-23に示すような2つの円筒の間の溝に流体が入った”回転2重円筒”という装置を用いた実験 [10] により、これらの無次元数による流れの状態図の決定が行われている。図3-24に Hide [12] と Fowles [13] によって行われた実験結果から、決定された流れの状態図を示す。これらの実験では、流体として水とグリセロールを使い、溶液内の温度差と容器の回転数を変化させることにより、それぞれの無次元数を変化させている。

これらの結果と本研究でおこなった実験の結果を併せてプロットした結果を、図3-25に示す。縦軸に Ro_m 、横軸に Ta をとったこの図は、浮力による自然対流が容器(るつぼ)の回転によるコリオリ力により、その状態が変化する条件を示していることになる。この図において、□と△で示した点が実験をおこなった条件での点であり、実線が実験をおこなった温度差における Ro_m と Ta を示している。この結果から、予想される軸対称流から非軸対称流へ転移する境界を点線で示した。この結果から、シリコン融液を用いた本研究の結果と、水/グリセロールを使った回転2重円筒の実験結果では、軸対称流から非軸対称流へ転移する境界が異なっていることがわかる。



Experimental apparatus B: Basic resin, L: lid, E: experimental chamber, T: turn table, C: cool water, W: warm water, P: thermistor thermometers, Q₁, Q₂: thermistors for measuring heat flux, H₁, H₂: heat reservoirs

図 3-23 回転 2 重円筒実験装置 [10]

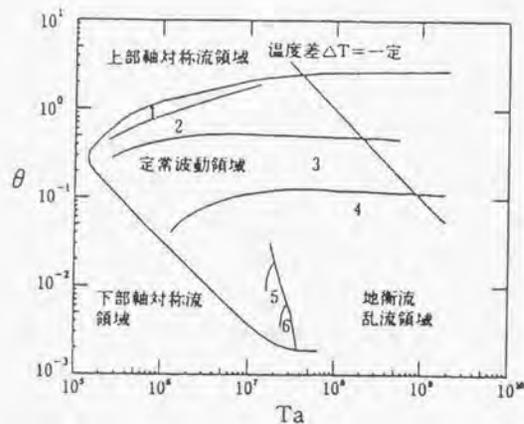


図 3-24 回転 2 重円筒実験による得られた流れの相図 [11]

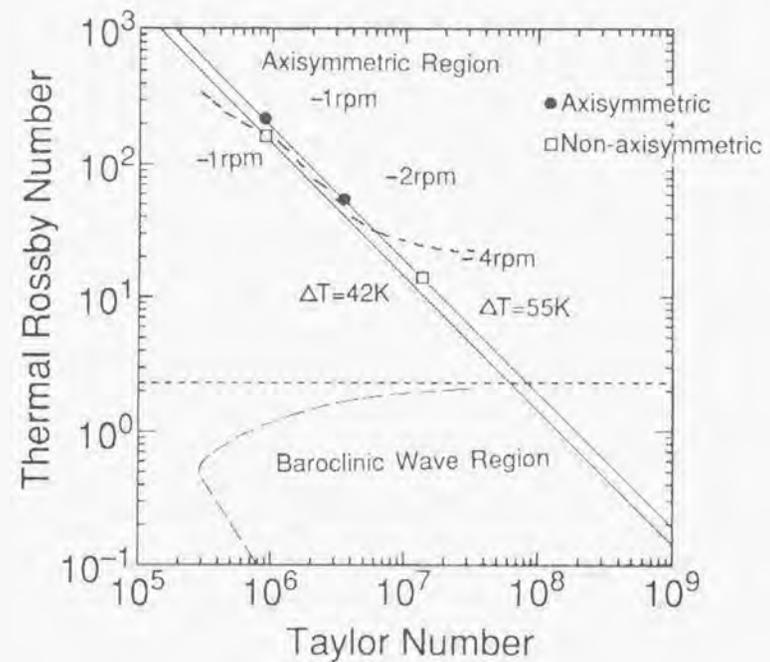


図 3-25 CZ 法に置けるシリコン融液の場合の流れの相図

この CZ 法におけるシリコン融液の場合と、回転 2 重円筒における水の場合とで、流れの転移する境界が異なる原因について考察する。まず考えられる点は、CZ 法と回転 2 重円筒では流体内の温度分布が異なっている可能性があることである。回転 2 重円筒の実験では、流体は回転中心の内円筒と外円筒の間にある。これらの円筒には、流体の内側と外側に温度差をつけるためにそれぞれに一定温度の水を循環させている。このため、流体の側壁は一定の温度分布となっている。さら

に、流体の下部は断熱されており、また上部は解放されているが、この実験における温度範囲では断熱と考えて良い。このように、回転2重円筒の実験では、温度環境がかなり理想化された状況である。一方、CZ法の場合には、図3-15に示したように、成長している結晶との界面の温度を融点に保ち、るつぼの外側にあるヒーターから加熱してすることにより流体内部での温度差がついている。また、シリコン融液の場合融液表面から放射により熱が絶えず放出されており、融液表面側は断熱近似が成り立つ状況ではない。また、外側からの抵抗加熱式のカーボンヒーターでは、回転中心に対する温度の対称性は、3.1節で述べたようにならかなり良いが、縦方向の温度分布については均一な温度分布とはなっておらず、ヒーター中央部分にピークをもつような分布となっている。このため、融液内部のるつぼ壁に接触している部分にもこの温度分布が反映され、どこか一部にピークをもつようになってしまう。これらの、温度環境の違いにより流れの転移点が異なっていることが予想される。最近、柿本ら [14] はこのシリコン融液内の温度分布を融液表面を断熱近似としてシリコン融液の流れを計算し、流れの転移点を求めると、軸対称流から非軸対称流の転移点が図3-25で示した実験結果よりも、回転2重円筒から得られた境界に近くなることを述べている。この表面の断熱近似による効果が、流れの転移点がCZ法の配置と回転2重円筒で異なる全ての原因では無いと考えられる。例えば、CZ法の配置では融液中心部の表面のみに結晶があり固体壁となるが、回転2重円筒の場合には、内壁がるつぼ底まで貫通している。このため、CZ法の場合には中心付近で流れが不安定になる可能性があるが、回転2重円筒の場合には中心付近で流れが不安定になる条件はない。このため、CZ法の配置のほうが流れが容易に非軸対称流に変化してしまうので、流れの転移点が厳しい条件となっている可能性もある。このCZ法の配置と回転2重円筒での流れの転移点の違いについては詳細はまだ明らかではなく、今後のさらに詳細な検討が必要である。

しかし、 Ro_m と Ta という無次元数により流れの境界が予想できることは、大口径の結晶を育成する場合に、るつぼの径が大きくなったような場合でも適用できるため、結晶育成の条件を制御する上で重要な情報となる。例えば、現在生産の主流である6インチ8インチの場合 Ro_m は0.1~40程度、 Ta は 10^9 ~ 10^{12} 程度となり条件としては図3-25の右下の領域に移動してくる。本研究の結果から、これらの大きさのるつぼの場合には、非常に小さなるるつぼ回転数(1rpm以下)で軸対称流から非軸対称流へ流れが転移すると予想される。しかし、るつぼ径が大きくなると、 Ta が大きくなるため、本研究で得られた結果から直接転移領域を推定することは危険である。一方、大口径の場合には、流れを観察することができていないため、軸対称流から非軸対称流の転移点が全く不明である。このため、現時点ではこの Ro_m と Ta のダイアグラムで、るつぼ径が変化した場合にどこまで流れのモードを推定できるかを明確に記述することはできない。しかし、将来的に、るつぼ径を本研究で使用した直径75mmのものから、少しずつでも変化させ流れの転移点を決定していけば、大口径のるつぼで実験をしなくても、流れのモードを推定できるようになるはずである。これにより、将来使用が検討されている直径300mm、400mmの結晶育成時の流れのモードも推定できる。これらの場合、 Ta が 10^{13} 以上と非常に大きくなるため、軸対称流になることが非常に困難であることが要されるが、 Ro_m - Ta ダイアグラムを完成させて、流れの転移領域を推定すれば、結晶育成の条件も探しやすいはずである。このような、シリコン融液の流れが転移する現象と、その転移する条件を求めてきたが、軸対称流の状況と非軸対称流の状況においての育成した結晶に、どのような差が生じるかについては、第5章で述べる。

CZ法によるシリコン単結晶育成配置において、シリコン融液の流れを直接観察し、浮力による自然対流の特徴を明らかにした。特に、浮力による自然対流の流速は21mm/sec程度であることを明らかにし、混乱していたシリコン融液の体積膨張率が $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ が正しい値であることを、数値計算との比較より明らかにした。また、回転しているつぼ内で自然対流が生じていると、つぼ回転によるコリオリ力が作用し周方向速度が変調され、シリコン融液は剛体回転していないことも明らかとした。これは、浮力とコリオリ力の大きさの関係が、シリコン融液の流れを支配していることを示唆した。実際に、浮力とコリオリ力の大きさの関係を変化させることにより、流れのモードが軸対称流から非軸対称流へ変化することを、可視化実験から明らかにした。この状況での数値計算との比較により、この流れの転移現象は、大気中の低気圧発生の原理と同様の傾圧不安定性のモデルで説明できることを示した。この結果、シリコン融液が軸対称流から非軸対称流へ転移する境界を、無次元数である熱ロスビー数(Ro_{th} , 浮力とコリオリ力の比)とテイラー数(Ta , 粘性力とコリオリ力の比)により決定することができた。しかし、この流れの転移境界は、これまでの回転2重円筒実験から予想される境界とは異なっていることがわかった。この原因としては、CZ法で流れの場合、融液表面から熱が絶えず放出されるため融液表面での境界条件として断熱近似が成り立たないため、回転2重円筒実験での境界とはずれてしまうと予想される。この点に関しては、今後さらに検討を加える必要がある。

- [1] G. Müller and A. Ostrogorsky, Handbook of Crystal Growth 2a Chapter 13 (1994, Elsevier Science B. V.) P. 711.
- [2] M. Michelcic and H. Wenzel, J. Crystal Growth 57 (1982) 300.
- [3] R. A. Brown, T. A. Kinny, P. A. Sackinnger and D. E. Bornside, J. Crystal Growth 97 (1989) 99.
- [4] G. S. Cole and W. C. Winegard, J. Institute of Metals 93 (1964) 153.
- [5] L. D. Lucas, Mem. Sci. Rev. Metallurg. 61 (1964) 1.
- [6] W. E. Langlois, J. Crystal Growth 56 (1981) 15.
- [7] F. Dupret, Y. Ryckmans, P. Wouters and M. J. Crochet, J. Crystal Growth 79 (1986) 84.
- [8] F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans, P. Wouters, and M. J. Crochet, Int. J. Heat Mass Transfer 33 (1990) 1849.
- [9] 木村滝治, 地球流体力学入門 (1983, 東京堂出版) P.150
- [10] 瓜生道也, 実験気象学入門 II部 (1981, 東京堂出版) P.101.
- [11] 守田治, 天気 27 (1980) 29.
- [12] R. Hide, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A250 (1958) 441.
- [13] W. W. Fowles and R. Hide, J. Atmos. Sci. 22 (1965) 541.
- [14] 柿本浩一, 日本物理学会誌 52 (1997) 90.
- [15] M. Langen, T. Hibiya, M. Eguchi, I. Egry, J. Crystal Growth 186 (1998) 550.

第4章 磁場印加 CZ 法によるシリコン単結晶育成中の流れ

4.1 はじめに

これまでに、CZ 法によるシリコン単結晶育成中の流れについて明らかにしてきたが、本章では、縦磁場を印加した場合のシリコン融液の流れを観察した結果について述べていく。磁場印加によるシリコン単結晶育成方法は、Hoshi ら [1] によりその実用性が実証されて以来、シリコン融液の流れを強制的に抑制する方法として実際に使用されている。Hoshi らの目的は、CCD センサーのためのシリコン基板中の酸素濃度を低下させ、さらにその分布を均一にすることであった。これにより、CCD センサーのイメージ中表れる白傷と呼ばれる基板からのノイズを低減させることが可能となる。この目的のために Hoshi らは、磁場によりシリコン融液の流れを抑止し、結晶中の酸素濃度を低下させることをおこなった。Hoshi らのおこなった磁場印加の方法は、シリコン融液の表面に水平な方向に磁場を印加する横磁場方式であった。しかし、その後磁場強度によっては、シリコン結晶中の酸素濃度分布の均一性が悪くなり、結晶と融液との固液界面形状に沿った成長縞と呼ばれパターンが結晶中に生じてしまうことがわかった [2]。これは、横磁場の印加の場合には、磁場の方向が結晶の成長軸方向に対して対称的でないために、融液中の温度の対称性を崩してしまうためではないかと考えられた [2]。そこで、Hoshikawa らは、シリコン単結晶の引き上げ方向に平行な縦磁場方式 [3] と、るつぼの底面では引き上げ方向に平行で、シリコン融液表面ではこれに平行になるようなカスプ磁場方式 [4] を提案し、引き上げ軸に対して対称な磁場を印可できるこれらの方式がシリコン単結晶中の酸素濃度分布を均一化できることを実証した。しかしながら、磁場による流れの抑制を実際に検証した例はなく、有効な磁場印加方法についての理解は遅れり、生産では特殊な用途の極低酸素結晶育成のみに、横磁場印加方式が使用されているのみである。

そこで、本研究では磁場がシリコン融液の流れに与える影響を明らかにする目的で、軸対称な形状の縦磁場を印加した場合とカスプ磁場を印加した場合の

シリコン融液流れの観察をおこなった。この結果について説明する前に、4.2 節では本研究で用いた磁石の性能と磁場の形状について述べ、磁場形状が結晶の引き上げ軸に対して軸対称であることを示す。4.3 節で実験結果を示し、4.4 節では、縦磁場による流速の変化を無次元数を用いて予測できることを説明していく。また、4.5 節でカスプ磁場印加した場合の結果について示し、カスプ磁場の場合にはカスプ磁場のシリコン融液への印加位置によってシリコン融液の流れが大きく変化する結果を示す。これは、カスプ磁場印加では、縦磁場印加とは異なった効果がシリコン融液の流れに及ぼしていることを示している。

4.2 磁場印加のための磁石と結晶育成炉

磁場を印加した場合の流れの可視化の方法については、すでに第2章で述べた。ここでは、本研究で使用する磁場印加のための磁石と結晶育成炉について説明していく。

CZ 法による結晶育成に軸対称な磁場を印加する場合、印加する磁場分布が結晶の引き上げ軸（るつぼの回転軸）に対して、完全に対称的であることが必要である。これは、磁場分布がこれらの軸に対してずれた分布となっていると、このずれがシリコン融液の流れ変形させてしまい、磁場印加の効果を確認することができなくなってしまう。そこで、磁場分布がこれらの軸に対して対称になるように電磁石コイルを設計した。電磁石は、第2章でも説明したように2つのソレノイドコイルにより形成されている。このため、コイルに加える電流の方向を変えることにより、縦磁場（図4-1）とカスプ磁場（図4-2）を発生させることができる。本研究では、縦磁場印加の場合のシリコン融液の流れを考察するが、この磁石ではカスプ磁場も形成できるための、この節では縦磁場とカスプ磁場の両方の場合について説明する。

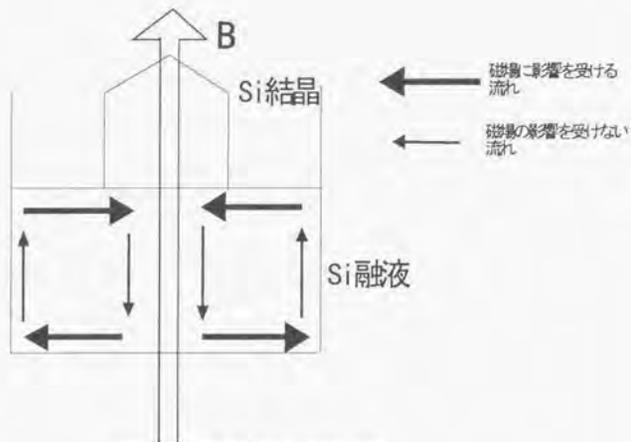


図 4-1 縦磁場印加の模式図

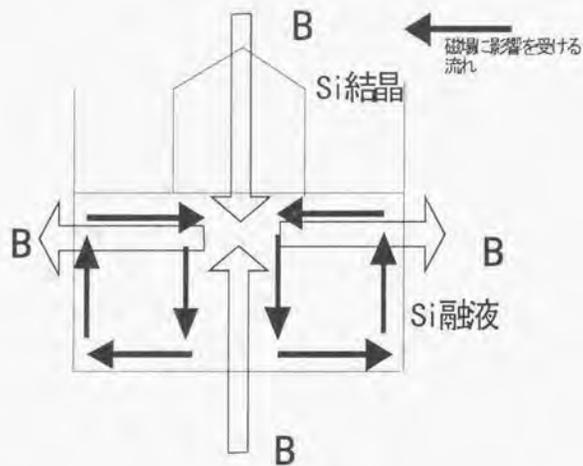


図 4-2 カスプ磁場印加の模式図

第2章で説明したように、X線透視をおこなうためにX線源とX線カメラを磁場から保護する必要があり、磁場のシールドを含めて形状をモデル化し、数値計算により磁場分布をシミュレートした。計算は、汎用の磁場解析プログラムを用いておこなった。図4-3にシミュレートした形状のモデルを示し、図4-4に、計算した磁場分布を示す。図4-4において、(a)は縦磁場形状の場合、(b)はカスプ磁場形状の場合の結果である。この計算結果から、磁場シールドを電磁石コイルの周りに設置しても、磁場分布は軸対称にすることが可能であることがわかる。この数値計算によるシミュレーション結果をもとに、図4-5に示すような形状の電磁石コイルと磁場シールドを作成した。電磁石コイルは、超伝導体を使った超伝導コイルではなく、通常電磁石コイルとした。一つの電磁石コイルは、正方形をした断面の一辺が30 mmの銅製パイプを巻数20回で作成した。銅製パイプの中には、水を20 l/min流して冷却をおこなった。このようにして実際に作成した磁石の、磁場分布について述べていく。

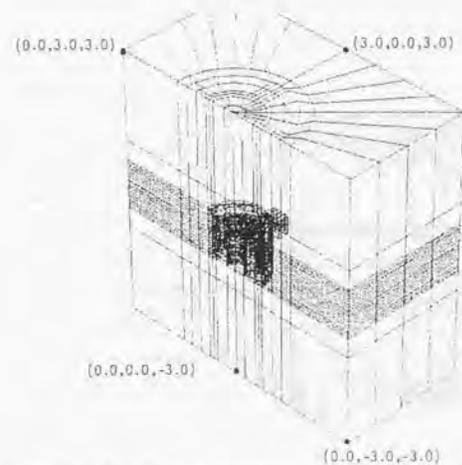


図 4-3 磁場解析シミュレーションに使用した形状モデル

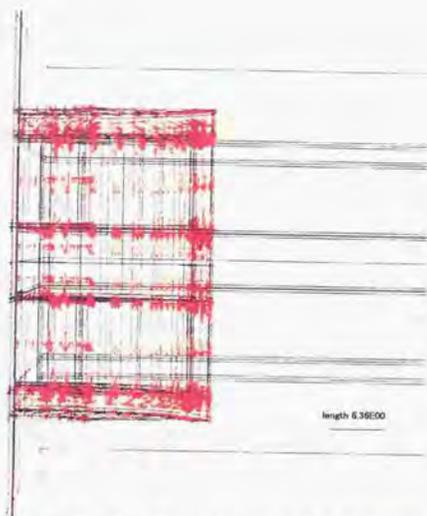


図 4-4 (a) シミュレーションによる磁束密度ベクトル
縦磁場の場合



図 4-4(b) シミュレーションによる磁束密度ベクトル
カusp磁場の場合

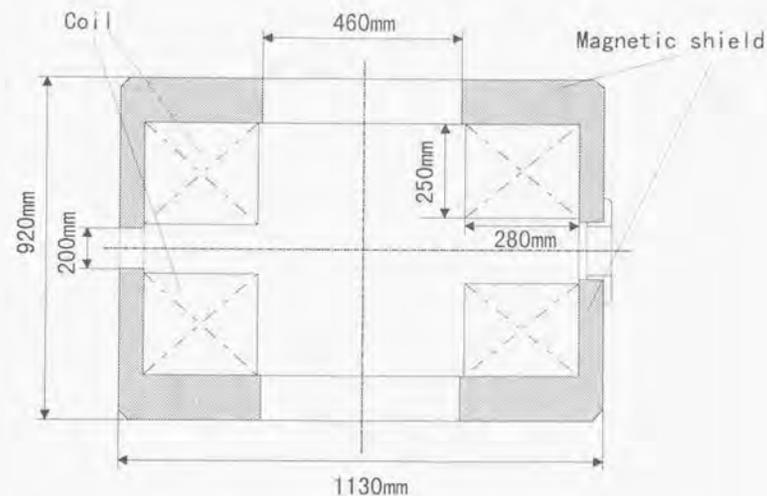


図 4-5 作成した磁石の断面図

磁場分布の測定方法は、以下のようにしておこなった。ホールセンサーをアクリル製の棒に取り付け、結晶育成炉内のるつぼが移動できる領域を上下左右に10mm 間隔ずつ移動できるステージに取り付け、10mm 間隔ずつ各点で、 B_x 、 B_y 、 B_z 成分を縦磁場、カusp磁場のそれぞれの磁場形状に対して測定した。測定した点の配置を、図 4-6 に示す。このようにして測定した磁場分布を図 4-7 と図 4-8 に示す。図 4-7 は、縦磁場を形成した場合の結果で、図 4-8 は、カusp磁場を形成した場合の結果である。それぞれの図において、(a)、(b) は中心軸上の磁束密度の B_x 成分、 B_z 成分の大きさを示し、(c) はるつぼ断面における磁束密度ベクトル (B_x 、 B_z) を示している。また、実験で使用した大きさのるつぼとシリコン融液を、図中に重ねて示した。

