

理工学研究科酒井

GD

K

0002514479

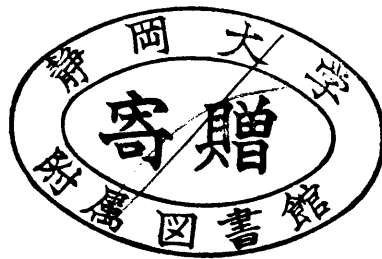
R

229

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

対流・反応を伴うシリコン融液内
酸素移動現象の解明に関する研究



2000年2月

大学院理工学研究科

環境科学専攻

酒井 奨

The study of oxygen transfer phenomena in silicon melt with melt-convection and chemical reaction.

Susumu SAKAI

Department of Materials Science and Chemical Engineering,
Shizuoka University, Hamamatsu, JAPAN

Summary

In order to investigate the oxygen transport phenomena during CZ-Si crystal growth, processes of oxygen dissolution from silica glass, oxygen transfer in silicon melt and oxygen evaporation from melt surface were clarified numerically and experimentally.

A drop method, which improved the previous method for measuring the oxygen dissolution rate from silica to silicon melt, has developed. The dissolution rate obtained by the drop method was much larger than that from the previous method and a much near intrinsic oxygen dissolution rate could be obtained. Moreover, the followings were noticed: (1) the dissolution rate decreased under the magnetic field and/or when ambient gas flow rate decreased, and (2) different silica materials with different OH concentrations was not affected the oxygen dissolution.

Concerning natural and Marangoni convections in a silicon hemispheric drop, the following are obtained by the numerical analysis: (1) when the radius of the silicon droplet became larger than 7.5mm, it was found that the effect of the temperature difference between center and edge of the droplet on the natural convection could not ignored. (2) When Marangoni convection was dominated, intensity of the convection followed the theoretical relationship between Marangoni number Ma and Reynolds number Re_s based on interfacial velocity: $Re_s = o[Ma]$ for $Re_s < o[1]$ and $Re_s = o[Ma^{2/3}]$ for $Re_s > o[1]$.

The new model formula for evaporation reaction and diffusion transfer mechanisms of oxygen at the drop surface is constructed. The analysis, which considers free energy of evaporation reaction and concentration boundary layer thickness as a parameter, has been carried out. The experimental results by the drop method could be explained using the above numerical model. It was also found that the oxygen concentration at the free surface of silicon drop affected strongly the oxygen dissolution rate.

目 次

第 1 章 緒言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究の目的	11
1.3 本論文の構成	12
1.4 引用文献	14
第 2 章 ドロップ実験による酸素溶解速度測定	19
2.1 まえがき	19
2.2 実験方法	25
2.2.1 実験手順	25
2.2.2 酸素溶解量の換算方法	27
2.2.3 酸素溶解速度の定義	28
2.2.4 ドロップ形状および接触面積の算出	28
2.3 結果および考察	31
2.3.1 ドロップ形状の算出	31
2.3.2 測定誤差の軽減化	31
2.3.3 従来 of 報告値との比較	40
2.3.4 シリコンドロップ量の影響	42
2.3.5 磁場印加による対流抑制効果	43
2.3.6 圧力・温度依存性	46
2.3.7 雰囲気ガス流れの影響	51
2.3.8 石英の材質の影響	54
2.4 第2章のまとめ	58
2.5 使用記号	59
2.6 引用文献	61
第 3 章 シリコンドロップ内対流現象に関する数値解析	63
3.1 まえがき	63
3.2 解析方法	65
3.3 結果および考察	72
3.3.1 高精度解を得るための条件	72

3.3.2	自然対流の影響	72
3.3.3	マランゴニ対流の影響	75
3.3.4	プラントル数の影響	77
3.4	第3章のまとめ	85
3.5	使用記号	86
3.6	引用文献	88
第4章	化学反応を考慮に入れたドロップ内酸素移動 に関する数値解析	91
4.1	まえがき	91
4.2	解析方法	93
4.2.1	支配方程式と境界条件	93
4.2.2	蒸発面の境界条件について	95
4.2.3	濃度境界層厚みの算出法	98
4.3	結果および考察	100
4.4	まとめ	114
4.5	使用記号	116
4.6	引用文献	119
第5章	結論	121
第6章	謝辞	125
第7章	業績	127
APPENDIX A	レイノルズ数に及ぼすグラスホッフ数、 マランゴニ数の影響 (第3章)	133
A1	解析方法	133
A.1.1	$Re < 0[1]$ の時	133
A.1.2	$Re > 0[1]$ の時	134
A2	使用記号	137

APPENDIX B 周囲の流れの解析 (第4章) の補足	139
B1 解析方法	139
B.1.1 領域 I の解析	139
B.1.2 領域 II の解析	144
B2 使用記号	148
B3 引用文献	150

第1章

緒 言

1.1 本研究の背景¹⁾

シリコン、ガリウム・ヒ素等の各種半導体、ニオブ酸リチウムやサファイアに代表される各種酸化物のバルク単結晶は、近年の電子デバイス、半導体デバイス等の基板材料として重要である。これらの結晶のほとんどは引き上げ(CZ ; Czochralski)法、フローティング・ゾーン(FZ ; Floating zone)法、垂直ブリッジマン(VB ; Vertical Bridgman)法、水平ボート(HB ; Horizontal boat)法などの融液成長法により作製されている。融液からの結晶作製は、流動、熱・物質移動を伴うプロセスであり、化学工学における格好の題材である。ここでは数ある結晶作製技術のうち、CZ法によるシリコン単結晶作製時の酸素の挙動に注目し、最近の動向について化学工学的な観点よりレビューする。なお、結晶成長全般に関しては優れた国内外のハンドブック^{2,3)}が出版されており、最近の著書^{4,5)}やレビュー^{6,7)}にも詳しい。またシリコン単結晶作製時の酸素の挙動に関しては優れた解説⁸⁾がある。

CZ法により作製されたシリコン単結晶(以下、CZシリコン単結晶)は大集積化回路(LSI ; Large Scale Integration)の基板材料として使用されており、Fig.1-1に示したように近年著しく大量生産と大口径化が促進されている^{4,5)}。しかしこのことは、原料である多結晶シリコンのチャージ量を増加させ、結晶作製時のシリコン融液内の対流や温度、結晶中の酸素濃度の制御を極めて難しくさせている。特に結晶中の酸素は、冷却過程で酸素析出欠陥となり、LSI基盤の劣化要因となる反面、基盤の機械的強度を増加させたり⁹⁾、析出欠陥が金属不純物のゲッターリング作用¹⁰⁾を行なうなどの利点も報告されているため、その正確な把握と制御が必要となる。一般にCZシリコン単結晶作製時の

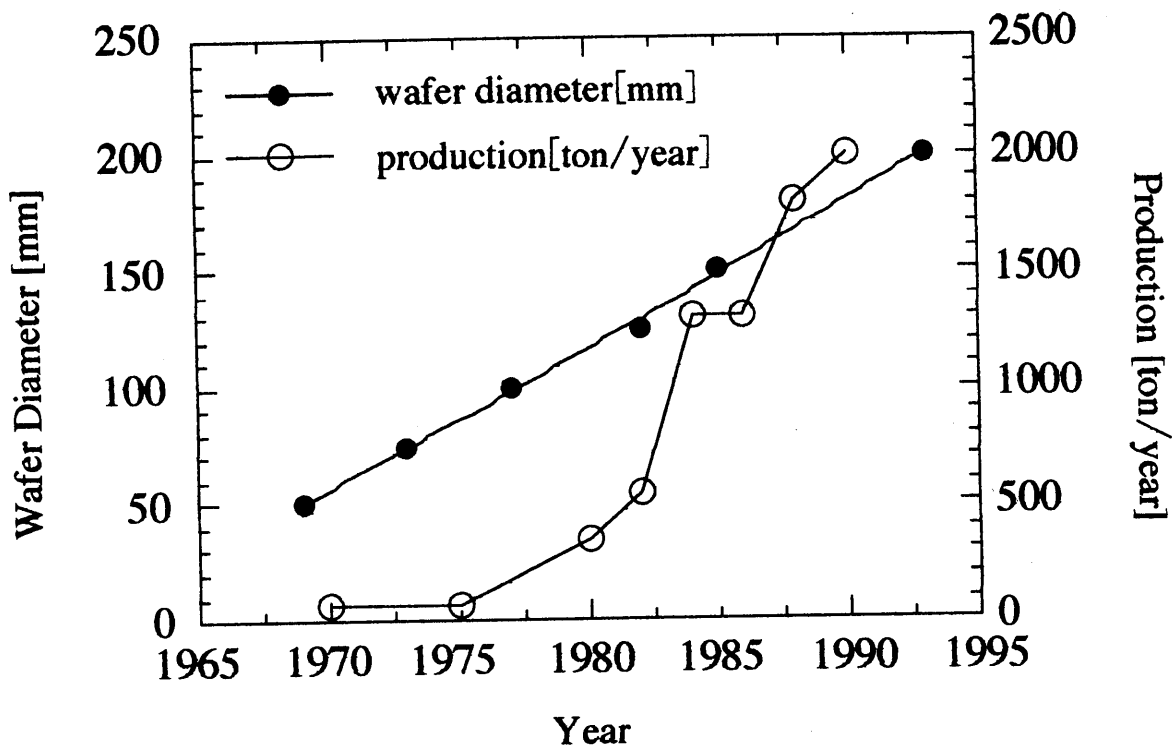


Fig.1-1 Wafer diameter and production of CZ-silicon single crystal^{4,5}).

酸素の挙動は Fig.1-2 に示すように、(1) 石英るつぼからシリコン融液への酸素の混入、(2) シリコン融液内での拡散・対流による移動、(3) 成長界面から結晶内への混入(偏析現象)、(4) 融液表面からの蒸発、の4プロセスに分類・整理¹¹⁾ されている。以降は、これらのプロセスについて個々に述べていく。

(1) 石英るつぼからシリコン融液への酸素の混入

酸素はシリコン融液を保持している石英るつぼがシリコン融液と高温(CZシリコン結晶育成では約1500℃)で接していることにより溶解し、混入する。石英の溶解速度は、通常のCZシリコン単結晶育成で 2.0×10^{16} atoms/(cm²·s)程度¹²⁾ と実験的に測定されている。また、シリコン融液に対する酸素の溶解度についても報告されている¹³⁻¹⁷⁾。一般に酸素溶解度 C(T) は融液温度 T の関数として以下の式で表わされる。式(1)の定数について Table 1-1¹⁴⁻¹⁹⁾ に整理した。

$$C(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (1)$$

ここで、るつぼ径300mm、シリコン融液の高さを300mmとした場合、1440℃での酸素飽和溶解度¹⁷⁾ を 2.1×10^{18} atoms/cm³ とすれば、約630秒で融液内の酸素濃度は飽和濃度となる。勿論、融液表面からの蒸発量や、石英の溶解速度および酸素の飽和濃度の圧力・温度依存性も考慮しなければならないが、この半定量計算から、チャージしたシリコンが全て融液状態となり、酸素濃度が飽和するまでは約10分程度であることが分かる。通常のCZシリコン単結晶作製では、融液密度が安定となる時間²⁰⁾ も含め、全溶してから約3時間放置するため、結晶作製中の酸素濃度は、ほぼ飽和濃度に達しているものと考えられる。

最近、Abeら²¹⁾ はシリコン融液にボロンを添加し、石英の溶解速度を測定した。シリコン融液内に酸素が全く存在しない場合、ボロン添加により溶解速度は増加するが、酸素が存在すると逆に溶解速度が減少すると報告している。ゆえに添加物の有無により溶解速度は大きく影響されると予想されるが、その理論的解釈は未だなされておらず、

人語の素類のへ新編くこいさ代封ぐる英百 (1) , こどもす示の 2-1.gi お備奉の素類
 人語のへ内晶結さ依面界是如 (E) , 備替るもコ新杖・新編のテ内新編くこいさ (S)
 以 . るバアアホち (11) 聖聖・蹟代コメナロて4の , 新蒸のさ依面表新編 (4) , (象更符副)
 . >バアアへ板コメ圖アバてコメナロてのさアホち , お新

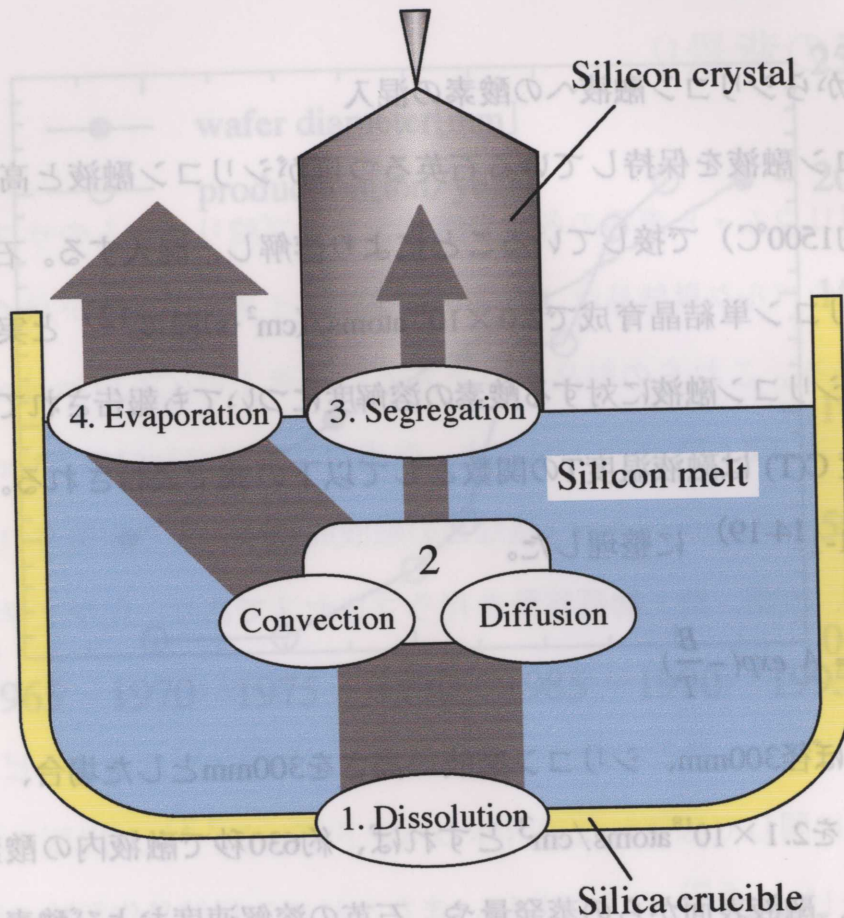


Fig.1-2 Schematic diagram of oxygen transport during CZ-silicon crystal growth¹¹⁾.

Table 1-1 Solubility of oxygen in silicon melt.

$$C(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \text{ [atoms/cm}^3\text{]}$$

	A	B
Carlberg 14)	1.22×10^{24}	2.237×10^4 *
Ekhult and Carlberg 15)	1.55×10^{23}	2.0929×10^4 **
Organ and Riley 18)	1.587×10^{33}	$33.99 \times T_m$ ***
Hirata and Hoshikawa 16)	4.0×10^{23}	2.0×10^4
Huang et al. 17)	1.32×10^{19}	3.2×10^3
Togawa et al. 19)		

* Theoretical calculation for " $\text{SiO} \rightarrow \text{O} + \text{Si (l)}$ "

** Theoretical calculation for " $\frac{1}{2} \text{SiO}_2 \rightarrow \text{O} + \frac{1}{2} \text{Si (l)}$ "

*** T_m ; melting point

今後さらに研究を要するところである。

酸素混入機構については、るつぼ壁面にコーティングを施した実験から、るつぼ側面よりもるつぼ底面からの混入が顕著であるという報告^{22,23)} がされている他、石英の溶解反応に関する熱力学データに基づいた理論的な研究(自由エネルギーの算出や相図の作成など)¹³⁻¹⁵⁾ も行なわれている。

(2) シリコン融液内での拡散・対流による移動

石英るつぼから混入した酸素は、シリコン融液内を拡散および対流により輸送される。その輸送形態はシュミット数で特徴付けられる。シリコン融液中の酸素の拡散に対するシュミット数は約7.8となる²⁴⁾。三元混晶のInGaSb系においては、InSb融液へのGaSbの拡散に対するシュミット数は約37.0である²⁴⁾。すなわち、InSb融液中に移動するGaSbは、酸素がシリコン融液中を移動する場合に比べて、対流移動によって輸送されやすいことが分かる。