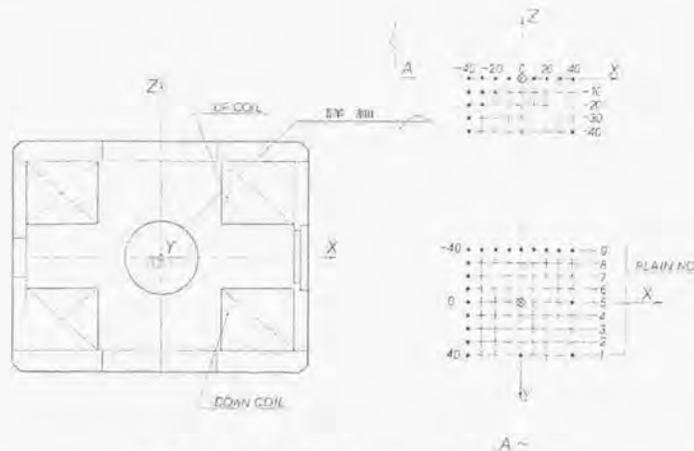


図4-2-6 磁束密度を測定した領域

この結果から、縦磁場およびカスプ磁場のどちらにおいても、磁場分布はるつぼの回転軸及び結晶の引き上げ軸に対して対称的であることがわかる。また、縦磁場の場合には、るつぼ内ではほぼ均一な磁場が印加されていることがわかる。時磁束密度のずれは、るつぼ内では1%以下である。また、磁束密度ベクトルは、結晶の引き上げ軸に対して、ほぼ完全に平行であることもわかる。一方、カスプ磁場の場合には、磁場強度の分布は軸対照的であり、るつぼの底の回転中心ではほぼ完全に回転軸（引き上げ軸）に対して平行な磁場が印加され、るつぼ側壁にはるつぼ壁に対して垂直に磁場が印可されることがわかる。しかし、るつぼの底にかかる磁場強度と、るつぼの側壁にかかる磁場強度が異なっている。本実験で使用した磁石の場合、このるつぼ底にかかる磁場強度とるつぼ側壁にかかる磁場強度の比が、ほぼ2:1となっている。また、図にはカスプ磁場の中心位置に融液表面がくるように配置した場合を示したが、この場合固液界面直下の部分は磁場強度がほとんど0となっていることがわかる。

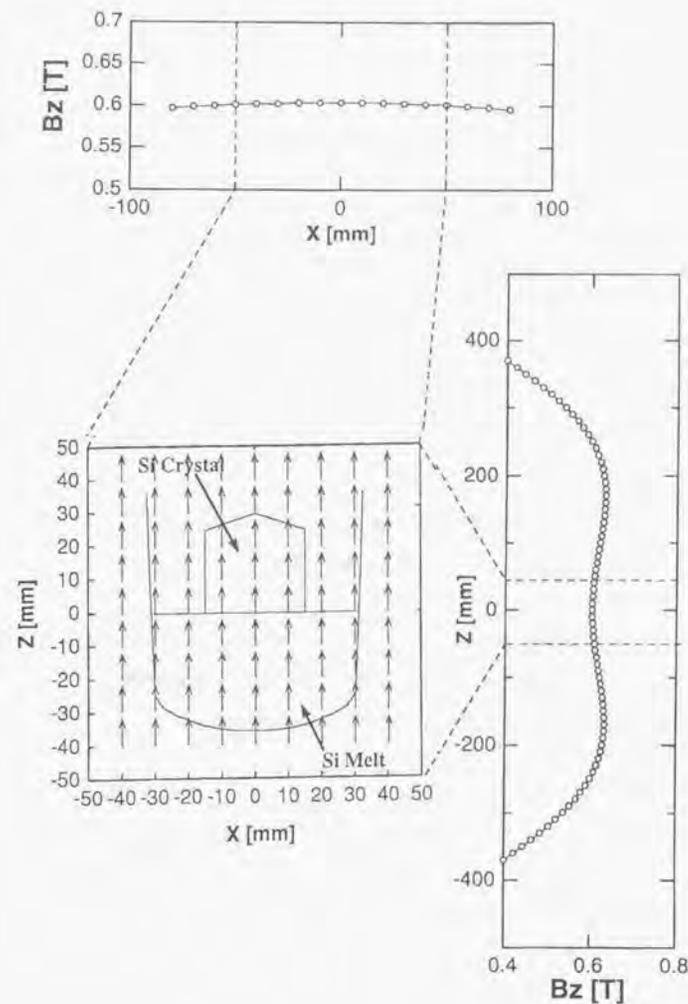


図4-7 磁束密度分布（実測値）
縦磁場の場合

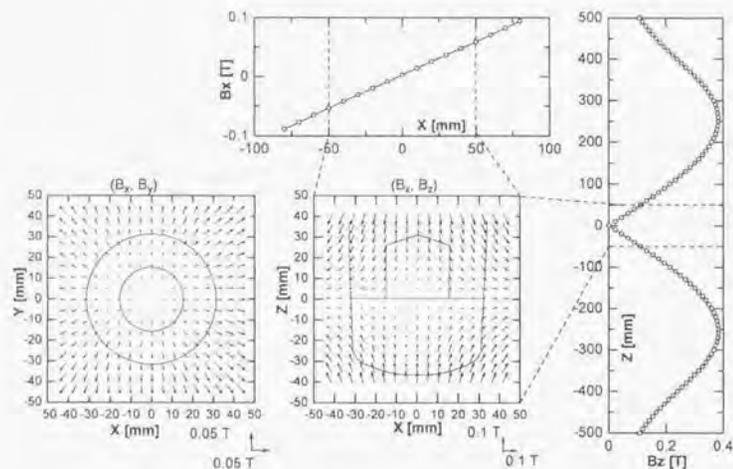


図 4-8 磁束密度分布 (実測値)
カusp磁場の場合

このような磁場強度分布は、Hoshikawa と Hirata らによって報告された縦磁場印加 [5] とカusp磁場印加 [6] に使用された磁場強度と同様であり、これまでに報告されたシリコン結晶成長への磁場印加効果に対して、シリコン融液の流れがどのように影響しているかを議論することができる。

次に、結晶育成炉について簡単にまとめる。結晶育成炉の断面図は、既に第2章で示した (図 2-17)。この図からわかるように、磁場印加の場合でも炉内部の構造は磁場無しの場合と変わらない。しかし、ヒーター中心の位置と磁場分布の中心位置が一致していないと、磁力によりヒーターが動かされてしまい、シリコン融液内の温度分の対称性が悪くなってしまったり、ヒーターが傾いてしまう。このため、ヒーターを磁場分布の中心位置と完全に一致するように設定している。

4.3 縦磁場印加による流速の減少

前節で述べた磁石と結晶育成炉を用いて、縦磁場を印加した場合の流速の変化を観察した結果について以下で述べていく。これまでおこなわれた磁場印加によるシリコン融液の流れの抑制については、融液内の温度変動を測定した結果から推定されており、実際に流れを計測して磁場による流速の変化を確認して例はなかった。そこで、まず軸対称磁場のうち、融液内で磁場分布を持たない縦磁場印加下場について、流れを可視化観察し実際に磁場により流れが抑制され流速が減少することを示す。

4.3.1 実験方法

実験の条件を表 4-1 にまとめる。

表 4-1 実験条件

磁場強度	0 ~ 400 gauss
融液高さ	37.5 mm
融液直径	75.0 mm
るつぼ回転数	0 rpm
結晶回転数	1 rpm
結晶直径	30.0 mm
結晶長さ	70.0 mm

ここで、実験はシリコン融液の形状を保持するために、結晶が表の長さになった時点で、育成を停止しこの状態を維持するようにヒーターの温度調節し、固液界面で平衡となるようにしておこなった。ここでの実験の目的は、磁場印加したシリコン融液の流速の、磁場による変化を知ることである。

4. 3. 2 実験結果

図4-9に観察された、磁場強度 0.04 T の場合の各磁場強度におけるトレーサー粒子の軌跡を示す。これは、前にも述べたように一方向からの観察による結果である。この結果は、1つのトレーサー粒子を2分間追跡した結果である。このため、トレーサー粒子の軌跡が短くなっているのは、速度が減少していることを表している。この結果から、磁場を印加しても流れが軸対称流から非軸対称流に変化することは見られず、速度のみが遅くなっていることがわかる。このトレーサー粒子を追跡した結果から、2次元面内での各磁場強度に対するトレーサー粒子の速度を求めた結果を図4-10に示す。

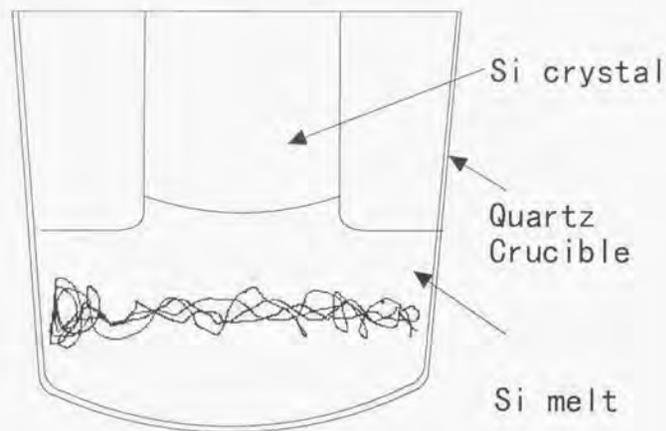


図4-9 縦磁場印加した場合のシリコン融液中のトレーサー粒子の軌跡

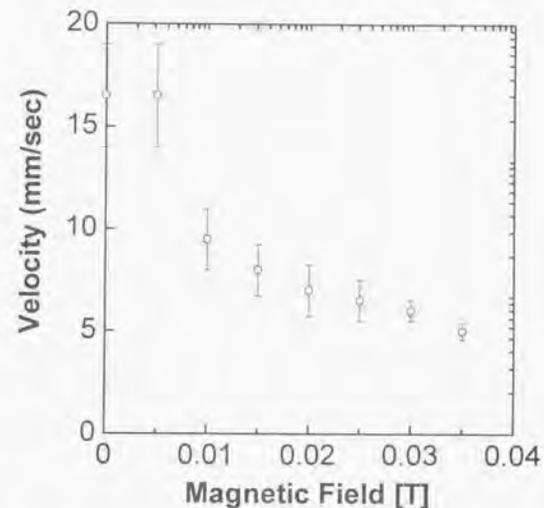


図4-10 トレーサー粒子の動きから求めた磁場強度に対する流速変化

この結果から、磁場を印加することにより流速が減少することが明らかである。また、磁場強度が 0.04 T の場合にはシリコン融液の流速は、磁場を印加していない場合の流速の3分の1程度に減少していることがわかる。0.04 T 以上の磁場では、流速がさらに遅くなり、トレーサーに働く力として重力による影響が大きくなり、トレーサー粒子がらつぼの底へ沈んでしまい速度を求めることはできなかった。これは、トレーサー粒子の密度とシリコン融液の密度が完全には一致していないためであると考えられる。

以上のように、本研究における実験により、CZ 法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液流れの磁場による流速の減少を初めて直接測定することができた。そこで、この縦磁場による流速の減少を、これまでに報告されている金属液体の流れへの磁場効果の結果と比較してみる。Lielausis ら [7] は、無次元数

解析と数値計算によって磁場印加による伝導性流体の自然対流の流速の減少を、以下のように説明している。無次元数解析は、磁場印加していない場合の流速 V_0 を、

$$V_0 = \sqrt{\beta g L \Delta T} \quad (4-1)$$

とし、磁場印加した場合の流速 V_B を、

$$V_B = \frac{\beta \rho g \Delta T}{\sigma B^2} \quad (4-2)$$

として、磁場印加前後の流速比 V_0/V_B を求め、

$$\frac{V_0}{V_B} = \frac{Ha^2}{Gr^{1/2}} \quad (4-3)$$

という関係を導いている。ここで、 Ha 、 Gr は無次元数でありそれぞれ Hartmann 数、Grashof 数ある。Hartmann 数と Grashof 数は、

$$Ha = BL \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \nu}} \quad Gr = \frac{g \beta \Delta T L^3}{\nu^2} \quad (4-4)$$

である。この無次元数解析では、磁場による効果を流体の粘性が見かけ上大きくなるとして考えて、 V_B をあらわしている。

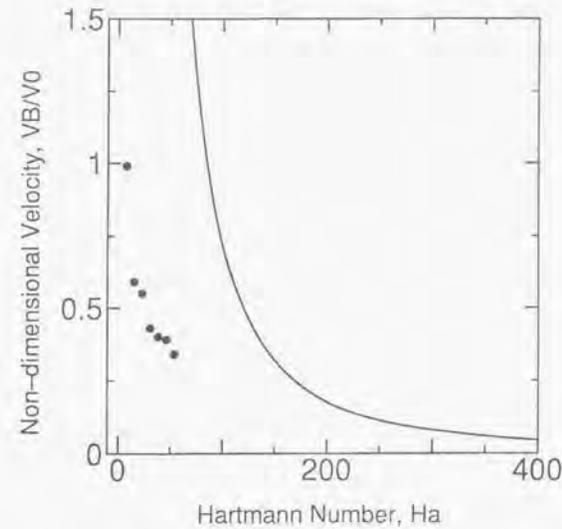


図 4-11 磁場強度に対する流速変化の解析

実線は、Lielausis らによる無次元数解析の結果。●は、実験結果。

図 4-11 にこの解析をシリコン融液の場合に適用した結果と、本研究における実験結果を併せて示す。この図から、(4-3) 式による解析では実験結果とは、良く一致しないことがわかる。このため、次節では実験と同じ条件の下でのシリコン融液流れの磁場強度による流速変化を数値計算から求め、実験では得られなかった磁場強度における流速の値を求め、流速の減少の仕方を議論する。さらに、数値計算と実験結果と比較から、流速の減少を説明できる無次元数解析に議論し、新たな無次元数解析を提案する。

4. 4 流速減少の無次元数による解析

4. 3 節において縦磁場印加時のシリコン融液流れの流速の減少が、これま

で報告されてきた解析と一致しないことが明らかとなった。そこで、本節では新たに流速の減少を解析するために、縦磁場を印加した場合のシリコン融液の流れを数値計算により再現し、流速の減少のしかたを実験と比較する。

4. 4. 1 磁場を印加した場合のシリコン融液流れの数値計算

磁場を印加した場合のシリコン融液の流れを、Lorentz 力を含んだ Navier-Stokes 方程式から考える。

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \rho \mu \Delta \mathbf{u} + \mathbf{S} \quad (4-5)$$

ここで、 ρ 、 μ 、 \mathbf{u} は、それぞれ、密度、粘性率、および流速である。また、 \mathbf{S} は融液に作用する外力の和を表している。磁場を印加した場合の外力は、圧力項、浮力項と Lorentz 力項の3つからなり、 \mathbf{S} は、

$$\mathbf{S} = -\nabla P + \mathbf{F}_g + \mathbf{F}_B \quad (4-6)$$

となる。 P は圧力で、 \mathbf{F}_g 、 \mathbf{F}_B はそれぞれを浮力と Lorentz 力を示している。 \mathbf{F}_g 、 \mathbf{F}_B はそれぞれ、

$$\mathbf{F}_g = \rho \mathbf{g} \quad (4-7)$$

$$\mathbf{F}_B = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (4-8)$$

と書ける。 \mathbf{g} は重力加速度、 \mathbf{J} は電流密度、 \mathbf{B} は磁束密度である。 \mathbf{J} は、

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (4-9)$$

である。ここで、 σ は電気伝導率 E は内部電位である。これら(4-6)から(4-9)までを(4-5)に代入して、シリコン融液の領域を円筒座標系で50

$\times 60 \times 50$ (r, θ, z) のメッシュに分割して、有限差分法による三次元非定常計算で(4-5)式と連続の式およびエネルギー方程式を連立させて、シリコン融液の流れと温度場を計算した。(4-5)式の圧力の解法には、SIMPLE アルゴリズムを使用した。

この計算により得られた流速の結果を、図4-12に示す。この結果において、数値計算により得られた流速の値は、可視化実験により得られたトレーサー粒子のパーティクルパスの位置と同様の場所での値の平均値をプロットしている。また、この結果では、各磁場強度の値を磁場強度が100 gauss (0.01 T) の場合の流速で規格化してある。この結果では、磁場強度が0から1 Tまでの間を示している。

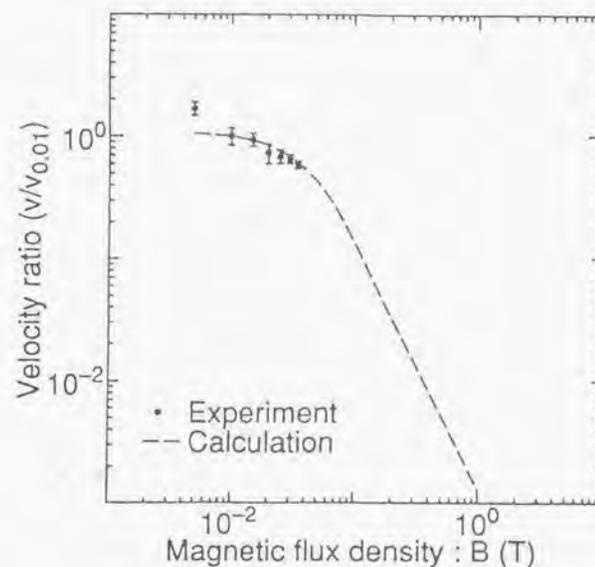


図4-12 数値計算によって得られた磁場強度に対する流速値 ($B=0 \sim 1T$)。点線が数値計算結果、●は可視化実験の結果

この結果から、実験による流速の減少と計算結果は磁場を印加していない状態と 5.0×10^3 T の場合を除き、ほぼ一致していることがわかる。磁場を印加していない状態と 5.0×10^3 T の場合に、流速の値が一致しない点については、後に考察する。この結果から、シリコン融液流れの流速は磁場強度が小さいときには (< 0.02 T) 磁場強度の依存性が弱く、磁場強度が大きくなると (> 0.1 T) 磁場強度の2乗に比例して流速が減少することがわかる。前節で述べた Hartmann 数を用いた解析では、流速 V は B^2 に比例して減少する。このため、実験結果と一致しないことはわかる。

4. 4. 2 磁場強度による流速変化の無次元数解析

4. 3 節で Hartmann 数を使った無次元数解析では、シリコン融液の流れの縦磁場印加による変化を記述できないことが、可視化実験の結果との比較から明らかとなった。そこで、本研究における可視化実験結果と数値計算により得られた、磁場強度に対する流速の減少を説明できる解析方法を考察する。磁場中における、定常状態での単純化した Navier-Stokes の式は、

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \rho\mu\nabla^2\mathbf{u} + \mathbf{f} - \mathbf{u}\sigma B^2 \quad (4-10)$$

と書き表せる。ここで、 f は Lorentz 力を含んだ体積力を表す。この式から、各物理量を無次元化して、磁場印加時の流速値と磁場を印加していないときの流速値との比を、無次元数で記述することをおこなっていく。このために、流れについて仮定を置くことにより、式 (4-10) を単純化していく。まず、仮定の1として、流れを粘性流であると仮定する。これは、流れの境界層領域が、全体の流れを支配的していることを意味している。この仮定によれば、慣性による項を無視できるので、融液の深さを h として流速の勾配を記述すると (4-10) は、次のようにできる。

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} \rightarrow 0, \quad \nabla^2\mathbf{u} = \frac{u}{h^2}$$

$$0 = \mu \frac{u}{h^2} + f - u\sigma B^2$$

$$u = \frac{fh^2}{\sigma B^2 h^2 - \mu} \quad (4-11)$$

ここで、 h は融液深さを示し、 $\sigma B^2 h^2 / \mu$ は、前に述べた Hartmann 数となるので最終的に、流速の比 u/u_0 は次の式ようになる。

$$\frac{u}{u_0} = \frac{1}{Ha^2 - 1} \quad (4-12)$$

この式 (4-12) は、粘性流の場合に磁場を印加した場合には、磁場無しの場合と磁場印加の場合とでの流速の比が、Hartmann 数で記述できることを示している。しかし、前節で述べたように Hartmann 数では CZ 法におけるシリコン融液の流れを記述できない。

そこで、式 (4-10) に戻り、仮定を変更して流れを慣性流と仮定する。すなわち境界層領域が小さいとすると、粘性による項が無視できるので式 (4-10) は、

$$\rho\mu\nabla\mathbf{u} \rightarrow 0, \quad \nabla\mathbf{u} = \frac{u}{h}$$

$$\rho \frac{u^2}{h} = f - u\sigma B^2$$

となり、流速 u は、

$$u = -\frac{h\sigma B^2}{2\rho} + \sqrt{\left(\frac{h\sigma B^2}{2\rho}\right)^2 + \frac{hf}{\rho}} \quad (4-13)$$

となる。ここで、 $\frac{h\sigma B^2}{\rho u_0}$ は Magnet 数 M [8] に一致するので、無磁場の場合に対する磁場印加した場合の流速比は M を使って

$$\frac{u}{u_0} = \sqrt{1 + \frac{M^2}{4}} - \frac{M}{2} \quad (4-14)$$

と書ける。この式 (4-14) から、磁場印加により流速が、 $B\sqrt{h}$ に比例して減少することが予想される。これは、可視化観察と数値計算より求めた流速の減少の様子を再現できる。この M を使って、可視化実験の結果と数値計算による結果にフィッティングする。図 4-13 に、この結果を示す。

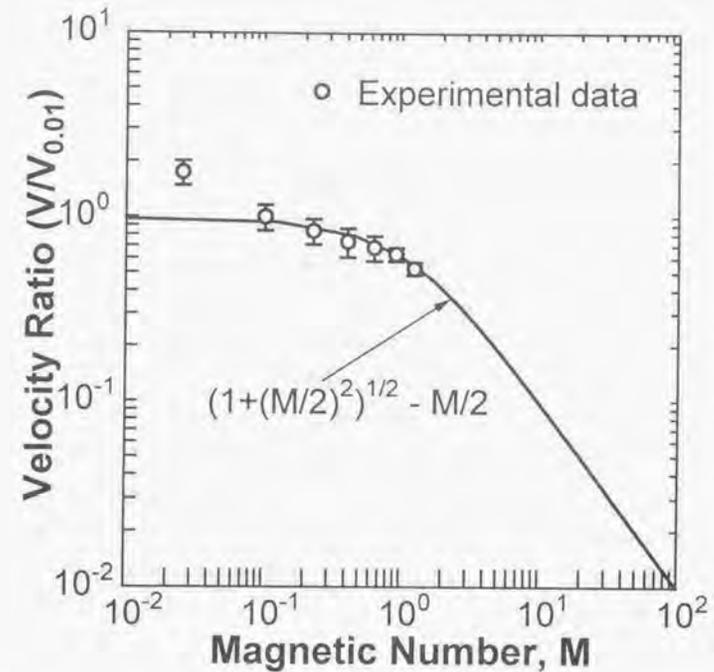


図 4-13 無次元数である Magnet 数 M により、磁場強度による流速の減少の可視化実験結果と数値計算結果にフィッティングした結果。実線が式 (4-14) の結果、 \circ は可視化観察結果、