一般にシリコン融液内に生じる対流は、大別して、(1) 融液の密度差が駆動力となる自然対流、(2) るつぼ回転や結晶回転による強制対流、および(3) 融液表面での表面張力差が駆動力となるマランゴニ対流⁷⁾、の3種類に分けられる。自然対流は、融液内に生じる温度分布により上下に密度差が生じ、融液が流動する現象である。るつぼ壁面で加熱された融液は壁面に沿って上昇し、結晶成長界面下へ向かった後、冷えて下降する。この対流は融液全体を攪拌する性質があり、重力の在る限り存在する。強制対流は、るつぼおよび結晶回転により生じ、それぞれの回転数や回転方向から、その強さを変化させることができる。通常結晶を作製させる場合、るつぼと結晶の回転は逆方向に設定する。これは、同方向に回転させると対流が左右非対称流れになるばかりでなく、渦構造を持つ不安定な対流現象²⁵⁾ が生じてしまい、安定な結晶径を持つ結晶の作製が困難となるからである。またそれぞれの回転数を変化させるとFig.1-3²⁶⁾ に示すように結晶成長界面(固液界面)の酸素濃度分布が変化するため、適当な回転数を選ぶ必要性がある。マランゴニ対流は融液表面での温度分布や酸素濃度分布による表面張力差が駆

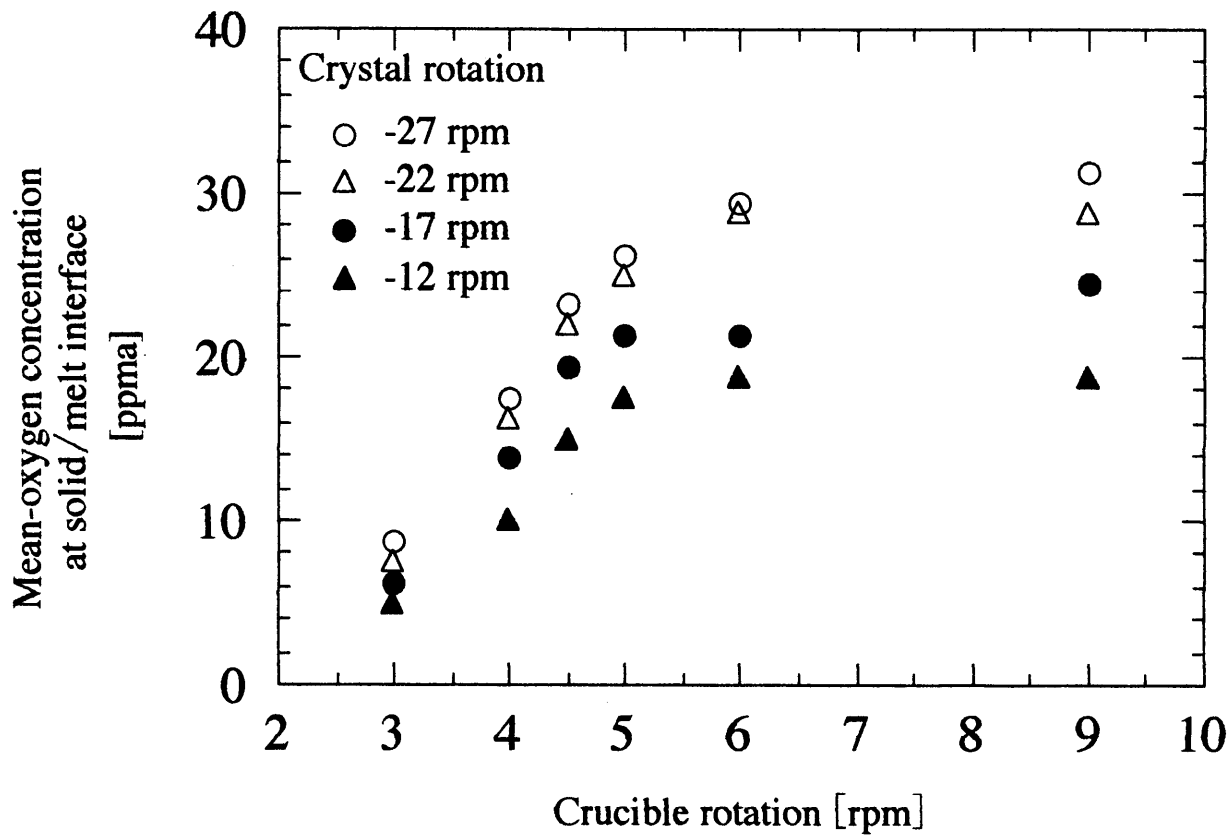


Fig.1-3 Effect of crucible and crystal rotation on mean-oxygen concentration at solid/melt interface²⁶⁾.

動力となり、融液が流動する現象である。しかし、温度差により生じるマランゴニ対流は自然対流と同方向に働くため、両者の区別は困難である。最近FZ法でのシリコン融液内ではマランゴニ対流の存在が確認²⁷⁾されているが、殆ど酸素が存在しないFZ法と比較的高濃度の酸素を含むCZシリコン融液とでは、表面張力の温度係数や濃度係数が大きく異なることが容易に想像できる。また融点付近のシリコン融液の表面張力の温度係数について正負が逆転してしまうといった報告もなされている²⁸⁾。現在、CZシリコン融液中におけるマランゴニ対流の寄与がどの程度であるかは不明であるが、存在すれば融液表面における影響力は大きく、例えば融液表面からの酸素蒸発量やその機構に大きな影響を及ぼすことが予想される。それゆえ、その定量的な評価に関しては、今後の研究に期待される。

結晶作製中は非常に高温(シリコンの融点は約1415℃)となるため流動現象等を直接観察するのは非常に困難となり、数値解析が有効である。古くから融液内対流現象に関する二次元解析が数多く行なわれており、幾つかの解説²⁹⁾に詳しい。最近では、計算機の大型化・高速化や計算手法の向上に伴い、三次元解析³⁰⁻³⁶⁾も行なわれている。しかし数値解析を行なうには正確な熱物性値が必要となるが、その測定は困難であり、報告も少なく^{20,28,37-40)}、今後の進展が強く望まれる。

実験的研究としてはNECのグループが^{25,41-43)}、融液内にトレーサーを入れ、X線を透過することで対流の可視化を行なっている。さらに融液内にセンサーを直接浸すことで融液内の酸素濃度を測定する試み⁴⁴⁾も行なわれている。

その他にも磁場を印加することにより対流を抑制し、酸素濃度を制御する方法⁴⁵⁻⁴⁹⁾や、るつぼ底面にコーティングを施し酸素の混入を制御する方法^{22,23)}、るつぼ下部にシリコン多結晶を固相として残したまま引き上げを行ない、下部を冷却することで自然対流を抑制する方法(二層引き上げ法)^{50,51)}、などが報告されている。特に磁場印加法は実用上も重要であり、多くの研究が行なわれている⁵²⁾。

(3) 成長界面から結晶内への混入(偏析現象)

結晶成長界面における酸素の移動は、偏析現象に従うことはよく知られており、古くはBPS理論(実効偏析係数理論 ; Burton, Prim and Slichter)⁵³⁾として確立されている。最近の成長界面での酸素の偏析現象に関する報告^{39,54)}によると、酸素の界面偏析係数は約0.8となっている。ゆえに結晶作製が進行するに従って融液内の酸素濃度は増加し、結晶成長軸方向に濃度差が生じてしまう。これを改善するため、二層引き上げ法^{50,51)}や結晶作製中に少なくなった原料を連続的に供給する連続チャージCZ法⁵⁵⁻⁵⁷⁾や二重るつぼ法^{58,59)}などの技術開発が行なわれている。Fig.1-4に代表的な作製法により作製した結晶内の成長軸方向の酸素濃度分布を示す。この図から通常のCZ法に比べ、より一定酸素濃度分布を有する結晶を作製するには、連続チャージ法や磁場印加法が、低酸素濃度結晶を作製するにはるつぼ底にコーティングする方法や二層引き上げ法が有効であることがわかる。

(4) 融液表面からの蒸発

石英るつぼから混入した酸素は、その99%近くが蒸発する¹¹⁾。その機構は、融液内部から表面への酸素の輸送、表面からの放出、雰囲気ガス内での輸送に分けられる。融液内部の輸送は、融液内対流に依存する。表面からの放出量として酸素蒸発速度が測定され、 5×10^{16} atoms/(cm²・s)程度⁸⁾と報告されており、加えて高温・減圧に伴い増加する^{19,60)}。また、高濃度のアンチモンを添加することで酸素の蒸発が促進されるという報告⁶¹⁾もある。雰囲気ガス内への輸送は、ガスの流量や実験炉の構造と温度分布に左右される。特に、るつぼ壁、融液および結晶に囲まれた空間ではガス対流の淀む領域が存在し、気相内での濃度分布に影響を及ぼすことが指摘されている⁶²⁾。