この結果から、式(4-14)は実験結果および数値計算の結果をよく再現できることがわかる。この式(4-14)について、さらに考察する。この式は、シリコン融液の流れを慣性流として仮定した結果得られたものであり、シリコン融液の流れを粘性流として仮定した場合には、実験結果を説明することのできる無次元数解析はおこなえなかった。これまでは、シリコン融液の流れに対する磁場の効果は、磁場を印加することにより、シリコン融液の粘性を見かけ上大きくするという解釈を否定する。すなわち、磁場のシリコン融液の流れへの効果は、速度境界層部分への作用が大きく、こここの流速を減少させることにより全体の流れが抑止されることになる。縦磁場印加の場合は、磁場が作用する速度境界層は、るつぼの底の部分と融液表面の部分である。このことは、シリコン融液の流れの場合には、境界層領域が小さいことから生じている。これは、第3章でも説明したように、渦の中心がるつぼ壁に近いことを意味している。直接観察よりこの境界層の厚さを決定することは困難であるが(トレーサーの大きさが直径2.5 mm程度あるための)、数値計算の結果では磁場が無い場合には、境界層の厚さが1.5 mm程度であり、0.4 Tの磁場を印可した場合には2.0 mm程度になる。これは、直径が75 mmのるつぼ内でのシリコン融液の体積のうち10%以下の領域に相当している。境界層領域の厚さは、るつぼの大きさには依存しないと考えられるためるつぼの直径が大きくなった場合には、慣性流の領域は大きくなると考えられる。このため、式(4-14)は一般的に磁場印加した場合の流速の減少を記述できるものであると考えられ、大口径化した場合でもこの解析式が使用できると期待される。

4. 5 カスプ磁場印加のシリコン融液の流れ

4. 5. 1 はじめに

前節では、縦磁場印加時のシリコン融液の流れの様子について述べてきたが、本節ではカスプ磁場印加時の流れについて述べていく。

カスプ磁場印加によるシリコン単結晶育成は、Hirataら[6]により提案され、磁場印加と結晶とるつぼの回転数の調整により、成長した結晶中の酸素濃度を 2×10^{17} から 1×10^{18} atoms/cm³ までコントロールでき、さらに結晶内での濃度分布を均一にできることを示した。Hirataらによれば、これはカスプ磁場の場合には、石英るつぼとシリコン融液界面近傍の流れを、融液表面近傍の流れとは独立に制御できるため、石英るつぼからの酸素の溶解量とシリコン融液表面からの酸素の蒸発量を制御できるためであるとしている。これは、それぞれの界面での拡散境界層の厚さをカスプ磁場印加によって制御できるといことを示しているが、カスプ磁場がシリコン融液の流れに与える影響については解明されておらず、結晶育成へのカスプ磁場の効果については不明な点も多く残っている。

カスプ磁場は、図4-8に示したような形状をしており、るつぼ底部とるつぼ側壁にそれぞれに垂直な成分の磁場が印加される。また、カスプ磁場の中心部分では、ほとんど磁場強度が0の領域が存在することが特徴である。従って、カスプ磁場のこのような特徴的な形状は、磁場を印加する位置によってシリコン融液の流れへの効果を変化させることができることを予想させるものである。しかし、このカスプ磁場の印加配置の違いによるシリコン融液流れへの効果の差については、これまでに報告例は無い。そこで、本研究ではカスプ磁場がシリコン融液の流れ、特に軸対称的な自然対流、に与える影響について、カスプ磁場の印加位置の違いについて着目して調べた結果について述べていく。

4. 5. 2 実験条件

実験はこれまでのものと同様に、3インチのるつぼを使用しておこなった。ここでは、カスプ磁場が軸対称的な熱対流に与える影響を調べることを目的として、磁場印加していない場合には軸対称流となるよう条件で実験をおこなった。実験の条件を、表4-2にまとめる。この条件では、第3章で述べたようにシリコン融液は、自然対流が支配する軸対称流となる。カスプ磁場印加した場合のシリコン融液の流れの観察は、カスプ磁場を印加する配置を変化させた場合の挙動に着目して実験をおこなった。実験したカスプ磁場の印加配置を、図4-14に示す。カスプ磁場の印加配置は、(a)カスプ磁場中心がシリコン融液表面よりも上に配置する場合、(b)カスプ磁場中心が融液表面位置に一致する場合、(c)カスプ磁場中心が融液内部に位置する場合についておこなった。それぞれの配置について、(a)を"OUTSIDE" (b)を" SURFACE" (c)を" INSIDE" と今後呼ぶ。今回の実験では、(a)の" OUTSIDE" の配置ではシリコン融液表面よりも20mm高い位置にカスプ磁場中心がくるように配置し、(c)の" INSIDE" の配置ではシリコン融液表面から20mm深い位置にカスプ磁場中心がくるようように設定した。

表 4-2 実験条件

融液直径	75.0 mm
融液高さ	37.5 mm
るつぼ回転数	1 rpm
結晶回転数	-1 rpm
結晶直径	35.0 mm
結晶長さ	70.0 mm

印加したカスプ磁場の強度は、コイルに最大電流(1120 A)を印加して発生させた場合についておこなった。この場合、それぞれの印加配置でのるつぼ底部に垂直に印加する成分の大きさ ($B_{v\perp}$) とるつぼ側壁に垂直に印加する成分の大きさ ($B_{s\perp}$) を表4-3にまとめる。ここで、(a)の OUTSIDE の場合には、シリコン融液に印加される磁場は、ほとんどが縦磁場成分であることが図4-4からわかる。このため、るつぼ側壁に印加される磁場強度はほとんど0であるが、完全に縦磁場と同一ではないことが実験の結果からわかった。

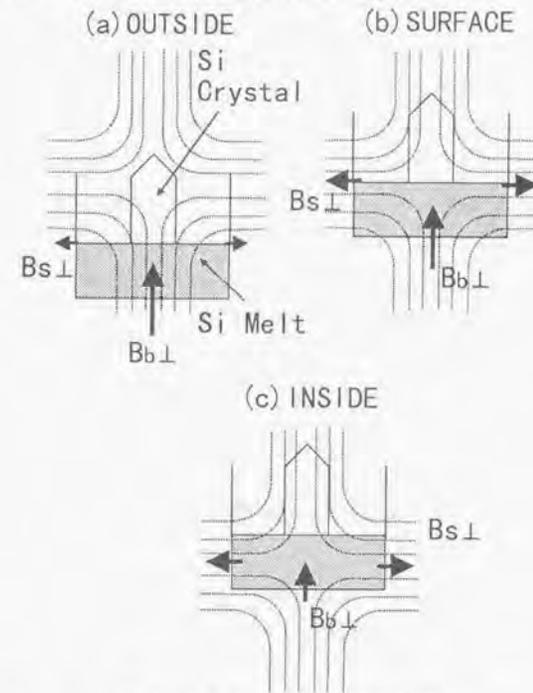


図 4-14 カスプ磁場の印加配置

- (a)カスプ磁場中心を融液表面よりも上部に配置した場合 (OUTSIDE)
- (b)カスプ磁場中心を融液表面に一致させた場合 (SURFACE)
- (c)カスプ磁場中心を融液内部に配置した場合 (INSIDE)

表 4-3 各カスプ磁場印加配置におけるシリコン融液に印加される
磁場強度

	るつぼ底 (B_{0z})	るつぼ側壁 (B_{0r})
OUTSIDE	0.15 T	0 T
SURFACE	0.1 T	0.05 T
INSIDE	0.05 T	0.05 T

これまでの報告では、(b)の SURFACE の配置と (c)の INSIDE の場合について結晶育成した結果が報告されているが、(a)の OUTSIDE の場合については、報告されていない。これは、前にも述べたように図 4-14 からわかるように、(a)の "OUTSIDE" の配置では、シリコン融液に印加される磁場はほとんど縦磁場成分のみであり、シリコン融液の流れに与える影響も縦磁場の場合と近いことが予想されるためであると考えられる。これらの 3通りの場合の印加配置について、シリコン融液の流れの観察をおこなった結果を次に述べていく。

4.5.3 実験結果と考察

それぞれのカスプ磁場の印加配置で観察されたシリコン融液の流れを、図 4-15 に示す。図 4-15 の (a)、(b) および (c) は、それぞれカスプ磁場の印加配置が OUTSIDE, SURFACE および INSIDE での、シリコン融液内のトレーサー粒子 1 個を 2 分間追跡して得たパーティクルパスである。実験条件の項でも述べたように、この条件では磁場印加しない場合には、シリコン融液の流れは軸対称流となる。しかし、実験結果では軸対称流のパターンを示しているのは、(c)の INSIDE の配置のみで、(a) および (b) のトレーサーの描く軌跡は、ランダムであり規則性が見られない。一方、(c)

の融液内部の場合のトレーサーの軌跡は、軸対称のパターンを示しているが、磁場印加していない場合の軸対称流の軌跡とは、渦の大きさとその中心の位置が異なることがわかる。また、(c) ではパーティクルパスの密度が小さくなっており、他の場合よりも流速が遅くなっていることがわかる。

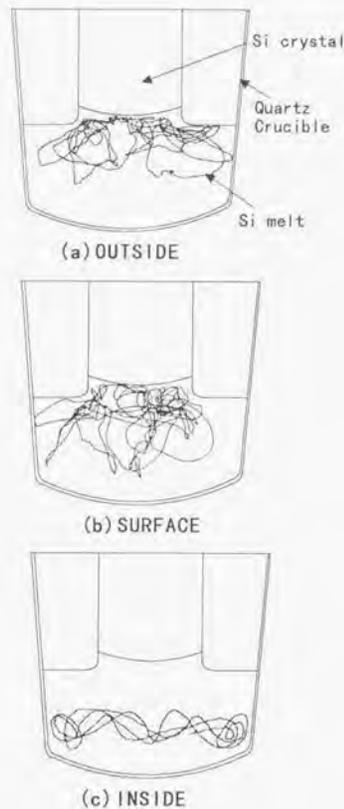


図 4-15 各カスプ磁場印加配置でのシリコン融液の流れ
それぞれ、シリコン融液内のトレーサー粒子1個につ
いて2分間追跡して得られたパーティクルパス
(a) OUTSIDE, (b) SURFACE, (c) INSIDE

表 4-4 各カスプ磁場配置での流速

	平均流速 (mm/sec)	最大値 (mm/sec)	最小値 (mm/sec)
磁場印加無し	16.5	30.8	2.1
(a) OUTSIDE	6.9	18.3	0.0
(b) SURFACE	11.1	34.0	1.0
(c) INSIDE	4.3	9.9	1.0

これらのトレーサーの追跡から得られた流速の平均値と、最大最小値を表 4-4 に、磁場印加無しの場合の結果と併せて示す。この結果から、(b) の SURFACE の配置でカスプ磁場中心を設定した場合は、流速の平均値は磁場印加していない場合とあまり変わらないことがわかる。また、(a) の OUTSIDE の場合と (c) の INSIDE の場合は、流速が磁場印加によって遅くなっていることがわかる。特に、(c) の INSIDE の位置にカスプ磁場を印加した場合が、平均流速が最も遅くなっていることがわかる。カスプ磁場印加位置が INSIDE の場合には、るつぼ底に印加される磁場強度 (B_{\perp}) が 0.05 T であり、この場合の流速は図 4-12 に示した 0.05 T の縦磁場を印加した場合の流速とほぼ一致している。しかし、他の場合のカスプ磁場印加配置では、このるつぼ底に印加される磁場強度と同様場合の縦磁場の場合との一致はみられない。

パーティクルパスと流速の結果より、カスプ磁場の印加配置が (a) OUTSIDE と (b) SURFACE の配置の場合には、カスプ磁場を印加したことにより軸対称な自然対流が変形されてしまい、新たな流れが引き起こされていると考えられる。特に、トレーサー粒子の軌跡のパターンが、シリコン単結晶と融液との固液界面近傍で密になっており、この領域で加速された流れが発生していることが予想される。

このように、カスプ磁場印加では、カスプ磁場の印加配置によってシリコン融液に与える影響が大きく異なることが明らかとなった。本研究の実験結果のみでは、まだこの原因を明らかにすることは困難であるが、これまでの実験結果を縦磁場印加の場合と比較して、カスプ磁場がシリコン融液の流れに与える影響について考察する。磁場印加の場合には、カスプ磁場印加の場合のような自然対流を変形することなしに流速のみを減少させていった。これは、(c)のINSIDEにカスプ磁場中心を設定した場合と同様である。しかし、融液に印加される磁場の形状は、(c)のINSIDEの場合は縦磁場の場合とは大きく異なっているが、(a)のOUTSIDEのカスプ磁場の印加配置の場合は、縦磁場の場合に近い形状となっている。しかし、この(a)のOUTSIDEの配置の場合には、シリコン融液の流れは不規則な流れへ変化している。これらのことから、カスプ磁場印加の場合には、カスプ磁場の特徴であるシリコン融液の底部と側部の両方を横切る磁場成分が存在するために、このような現象が生ずると考えられる。

本研究では、カスプ磁場の印加配置を変化させているが、これはるつば底とるつば側壁のそれぞれに垂直に印加する磁場強度の比が変化していることにも対応している。すなわち、(c)のINSIDEの場合には、 B_{0z} と B_{1z} 成分が同程度であるが、(b)SURFACEや(a)OUTSIDEとカスプ磁場中心を上昇させていくと、 B_{0z} 成分が B_{1z} 成分に比べて大きくなっていく。このような B_{0z} 成分と B_{1z} 成分の比が異なっているようなカスプ磁場を印加した場合には、軸対称的な自然対流の流れを変形する作用があると考えられる。また、カスプ磁場が持つ磁束密度の勾配が流れを変形させていることも考えられる。

このような、カスプ磁場により自然対流が変形する現象は、これまでの数値計算からは得られていない。これまでの数値計算で、カスプ磁場印加配置でこのような流れの変化が得られていないのには、次の2つの理由が考えられる。一つは、第3章でも述べた体積膨張率

(β)の数値の与え方、2つめは電磁力の計算方法が考えられる。初めの体積膨張率の数値であるが、これまでの数値計算例ではSeriesら[10]、Hicksら[11]およびHirataら[9]は、小さい値である $1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を使用している。この値は、第3章で述べたようにシリコン融液の流速を正確に再現できず、自然対流を正確に記述できない。最近Kakimotoら[12]は、 $\beta = 1.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を使用しカスプ磁場の印加配置を変化させた場合の流れを報告している。しかし、流れのカスプ磁場の印加配置依存性が得られていない。これは、2番目に挙げた電磁力の与え方によるものと考えられる。数値計算では、縦磁場印加の場合と同様にNavier-Stokesの式にLorentz力の項を加えればよい。4.2節で説明したようにLorentz力は、 $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ で与えられるが、磁束密度 \mathbf{B} は、外部からの印加磁場 \mathbf{B}_0 と誘導磁場 \mathbf{B}_1 の和、

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 \quad (4-15)$$

で与えられる。ここで、一般的に金属流体の場合誘導磁場 \mathbf{B}_1 成分は小さいとして \mathbf{B}_0 のみでLorentz力を計算している。カスプ磁場印加の場合この仮定が、OUTSIDEやSURFACEの印加配置での非軸対称流を再現できない原因ではないかと考えられる。すなわち、電流密度 \mathbf{j} は、

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{u} \times \mathbf{B}) \quad (4-16)$$

で与えられるが、誘導磁場 \mathbf{B}_1 を無視した場合、電場 \mathbf{E} は電位ポテンシャル ϕ により、

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi \quad (4-17)$$

で与える。しかし、 \mathbf{B}_1 を無視せず正確な記述をすればFaradayの法則である

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad \left(\frac{d\mathbf{B}_0}{dt} = 0 \right) \quad (4-18)$$

を適応しなくてはならない。\$\mathbf{B}_1\$ は Ampère の法則から

$$\nabla \times \mathbf{B}_1 = \mu \mathbf{j} \quad (4-19)$$

(\$\mu\$ は透磁率) となる。つまり、外部より印加された静磁場 \$\mathbf{B}_0\$ 中で流体が \$\mathbf{u}\$ の速度で動くとき \$\mathbf{u} \times \mathbf{B}\$ の電流が発生し、この電流により誘導磁場 \$\mathbf{B}_1\$ が生じる。この \$\mathbf{B}_1\$ が時間と共に変化することにより電界 \$\mathbf{E}\$ にも時間依存が現れ、電流 \$\mathbf{j}\$ が時間的に変化ようになる。この結果最終的には、流体に作用する Lorentz 力が時間的に変化してしまう。このため、流れが非定常的となり非軸対称の流れが発達すると考えられる。特にカスプ磁場の場合、磁束密度が場所により変化しているため、この効果がより顕著になって現れてくるのではないかと考えられる。従って、カスプ磁場の場合には、誘導磁場 \$\mathbf{B}_1\$ を無視せずに正確に Maxwell の方程式を解いて Lorentz 力を与えていかなければならない。将来的には、カスプ磁場印加のシリコン融液の流れを理解するには、体積膨張率のみでなく電気伝導度などの物性値を正確に取り入れ、Lorentz 力も正確に記述した数値計算をおこなう必要がある。

一方、このようなシリコン融液流れのカスプ磁場印加位置の依存性は、結晶中の酸素濃度にも影響を与えることが予想される。実際に、これらカスプ磁場印加の条件で結晶を育成したところ、結晶中の酸素濃度変動に差が生じることが明らかとなった。これについては、第5章で詳しく述べる。

4.5 第4章のまとめ

本章では、磁場印加によるシリコン単結晶育成中の流れを観察した結果について述べ、磁場によるシリコン融液流れの流速の減少の仕方について議論した。特に、縦磁場によるシリコン融液流れの流速の減少を初めて直接観察することに成功したことにより、数値計算との比較が可能となった。直接観察では、磁場強度が 0.04 T までしか観察ができなかったが、数値計算をおこなうことにより直接観察できなかった磁場強度についてまでも流速を得ることができた。この直接観察と数値計算の結果より、流速の減少は縦磁場強度と共に減少するが、磁場強度が小さい (<0.05 T) 場合には、流速の変化は磁場依存性が小さい。一方、磁場強度が大きくなると (>0.05 T)、流速の減少は磁場強度に大きく依存してくることが明らかとなった。

この流速の減少の仕方は、無次元数解析によりその原因を定性的に明らかにすることができた。従来の Hartmann 数を使った解析では、直接観察と数値計算による結果と一致しないことがわかった。このため、新たな無次元数である Magnet 数を使って解析をおこなった。この解析では、直接観察と数値計算による結果と一致することが明らかとなった。この2つの無次元数解析の違いは、Hartmann 数を用いた解析では、磁場が印加されたシリコン融液の流れを粘性流として扱ってしまうため、境界層領域の厚さが大きくなってしまいが、Magnet 数を使った解析では、磁場印加したシリコン融液を慣性流として扱うため、この境界層領域の厚さを大きく見積もることが無くなるため、実際のシリコン融液の流れを反映できることを明らかにした。

さらに、カスプ磁場印加した場合のシリコン融液の流れの観察もおこなった。この結果、カスプ磁場印加の倍には、縦磁場印加の場合と異なり、カスプ磁場の印加配置によってシリコン融液の流れが変化し、単純に流速が減少するだけではないことを明らかにした。この原因は、今後の課題である。

第4章の参考文献

- [1] K. Hoshi, T. Suzuki, Y. Okuba, and N. Isawa, Abstract 324, p.811, The Electrochem. Soc. Extended Abstracts, Vol.80-1 (1980).
- [2] K. Hoshi, N. Isawa, T. Suzuki and Y. Okubo, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 693.
- [3] K. Hoshikawa, H. Kodera and H. Hirata, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L38.
- [4] H. Hirata and K. Hoshikawa, J. crystal Growth 96 (1989) 747.
- [5] H. Hirata, K. Hoshikawa and N. Inoue, J. Crystal Growth 70 (1984) 330.
- [6] H. Hirata and K. hoshikawa, J. Crystal Growth 98 (1989) 777.
- [7] O. Lielausis, Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress (Nagoya, 1990) p.282.
- [8] K. R. Cramer and S. I. Pai, Magnetofluid Dynamics for Engineers and Applied Physicists (McGraw-Hill, New York, 1973) p.5.
- [9] H. Hirata and K. Hoshikawa, J. Crystal Growth 125 (1990) 181.
- [10] R. W. Series and D. T. J. Hurle, J. Crystal Growth 113 (1991) 305.
- [11] A. Hicks, A. E. Organ and N. Riley, J. Crystal Growth 94 (1989) 213.
- [12] K. Kakimoto, M. Eguchi and H. Ozoe, J. Crsyatl Growth 180 (1997) 442.

第5章 結晶中酸素濃度分布と流れの相関

5. 1 はじめに

第4章までに、CZ法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れについて調べてきた。特に、第3章において通常のCZ法におけるシリコン融液の流れが、軸対称流から非軸対称流へ変化することを述べた。しかし、この流れの転移現象が、結晶成長にどのような影響を及ぼすかについては、これまで議論していなかった。

これまでに、シリコン融液の流れが結晶成長に及ぼす影響については、いくつかの報告例がある。Wittら [1] は、ミクروسコピックな結晶成長速度を測定する実験において、結晶の回転数を変えた場合に成長速度の変動の変化から、流れの変化を想定している。また、Kurodaら [2] は結晶を育成しながら、熱電対により固液界面近傍の温度振動の測定をおこない、温度振動と結晶中の成長縞の関係を議論している。この実験では、結晶とるつぼの回転数の組み合わせにより、シリコン融液の流れを推定し結晶成長へのシリコン融液の流れの影響を議論している。しかし、本研究以前の研究ではシリコン融液の流れを直接観察することができていなかったために、シリコン融液についての明確な議論ができなかった。このため、これらの実験によるシリコン融液の流れを推定した結果と、結晶成長への影響についての結果については、議論の余地が残るところである。

そこで、本研究の本章では、このシリコン融液の流れが結晶成長に及ぼす影響について、シリコン融液の流れの観察結果と結晶中の酸素濃度分布の測定から議論し、さらにシリコン融液内の熱伝達の測定から熱と物質移動の観点から議論していく。

5. 2 流れのモードの違いによる結晶中酸素濃度分布の違い

5. 2. 1 はじめに

本章のはじめにも述べたようにシリコン結晶中の酸素は、シリコン結晶成長時において濃度と分布を制御しなければならない不純物である。ここで、シリコンに対する酸素の偏析係数は、これまでの報告では0.25から1.3までと大きく分散している [3]。これは、偏析係数を求めるためにはシリコン融液中の特に固液界面近傍の酸素濃度を知らなければならない。しかし、シリコン融液中の酸素濃度を直接測定することは困難であり、間接的な方法で推論しているためである。しかしながら最近では、酸素の偏析係数はほぼ1に近い値であると考えることが、様々な現象を説明できると考えられている。偏析係数が1であるということは、シリコン融液中に混入している量がそのまま結晶中へ反映されることを意味する。従って、結晶中の酸素濃度の分布はシリコン融液内の酸素濃度に大きく影響されることが予想される。

一方、Hoshikawaら [4] は、結晶育成中にシリコン融液を急冷固化させて、固化したシリコン融液部分の酸素濃度を Fourier Transform Infrared Absorption (FT-IR) 法によりマッピング測定し、シリコン融液内では、るつぼ/シリコン融液界面、シリコン融液/気相界面およびシリコン単結晶/シリコン融液界面以外のシリコン融液内での酸素濃度の値は場所によらずほぼ一定であるという報告をしている。しかし、実際に成長したシリコン単結晶中の酸素濃度分布は均一ではなく [5]、明らかに結晶成長中のシリコン融液の流れに影響を受けていることが考えられる。

このように、これまでシリコン融液の流れの状況が明らかではなかったために、酸素の混入機構に不明な点が多かった。そこで、本節ではシリコン融液の流れが明かな状態で結晶成長をおこない、結晶中の酸素濃度分布について調べ、結晶にとりこまれる酸素に与えるシリコン融液流れの影響について考察する。

5. 2. 2 実験条件

実験は、シリコン融液の流れの可視化観察と結晶育成を同じ条件で別々におこなった。これは、可視化観察と結晶育成を同時におこなうと、トレーサー粒子が結晶中に取り込まれてしまい可視化観察ができなくなるばかりでなく、無転位の結晶を育成することができなくなってしまうためである。そこで、実験は初めに流れの観察をおこない流れの状態を決定しておく。次に同様の条件で結晶育成をおこなった。ここで、結晶に取り込まれる酸素がシリコン融液の流れに最も影響されるものとして、その濃度変動であることが予想される。これは、前にも述べたようにシリコン融液の流れにより融液内の温度が変動するために、固液界面でも温度が変動し、成長速度の変動により酸素の偏析が異なると考えられるからである。また、第3章で述べたように、シリコン融液の流れに非軸対称な構造が生じるような場合には、温度分布の面内分布も大きく変化し結晶を回転させながら育成する場合には、この回転と温度分布の変動により、やはり酸素の偏析が影響を受けることが予想される。一方、結晶内の酸素濃度の絶対値に対してもシリコン融液の流れが影響することは、多くの報告から予想される。しかし、酸素濃度の絶対値に対しては、流れの影響のみでなく結晶成長に伴う融液量の減少や、るつぼからの融液の溶解量の変化、融液表面からの酸素の蒸発の変化など考えるべき要因が多い。このため、本節では、シリコン融液の流れが軸対称流から非軸対称流へ変化した時の酸素濃度の変動に着目し実験をおこなった。第3章でも述べたように、石英るつぼ内のシリコン融液の深さが結晶の成長とともに変化することにより、シリコン融液の流れが軸対称から非軸対称流へ変化する場合について流れの変化の様子と結晶中の酸素濃度の変動について調べた。実験の条件を、表5-2-1にまとめる。また育成したシリコン単結晶中の酸素濃度の変動は、X線トポグラフとマイクロ FT-IR 法 [6] により観察した。試料は、結晶を引き上げ軸方向に平行に切りだし、500 μm の厚さに研磨した後、両面をメカノケミカルポリッシングで無歪み研磨し、鏡面に仕上げたものを用いた。X線トポグラフは、Moの $K\alpha$ 線を用いて、400 反射により撮影した。また、FT-IR は、Bruker社の IFS-113v を用いて、レーザービームを直径 20 μm に絞り結晶の引き上げ軸に平行に 100 μm ずつスキャンさせて測定をおこなった。

表 5-1 結晶育成条件

るつぽ回転数	1 rpm
結晶回転数	-1 rpm
初期融液量	450 g
融液高さ (初期値)	50.0 mm
融液半径	37.5 mm
結晶半径	16.5 mm
結晶長さ (終了時)	170.0 mm

5. 2. 3 実験結果

図5-1にシリコン融液の流れの観察結果を示す。第3章で示したように、シリコン融液の深さが深い場合には非軸対称流が生じていることがわかる。また、結晶がある程度成長した後では、融液の深さが浅くなり軸対称流へ変化していることもわかる。この非軸対称流から軸対称流へ変化した融液の深さはX線によりモニターしており、初期の融液表面よりも15 mm下がった時であった。この流れの転移現象は、第3章で説明した傾圧不安定性により浮力とコリオリ力の釣り合いが破れたために生じる。

このように結晶育成の途中で、流れが非軸対称流から軸対称流へ変化することが、可視化観察から明らかとなった。従って、この条件で育成した結晶には、シリコン融液の流れが非軸対称流のもとで成長した部分と、軸対称流のもとで成長した部分が存在しているはずである。そこで、育成したシリコン単結晶の、内部を調べる。仮に成長中に、シリコン融液の流れが、非軸対称流から軸対称流へ変化していたとすれば、結晶にはその影響として固液界面の形状が変化することが予想される。これは、Wittら [1] による実験で、シリコン融液の流れが変化すると予想される点で、成長縞の形状が変化することをエッチング法により観察している。このため、成長縞の形状を観察することにより、結晶内での流れの変化した場所を特定できることが予想される。結晶中の成長縞の観察には、Wittらのおこなったエッチングによる方法がある。

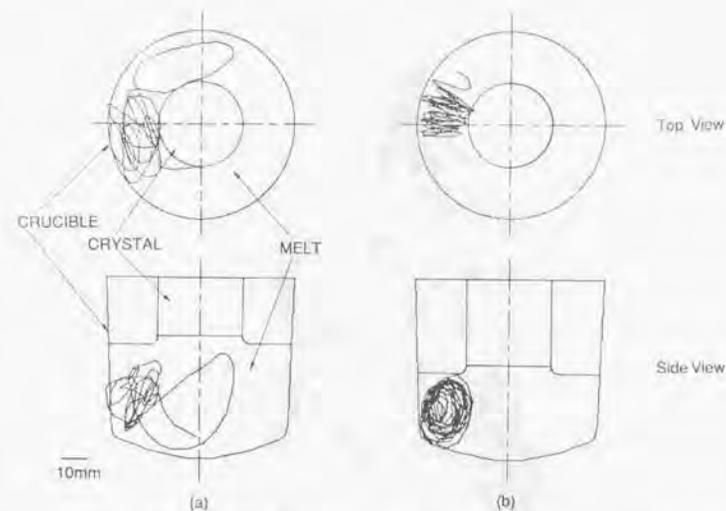


図 5-1 結晶育成条件でのシリコン融液の流れ

(a)は結晶育成初期段階、(b)は結晶成長が進行した後の1個のトレーサー粒子のパーティクルパス。それぞれのパーティクルパスは、回転座標系から見た結果に変換してある。

この成長縞とは、結晶の引き上げ方向に対して垂直な方向に現れる縞模様のことであり、結晶が成長しているときの固液界面の形状に沿って不純物の偏析があるために現れるものである。エッチングでは、この偏析による濃度分布の差をエッチングレート之差として検出している。しかし、本研究ではドーパント不純物を混入していないため、結晶中の不純物は石英るつぽから溶解した酸素のみである。このため、成長縞を観察するにはエッチングによる方法よりも、酸素不純物の混入による結晶格子の歪場を観察する、X線トポグラフによる方法が簡便であり適している。この方法では、酸素濃度の分布の違いを、X線の回折強度の差として検出している。そこで、育成したシリコン単結晶の成長方向に平行に切り出し、X線トポグラフを撮影した。図5-2に、図5-1のような流れが生じている条件で育成したシリコン単結晶の、X線トポグラフ像を示す。

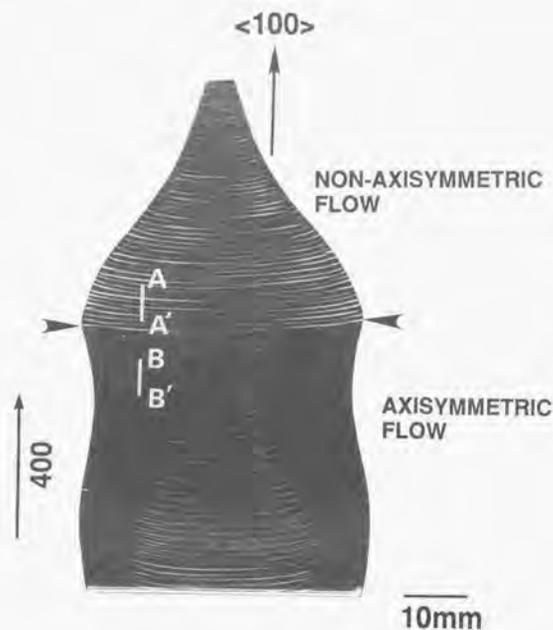


図5-2 育成したシリコン単結晶のX線トポグラフィ像

この図から、この成長縞は、図中の矢印の部分で、その形状が単純な下凸形状から、2重の上凸形状に変化していることがわかる。成長縞の形状は、結晶が成長している際の固液界面形状が凍結されたものであり、この位置での形状変化は固液界面の形状がこの時点で変化したことを意味している。この成長縞の形状が変化した位置、すなわち固液界面形状が変化した時点は、シリコン融液の流れが非軸対称流から軸対称流に変化した位置と一致している。この一致は、結晶が成長した分を考慮して融液の深さの減少を計算することにより確認した。また、X線透視による融液の深さの減少を直接モニターしているの、この時点での融液の深さを知ることができる。この2つの方法で、成長縞形状の変化した位置は、流れが非軸対称流から軸対称流へ変化した深さに一致していることが結論できる。

従って、図5-2の矢印より上部の部分では非軸対称流の状況で成長した部分であり、矢印より下部の部分では軸対称流の状況で成長した部分であると結論できる。

ここで、成長縞の形状は固液界面が凍結されたものと考えられることを前に述べたが、固液界面形状はシリコン融液内の温度分布によって決定されるため、非軸対称流と軸対称流とでの固液界面形状の違いについては、シリコン融液内の熱の伝達の仕方に差が生じるためであると理解できる。この詳細については、次節で詳しく述べる。以上のように、非軸対称流の状況で成長した部分と軸対称流の状況で成長した部分が、一本の結晶中に形成することができた。そこで、この流れの違う状況で成長した部分に取り込まれた酸素について次に調べる。それぞれの部分での結晶の成長方向での酸素濃度分布について測定した結果を、図5-3に示す。この結果は、図5-2中に示したA-A'とB-B'に沿ってスキャンしながら測定した結果である。この図において、 1106 cm^{-1} に表れているピークがシリコン結晶中のSi-O-Siの伸縮振動に対応する赤外吸収ピークであり、そのピーク強度は酸素濃度に比例している。このため、シリコン結晶中の格子間酸素濃度を測定する場合は、このピーク強度から濃度を求めることが標準化されている[7]。本研究の場合、標準試料を用いていないため正確な酸素濃度を算出することができないが、得られた赤外吸収のピーク値より平均の酸素濃度は、おおよそ $1.0 \times 10^{18}\text{ atoms/cm}^3$ である。従って、図5-3に表れている 1106 cm^{-1} のピークの強度が、B-B'の領域で場所によらずほぼ一定であるが、A-A'の領域ではこのピーク強度が場所によって変動していることから、酸素濃度がB-B'領域では一定であるがA-A'領域では引き上げ方向に対して変動していることが言える。この酸素濃度の最高値と最低値での変動は、B-B'領域では0.1%以下であるのに対して、A-A'領域では30%以上もある。これは、軸対称流の条件で成長した部分では引き上げ軸方向の酸素濃度の分布は均一であり、非軸対称流の条件で成長した部分の引き上げ軸方向の酸素濃度分布は変動していることを表している。それでは次に、なぜシリコン融液の流れが軸対称流の条件と非軸対称流の条件で成長した結晶中の酸素濃度の分布が異なるかについて考察する。

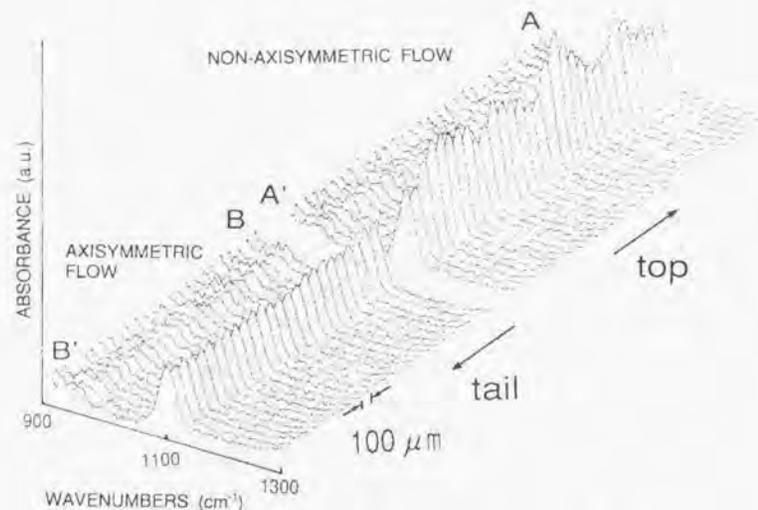


図5-3 育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布
 図中の A-A'及び B-B' は、図5-2中の A-A'及び B-B'の線に沿って測定したことを示す。

5. 2. 4 軸対称流と非軸対称流の条件での酸素濃度分布の違い

図5-3の結果のような、非軸対称流の条件で成長したシリコン単結晶中の、成長方向に酸素濃度分布が変動する理由として、

- (1) シリコン融液内の酸素濃度が時間とともに変動している
- (2) シリコン融液内の酸素濃度分布が均一ではない
- (3) シリコン融液内の温度が時間とともに変動し、結晶成長速度の変動が生じ、実効的な偏析係数が変化し結晶中に取り込まれる酸素濃度が変動する

- (4) シリコン融液内の温度分布が均一ではなく、(3)と同様に成長速度の変動から酸素濃度が変動する

などが考えられる。

この中で、(1)と(3)は時間的な変動があった場合に、その変動時間の周期が結晶中の成長縞の周期に一致しなくてはならず、実験からは時間的な変動が原因であるような事実は見られていない。そこで、(2)と(4)のようなシリコン融液内での空間的な不均一性が原因であることが考えられる。そのなかで、(2)の酸素濃度の分布の不均一性は、Hoshikawa [2]の報告からあまりないものと考えられる。そこで、(4)の温度分布の不均一性が、原因であることが考えられる。

以上のことから、非軸対称流の場合のシリコン融液内の温度分布を調べるために、非軸対称流の条件でのシリコン融液内の温度分布を計算した。計算は、第3章でおこなったものと同様に、3次元の有限差分法による流体解析コード“FLUENT”を用いて、シリコン融液の流れと熱輸送を連立させて解くことによりおこなった。計算上の境界条件となる、るつぼの温度分布は、総合電熱解析モデルにより炉内全体の温度分布を計算し求めたものを使用した。計算に使用した、物質定数は第2章の表2-1に示したものを使用した。また、その他の条件は可視化観察の実験と同一となるように設定した。ここで、非軸対称流をシミュレートするためには浮力の寄与を小さくする必要がある、シリコン融液内での温度勾配(ΔT)を45 Kとしておこなった。一方、この条件では、軸対称流を再現するには、浮力の寄与を大きくするために $\Delta T=80$ Kとする必要がある。

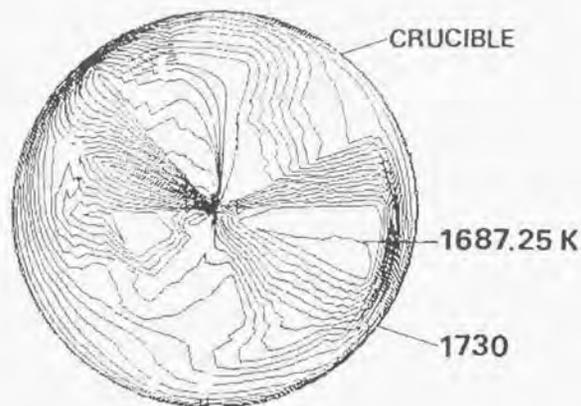


図 5-4 非軸対称流の場合のシリコン融液表面での温度分布
図中の線は、2K ごとの等温線を示している。

このような計算によるシリコン融液表面の温度分布を図 5-4 に示す。この図は、シリコン融液を上から見た図であり、円の中心が回転中心である。この結果から、非軸対称流の場合には融液面内の温度分布が回転中心（結晶の引き上げ軸）に対して、非対称的であることがわかる。これは、第 3 章でも説明したように、傾圧不安定性により生じた非軸対称流は渦構造を伴うため、軸対称な温度分布からずれることになる。このように温度分布が軸対称からずれた融液表面を、結晶が回転しながら成長するために、温度の高い部分と低い部分を結晶が感じ成長速度が変動してしまう。このため、成長速度の変動に伴い実効的な偏析係数が変化し、酸素濃度が変動してしまうと考えられる。以上のように、軸対称流と非軸対称流の条件で成長したシリコン単結晶中は、結晶中の酸素濃度分布に変化が生じることが明らかとなった。

しかし、本節では、軸対称流と非軸対称流の場合での固液界面形状の変化については明らかになっていない。そこで、次節では熱の輸送について調べた結果について述べていく。

5. 3 流れのモードの違いによる固液界面形状の変化

5. 3. 1 はじめに

前節までに、結晶育成中のシリコン融液の流れが、軸対称流と非軸対称流の条件で成長したシリコン単結晶中の酸素濃度分布について述べた。この中で、流れの変化に伴って成長縞の形状も変化していることから、流れのモードの変化によって固液界面形状が変化していることも述べた。しかし、固液界面形状の変化の原因については、その詳細は述べなかった。この固液界面形状の変化はシリコン融液内の温度分布の変化によるが、この温度分布の変化はヒーターから加わる熱の融液内での輸送が変化するためであることが予想される。実際に工業的におこなわれている結晶育成の現場では、固液界面の形状は重要な制御パラメータとなっており、固液界面形状の変化のメカニズムを知ることは結晶育成の制御にとって重要なことである。

Brown ら [8] は、シリコン融液の自然対流の大きさによる固液界面形状の変化を数値計算から求めているが、流れが軸対称流と非軸対称流の場合についての議論はおこなっていない。また、Michalchich ら [9] や Kishida ら [10] は、非軸対称流の場合の、シリコン融液内の温度分布の計算をしているが、シリコン融液内での熱伝達についての議論はされていない。また、実験的にシリコン融液の流れとシリコン融液内の熱伝達について議論した報告は無く、これらの関係については不明である。しかし、第 3 章で述べたように、CZ 法によるシリコン単結晶育成時の、シリコン融液の流れを模擬できる回転 2 重円筒中の流体の中の熱伝達については、報告例が多くこの結果との比較は可能であると考えられる。そこで、本節では、軸対称流から非軸対称流への流れのモードの変化に伴う固液界面の変化について、融液内の熱伝達の変化という観点から調べ、回転 2 重円筒の実験結果と比較して議論した。この結果、シリコン融液の流れが軸対称から非軸対称流へ変化することにより、シリコン融液内の熱伝達に変化し、固液界面形状が変化することを明らかにした。

5. 3. 2 実験条件

実験は、シリコン融液の流れの可視化観察、融液内の熱輸送の測定と結晶成長をおこなった。ここでの実験は、シリコン融液の流れが軸対称の場合と非軸対称の場合でのシリコン融液内での熱の輸送を調べることが目的であるが、第3章で述べたように流れを軸対称流と非軸対称流とに変化させるには、融液内の温度勾配を変化させる方法とるつぼの回転数を変化させる方法がある。前節で述べた実験では、融液の高さの変化による温度勾配変化によって流れのモードを変えて実験をおこなった。しかし、この方法による実験では、結晶成長中の流れの転移現象を再現することはできるが、流れの転移現象の制御性に欠けてしまう。

そこで、第3章でもおこなったるつぼの回転数を変化させることにより、シリコン融液の流れを軸対称流と非軸対称流との間で制御よく変化させることが可能となる。このようにしておこなったそれぞれの実験条件を、表5-2にまとめる。

表 5-2 実験条件

るつぼ回転数	1 - 20 rpm (熱伝達実験) 1 - 4 rpm (可視化実験) 1 - 4 rpm (結晶育成実験)
結晶回転数	-1 rpm
初期融液量	350 g
融液高さ	25 - 35 mm (熱伝達実験, 可視化実験) 45.0 mm (結晶育成時初期値)
融液半径	37.5 mm
結晶半径	16.5 mm
結晶長さ(終了時)	150.0 mm

シリコン融液の流れの可視化観察の方法は、これまでに述べてきた方法と同様にしておこなった。また、融液内の熱輸送の測定は、ヒーターに近い側として石英るつぼ近傍の温度と結晶直下の2点の温度をPt-PtRh熱電対で測定し、2点間の温度差からヒーターから加えられた熱のシリコン融液内での輸送効率を見積もった。この測定方法と、測定した位置を図5-5に示す。熱電対は、直径0.5mmのものを使用し、これを厚さ500 μ mで内径直径1mmの石英製の保護管に挿入して測定をおこなった。ここで、熱電対の位置はX線による透視観察から得ることができ、常にその位置をモニターしながら一定の位置で測定をおこなった。