以上、CZシリコン単結晶作製時に混入する酸素の流れを4プロセスに分類・整理し、最近の研究動向を解説した。シリコン単結晶は広く実用化されているものの、未だ結晶作製における各素過程や物性等に関しては不明な点が多々残されている。今後これらの素過程の解明とそれらを用いた総合的なプロセスシミュレーションが必要となってくる。

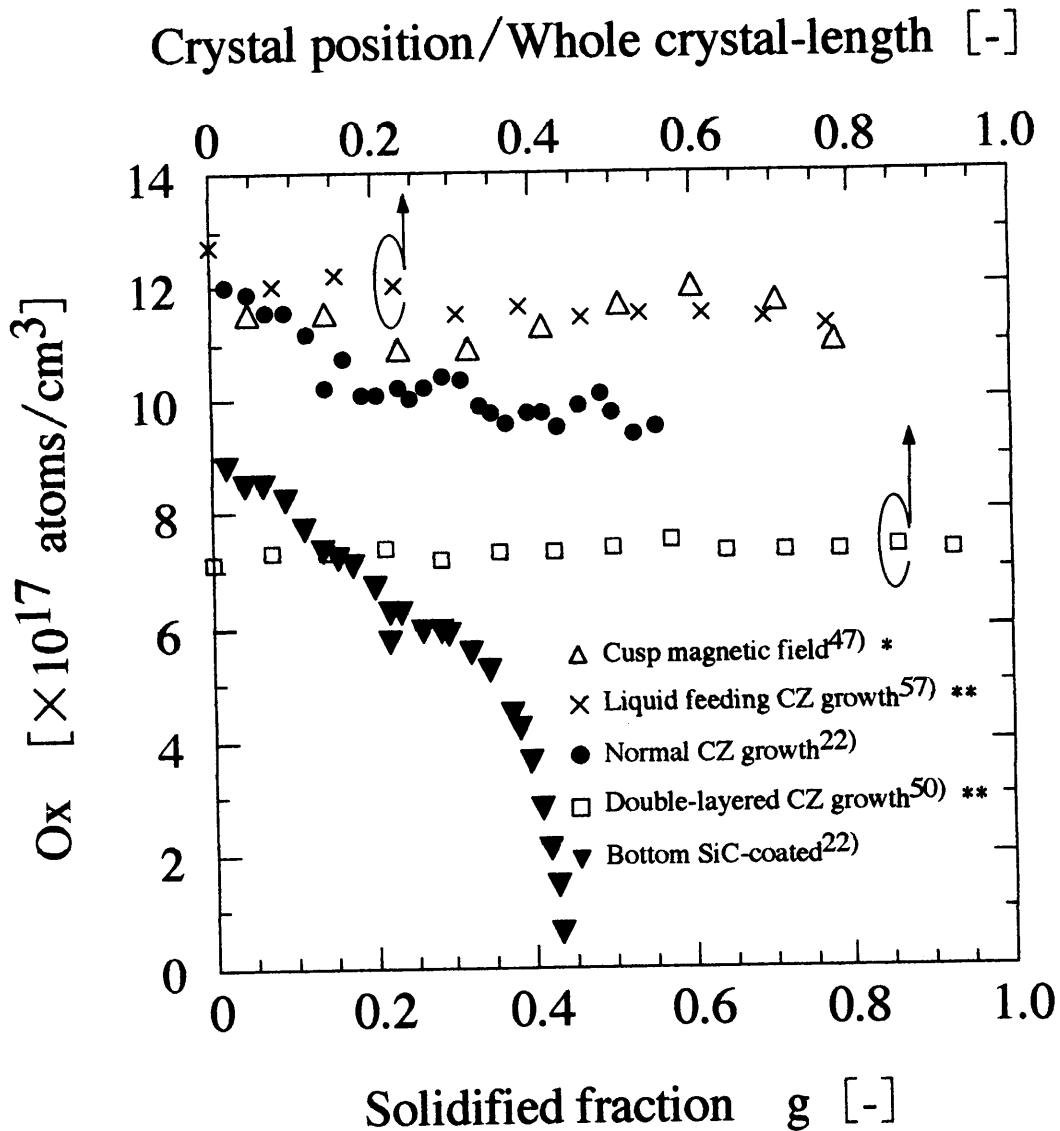


Fig.1-4 Distribution of oxygen in silicon crystal.

- * Experimental result for high-oxygen concentration in silicon crystal with cusp magnetic field.
- ** Experimental results are depicted by a ratio of crystal position to whole crystal-length because it is difficult to define the solidified fraction when liquid feeding CZ crystal growth and double-layered CZ crystal growth are applied.

特に、るつぼの周りに設置した保温材やヒータ内の温度分布、実験炉内に充填する雰囲気ガス対流・熱移動に至るまでの全てを考慮した総合伝熱数値解析^{30,63-66)} や、ダイナミクス⁶⁷⁾ を考慮した解析が重要かつ必要となってくる。また結晶内の不純物濃度の均一化に関する課題はシリコン中の酸素に限ったことではなく他の化合物半導体や酸化物においてもほぼ同様の問題が生じている。これらの解明、解決に宇宙空間を利用することも行なわれており⁶⁸⁾、多分野の、異なる専門にまたがる幅広い研究テーマとなりつつある。これらの研究を通じ、より高品質で大口径な結晶が作製可能となることを期待する。

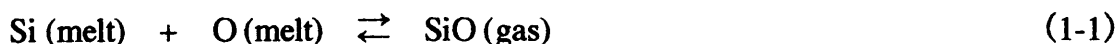
1.2 本研究の目的

本研究では石英からシリコン融液中への酸素の混入、融液中での酸素輸送および融液表面から気相への酸素の蒸発の3プロセスについて着目し、本研究ではそれぞれのプロセスの素過程を定量的に解明することを目的とした。なお、結晶への混入プロセス（偏析現象）については、前節でも記したが、BPS理論として定量的に確立しているため、本研究では扱わなかった。

これまでに酸素混入源である酸素溶解プロセスに着目し、石英からの酸素溶解速度の測定に関する多くの報告がある^{12,69-72)}。その測定法の多くは^{12,69-71)} CZシリコン結晶育成用の大型るつぼ内にシリコン融液を満たし、その中に石英板や石英棒を一定時間浸し、実験前後の石英の重量変化から酸素溶解速度を算出する方法である。しかしこの方法で得られた測定値には、融液内に生じている対流現象や融液表面からの酸素蒸発プロセスの影響が溶解プロセスに少なからず関与していると考えられ、正確な酸素溶解速度が測定されていないのではないかと、という疑問が残る。そこで本研究では、酸素溶解速度のみが正確に測定できる新しい測定モデル、ドロップ法を提案し、その手法の

確立、また従来報告されている手法との違いなどを明確にする。

Bornsideら⁶²⁾はシリコン融液表面で生じている酸素蒸発反応について、下式で示される化学平衡反応と平衡自由エネルギー変化量を考慮に入れた新しいモデルで数値解析を行なった。これによりシリコン融液表面で生じるSiOガス量が数値解析的に求めら



$$\Delta G = 1.75 \times 10^5 - 148 T \quad [\text{J/mol}] \quad (1-2)$$

れるようになった。しかし彼らは融液内および融液表面の酸素濃度を 1.0×10^{17} atoms/cm³で一定とした。すなわち融液内で生じる対流現象を無視したため、融液内部から融液表面へ供給される酸素原子は無限に一定となってしまった。そこで本研究では、Bornsideらが提案した化学反応機構を含めたモデルを採用し、さらにドロップ内に生じる対流現象についても考慮に入れた数値解析を行ない、実験結果と比較検討しながら議論した。

1.3 本論文の構成

本論文は5章で構成されている。

第1章では本研究の背景および研究目的について述べた。

第2章では石英からシリコン融液へと溶解する酸素溶解速度の測定法として、新しくドロップ法を提案し、その測定方法の確立、測定誤差の追及とその対処法、従来報告されている測定方法との違いや得られた結果の検証などを行なう。さらには溶解速度に及ぼす磁場印加、雰囲気ガス流量、石英材質の影響などについても議論する。

第3章ではドロップ内に生じている自然対流やマランゴニ対流に着目し、ドロップの大きさ、表面張力の温度係数、ドロップの熱拡散率の影響について無次元数を用いた数値解析結果から論述する。