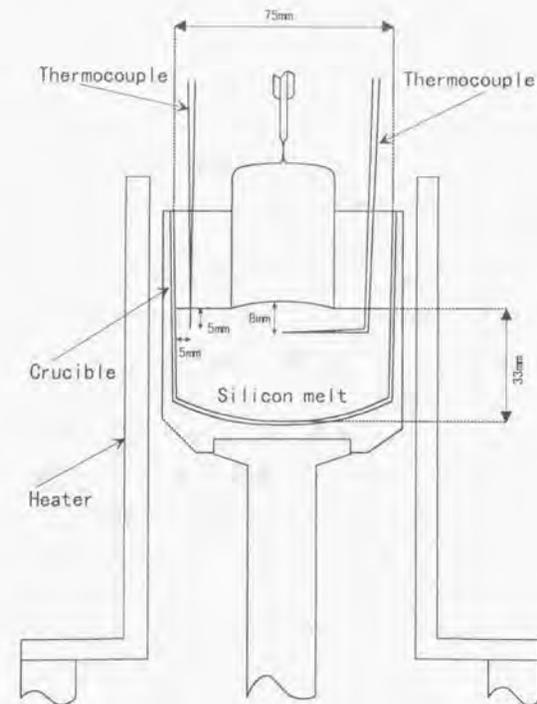


図 5-5 シリコン融液内の熱伝達測定のための実験配置

固液界面形状の観察は、X線透視により可能であるが [11]、シリコン融液の流れの観察と同時にを行うには、界面でのコントラストの差が小さすぎるため界面形状の変化を観察することは困難であった。そこで、前節の述べた実験と同様に、結晶成長をおこない、結晶中の成長縞の形状から、界面形状を決定した。

実験の手順としては、流れの可視化観察と融液内の温度測定を同時におこない、結晶育成は同じ条件で別に行った。これは、前節でも説明したように可視化観察と結晶育成を同時におこなうと、トレーサー粒子が結晶内に混入してしまい、無転位の結晶を育成することができなくなってしまうためである。

5. 3. 3 実験結果

はじめに、るつぼの回転によって流れが軸対称流と非軸対称流とで変化することを、可視化観察により確認した結果を図5-6に示す。図5-6は、1つのトレーサー粒子を1分間追跡して得られたトレーサー粒子の軌跡である。図5-6(a)は、るつぼの回転数 (ω_c) が 1 rpm の場合の結果であり、図5-6(b)は、 ω_c が 4 rpm の場合の結果である。この結果から、第3章で述べた結果と同様に、 ω_c が 4 rpm を境に小さいときには軸対称流が生じ、これより大きい場合には非軸対称流となることが確認される。また、図5-6に示した結果は、トレーサー粒子の軌跡を固定座標系を見た結果であるが、非軸対称流の場合である 4 rpm のトレーサー粒子の軌跡を ω_c と同じ回転数で回転している回転座標系から見た場合には、流れの中に渦構造が形成されていることが確認された。これは第3章で述べたように、この軸対称流から非軸対称流への流れの変化が、傾圧不安定性による結果であることを示している。このようにシリコン融液の流れが、 $\omega_c = 4$ rpm を境にして、軸対称流から非軸対称流へ変化することを確認した。

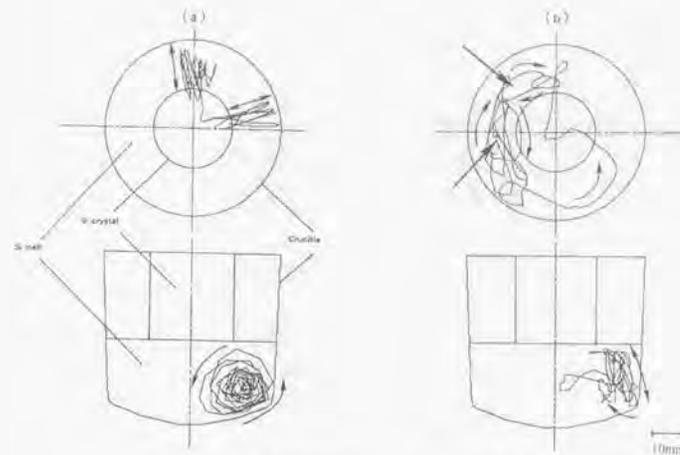


図5-6 可視化観察したシリコン融液の流れ。
 图中的(a)は軸対称流の場合、(b)は非軸対称流の場合の上面図と側面図を示している。それぞれの図は、回転座標系から見た1個のトレーサー粒子についてのパーティクルパスを示している。

このような状況で結晶成長した場合では、前節でも述べたように軸対称流の条件で成長した部分と、非軸対称流の条件で成長した部分では固液界面形状が異なるため、成長縞の形状が異なることが予想される。そこで、可視化観察と同じ条件で結晶成長をおこなった結果を、図5-7に示す。この図は、成長したシリコン単結晶を引き上げ方向に平行に切り出したもののX線トポグラフ像である。この結晶育成の実験では、前節で述べた融液の高さによる温度勾配変化のためのシリコン融液の流れの変化を避けるために、軸対称流が安定に形成される融液高さでるつぼの回転数 (ω_c) を変化させてシリコン融液流れのモードを、軸対称流から非軸対称流へ変化させている。

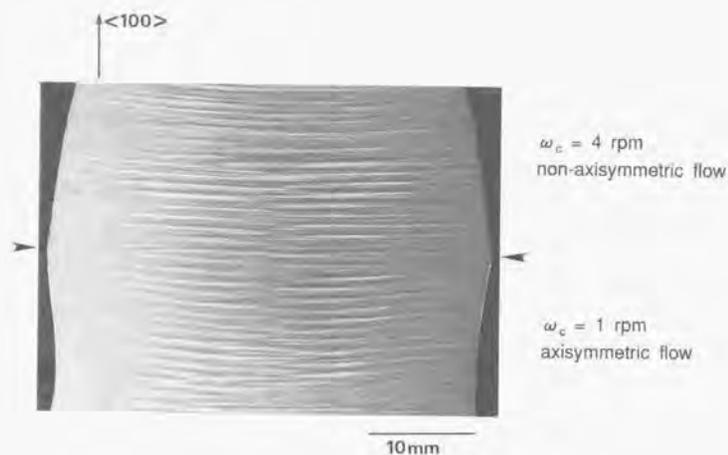


図5-7 育成したシリコン単結晶のX線トポグラフ像
矢印のところでもつば回転数を4 rpm から1 rpm へ変化させているので、矢印より上部が非軸対称流、下部が軸対称流の条件で成長した部分。

図5-7中の中央付近に示した矢印が、 ω_c を変化させた位置に対応している。この図から矢印で示した部分を境にして、下部では軸対称流の条件($\omega_c = 1 \text{ rpm}$)、上部では非軸対称流の条件($\omega_c = 4 \text{ rpm}$)で成長した部分である。この図から、軸対称流の条件で成長した部分と非軸対称流の条件で成長した部分とで、成長縞の形状が異なることが確認される。これは、前節での結晶成長中に融液の高さが変化することにより流れが変化した場合と同様の結果となっている。この結果から、るつば回転数の変化によるシリコン融液流れの変化によっても、成長縞の形状すなわち固液界面形状が変化することが明らかとなった。

そこで、このシリコン融液の流れの変化による固液界面形状の変化について調べるためにおこなった、融液内の温度測定から見積もった熱輸送の実験結果について次に述べる。図5-8に、図5-5に示したシリコン融液内の2点で測定した融液内温度差(ΔT)を各るつば回転数に対してプロットした結果を示す。プロットした温度差(ΔT)は、

$$\Delta T = T_A - T_B \quad (5-1)$$

である。

図5-8の結果で、 ΔT が正の値になっていることは、るつば壁に近いA点での温度のほうが温度が高いことを示している。これは、るつばの外側からヒーターで加熱されているため、ヒーターからの熱がシリコン融液内を伝達していることを示している。従って、 ΔT が大きくなることは、シリコン融液内のるつば壁側と結晶直下との間での温度差が大きいことを示し、ヒーターから加えられた熱が結晶側へ伝わりにくいことを示している。一方、 ΔT が小さい場合は、ヒーターからの熱が結晶側へ伝わり易いことを示している。また、この結果から ΔT が、るつばの回転数(ω_c)に依存していることもわかり、特に4 rpmを境にして、その変化の仕方が異なっていることがわかる。

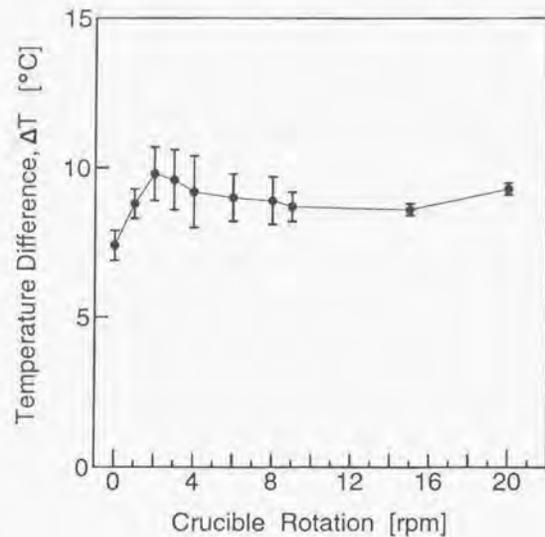


図5-8 シリコン融液内の2点間の温度差のるつぼ回転数依存性

可視化実験との比較から、図5-8のるつぼの回転数とともに ΔT が上昇している領域は、シリコン融液は軸対称流である。また、図5-8において、 ΔT がるつぼの回転数にあまり依存しなくなる領域は、シリコン融液の流れが非軸対称流となっている。この ΔT の ω_c 依存性の変化は $\omega_c = 4 \text{ rpm}$ となっており、シリコン融液の流れが軸対称流から非軸対称流へ変化する値と一致している。このことは、シリコン融液内の熱の伝達がシリコン融液の流れ依存し、すなわちシリコン融液の流れによって輸送されていることを示し、さらにその流れのモードに大きく影響を受けていることを表している。つまり、もしシリコン融液内の熱の伝達がシリコン融液の流れに依存していないとすれば、るつぼの回転数によって ΔT が変化することはない。すなわち、ヒーターから加えられた熱のシリコン融液内での伝達は、シリコン融液の熱伝導のみでおこなわれるので、

ΔT の値はヒーターから加えられた熱量と、シリコン融液の熱伝導率で決定されることになり、シリコン融液の流れには依存しないことになる。従って、図5-8の結果は、シリコン融液内の熱伝達がシリコン融液の流れに依存していることを示しており、流れのモードによってその変化の仕方が異なることも示している。次に、このシリコン融液内の熱伝達の仕方がシリコン融液の流れに依存することについて考察する。

5. 3. 4 流れのモードの違いによる熱伝達の違い

5. 3. 3節の実験結果から、シリコン融液内での熱伝達の仕方がシリコン融液の流れのモードによって異なっていることを示した。ここでは、その原因について考察をおこなう。第3章でも述べたように、CZ法の配置でのシリコン融液の挙動は、回転2重円筒内での流体の挙動に類似している。そこで、シリコン融液内での熱伝達の仕方も同様にして回転2重円筒内での流体中の熱伝達と対比して考えられる。ここで、回転2重円筒内での熱伝達について実験した結果から、流体内での熱の伝達は以下の定義によるヌッセルト数 (Nu) という無次元数を用いて記述できることが知られている [13,14]。

$$Nu = \frac{Q \ln b/a}{2kd\Delta T} \quad (5-2)$$

ここで、 Q は輸送される熱量、 a, b は回転円筒の内径と外径、 k は流体の熱伝導率、 d は流体の深さである。一般的にヌッセルト数は、

$$Nu = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \quad (5-3)$$

と記述される。ここで、 Q_c は熱伝導によって輸送される熱量、 Q_f は流体の流れによって輸送される熱量を示す。この(5-3)式の分母は、輸送される熱の総量を表しており、 Nu は流体内の熱伝達のうち対流による熱伝達の寄与の割合を示す無次元数である。また、この(5-3)式から、対流による熱伝達がない

場合、すなわち熱伝導のみで熱が伝達される場合には、 $Nu=1$ となることがわかる。

回転2重円筒内での流体でも同様となり、図5-9に瓜生ら[13]によって得られた実験結果を示す。この結果から、円筒の回転数により Nu が変化していることがわかる。流れが軸対称流の場合には回転数とともに Nu は減少し1に近づいき熱伝導支配に変化していくことがわかる。ところが、流れが非軸対称流へ転移すると一度上昇した後一定の値に戻っている。これは、流れによる熱伝達の寄与が復活し、その後また流れによる寄与が減少しているためである。このような回転2重円筒の実験と比較するために、CZ法の配置でのシリコン融液中の熱伝達についても Nu を求めて、考察をおこなうことが理解しやすい。しかし、シリコン融液の実験の場合、印加している熱量の大きさを決定することが困難であった。実験では、ヒーターのパワーは一定になるようにしておこなっているので、式(5-3)からわかるように、 ΔT のみが変数となり、 ΔT の逆数をとれば Nu の変化を得ることができる。

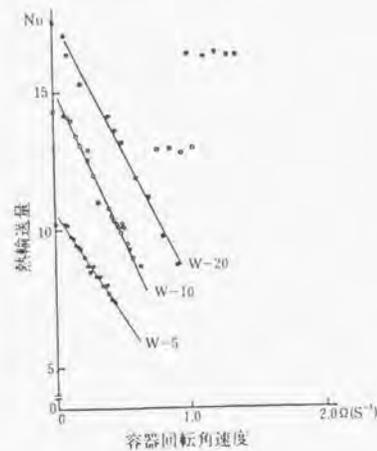


図5-9 回転2重円筒内の流体中の熱伝達の様子 [13]横軸に回転数、縦軸に式(5-2)で定義されるヌセルト数 (Nu) を表している。

そこで、るつぼの回転数 (ω_c) に対して $1/\Delta T$ をプロットした結果を、図5-10に示す。この結果から、図5-9に示した回転2重円筒の実験結果と同様に、軸対称流の領域では回転数とともに $1/\Delta T$ が減少し、熱の伝達が熱伝導的になっていくことがわかる。一方、非軸対称流の領域では、回転2重円筒の場合とは異なり、この領域ではるつぼの回転数に対して $1/\Delta T$ はほとんど変化せず、熱伝達がほぼ一定であることを示しており、シリコン融液の場合では非軸対称流では、熱伝達がほとんどの熱伝導的で、流れの影響があまりないことがわかる。

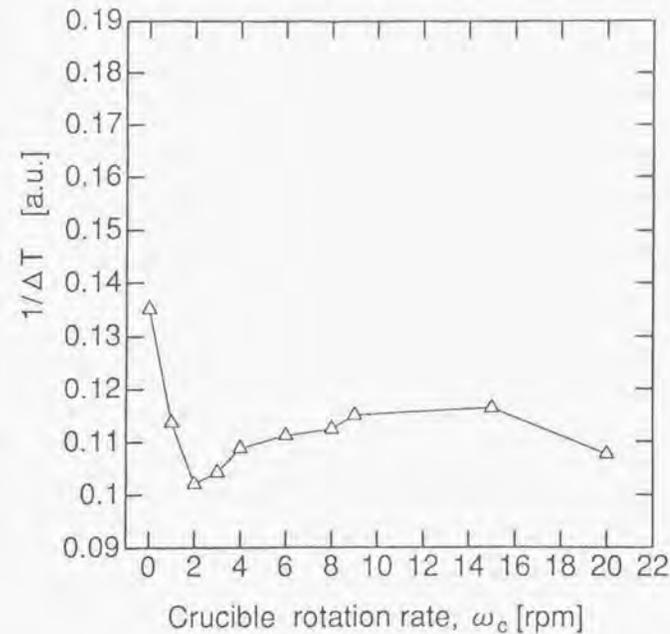


図5-10 $1/\Delta T$ のるつぼ回転数依存性

この CZ 法の配置におけるシリコン融液内の熱伝達について、シリコン融液の流れとの関係を図 5-11 に示した模式図により説明する。シリコン融液が軸対称流の場合には、図 5-11 の (a) と (b) に示した。るつぼの回転数が小さいときには、図 5-11 (a) に示したように、シリコン融液の流れがるつぼの壁側から上昇し結晶直下に向かう流れが生じているため、ヒーターからの熱はこの流れとともに結晶の下側にも伝えられやすい。しかし、軸対称流が生じている場合でも、るつぼの回転数を増加させていくと、回転によるコリオリ力が流れに作用し、図 5-11 (b) に示したように、結晶側へ向かう流れが回転方向に曲げられてしまう。このため、ヒーターからの熱が、結晶の下側へ伝えられにくくなっていく。このため、図 5-10 のように、 $1/\Delta T$ が回転数と共に、減少していくと考えられる。この様子は、回転 2 重円筒の実験でも同様であるとえられる。

一方、シリコン融液が非軸対称流の場合には、渦構造を持った流れとなることが可視化観察の結果から得られている。この渦構造が安定に存在している場合には、るつぼ壁から結晶側へ向かう流れが存在するため、ヒーターからの熱を結晶側に伝達されやすくなることが予想される。この状況は、回転 2 重円筒の実験では、生じており図 5-9 の軸対称流から非軸対称流へ流れが変化したところで Nu が一度回復しているのが、この渦構造による流れのためである [13,14]。この状況は、図 5-11 (c) に示したようになっていると考えられる。しかし、シリコン融液の場合は、熱伝達が大きく回復するような結果とはならず、回転 2 重円筒の状況とは異なっていることが考えられる。この原因として、シリコン融液の非軸対称流の中に現われる渦構造の不安定性が考えられる。この渦構造の不安定性は、本研究の結果からは明らかな事実は見出されていないが、他の研究結果からの報告もあり実際には生じていることが考えられる。これは、図 5-11 (d) に示したような状況であると考えられる。このシリコン融液の非軸対称流中の不安定な渦構造のために、流れは一定の構造を維持していないので、るつぼ壁側から結晶側への流れも一定になっておらず、ヒーターから結晶側への熱の伝達にシリコン融液の流れの寄与が見られず、熱伝導的な様子を示すとえられる。この渦構造の不安定性についての詳細な検討は、今後の課題である。

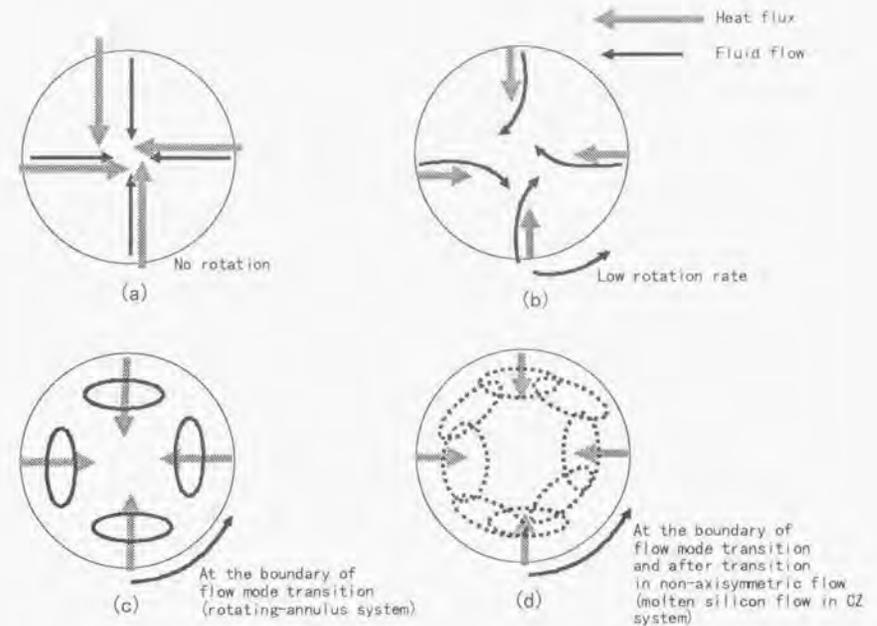


図 5-11 シリコン融液の流れと熱伝達の模式図

(a) はるつぼ回転数 (ωc) が 0 またはかなり小さい場合で軸対称流、(b) は ωc がある程度大きくした場合の軸対称流、(c) は回転 2 重円筒内での ωc が更により大きくなり非軸対称流に転移した直後、(d) はシリコン融液の場合の非軸対称流領域での流体の流れと熱伝達の様子を示している。(c) では、渦構造が安定に存在するので、流れを実線で示しているが、シリコン融液の場合の (d) では、渦が不安定なので流れを点線で示した。

5. 3. 5 熱伝達機構の違いによる固液界面形状の変化

このように、シリコン融液の流れが軸対称流の場合には熱伝達には、熱伝導によるものに自然対流によるものが加わっていることがわかった。一方、シリコン融液の流れが非軸対称流の場合には、流れが安定した構造を持たないために、熱伝達には熱伝導の成分のみとなっていることが、熱伝達の実験から示された。このようなシリコン融液中の熱伝達の機構が変化することにより、シリコン融液内の温度分布が変化し、この結果、固液界面形状も変化することが予想される。そこで、このようなシリコン融液中の熱伝達機構の違いにより、シリコン融液内の温度分布の変化を数値計算により求めた。

以上に述べたようなシリコン融液内の熱伝達機構の違いを数値計算では、軸対称流の場合はシリコン融液の流れを含めて温度分布を求めた。一方、非軸対称流の場合は、シリコン融液の流れを含めずに、シリコン融液の熱伝導のみで温度分布を求めた。数値計算の方法は、第3章で述べた総合電熱解析法を用いて、実験炉の形状とヒーターとるつぼの位置関係を実験と一致させて計算領域を2次元で差分化し、シリコン融液とシリコン単結晶内の温度分布を求めた。温度分布を計算する場合には、固液界面はシリコンの融点 1620K に固定し、形状については周りの状況の変化に合わせて緩和させて、安定な形状になるようにしておこなった。

図5-12に、シリコン融液の流れが軸対称流と非軸対称流の場合を想定した場合の数値計算による温度分布を示す。図5-12では、等温度線を10Kごとに表示してあり、固液界面の位置は点線で示してある。この結果から、軸対称流の場合には等温線が結晶の下側まで入り込んでいる形状となっており、結晶の下側にも暖かいシリコン融液が入り込んでいることを示している。一方、非軸対称流の場合には、等温線がるつぼの底部側の角の部分から平行になっており、るつぼ壁側の温度が高く、結晶の下側の温度が低い分布となっている。この結果、固液界面の形状は、軸対称流の場合には結晶の中心が融液側に凸でその両側が結晶側に凸の“double concave shape”になっていることがわかる。また、非軸