第4章では、シリコン融液表面での蒸発反応と雰囲気ガスへの拡散移動に関する新しい境界モデル式を導入し、ドロップ法による溶解速度測定中の酸素移動に関する数値解析を行なう。解析では、溶解速度に及ぼす蒸発反応の自由エネルギー変化、雰囲気ガス側の濃度境界層厚みおよびドロップ表面の濃度差によるマランゴニ対流の影響について検討し、第2章のドロップ実験で得られた結果と照らし合せながら、酸素移動に関する総合的な議論を行なう。

そして第5章に結論を述べる。

1.3 引用文献

- 1) 岡野泰則, 酒井奨, 化学工学, 61, 949 (1997).
- 2) D.T.J.Hure, Handbook of Crystal Growth, Elsevier Science, North-Holland (1994).
- 3) 結晶成長ハンドブック編集委員会編集, 結晶成長ハンドブック, 共立出版社(1995).
- 4) 阿部孝夫, "シリコン", 培風館 (1994).
- 5) 干川圭吾編著, "バルク結晶成長技術", 培風館 (1994).
- 6) R.A.Brown, AIChE J., 34, 881 (1988).
- 7) Hirata, A., Y.Okano, K.Yakushiji and B.Harrison, "Advances in Transport Processes", Chapter 8: The Czochralski Process, Edited by A.S.Mujumdar and R.A.Mashekar, Elsevier, pp.435-504 (1992).
- 8) 平田洋, 干川圭吾, 日本結晶成長学会誌, 15, 207. (1988).
- 9) S. M.Hu and W.J.Patrick, J. Appl. Phys., 46, 1869 (1975).
- 10) T.Y.Tan, E.E.Gardner and W.K.Tice, Appl.Phys.Lett., 30, 175 (1977).
- 11) 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., Pennington, NJ, 1981)p.101.
- 12) H.Hirata and K. Hoshikawa, Jpn. J. Appl. Phys., 19, 1573 (1980).
- 13) T.Carlberg, T. B. King and A. F. Witt, J. Electrochem. Soc., 129, 189 (1982).
- 14) T.Carlberg, J. Electrochem. Soc., 133, 1940 (1986).
- 15) U.Ekhult, and T. Carlberg, J. Electrochem. Soc., 136, 551 (1989).
- 16) H.Hirata and K. Hoshikawa, J.Crystal Growth, 106, 657 (1990).
- 17) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki and S.Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 3671 (1993).
- 18) A.E.Organ and N. Riley, J. Crystal Growth, 82, 465 (1987).

- 19) S.Togawa, X.Huang, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura, *J. Crystal Growth*, 148, 70 (1995).
- 20) H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 3808, 6078 (1994), *J. Crystal Growth*, 139, 225 (1994).
- 21) K.Abe, K.Terashima, T.Matsumoto, S.Maeda and H.Nakanishi, *J. Crystal Growth*, 186, 557 (1998).
- 22) S.Togawa, K.Izunome, S.Kawanishi, S.-I.Chung, K.Terashima and S.Kimura, *J. Crystal Growth*, 165, 362 (1996).
- 23) K.-W.Yi, K.Kakimoto, M.Eguchi and H.Noguchi, *J. Crystal Growth*, 165, 358 (1996).
- 24) S.Nakamura and T. Hibiya, *Int. J. Thermophysics*, 13, 1061 (1992).
- 25) K.Kakimoto, M.Watanabe, M.Eguchi and T.Hibiya, *J. Crystal Growth*, 126, 435 (1993).
- 26) H.-T.Chung, S.-C. Lee and J.-K. Yoon, *J. Crystal Growth*, 163, 249 (1996).
- 27) S.Nakamura, K.Kakimoto and T. Hibiya, *Proc.9th Europ. Symp. Gravity Dependent Phenom. in Phys. Sci.*, pp.1-4 (1995).
- 28) H.Sasaki, Y.Anzai, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 414 (1995).
- 29) 日本結晶成長学会誌 ; 「バルク結晶成長特集号」, 17 (1990), 「バルク結晶成長 (II) 特集号」, 18 (1991), 「温度測定による坩堝内シリコン融液流れの推定」, 23, 82 (1996).
- 30) K.Kakimoto, M.Watanabe, M.Eguchi and T.Hibiya, *J. Crystal Growth*, 139, 197 (1994).
- 31) H.-J.Leister and M. Peric, *J. Crystal Growth*, 123, 567 (1992).
- 32) M.Oshima, N.Taniguchi and T.Kobayashi, *J. Crystal Growth*, 132, 48 (1994).
- 33) A.Seidl, G.McCord, G.Muller and H.-J.Leister, *J. Crystal Growth*, 137, 326 (1994).
- 34) K.-W.Yi, K.Kakimoto, M.Eguchi, M.Watanabe, T.Shyo and T.Hibiya, *J. Crystal Growth*, 144, 20 (1994).

- 35) K.-W. Yi, V.B. Booker, M. Eguchi, T. Shyo and K. Kakimoto, *J. Crystal Growth*, 156, 383 (1995).
- 36) M. Tanaka, M. Hasebe and N. Saito, *J. Crystal Growth*, 180, 487 (1997).
- 37) X. Huang, S. Togawa, S.-I. Chung, K. Terashima and S. Kimura, *J. Crystal Growth*, 156, 52 (1995).
- 38) S. Kawanishi, H. Sasaki, K. Terashima and S. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1509 (1995).
- 39) S. Kawanishi, S. Togawa, K. Izunome, K. Terashima and S. Kimura, *Jpn. Appl. Phys.*, 34, 5885 (1995).
- 40) S. Togawa, S.-I. Chung, S. Kawanishi, K. Izunome, K. Terashima and S. Kimura, *J. Crystal Growth*, 160, 41 (1996).
- 41) K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe and T. Hibiya, *J. Crystal Growth*, 88, 365 (1988), 94, 412 (1989), *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 35, 2551 (1992).
- 42) M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto, H. Ono, S. Kimura and T. Hibiya, *J. Crystal Growth*, 151, 285 (1995).
- 43) M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto and T. Hibiya, *J. Crystal Growth*, 133, 23 (1993).
- 44) A. Seidl, R. Marten and G. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2564 (1994), *J. Crystal Growth*, 166, 680 (1996).
- 45) 平田洋, *日本結晶成長学会誌*, 17, 297 (1990).
- 46) H. Hirata and K. Hoshikawa, *J. Crystal Growth*, 96, 747 (1989).
- 47) H. Hirata and K. Hoshikawa, *J. Crystal Growth*, 98, 777 (1989).
- 48) T. Suzuki, N. Isawa, Y. Okubo and K. Hoshi, *Semiconductor Silicon 1981*, eds. H.R. Huff, R.J. Kriegler and Y. Takeishi (The Electrochem. Soc. Pennington), p.90 (1981).
- 49) 干川圭吾, 平田洋, *応用物理*, 60, 808 (1991).

- 50) S.Kawanishi, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura, *J. Crystal Growth*, 152, 266 (1995).
- 51) S.Kobayashi, *Semiconductor Silicon 1994*, eds. H.R.Huff, W.Bergholtz and K.Sumino (Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1994) p.58.
- 52) R. W.Series and D.T.L. Hurle, *J. Crystal Growth*, 113, 305 (1991).
- 53) J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1987 (1953).
- 54) X.Huang, T.Nakazawa, K.Terashima and K.Hoshikawa, *Jpn.J.Appl.Phys.* 37, L1504 (1998).
- 55) A.Anselmo, V.Prasad, J.Koziol and K.P.Gupta, *J. Crystal Growth*, 131, 247 (1993).
- 56) A.Anselmo, J. Kozil and V. Prasad, *J. Crystal Growth*, 163, 359 (1996).
- 57) Y.Shiraishi, S.Kurosaka and M.Imai, *J. Crystal Growth*, 166, 685 (1996).
- 58) N.Ono, M.Kida, Y.Arai and K.Sahira, *J. Crystal Growth*, 132, 297 (1993), 137, 427 (1994).
- 59) N.Ono, M.Kida, Y.Arai, K.Abe and K.Sahira, *J. Crystal Growth*, 135, 359 (1994).
- 60) K.Izunome, X.Huang, S.Togawa, K.Terashima and S.Kimura, *J. Crystal Growth*, 151, 291 (1995).
- 61) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki, Y.Anzai and S.Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L902, 1717 (1994).
- 62) D.E.Bornside, R.A.Brown, T.Fujiwara, H.Fujiwara and T.Kubo, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2790 (1995).
- 63) T.Fujiwara, S.Inami, S.Miyahara, S.Kobayashi, T.Kubo and H.Fujiwara, *J. Crystal Growth*, 128, 275 (1993).
- 64) K.Koai, A.Seidl, H.-J.Leister, G.Muller and A.Kohler, *J. Crystal Growth*, 137, 41 (1994).

- 65) M.Watanabe, M.Eguchi, K.Kakimoto, Y.Baros and T.Hibiya, J. Crystal Growth, 128, 288 (1993).
- 66) Y.F.Zou, H.Zhang and V.Prasad, J. Crystal Growth, 166, 476 (1996).
- 67) N.V.d.Bogaert and F.Dupret, J. Crystal Growth, 171, 65 , 77 (1996).
- 68) 平田彰, 新船幸二, 藤原省悟, 熊川征司, 早川泰弘, 興津和彦, 今石宣之, 安廣祥一, 岡野泰則, 酒井奨, 大坂敏明, 依田真一, 大井田俊彦, 日本マイクログラフィティ応用学会誌, 13, 165 (1996).
- 69) R.E.Chaney and C.J.Varker, J.Crystal Growth 33, 188 (1976).
- 70) R.E.Chaney and C.J.Varker, J.Electrochem. Soc. 123, 846 (1976).
- 71) K.Abe, K.Terashima, T.Matsumoto, S.Maeda and H.Nakanishi, J. Crystal Growth, 186, 557 (1998).
- 72) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys. 37, L193 (1998).

第2章

ドロップ法による酸素溶解速度測定

2.1 まえがき

LSI基板材料として利用されているシリコン単結晶はそのほとんどがCZ法（引き上げ法）により作製されている。結晶育成中、シリコン融液を保持するためのるつぼ材として石英が利用されているが、石英るつぼは絶えずシリコン融液に溶け込み、シリコン単結晶中に多量に酸素を供給する。混入した酸素は、ウェハーの機械的強度を増加させたり¹⁾、酸素析出欠陥としてデバイス製造プロセスの不純物汚染の防止、すなわち金属不純物のゲッタリング効果²⁾など、作製結晶に有利に働く効果を持つ反面、高密度に析出するとシリコンウェハの劣化を招くことになる。よってCZシリコン結晶育成中の酸素移動機構を制御することは非常に重要である。

Hoshikawa ら³⁾ はCZシリコン結晶育成中の酸素移動プロセスを次の4つのプロセスに分け議論した。

- (1) 石英るつぼからシリコン融液への酸素溶解プロセス
- (2) シリコン融液内の酸素輸送プロセス
- (3) シリコン融液表面から雰囲気ガスへの酸素蒸発プロセス
- (4) 成長界面から結晶への酸素の混入プロセス

石英から溶け込んだ酸素は融液内を移動し、その大部分が融液表面から蒸発し、残った量の酸素が結晶内に混入する。これら4つの酸素移動プロセスを把握し、制御するためには、個々のプロセスの定量化が必要となる。

これまでに酸素が混入する酸素溶解プロセスに着目し、石英からの酸素溶解速度の測定に関する多くの報告がある^{4,8)}。従来の測定法は次のとおりである^{4,7)}。CZシリコン結晶育成用の大型るつぼ内にシリコン融液を満たし、その中に石英板や石英棒を一

定時間浸し、実験前後の石英の重量変化から酸素溶解速度を算出するというものである (Fig.2-2の左上参照)。しかしこの従来報告されている方法では、融液内に生じている対流や融液表面からの酸素蒸発プロセスが、着目している酸素溶解プロセスに複雑に影響を及ぼしていると考えられ、正確な酸素溶解速度が測定されていないのではないかと、という疑問が残る。そこで本研究では、酸素溶解速度の測定に新しくドロップ法を提案した。発案経緯は以下のとおりである。

正確な酸素溶解速度を測定するためには、溶解した酸素が融液内の移動や蒸発の抵抗を極力避けて雰囲気へ移動・排出されるような測定系を構築しなければならない。Fig.2-1に、石英からシリコン融液を通して雰囲気ガスへと移動する酸素の挙動を、酸素濃度に着目して図示した。それぞれの界面 (石英/シリコン融液、シリコン融液/雰囲気ガス) と融液中を移動する酸素のフラックスを、物質移動係数 k を用いて式で表わすと、次の式のようになる。

$$\begin{aligned} N_{O_2} &= k_1(C_S - C_{m1}) = k_2(C_{m1} - C_{m2}) \\ &= k_3(C_{m2} - C_{sur}) = k_4(P_{SiO_2} - P_{\infty}) \end{aligned} \quad (2-1)$$

特に k_3, k_4 は、それぞれ液境膜物質移動係数 [mol/s]、ガス境膜物質移動係数 [mol/(m²·s·Pa)] と呼ばれる。さらに (2-1) 式を総括物質移動係数 K [mol/s] で表わすと、次のように書き換えることができる。

$$N_{O_2} = K(C_S - C_{\infty}) \quad (2-2)$$

ただし、

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4 H} \quad k_1 \gg k_2, k_3, k_4 \quad (2-3)$$

石英から溶け込んだ酸素は、全抵抗 $1/K$ を受けて移動する。正確な溶解速度の値を得るためには、溶解プロセスの抵抗以外の抵抗、 $1/k_2 + 1/k_3 + 1/k_4 H$ を極力小さくする必要がある。ではまず、融液内の移動に着目する。融液内を移動する際に受ける抵抗は $1/k_2$ であり、 $1/k_2$ 値を小さくするためには、 k_2 値を大きくすれば良い。具体的に

は、 k_2 は (2-4) 式のように表わせるため、 k_2 値を大きくするには移動距離 R_d を小さくすれば (融液量を少なくすれば) 良いことが分かる。

$$k_2 = \frac{D_m}{R_d} \quad (2-4)$$

なお D_m は拡散移動と対流移動を共に考慮に入れた総括的な移動係数と考える。また、 k_2 値を大きくするためのパラメータとして、融液内の対流を強くすることも考えられるが、対流の制御は非常に難しく、その再現性も非常に乏しいため、ここでは確実に制御が可能である移動距離にのみに着目した。

蒸発プロセスに関する抵抗は $1/k_3 + 1/k_4H$ で表わされ、この値を小さくするには、 k_3, k_4H の値をそれぞれ大きくすれば良い。 k_3, k_4H は (2-5) 式のように定義されるため、 δ_{L2} や δ_g を小さくすれば良いことになるが、実際にそれらのパラメータを制御することは不可能である。そこで本研究では蒸発面積を広く取ることによって、Henry 定数 H を間接的に大きくし、 $1/k_3 + 1/k_4H$ の値を小さくすることを考えた。

$$k_3 = \frac{D_m}{\delta_{L2}}, \quad k_4 = \frac{D_g}{R'T\delta_g} \quad (2-5)$$

以上のことをまとめると、酸素移動に関する全抵抗を小さくし、正確な酸素溶解速度を測定するためには、融液量を減らし、蒸発面積を極力広く取れば良いと考えた。

以上のことを実際の実験モデルで考える。Fig.2-2 にその経緯を模式的に示した。まず融液量を減らすことを念頭に置けば、るつぼを小型化すれば良い。さらに蒸発面積を大きく取れるように考えた場合、測定サンプルをドロップ (液滴) 型にすれば良いことが分かる。その結果、最終形のドロップ法を発案するに至った。実験は石英板上にシリコンドロップを作製し、一定時間保持した後、サンプルの重量変化を測定し、酸素溶解速度に換算するという方法を取る。この方法によれば、融液量が少なく取れるため融液内の移動距離が短くなり、またドロップ表面積を大きく取れることで融液表面での蒸発プロセスが促進されるため、溶解プロセスが酸素移動系全体の律速過程になると考え