対称流の場合には、結晶の中心が融液側に凸の“single convex shape”となっていることがわかる。

この固液界面形状は、図5-7に示したシリコン単結晶のX線トポグラフに現れている。軸対称流の条件で成長した部分と非軸対称流の条件で成長した、それぞれの部分の成長線の形状と同様である。従って、固液界面形状がシリコン融液内の熱伝達の仕方によって決定されていると言ってよい。これは、シリコン融液の流れの可視化実験と温度測定の結果から想定した、流れのモードの違いによるシリコン融液内の熱伝達機構の違いを再現していることになる。以上のように、5.2節で述べたシリコン融液の流れのモードが軸対称と非軸対称とで、固液界面形状が異なる原因が、流れのモードの違いによるシリコン融液内の熱伝達機構の違いであることが明らかとなった。

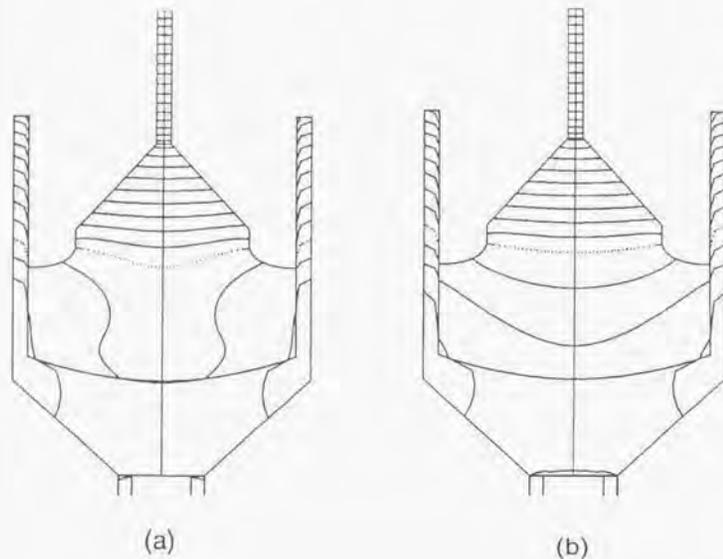


図 5-12 数値計算によるシリコン融液内の温度分布

(a)は軸対称流の場合、(b)は非軸対称流の場合の等温線。等温線は、10 K 毎に示している。固液界面は、点線で示している。(a)の場合は、シリコン融液の流れと熱輸送を連立させているが、(b)の場合は、シリコン融液の流れが熱の移動に大きく寄与しないとし、シリコン融液の熱伝導のみで計算した結果。

5. 4 軸対称磁場印加法による育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布

5. 4. 1 はじめに

第 4 章で、軸対称磁場印加した場合のシリコン融液の流れについて述べたが、本節では、磁場印加した場合の、シリコン単結晶中の酸素濃度分布と流れの関係について述べていく。磁場印加法により育成したシリコン単結晶中の酸素濃度については、初めに磁場印加方法をシリコン単結晶育成に適応した、Hoshi ら[15]から既に報告されている。Hoshi らのおこなった磁場印加の方法は、結晶の引き上げ軸に垂直な横磁場方式である。この方法では、シリコン融液中の温度分布が非対称になってしまい、結晶中に酸素濃度分布の不均一が生じ成長縞が発生してしまうことが報告されている[16]。そこで、Hoshikawa ら[17]は、結晶成長界面に対して垂直で、かつ結晶引き上げ軸に対して軸対称な縦磁場印加の方法により育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布について報告している。この方法の場合、温度分布の対称性をよくするため、酸素濃度の不均一による成長縞の発生は生じないことが報告されている。しかし、結晶の半径方向での分布が、中心付近で酸素濃度が高く端部で酸素濃度が低い分布となってしまうことも報告されている。この半径方向の酸素濃度の不均一性を解消するために、Hira ら[18]は、結晶引き上げ軸に平行かつ結晶成長界面に水平なカスプ磁場印加方式を提案し、結晶中の酸素濃度分布が均一になることを報告した[18,19]。しかし、磁場印加結晶育成法は、装置の大型化とコスト的な面からこれらの提案以降一般的な結晶育成法とはなっていない。このため、磁場印加による結晶中の酸素濃度分布とシリコン融液の流れの関係については明らかになっていない部分が多い。しかし、近年、直径 300mm 以上の大口径シリコンウエハの要求が高まり、再び磁場印加結晶育成法が見直されている [20]。これは、大口径の結晶育成ではシリコン融液中の対流の影響が大きくなり、磁場で流れを抑制しないと結晶を長く引き上げることが困難になるためと考えられる。

このように、磁場印加結晶育成方法は、結晶中の酸素濃度分布を変化させることが可能であることがわかっているが、結晶中の酸素濃度分布を制御するには、磁場がシリコン融液中に与える影響と結晶中の酸素濃度分布との相関を明らかにする必要がある。そこで、本節では、第 4 章で明らかにした、縦磁場印加した場

合と、カスプ磁場印加した場合のシリコン融液の流れと、結晶中の酸素濃度分布との相関を、結晶中の酸素濃度分布と融液内の温度変動の測定から得られた結果を基に、議論した。特に、カスプ磁場印加の場合、カスプ磁場の印加位置による酸素濃度分布の変化をしらべ、第4章で述べた融液の流れの変化との相関関係を明らかにした。

5. 4. 2 実験条件

実験は、縦磁場印加とカスプ磁場の場合について、シリコン単結晶の育成と、シリコン融液中の温度測定をおこなった。縦磁場は、第4章で示し流速が無磁場時10分の1になる0.1 Tを印加した。この縦磁場強度は、カスプ磁場の場合のるつぼ底に印加される縦磁場成分と同等であり、カスプ磁場との比較もおこえるようにした。カスプ磁場は、コイルに最大電流(1120 A)を印加し、第4章でおこなったカスプ中心位置を、融液表面よりもカスプ磁場中心が20mm高い位置になる配置(OUTSIDE, 図4-14(a))、カスプ磁場中心と融液表面位置が一致する配置(SURFACE, 図4-14(b))、カスプ磁場中心が融液表面よりも20mm融液内部の配置(INSIDE, 図4-14(c))のそれぞれの場合についておこなった。結晶を育成する場合、結晶の成長と共に融液が減少し融液表面が下がるが、融液表面の位置をX線でモニターしながら、常にカスプ磁場中心の位置と融液表面位置との相対距離が一定となるように、るつぼと結晶を移動させておこなった。結晶育成の条件を、表5-3にまとめる。

表5-3 結晶育成条件

カスプ磁場強度 縦カスプ	$B_z = 0.1 \text{ T}$ $B_2 = 0.1 \text{ T}, B_x = 0.05 \text{ T}$
融液量	300 g
るつぼ回転数	1 rpm
結晶回転数	10 rpm
結晶直径	35.0 mm

育成した結晶は、X線トポグラフで成長縞を観察し、FT-IR法で結晶の直径方向の酸素濃度を、10mm間隔で結晶端から結晶端まで測定した。X線トポグラフの撮影条件は、5.3節で述べたのと同じ条件でおこなった。

融液中の温度変動の測定は、Pt-Pt/Rh熱電対を石英管の中に挿入し、図5-12中の①の位置と②の位置で測定した。①の位置での測定は、結晶中に挿入した熱電対と保護管を結晶と共に引き上げていき、固液界面近傍の位置で引き上げを停止しておこなった。測定は、縦磁場、カスプ磁場とも磁場を印加した場合としない場合のそれぞれについて5分から10分間の測定をおこなった。印加した磁場は、結晶育成と同じ条件とした。温度測定時の条件を表5-4にまとめる。

表5-4 温度測定条件

るつぼ回転数	1 rpm
結晶回転数	0 rpm
結晶直径	17 mm
結晶長さ(測定時)	50 mm
融液量	200 g
融液高さ(測定時)	30 mm

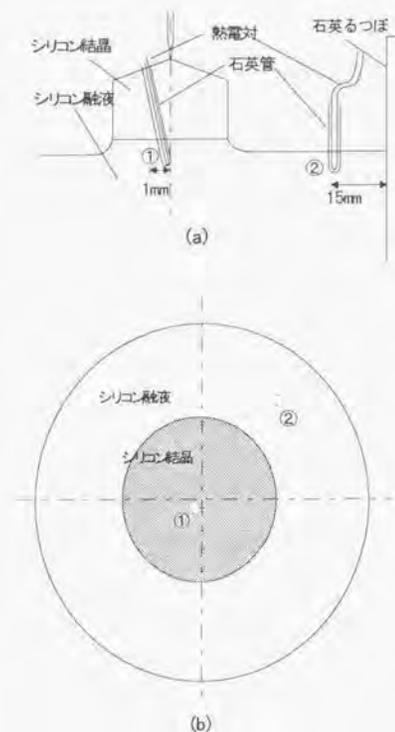


図 5-13 温度測定の実験配置
(a) 断面図
(b) 上面図

5. 4. 3 実験結果と考察

図 5-1 4 から図 5-1 6 に、育成したシリコン単結晶の X 線トポグラフィ像を示す。これらは、結晶の引き上げ方向 ($\langle 100 \rangle$) に対して平行に切り出し、Mo K α の 400 反射で撮影したものである。この結果において、図 5-1 4 は磁場を印加せずに育成した結晶であり、図 5-1 5 は、縦磁場を印加した場合の結果である。図 5-1 6 (a) はカスプ磁場中心を融液表面よりも上部に設定した場合 (OUTSIDE)、図 5-1 6 (b) はカスプ磁場中心を融液表面に一致させた配置 (SURFACE)、図 5-1 6 (c) はカスプ磁場中心を融液内部に設定した場合 (INSIDE) の結果である。これらの結果から、縦磁場印加した場合と、カスプ磁場を融液内部の配置で印加した場合には、成長縞が観察されない。一方、磁場を印加せずに育成した結晶と、カスプ磁場の OUTSIDE および SURFACE の配置で印加して育成した結晶中には、成長縞が発生していることがわかる。図 5-1 4 から図 5-1 6 に現れている成長縞は、酸素濃度の変動によるものであると考えられる。これは、今回の実験ではドーパント不純物は混入せずに結晶を育成したため、混入する不純物は石英るつぼから溶解する酸素のみである。混入した酸素の濃度が変動することによりシリコン結晶の格子間隔が変動し、X 線トポグラフィ像にコントラストが生じる [6]。この酸素濃度の変動による成長縞は、結晶の成長速度の変動によって結晶中に取り込まれる酸素濃度が変化するために生じると考えられている。成長速度の変動の原因は、固液界面での温度振動である。そこで、融液内部と固液界面近傍での温度振動を測定した結果について考える。

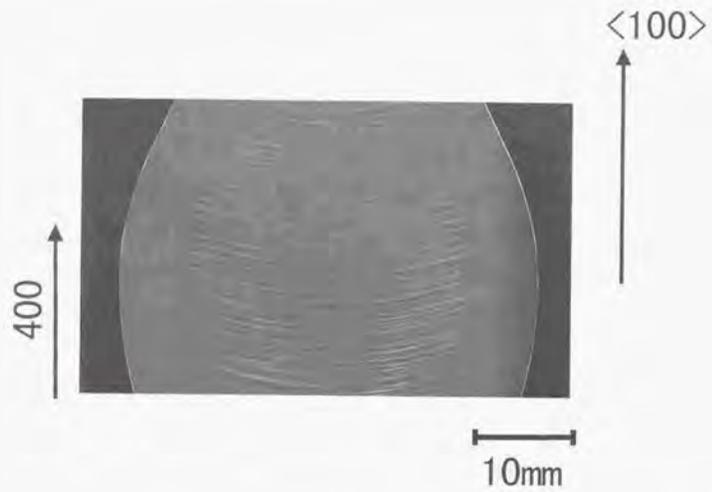


図 5-14 磁場を印加せずに育成したシリコン単結晶の X 線トポグラフ

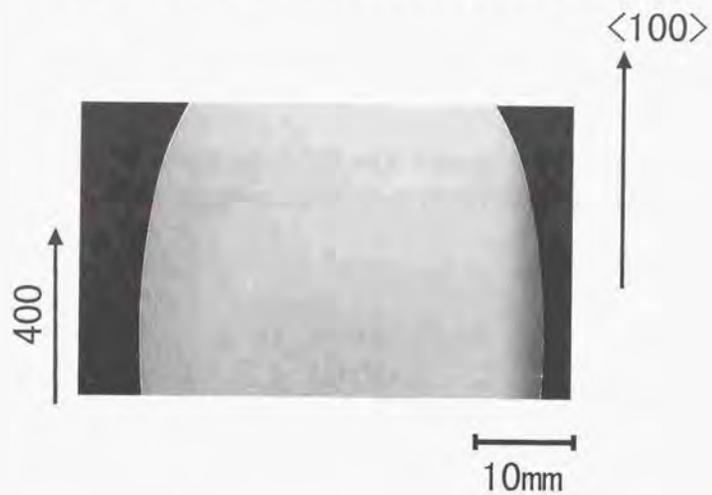


図 5-15 縦磁場 0.1 T を印加して育成したシリコン単結晶の X 線トポグラフ像

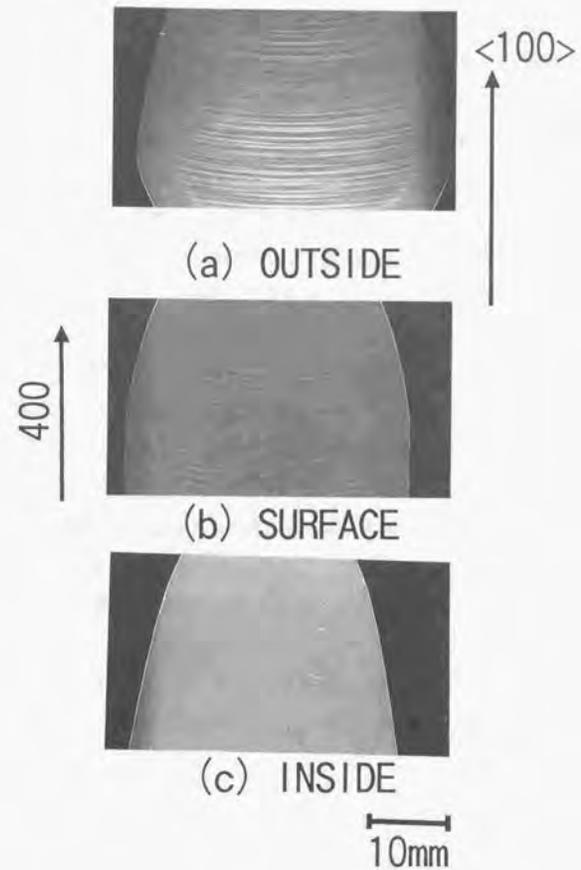


図 5-16 各配置のカスプ磁場を印加して育成した結晶の X 線トポグラフ像

次に、結晶中の酸素濃度を測定した結果を図5-17と5-18に示す。図5-17は、縦磁場印加の場合で、これまでの報告と同様にウエハ中心部分の濃度が高く高く端の部分で極端に濃度が低くなる分布である。また、磁場印加せずに育成した結晶中の酸素濃度分布は、図5-18中の INSIDE の結果に併せて示した。これらの測定は、固化率が50%である部分から切り出したウエハの、直径に沿って測定した結果である。この結果から、磁場印加無しで育成した結晶に比べて縦磁場およびカスプ磁場印加して育成した結晶中の酸素濃度は、低くなっていることがわかる。これから、成長縞の発生には酸素濃度の大きさにはあまり依存せず、むしろ結晶成長中の実効的な偏析係数の変動の効果が大きいことを示している。この偏析係数の変動は、結晶成長速度の変動からきていると考えられる。この成長速度の変動については、後に温度測定の結果から考察する。図5-18から、INSIDE の配置のカスプ磁場中で育成した結晶中の酸素濃度の面内分布が、最も均一であることもわかる。一方、OUTSIDE の配置のカスプ磁場中で育成したシリコン単結晶中の酸素濃度の面内分布は、結晶の端部で急激に減少している。これは、縦磁場印加により育成したシリコン結晶中の酸素濃度分布の特徴と一致している。この OUTSIDE の配置のカスプ磁場中で育成した結晶中の酸素濃度分布と、図4-5からわかる OUTSIDE の配置のカスプ磁場の形状が、縦磁場の場合に近いことがわかり、成長縞発生に縦磁場成分が影響を与えていることが予想される。しかし、図5-15の X 線トポグラフの結果から、縦磁場を 0.1 T 印加して育成したシリコン単結晶には成長縞が観察されておらず、縦磁場成分が強い成長縞の形成の原因ではないことが明らかである。

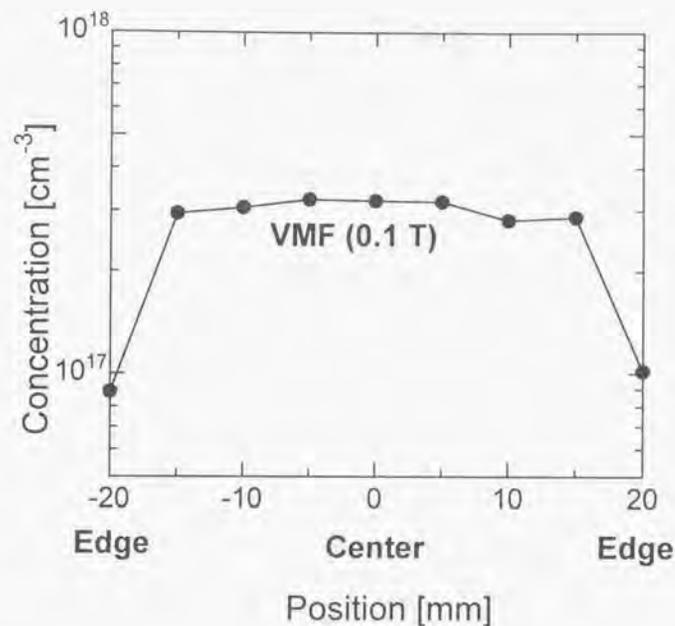


図 5-17 縦磁場印加で育成したシリコン単結晶中の酸素濃度の面内分布 (径方向)。

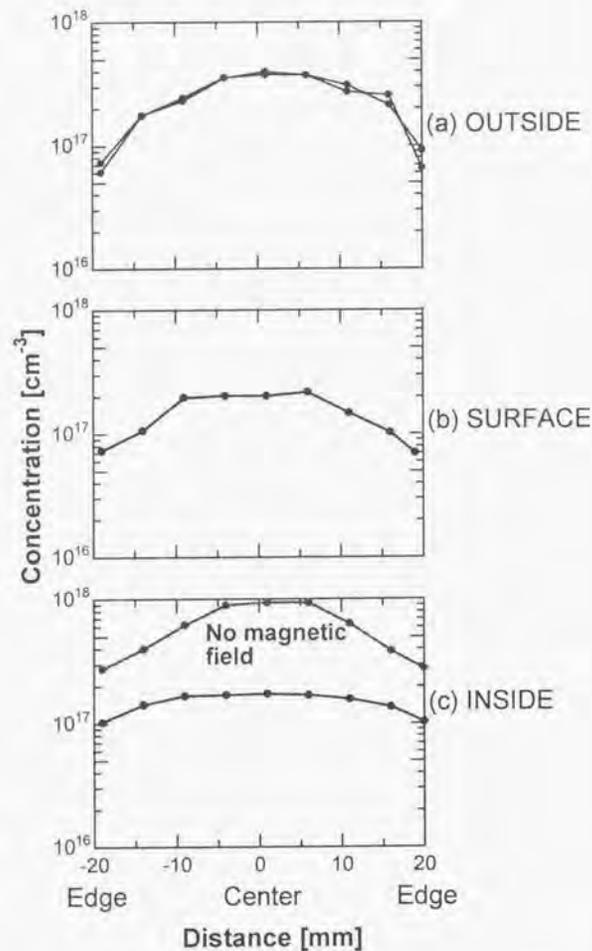


図 5-18 各カスプ磁場印加配置で育成したシリコン単結晶中の酸素濃度の面内分布 (径方向)。 (INSIDE グラフに磁場印加無しで育成した結晶の結果を併せて示した)

次に、温度測定の結果を図 5-19、5-20 に示す。図 5-19 において、(a) は無磁場の場合で、(b) は縦磁場 0.1 T 印加の場合の結果である。一方、図 5-20 は、カスプ磁場印加した場合の結果であり、(a)、(b)、(c) はそれぞれ、OUTSIDE、SURFACE、INSIDE のカスプ磁場中のシリコン融液内で測定した温度変動の結果である。それぞれの結果で、結晶直下の固液界面近傍での測定結果と、るつぼ壁に近いでの測定結果を併せて示している。この図 5-19 と図 5-20 の結果から、融液内の温度変動の特徴を以下表 5-5 にまとめられる。

表 5-5 各磁場印加での温度変動の特徴

無磁場	結晶直下 るつぼ壁近傍	細かな変動 長い周期の温度変動に細かな変動がのっている
縦磁場	結晶直下 るつぼ壁近傍	変動がほとんど無い 振幅の小さな細かな変動
カスプ磁場	融液上部 (OUTSIDE)	振幅の大きな周期の長い変動 振幅の大きな周期の長い変動
	融液表面 (SURFACE)	振幅の大きな周期の長い変動 振幅の大きな周期の長い変動
	融液内部 (INSIDE)	ほとんど変動無し 振幅の小さな細かい変動