メータにした実験を行なった。

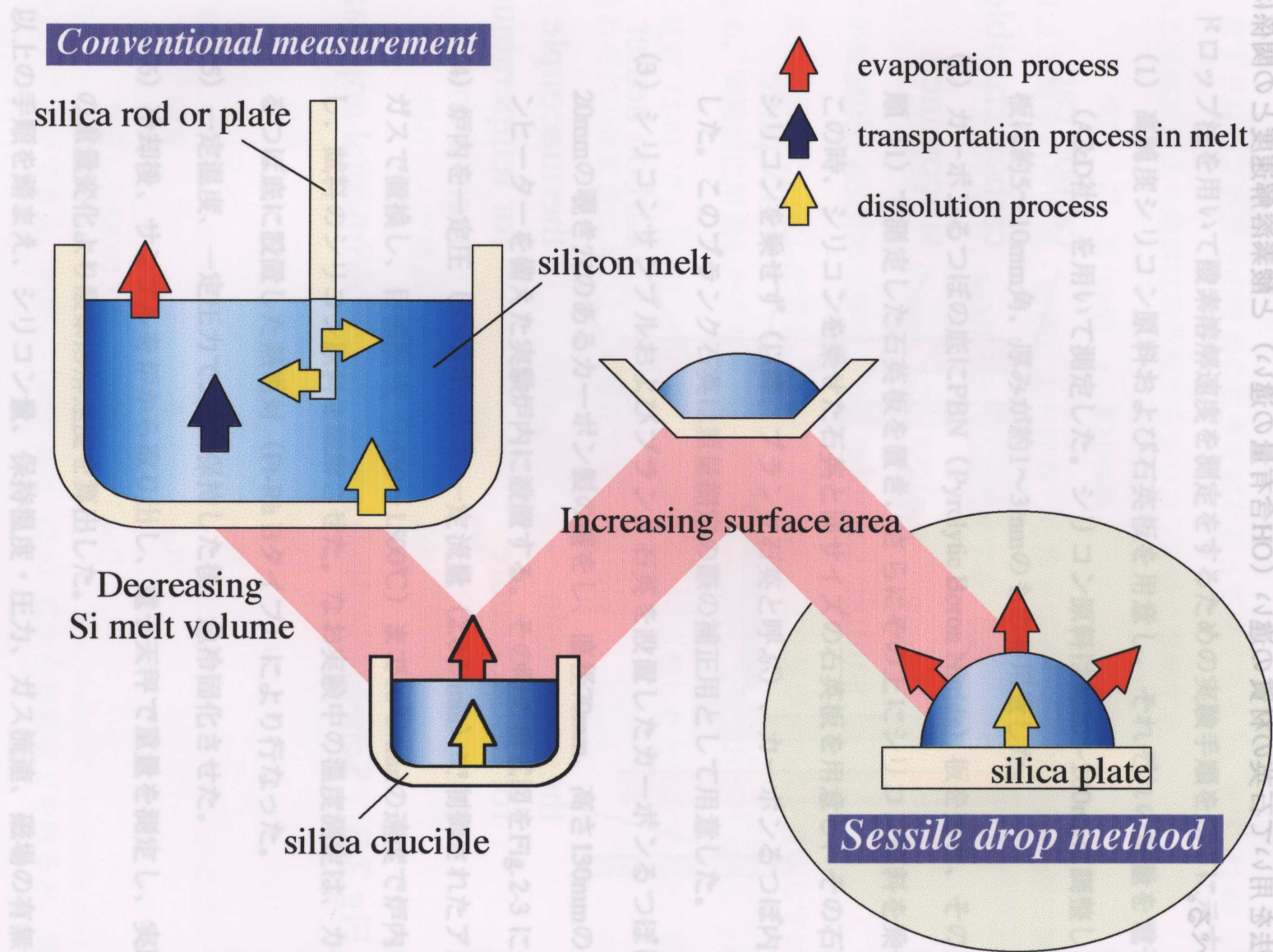


Fig.2-2 Basic concept for the sessile drop method for measurement of the oxygen dissolution rate from silica glass to silicon melt.

られ、溶解プロセスの定量的な見解が期待できると考えた。

以上の観点から本章ではドロップ法の測定方法、測定誤差の追及とその対処法、従来報告されている測定方法との違いや得られた結果に対する見解を述べる。さらにはドロップ法を用いて石英の材質の違い（OH含有量の違い）と酸素溶解速度との関係について述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 実験手順

ドロップ法を用いて酸素溶解速度を測定をするための実験手順を以下に示す。

- (1) 高純度シリコン原料および石英板を用意し、それぞれの重量を電子天秤（A&D社）を用いて測定した。シリコン原料は約20～200mgに調整し、石英板は約5～10mm角、厚みが約1～3mmのものを用意した。
- (2) カーボンるつぼの底にPBN（Pyrolytic Boron Nitride）板を敷き、その上に手順（1）で測定した石英板を置き、さらにその上にシリコン原料を乗せる。この時、シリコンを乗せた石英と同サイズの石英板を用意し、その石英にはシリコンを乗せず（以降、ブランク石英と呼ぶ）、カーボンるつぼ内に設置した。このブランク石英は重量測定の際の補正用として用意した。
- (3) シリコンサンプルおよびブランク石英を設置したカーボンるつぼに直径20mmの覗き穴のあるカーボン製の蓋をし、直径70mm、高さ130mmのカーボンヒーターを備えた実験炉内に設置する。その時の模式図をFig.2-3に示す。
- (4) 炉内を一定圧（5～20Torr）、一定流量（2.0 l/min）で制御されたアルゴンガスで置換し、目標温度（1430～1500℃）まで10℃/minの速度で炉内を昇温し、試料のシリコン原料を融解させた。なお実験中の温度測定は、カーボンるつぼ底に設置した熱電対（Pt-Rh Bタイプ）により行なった。
- (5) 一定温度、一定圧力で5時間保持した後、急冷固化させた。
- (6) 冷却後、サンプルを炉から取り出し、電子天秤で重量を測定し、実験前後の重量変化より酸素溶解速度を算出した。

以上の手順を踏まえ、シリコン量、保持温度・圧力、ガス流速、磁場の有無をパラメータにした実験を行なった。

られ、溶解プロセスの定量的な見解が期待できると考えた。

以上の観点から本章ではドロップ法の測定方法、測定誤差の追及とその対処法、従来報告されている測定方法との違いや得られた結果に対する見解を述べる。ドロップ法を用いて石英の材質の違い(OH含有量の違い)と酸素溶解速度との関係について述べる。また、ドロップ法の測定精度を向上させるための工夫について述べる。