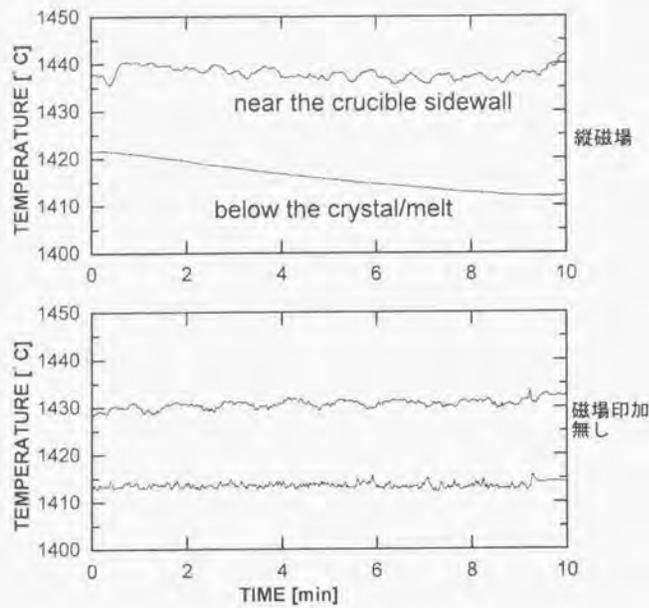


図 5-19 縦磁場印加と磁場時の場合のシリコン融液内の温度振動

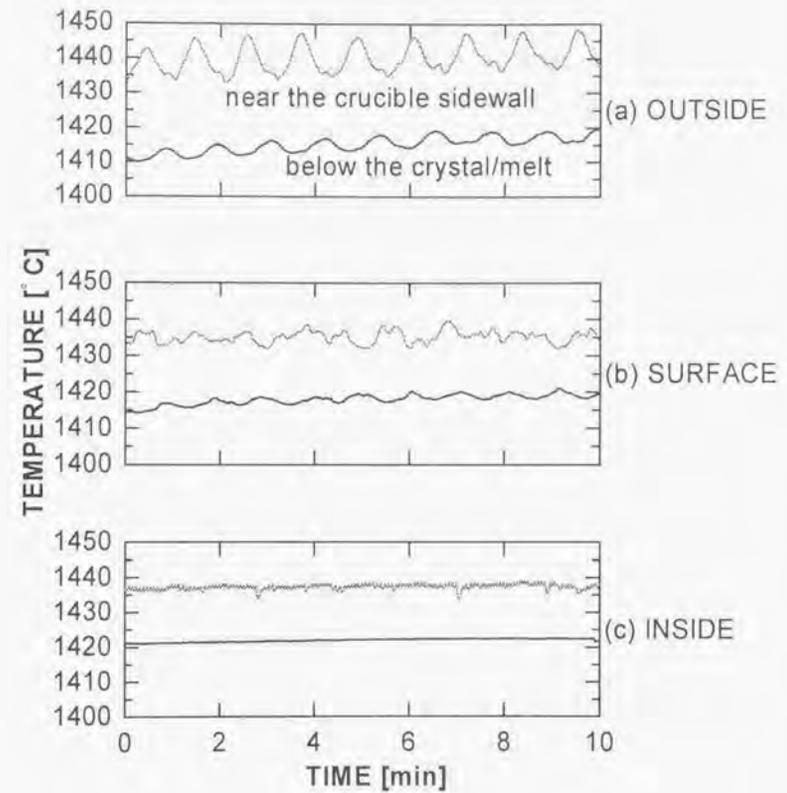


図 5-20 各配置のカブ磁場を印加した場合のシリコン融液内の温度変動

これらの温度変動の振幅の大きさは、X線トポグラフによる成長縞のコントラストの変化に対応しており、この温度振動が結晶成長速度を変動させ、酸素の偏析を変化させている原因であると考えられ、この温度振動の起源について温度振動の周期解析の結果から考察する。

図5-21、5-22に無磁場の場合、縦磁場、および各配置のカスプ磁場の場合の温度変動をフーリエ変換して求めた、パワースペクトルを示す。このパワースペクトルの強度は、最高強度で規格化してある。この結果から、磁場印加無しの場合とカスプ磁場の融液表面の場合には、るつぼの回転数 (1 rpm = 0.0166 Hz) に等しいところにピークがあることがわかる。一方、カスプ磁場の OUTSIDE の配置の場合には、これよりも長い周期の 70 秒 (0.014 Hz) 程度のところにピークがある。また、カスプ磁場の融液内部の配置と縦磁場印加の場合には、はっきりと分離できるピークが見られない。これは、温度振動の振幅が小さいためであると思われる。これらの結果から、カスプ磁場の融液表面の配置と磁場印加しない場合には、るつぼ回転数に等しい周期の温度振動があることがわかり、温度分布が回転中心からずれてるつぼの回転と同期して回転していることが考えられる。また、OUTSIDE の配置のカスプ磁場印加の場合には、この回転中心からずれた温度分布がるつぼ回転数よりも遅い回転数で回転していると考えられる。一方、融液内部の配置の場合と縦磁場印加の場合には、回転中心からずれた温度分布がなく中心が回転中心に一致した円形の温度分布になっていることが予想される。

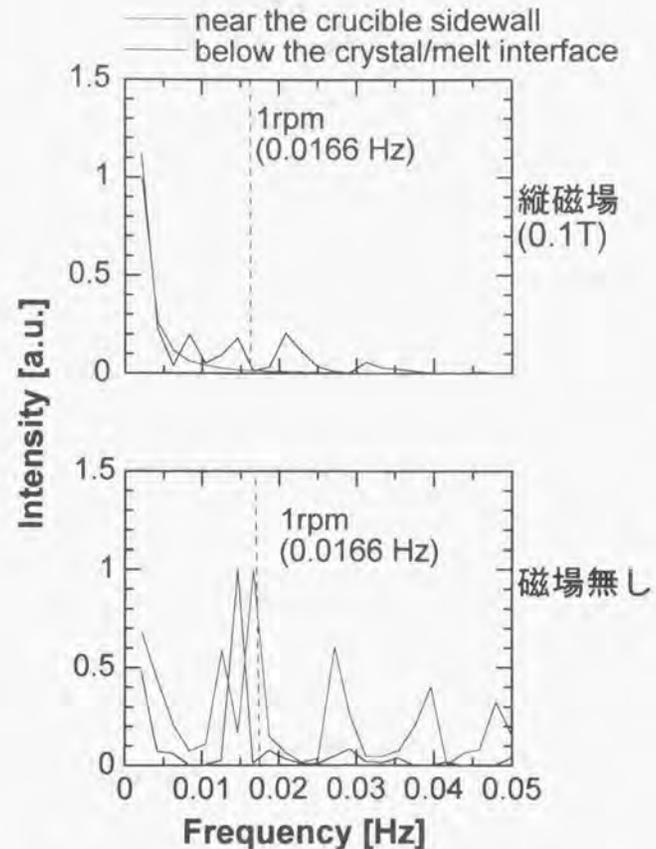


図5-21 縦磁場印加の場合と磁場印加無しの場合の温度振動のパワースペクトル

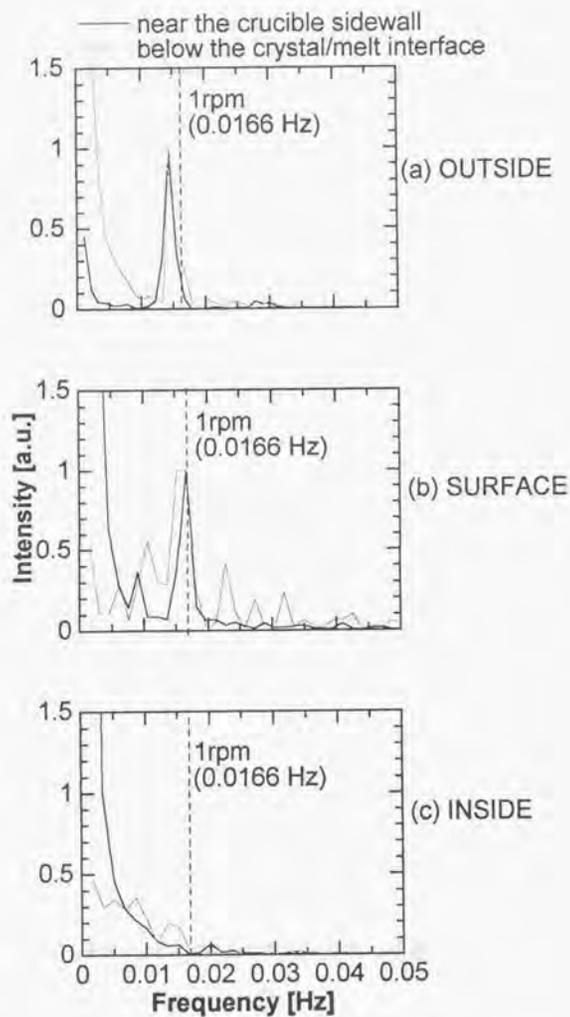


図5-22 各配置におけるカスプ磁場の温度振動のパワースペクトル

そこで、図5-19, 5-20に示した温度振動を、上記のような原因であると考えて、温度振動の周期を回転数に変換して、極座標表示した結果を図5-23, 5-24に示す。この図は、温度振動の成分の最小値からのずれを極高座標にプロットしてあり、内側に表示してあるのが結晶直下で測定した結果で、 ± 10 の位置を基準値としている。また、図の外側が融液側で測定した結果で、 ± 15 の位置を基準としている。この図から、プロットした線が原点を中心とした円に近ければ温度分布のずれがないことを示し、また基準値からのずれの幅は温度振動の大きさを示しており、この図から温度分布の回転中心からのずれの程度を知ることができる。この結果で、OUTSIDE の配置のカスプ磁場印加の場合のみ縦軸と横軸を ± 40 までとってある。

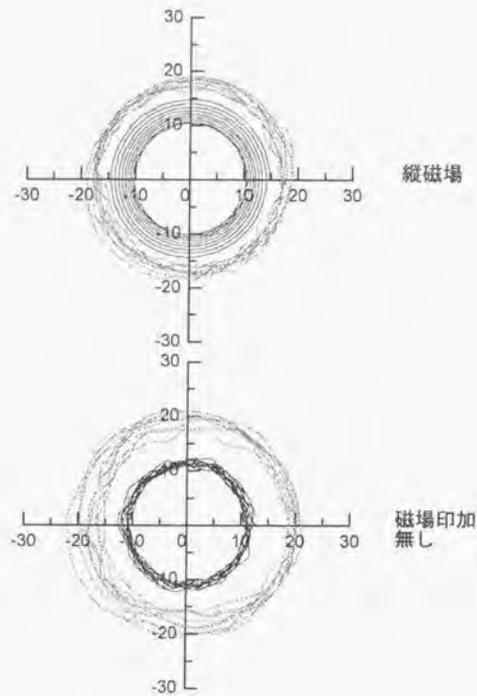


図 5-23 縦磁場印加の場合と磁場印加無しの場合の温度振動を温度分布のずれが回転していると仮定して、極座標上に表示した温度振動のデータ温度振動のデータ

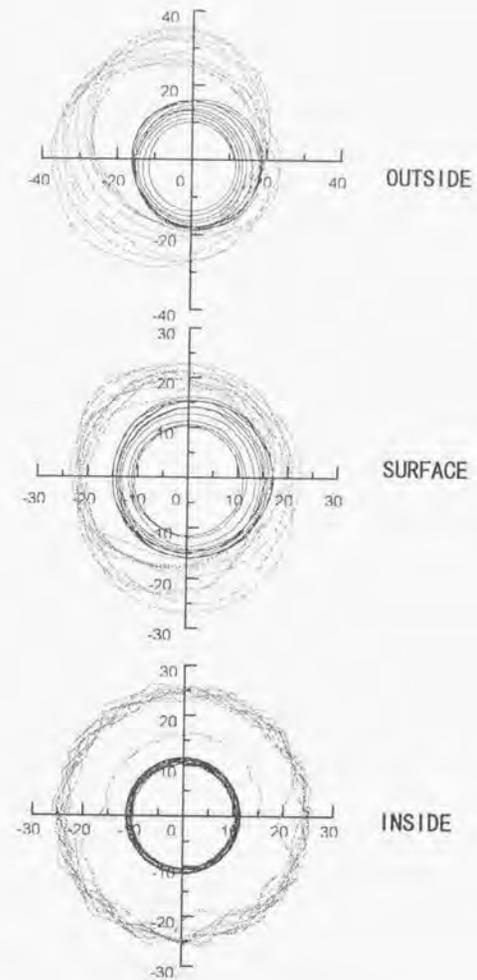


図 5-24 各配置のカスプ磁場を印加した場合の温度振動を温度分布のずれが回転していると仮定して、極座標上に表示した温度振動のデータ

この結果から、OUTSIDE の配置のカスプ磁場印加の場合では、温度分布の中心が大きくずれており、結晶直下でも温度分布が 5°C 程度ずれていることがわかる。また、SURFACE の配置ではやや温度分布は円に近くなっているが、その変動が大きいことがわかる。一方、INSIDE の配置のカスプ磁場印加の場合には温度分布はほとんど円に近い形状となっており、温度分布のずれが回転中心からないことがわかる。さらに結晶直下では、温度の揺らぎもほとんど無いことがわかる。ここで、融液側では温度分布は回転中心からずれていないが、温度の揺らぎがありそれが歯車状のパターンとなっていることがわかる。

図5-23の縦磁場印加の場合も融液内部の配置のカスプ磁場と同様に、温度の分布は完全に円形であることがわかる。ここで、結晶直下のデータが螺旋となっているのは、図5-19(a)からわかるように温度が単調に減少しているためである。これは、縦磁場印加では、磁場を印加した直後に、シリコン融液内の熱伝達が急激に変化するたであると考えられる。また融液側のデータには、融液内部の配置と同様に歯車状のパターンが見えている。しかし、融液内部の配置のカスプ磁場に比べて温度の揺らぎが小さく、歯車の大きさが小さくなっていることがわかる。また、図5-23の磁場印加無しの場合には、結晶直下の部分と融液側の部分の両方とも温度分布は円形であり、その中心も回転中心に一致している。しかし、磁場印加無しの場合には、縦磁場印加の場合と異なり結晶直下の部分と融液側の両方に温度の揺らぎのための歯車状のパターンがあることがわかる。次にこれらの、温度変動の結果を、第4章で述べた、縦磁場およびカスプ磁場印加した場合の、シリコン融液の流れの結果と比較し、磁場が結晶中の酸素濃度の分布への影響を議論する。

5. 5 磁場印加によるシリコン単結晶中酸素濃度分布

前節の融液内の温度変動の測定結果と、第4章で明らかにした磁場印加時のシリコン融液の流れとを比較し、磁場印加によるシリコン単結晶中の酸素濃度分布について議論する。まず、磁場印加無しの場合には軸対称流(自然対流)が生じる条件であり、X線の可視化観察からも確認されている、るつぼ壁で上昇し結晶

直下で下降するバターンの流れである。(図3-2)。この事実と併せて考えると、極座標表示した温度データの歯車状の温度の揺らぎは、軸対称流によるものであると考えられる。この軸対称流による温度の変動は、スポークパターンを形成することが、数値計算から明らかにされている[21]。無磁場の場合、軸対称流が強いため結晶直下へ流れ込む領域がおおきいので、歯車状の温度分布が結晶直下まで生じ、これにより成長縞が発生してしまう。

一方、縦磁場印加の場合も、流れのパターンとしては自然対流による軸対称流が生じていることがX線透視法により確認されており(図4-9)、融液側での細かな温度変動は、この軸対称流のためであることが考えられる。既に述べたように、縦磁場を 0.1 T 印加した場合には、シリコン融液の流速は、磁場印加無しの場合に比べて、1桁程度遅くなることが得られている。この流速の減少のため、結晶直下に流が到達しにくくなり、結晶直下では温度の揺らぎが小さくなると考えられる。このため、成長縞が発生しないと考えられる。また、この結晶直下の流れがあまり無いために、るつぼ底の部分で溶解した酸素がこの領域で拡散しやすいので、結晶中央部分で酸素濃度が高くなることも実験と数値計算より得られており[22]。縦磁場印加の場合、この結晶直下に流れの無い領域が形成されることが特徴となり、結晶中の酸素濃度分布を決定すると考えられる。

カスプ磁場印加の場合、カスプ磁場の印加配置によって、シリコン融液の流れが大きく異なることがわかっている。融液内部の配置のカスプ磁場印加の場合、場合軸対称流が生じていることが確認されているが(図4-15(c))、縦磁場の場合と同様に結晶直下まで流が到達していない。ただし、この場合には軸対称流の流速は、縦磁場 0.1 T の場合よりも早いために(表4-4)、温度の揺らぎが大きくなっていると考えられる。また、軸対称流の流れの渦の中心位置がるつぼの底のほうにあり、縦磁場の場合と異なりその部分からの酸素の拡散を抑制することとなり、酸素濃度分布が均一になると考えられる。一方、OUTSIDE と SURFACE の配置のカスプ磁場印加では、軸対称流は形成されず非軸対称流が生じている(図4-15(a))。

しかし、OUTSIDE の場合が成長縞の強度と酸素濃度の分布の不均一性が大きく、温度変動の振幅も大きい流れのパターンを見てみると、OUTSIDE の場合は、SURFACE の場合に比べて、トレーサー粒子の軌跡が結晶直下の部分に多く集まっていることがわかる。このため、結晶直下の部分に図5-24で示したような大きな温度の非対称製が形成され、コントラストの強い成長縞が発生すると考えられる。また、OUTSIDE の場合は、印加する磁場分布が縦磁場の場合と類似しており、ろつぼの底から拡散してくる酸素が多く、縦磁場で育成した結晶に似た濃度分布を示すこととなる。一方、SURFACE の場合は、非軸対称流ではあるが、流れが特に結晶直下の部分に集まっていない。このため、結晶直下の温度分布の非対称性も、OUTSIDE に比べ弱くなると考えられる。しかし、温度分布の非対称性のため、成長縞が発生してしまう。また、SURFACE の酸素も融液全体の比対称的な流れのために、大きな分布の偏りにはならないが、均一な分布にはならない。これらの結果を、成長縞が発生する原因として以下のようにまとめられる。

- (1). 磁場印加をしない場合には、温度分布は回転中心に一致して円形となるが、シリコン融液の流れのために結晶直下にも温度の揺らぎが生じ、これにより結晶成長速度が変調を受け、酸素濃度が変化し成長縞が形成される。
- (2). INSIDE の配置のカスプ磁場印加の場合と縦磁場印加の場合には、温度分布は回転中心に一致した円形となり、結晶直下では温度の揺らぎも無いために一定の結晶成長速度となり酸素濃度の変動もなく、成長縞が発生しない。
- (3). OUTSIDE と SURFACE の配置のカスプ磁場印加では、シリコン融液内の温度分布が回転中心に対してずれてしまう。このため、結晶成長中に凝固/最融解を繰り返すために、酸素の偏析係数が変化し濃度分布が変調し成長縞が発生する。

以上のようにこれらの実験から、磁場の種類およびカスプ磁場の印加配置の違いによる結晶中の成長縞発生の原因および結晶直径方向の酸素濃度分布の変化の原因を考えたが、カスプ磁場の OUTSIDE と SURFACE の印加配置での、温度分布の非軸対称性は、流れの非軸対称流へ変化の原因が不明であるため、詳細な議論はここではできなかった。今後このカスプ磁場の印加配置の違いによる、流れの変形と温度分布の非対称性化の原因を明らかにし、最適なカスプ磁場印加配置を検討していく必要がある。

5. 5 第5章のまとめ

本章では、CZ 法による育成したシリコン単結晶中の酸素濃度の成長方向への分布について、シリコン融液の流れの影響を流れのモードの違い（軸対称流と非軸対称流）について着目して調べた。この結果、軸対称流の条件で成長したシリコン単結晶中の酸素濃度分布は均一であるが、非軸対称流の条件で成長した結晶中の酸素濃度分布は、不均一であることが明らかとなった。この非軸対称流の場合の酸素濃度の不均一の原因として、シリコン融液内の温度分布の結晶引き上げ軸に対しての非対称性が、数値計算の結果より考えられた。これは、非軸対称流の形成する渦構造が融液表面側に形成されるために、温度分布もこれによって変化を受けるためであると考えられる。このシリコン融液中の渦構造は、不安定であるため、時間的にも場所的にも変動するため、非対照的な温度分布が形成されると考えられる。

また、このシリコン融液の流れのモードの変化により、固液界面形状も変化することが併せて観察された。このシリコン融液の流れの変化による固液界面形状の変化は、これまでも報告されていたが、その詳細な原因を報告した例はなかった。本章では、その原因を、シリコン融液内の熱伝達の違いという観点から考察した。この結果、シリコン融液の流れのモードが、軸対称から非軸対称へ変化することによりシリコン融液内の熱伝達が、流れと熱伝導によるものから熱伝導が支配的なものになることを、実験的に明らかにした。実験結果は、回転2重円筒の実験と比較したが、熱伝達の観点からもシリコン融液の非軸対称中の渦構

造が、不安定であることが予想された。この渦構造の不安定性の原因の解明については、今後の課題である。

さらに軸対称磁場（縦、カスプ）印加を印加して育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布についても、磁場印加したシリコン融液の流れとの相関を調べた。縦磁場印加では、シリコン融液の流れが抑制されるので融液内の酸素輸送が拡散支配となり結晶中の濃度は低くなり、固液界面近傍での温度変動も無くなるので、結晶中に成長縞が発生しない。しかし、結晶の中心部分と端の部分での酸素濃度の差が極端に異なった分布となってしまう。一方、カスプ磁場印加の場合には、カスプ磁場の印加配置によって流れの挙動が大きく異なるので、結晶中の酸素濃度分布もカスプ磁場の印加配置によって大きく異なることを明らかとした。これは、流れによって融液内の温度分布が回転中心からためと固液界面での温度変動が変化するためである。カスプ磁場中心を融液内部（INSIDE）の配置で印加した場合に、流れは流速の遅い軸対称流となり、温度は回転軸中心に一致した対称的な分布となるため、結晶中に成長縞が発生せず酸素濃度の面内分布も均一になることを明らかとした。カスプ磁場と縦磁場印加を比較した場合に、このINSIDEの配置の磁場印加が、均一な酸素濃度分布を持ったシリコン単結晶を育成できる方法であると結論できる。しかし、カスプ磁場印加の配置による流れの変化の境界位置が明らかでないため（特に、SURFACEとINSIDEの境界）、今後さらにカスプ磁場印加したシリコン融液の流れを調べる必要がある。

第5章の参考文献

- [1] A. Murgai, H. C. Gatos and A.F. Witt, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 224.
- [2] E. Kuroda, H. Kozuka and Y. Takano, *J. Crystal Growth* 68 (1984) 613.
- [3] 阿部孝夫, "シリコン 結晶成長とウエハ加工", 第7章(培風館, 1994) P.83.
- [4] K. Hoshikawa, H. Hirata, H. Nakanishi and K. Ikuta, *Semiconductor Silicon 1981*, eds H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (The Electrochem. Soc., 1981) P.101.
- [5] 飯野栄一, 布施川泉, 山岸浩利, *日本結晶成長学会誌* 20 (1993) 37.
- [6] シリコン標準化に関する調査研究報告, 89-基-24, 日本電子工業振興協会 (1989).
- [7] S. Kimura, T. Ikarashi and H. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1995)
- [8] R. A. Brown, T. A. Linney, P.A Sackinger and D. E. Bornside, *J. Crystal Growth* 97 (1989) 99.
- [9] M. Mihelcic, K. Wingerath and Chr. Pirron, *J. Crystal Growth* 69 (1984) 473.
- [10] Y. Kishida, M. Tanaka and H. Esaka, *J. Crystal Growth* 130 (1993) 75.
- [11] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe and T. Hibiya, *J. Crystal Growth* (1990)
- [12] M. Uryu and O. Morita, *J. Meteor. Soc. Japan* 52 (1974) 93.
- [13] 菊池勝弘, 瓜生道也, 北林興二, *実験気象学入門*, 第2章(東京堂出版, 1988) P. 114.
- [14] R. Hide and P. J. Mason, *Advan. Phys.* 4 (1975) 47.
- [15] K. Hoshi, N. Isawa, T. Suzuki and Y. Okubo, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 693.
- [16] W. Zulehner, *Defect Control in Semiconductor* (Elsevier Science B. V., 1990) P.143.
- [17] K. Hoshikawa, H. Kohda, and H. Hirata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L38.
- [18] H. Hirata and K. Hoshikawa, *J. Crystal Growth* 96 (1989) 747.
- [19] H. Hirata, and K. Hoshikawa, *J. Crystal Growth* 98 (1989) 777.
- [20] K. Takada, *Proc. Science and Technology of Silicon Materials* (1997, Chiba) P.15.

半導体デバイスの高集積化と微細化に伴い、基板として使用されるシリコン単結晶の高品質化が望まれている。これを実現するためには、シリコン単結晶育成時におけるシリコン融液中の熱物質輸送現象を解明することが重要であり、シリコン融液の流れを直接観察する方法を開発した。この観察方法を用いて、チョクラスキー法 (CZ 法) による結晶育成時における、シリコン融液の流れの挙動とその磁場印加効果について研究した。また、シリコン融液中の熱物質輸送とシリコン単結晶中の酸素濃度分布との相関についての研究もおこない、結晶中の酸素濃度分布を均一化するシリコン単結晶育成方法の指針を得た。

CZ 法によるシリコン単結晶育成では、石英製のろつばに保持したシリコン融液を周囲から加熱し、上方で冷却しながら結晶を引き上げておこなう。このため、シリコン融液内には自然対流が発生してしまう。また、実際に結晶を育成する際には、結晶とろつばを回転させながらおこなうために、これらの回転による流れも生じてしまう。これらのシリコン融液の流れが、ドーパント不純物や酸素不純物の結晶内での不均一分布の原因となっている。特に、酸素は石英のろつばから溶解し結晶中へ取り込まれるため、結晶中での濃度分布が融液中の熱物質輸送に大きく影響される。このシリコン融液中の熱物質輸送を制御することにより、これらの不純物濃度の均一化がおこなえるわけであるが、制御すべきシリコン融液中の熱物質輸送の挙動についてはほとんど解明されていない。そこで、このシリコン融液中の熱物質輸送を解明する目的のために、シリコン融液の流れを直接観察する方法を開発した。この観察方法を用いて、CZ 法によるシリコン単結晶育成中のシリコン融液の流れを直接観察することに成功し、その流速と流れの構造を明らかにすることができた。また、回転しているろつば内のシリコン融液はコリオリ力の作用を大きく受け非剛体回転していることを明らかにした。さらにコリオリ力が浮力に勝る条件では、流れが軸対称流から非軸対称流へ変化する現象を実験的に見出した。この流れの転移現象について、直接観察の結果と差分法による流れの三次元数値計算結果とを比較し、そのメカニズムが傾圧不安定性という大気中での低気圧発生と同様のものであることを明らかにした。このメカ

ニズムの解明から、無次元数である熱ロスビー数 (浮力とコリオリ力の比) とテイラー数 (粘性力とコリオリ力の比) を使って解析できることを示し、融液流れの軸対称流から非軸対称流への転移条件を決定した。この CZ 法による結晶育成配置でのシリコン融液の流れの転移条件は、水を使った回転2重円筒実験より得られる転移条件とは異なっていることも示した。この原因について CZ 法と回転2重円筒実験での熱環境の違いとそれぞれの場合における流体表面での境界条件が異なる点から考察し、CZ 法におけるシリコン融液流れの場合は不安定な条件下となるため、流れの転移条件が厳しくなっていることを述べた。

さらに、結晶の引き上げ軸に対して軸対称な磁場 (縦、カスプ) を印加して結晶育成をおこなう場合の、シリコン融液中の熱物質輸送現象を観測する方法も開発した。この方法により、縦磁場を印加した場合シリコン融液の流れの流速が、磁場強度とともに減少することを明らかにした。さらに、この結果を差分法による流れの三次元非定常数値計算と比較し、流速減少の無次元数による解析をおこなった。この無次元数解析により導出された解析式により、直接観察できない程強い磁場強度の場合でも、流速の減少を予測できることを示した。さらに、カスプ磁場印加では、カスプ磁場中心の融液表面に対する印加配置によって流れが大きく異なることを明らかにし、縦磁場とカスプ磁場では、シリコン融液の流れに及ぼす影響が大きく異なっていることを示した。

そして、シリコン融液中の熱物質輸送とシリコン単結晶中に取り込まれる、酸素不純物の濃度分布との相関を調べ、軸対称流の条件で酸素濃度分布が均一になることを明らかにした。さらに、シリコン融液の流れと熱伝達との関係を明らかにし、流れのモードが異なる場合の固液界面形状変化のメカニズムを明らかにした。また、磁場印加が結晶中の酸素濃度分布に与える影響についても詳しく調べ、縦磁場印加では結晶中の成長縞の発生は抑止できるが、面内の酸素濃度分布が不均一になってしまうことを確認した。これは、流れが磁場により抑制されるため融液内での酸素の輸送が拡散支配となるためであることを考察した。一方、カスプ磁場を印加した場合、流れがカスプ磁場の印加配置によって大きく異なるため、結晶中の酸素濃度分布もカスプ磁場の印加配置によって大きく異なること

を実験的に明らかにした。融液中の熱物質輸送と結晶中の酸素濃度分布の相関から、カスプ磁場中心が融液内部に配置されるような INSIDE の条件で、成長縞の発生を抑えかつ半径方向の酸素濃度分布を均一化できることを結論として述べた。

本論文で、明らかにしたことは各章ごとに以下のように要約される。

第1章では、本研究の背景と目的および意義について述べた。シリコン単結晶育成時におけるシリコン融液の流れを解明する必要性と、シリコン融液の流れを三次元的に直接観察する必要性について説明した。

第2章では、CZ 法によるシリコン単結晶育成時におけるシリコン融液の流れを直接観察するために開発した三次元化X線透視法について述べた。まず、シリコン融液の物性値を概観し、その特徴からシリコン融液の流れの直接観察が困難な原因を述べ、X線を使用した場合の融液流れの観察に必要な条件を示した。また、これらの物性値において不確定な値である、体積膨張率が融液流れの数値計算に与える影響についても述べ、その正確な値を確定することの重要性を示した。さらに、本研究で開発した三次元化X線透視法の基となる、X線透視法によるシリコン単結晶育成中の流れの観察方法について述べ、特にシリコン融液を透視するために必要な結晶育成炉の構造条件、および流れを可視化するためのトレーサー粒子の構造について説明した。また、トレーサー粒子のシリコン融液の流れへの追従性についても解析的な見地から考察した。さらに、X線透視像からトレーサー粒子の三次元座標の算出方法について説明し、シリコン融液の流れを三次元観察する実際の処理手順を示した。また、磁場印加による結晶育成中のシリコン融液の流れを観察するために必要な、X線源とX線カメラ周りの漏洩磁場の条件と、これらをX線透視観察可能な漏洩磁場強度まで低減させる方法についても示した。さらに実際に軸対称的な磁場分布を持った縦磁場およびカスプ磁場を印加したときの、シリコン融液の流れの観察をおこなうための方法について述べた。

第3章では、第2章で述べた方法によって CZ 法によるシリコン単結晶育成時における流れを観察した結果について述べた。まず、CZ 法配置においてシリコン融液は外側から加熱されるために浮力による自然対流が支配的になることを示し、X線透視法による三次元観察によりこの自然対流を観察した結果とその流れのパターンの特徴を述べた。実験から得られた流速値を有限要素法による結晶育成炉内総合伝熱解析モデルを使用した数値計算値と比較し、シリコン融液の物性定数のうちでパラメータとして扱われてきた体積膨張率の値を決定した。また、回転しているるつぼ内でのシリコン融液の流れは、るつぼ回転によるコリオリ力の影響を受け非剛体回転していることを示した。さらに、るつぼ回転の影響が大きくなりコリオリ力が浮力に勝る条件となると、シリコン融液の流れが軸対称流から非軸対称流へ転移する現象を実験的に見出した。この現象について、直接観察と差分法による融液流れの三次元数値計算の結果とを比較することによりその原因を議論し、傾圧不安定性という大気中の低気圧発生と同様のメカニズムにより生じることを示した。また、このメカニズムの解明により、CZ 法の配置でのシリコン融液の軸対称流から非軸対称流へ流れが転移する条件を、コリオリ力と浮力との比を表す熟ロスビー数、および粘性力とコリオリ力との比を表すテイラー数という 2 つの無次元数を用いた解析により決定した。この無次元数によるシリコン融液流れの転移条件が、水などを使用したモデル実験で得られた条件と異なることも示し、その原因について CZ 法とモデル実験での熱環境の違いとそれぞれの場合で流体表面での境界条件が異なる点から考察し、CZ 法におけるシリコン融液流れの場合は、不安定な条件下となるため流れの転移条件が厳しくなっていることを述べた。

第4章では、結晶引き上げ軸に対して軸対称な磁場である縦磁場とカスプ磁場を印加した場合のシリコン融液の流れについて、前章と同様にX線透視法により直接観察した結果からその流れの変化を詳しく調べた。まず、縦磁場とカスプ磁場を印加するための、磁石と結晶育成炉について説明し、印加する磁場の引き上げ軸に対する対称性と磁束密度の均一性について検討し、磁場の不均一性が融液流れに影響を及ぼさないことを確認した。これを使用し、縦磁場を印加した時のシリコン融液の流れを直接観察した結果について述べ、磁場の強さと共にシリ

ゴン融液の流速が減少することを明らかにした。この実験結果と融液流れの差分法による三次元非定常数値計算とを比較し、両者の結果が良く一致することを示し、さらにこれまでに報告されていた Hartmann 数ではなく、Magnet 数という無次元数を使用し新たな解析式を導出し、これにより CZ 法配置での流速の減少を精度良く記述できることを示した。また、この新たに導出した解析式により、直接観察できない程強い磁場の場合にまで流速の減少を予測できることを示した。さらに、カスプ磁場を印加した場合のシリコン融液流れの観察から、カスプ磁場の印加配置により融液の流れに与える磁場の影響が異なり、磁場により流れが抑制される場合と逆に流れが加速され変形してしまう場合があることを実験的に見出し、カスプ磁場は縦磁場印加と比較しシリコン融液の流れに与える影響が大きく異なっていることを示した。また、カスプ磁場により流れのパターンが変形される原因について、これまでの数値計算による報告と比較し、カスプ磁場がもつ磁束密度の勾配の影響と、融液内での電流密度の時空間的変動からシリコン融液流れに作用するローレンツ力の変動の影響を考察し、カスプ磁場の印加配置による流れパターンの変形メカニズムの解明について今後検討すべき事項について述べた。

第5章では、シリコン融液の流れと育成した結晶中の酸素濃度分布との相関について述べた。ここでは、シリコン融液の流れを観察したのと同一条件下で育成したシリコン単結晶中の酸素濃度分布を micro Fourier Transfer Infrared Absorption Spectroscopy (マイクロ FT-IR)測定した結果から、軸対称流と非軸対称流のもとで育成した場合は、酸素濃度の分布が異なることを明らかにした。また、これらの流れのもとでのシリコン融液中の温度分布を計算することにより、それぞれの流れにおいて酸素濃度分布が異なる原因について考察した。さらに、固液界面形状も軸対称流と非軸対称流の条件下では異なることを示した。固液界面がそれぞれの流れの条件で異なる原因について、育成したシリコン単結晶中の成長縞の形状と結晶育成炉内総合伝熱解析モデルを用いた数値計算による固液界面形状の比較から考察し、その原因がシリコン融液内の熱輸送が融液流れのモードにより変化するためであることを示した。また、磁場印加によるシリコン単結晶中の酸素濃度分布の変化についても述べ、磁場がシリコン融液の流れと酸素の輸送に与える影響を明らかにした。特に、カスプ磁場の印加配置の違いによる流

れの変化と酸素濃度分布の変化の相関を詳しく調べ、カスプ磁場印加配置による融液流れの変化が融液内部の温度分布を変化させ、この結果として結晶中の酸素濃度分布にも影響を与えていることを示した。カスプ磁場中心を融液内部に配置する INSIDE の条件では、流速の抑えられた軸対称流となるため、融液内の温度の回転軸に対する対称性が非常に良くなり、結晶中に成長縞が派生しなくなる。さらに、流れが完全に抑止されないでシリコン融液内で酸素は流れによっても輸送され分布が均等となり、結晶中の面内酸素濃度分布が非常に均一になることを明らかにした。以上の結果より、カスプ磁場中心が融液表面よりも内部に印加される“INSIDE”の配置において、最も均一な酸素濃度分布を持った結晶を育成できることを結論として述べた。

以上のように本研究では、CZ 法によるシリコン単結晶育成時におけるシリコン融液中の熟物質輸送現象を直接かつ三次元的に観察する方法を開発し、これまで不明な点が多かったシリコン融液中の熟物質輸送を解明することができた。この成果により、シリコン融液流れが結晶中酸素濃度分布に及ぼす影響についても議論することが可能となった。さらに、磁場印加した場合についても、同様にシリコン融液中の熟物質輸送の影響を調べることが可能となった。本研究では、シリコン融液中の熟物質輸送が結晶中の酸素濃度分布に与える影響に着目したものであるが、将来的には結晶中の格子欠陥に与える影響についても議論していかなければならない。デバイスの微細化の進行が急速に進行してきたため、結晶育成中に導入された結晶中の微小欠陥がデバイス動作に影響を与えることが明らかとなってきており、欠陥制御が重要な課題となってきている。この微小欠陥形成モデルは、点欠陥（空孔、格子間 Si）の結晶内での拡散・再結合モデルで説明が試みられており、融液の流れまでを考慮した考察はおこなわれていない。しかし、磁場印加法では欠陥サイズが小さくなるなどの報告もあり、欠陥形成に融液中の熟物質輸送の影響が全くないことは無い。従って、今後は融液内の熟物質輸送が欠陥形成に与える影響について、実験および考察をおこなっていく必要がある。また、より生産の現場に近い立場での実用的な観点からは、近年ますますシリコン単結晶の大口径化が進められており、本研究でおこなってきた実験とは、シリコン融液の量が大きく異なっている。本研究の実験では、かなり理想的

な条件でおこなっていると考えられ、必ずしも実際のシリコン単結晶の生産現場での現象と一致していない。従って、大口径になった場合についてのさらなる考察が必要になってくる。しかし、本研究で得られた成果は、結晶育成時における融液中の熱物質輸送の制御方法を検討するには十分活用できるものであり、直径300 mm 以上のような大口径シリコン単結晶育成技術の指針を得る際にも貢献できるはずである。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、多大なる御指導と御鞭撻を頂きました東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻 西永 頌教授に心から感謝申し上げます。また、有益な御助言を頂きました東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻 梅田高照教授、東京大学大規模集積システム設計教育センター 鳳 結一郎教授、東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻 鈴木 俊夫教授、東京大学大規模集積システム設計教育センター平本 俊郎助教授、東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻田中 雅明助教授に深く感謝申し上げます。

学習院大学理学部 小川 智哉教授には、結晶成長の研究をおこなう最初の機会を与えて頂き、また終始暖かい御指導、御鞭撻を賜りました。ここに謹んで感謝申し上げます。

本論文は筆者が日本電気株式会社基礎研究所においておこなった研究をまとめたものであり、本研究の機会を与えて頂きました渡辺 久恒支配人（元基礎研究所長）、東京農工大学工学部 覧具 博義教授（元基礎研究所長）、光・超高デバイス研究所 小川 正毅所長（元半導体研究部長）、シリコンシステム研究所 松本 良成マネージャ（元半導体研究部長）、光・超高デバイス研究所 水田 正志主席技師長（元物性応用研究部長）、基礎研究所 久保 佳実研究マネージャに深く感謝致します。研究開発グループ 日比谷 孟俊主席研究員、九州大学機能物質科学研究所 柿本 浩一助教授（元研究課長）には、研究の開始から遂行にあたり終始御指導を頂くとともに、論文をまとめるにあたっても一方ならぬ御指導を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、筆者と同じグループにあつて、全面的な研究協力と有益な御討論を頂きました基礎研究所 江口 実主任、中村 新主任には深く感謝致します。シリコンシステム研究所 小野 春彦研究マネージャー、木村 滋主任、五十嵐 多恵子部員、ULSI デバイス開発研究所 TCAD 開発部 庄 俊之部員の皆様にも御協力と有益な御討論を頂き感謝の意を表します。

また、結晶の評価について御指導、御討論していただいた 姫路工業大学 理学部 松井 純爾教授 (元主席研究員)、帝京科学大学 理工学部 石田 宏一教授 (元主管研究員)、ULSI デバイス開発研究所結晶開発部 池田 和子部長、北野 友久プロジェクトリーダー、堀川 貢弘エキスパートエンジニアにも深く感謝いたします。

本研究に関する発表論文

「主たる研究論文」

1. 発表論文

- [1] M. Watanabe, K. Kakimoto, M. Eguchi and T. Hibiya: "Three-dimensional visualization of molten silicon convection" in Experimental and Numerical Flow Visualization ed. by B. Khalighi, M. J. Braun and C. J. Freitas FED128 (ASME, 1991) 225.
- [2] M. Watanabe, K. Kakimoto, M. Eguchi and T. Hibiya: "Baroclinic flow instability in the rotating silicon melt" J. Crystal Growth 128 (1993) 288.
- [3] M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto and T. Hibiya: "Double-beam X-ray radiography system for three-dimensional flow visualization of molten silicon convection" J. Crystal Growth 133 (1993) 23.
- [4] M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto, H. Ono, S. Kimura and T. Hibiya: "Flow mode transition and its effects on crystal-melt interface shape and oxygen distribution for Czochralski-grown Si single crystals" J. Crystal Growth 151 (1995) 285.
- [5] M. Watanabe, K. Kakimoto, M. Eguchi and T. Hibiya: "Modification of heat and mass transfer and its effect on the crystal-melt interface shape of Si single crystal during Czochralski crystal growth" Jpn. J. Appl. Phys 37 (1997)
- [6] M. Watanabe, M. Eguchi and T. Hibiya: "Flow and temperature field in molten silicon during Czochralski crystal growth in a cusp magnetic field" J. Crystal

Growth 193 (1998) 402.

- [7] K.Kakimoto, M.Watanabe, M.Eguchi and T.Hibiya: "The Coriolis force effect on molten silicon convection in a rotating crucible" *Int. J. Heat Mass Transfer* 35 (1992) 2551.
- [8] K.Kakimoto, M.Watanabe, M.Eguchi and T.Hibiya: "Ordered structure in non-axisymmetric flow of silicon melt convection" *J. Crystal Growth* 126 (1993) 435.
- [9] K. Kakimoto, M.Watanabe, M.Eguchi and T.Hibiya: "Flow instability of the melt during Czochralski Si crystal growth: dependence on growth conditions ; a numerical simulation study" *J. Crystal Growth* 139 (1994) 197.
- [10] Y. W. Yi, M. Watanabe, K.Kakimoto, M.Eguchi and T.Hibiya: "Change in velocity in silicon melt of the Czochralski (CZ) process in a vertical magnetic field" *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L487.

2. 国際会議発表

- [1] "Three-dimensional visualization of molten silicon convection", M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto and T. Hibiya, The 193th Meeting of the American Mechanical Society, Atlanta, Georgia, 1991.
- [2] "Baroclinic flow instability in the rotating silicon melt", M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto and T. Hibiya, 10th Int. Conf. on Crystal Growth, San Diego, California, 1992.

- [3] "Modification of heat and mass transfer and its effect on the crystal-melt interface shape of Si single crystal during Czochralski crystal growth", M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto and T. Hibiya, 9th American Conference on Crystal Growth, Baltimore, Maryland, 1993.
- [4] "The effects of cusp configuration on flow and temperature fields in a MCZ melt", M. Watanabe, M. Eguchi and T. Hibiya, 8th Int. Symp. Silicon Materials Science and Technology, San Diego, California, 1998.

3. 解説記事, その他

- [1] 渡辺匡人, 柿本浩一, 江口実, 日比谷孟俊: "Si 融液対流の三次元観察" *応用物理* 60 (1991) 799.
- [2] 渡辺匡人, 柿本浩一, 江口実, 日比谷孟俊: "Si 融液対流の三次元構造" *日本結晶成長学会誌* 18 (1991) 33.
- [3] 渡辺匡人, 柿本浩一, 江口実, 日比谷孟俊: "シリコン融液中の渦発生を抑えた高均一結晶成長" *電子材料* 1993年1月号 p.45.
- [4] 渡辺匡人, 結晶成長ハンドブック第VIII編第2章 2.2 引き上げ法融液対流の直接観察 (1995) p.1084.
- [5] M. Watanabe, K. Y. Yi and K. Kakimoto: "Direct observation of molten Si flow by X-ray for magnetic Czochralski crystal growth", *Progress in Crystal growth and characterization of materials* (1998) in press.

「参考論文」

- [1] Y. W. Yi, K. Kakimoto, M. Watanabe, T. Shyo and T. Hibiya: "Spoke patterns on molten silicon in Czochralski system" *J. Crystal Growth* 144 (1994) 20.
- [2] M. Watanabe and T. Ogawa: "Raman scattering and photoluminescence tomography" *Jpn. J. Apply. Phys.* 27 (1988) 1066.
- [3] M. Watanabe, M. Horikawa and T. Kitano: "Observation of damage in low-dose ion implanted silicon by TEM in conjunction with the Cu decoration technique" in *Ion Beam Modification of Materials* ed. by J.S. Williams, R. Gelliman and M.C. Ridgway (Elsevier Science B.V., 1996) 819.
- [4] 渡辺匡人, 堀川貢弘, 北野友久: "銅デコレーション法によるイオン注入欠陥の観察" *放射線と産業* 67 (1995) 60.
- [5] A. Uedono, T. Kitano, M. Watanabe, T. Moriya, T. Kawano, S. Tanigawa, R. Suzuki, T. Ohdaira and T. Mikado: "Effects of recoil-implanted oxygen on depth profiles defects and annealing processes in P⁺-implanted Si studied using monoenergetic positron beams" *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 2000.