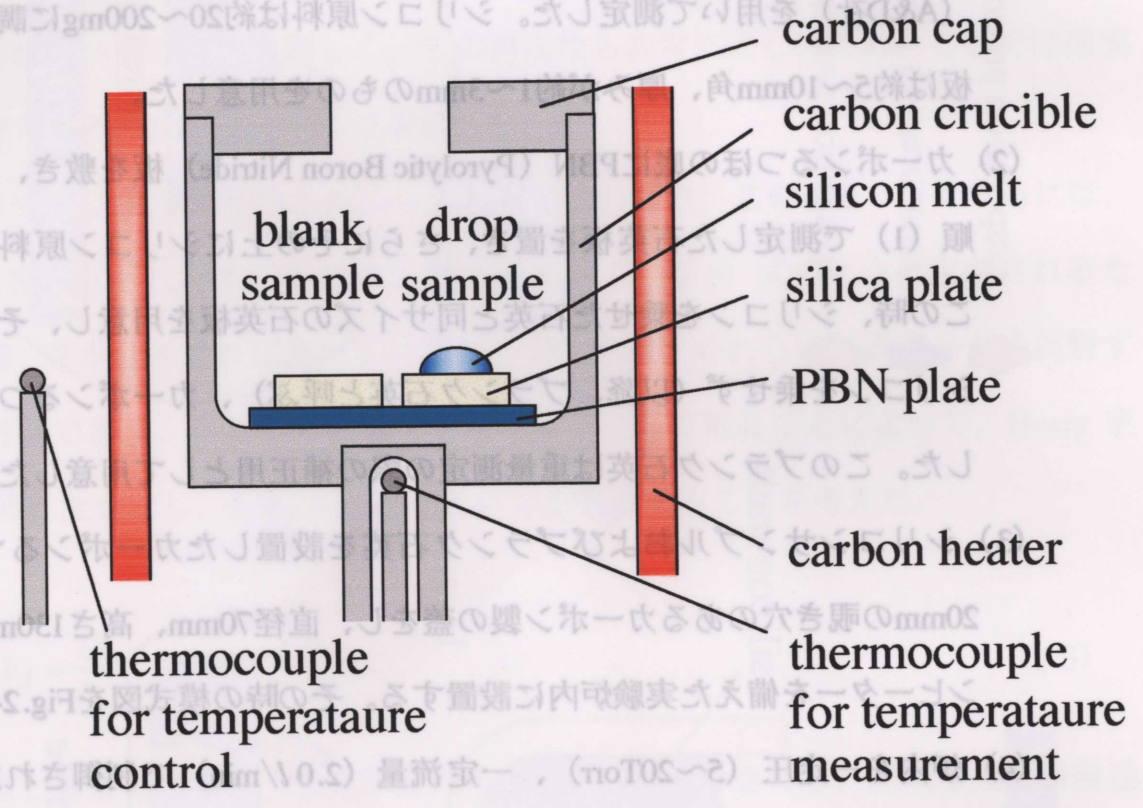


Fig.2-3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

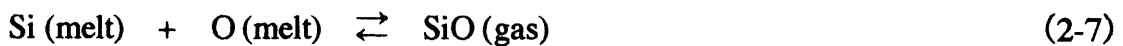
2.2.2 酸素溶解量の換算方法

ここでは、実験前後のサンプル（石英+シリコンドロップ）の重量変化量から酸素溶解量を見積る方法を説明する。

まずドロップ実験中の酸素の動きを順を追って見てみると、まず (2-6) 式で表わされる反応式により酸素は石英板からシリコン融液に溶解する。

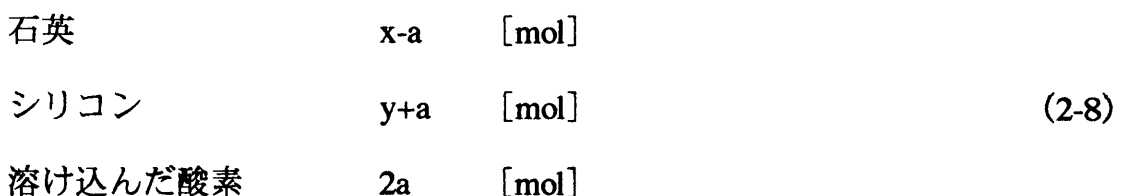


シリコン融液内を対流・拡散により移動した酸素原子はやがて融液表面に到達し、(2-7) 式の反応により、SiOガスとなって蒸発する。

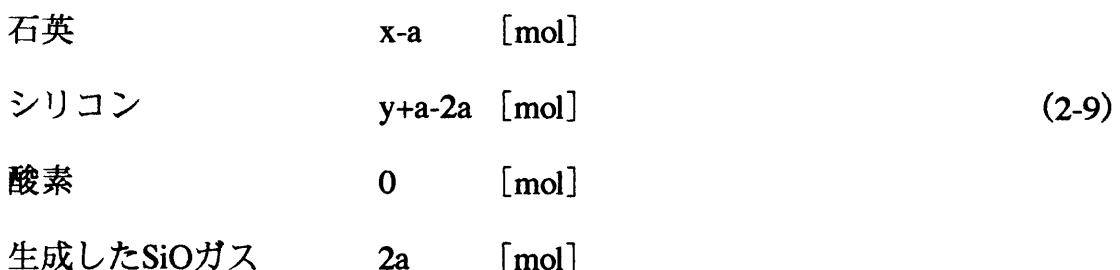


以上が酸素移動に関する全体の流れである。

次に実験前に測定した重量と、実験後の重量の変化量が何の量を意味しているかを考える。実験前に用意した石英板およびシリコン原料の量をそれぞれ x mol、 y mol とする。反応 (2-6) で a [mol] の石英がシリコン融液に溶解したと仮定すると、溶解直後のそれぞれの物質量は次のように変化する。



さらに溶け込んだ酸素が蒸発 (2-7) により、全てSiOガスになるとすれば、



と表わすことができる。結果、(2-8) 式と (2-9) 式から物質収支を取ると、実験後の重量変化 ΔW [g] は、SiOガス $2a$ [mol] に相当することがわかる。すなわち、

$$\Delta W = 2a \cdot 44$$

$$\therefore a = \Delta W / 88 \quad (2-10)$$

石英板からシリコン融液に溶解する酸素原子量 b [mol] は (2-6) 式より $2a$ [mol] に等しく、その量は (2-10) 式より以下で表わすことができる。

$$b = 2a = \Delta W / 44 \quad (2-11)$$

こうして求めた酸素溶解量はさらに酸素溶解速度に換算する。

2.2.3 酸素溶解速度の定義

本研究では、単位時間、単位面積（石英板とシリコン融液との接触面積）あたりの酸素溶解量を酸素溶解速度と定義し、(2-12) 式より算出した。

$$\begin{aligned} & \text{酸素溶解速度 [atoms/cm}^2 \cdot \text{s]} \\ & = \frac{\text{(実験前後の重量変化量)}}{\text{(石英とシリコンドロップとの接触面積)} \cdot \text{(保持時間)}} \quad (2-12) \end{aligned}$$

2.2.4 ドロップ形状および接触面積の算出

本研究では酸素溶解速度を (2-12) 式より定義、算出するが、残された問題に石英とシリコンドロップとの接触面積の測定方法がある。実験は重力場で行なわれており、かつ非常に高温条件下の実験であるため、その形状を直接把握することは難しく、またシリコン量を減少させた場合、接触面の直接測定は大きな誤差要因となり兼ねない。そこで (2-13) 式で表わされるヤング・ラプラス式を軸対称問題に簡略化⁹⁾ させ、界面形状を $R = R(z)$ として表わした (2-14) 式を用いてシリコンドロップ形状を求め、接触面積を算出した。解析の模式図は Fig.2-4 に示した。

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\gamma = \rho g(h-z) + \frac{2}{d}\gamma \quad (2-13)$$

$$\frac{1}{R \left[1 + (\partial R / \partial z)^2\right]^{1/2}} - \frac{\partial^2 R / \partial z^2}{\left[1 + (\partial R / \partial z)^2\right]^{3/2}} = \frac{\rho g}{\gamma}(h-z) + \frac{2}{d} \quad (2-14)$$

$$(2-13) \quad \Delta W = 2a \cdot 44$$

$$\therefore a = \Delta W / 88$$

$$\frac{\gamma}{b} + (z-h)g = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2-10)$$

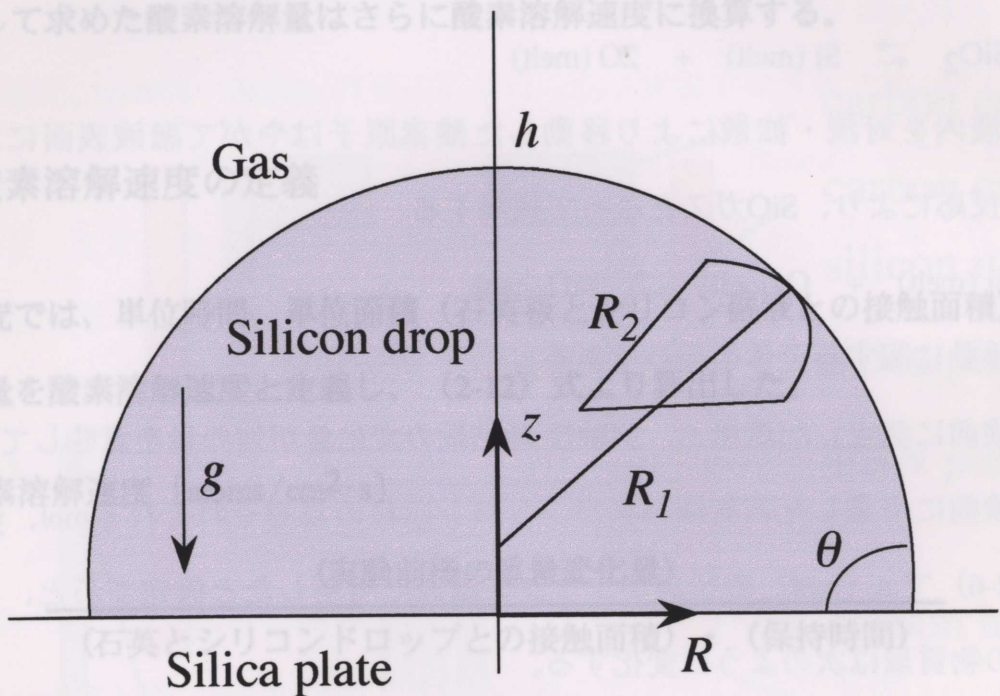
石英板からシリコン酸液に溶解する酸素原子量 b [mol] は (2-6) 式より $2a$ [mol] に等しく、その量は (2-10) 式より以下で表わすことができる。

$$b = 2a = \Delta W / 44 \quad (2-11)$$

こうして求めた酸素溶解量はさらに酸素溶解速度に換算する。

2.2.3 酸素溶解速度

本研究では、単位接触面積あたりの酸素溶解量を酸素溶解速度として表わす。



2.2.4 ドロップ形状および接触面積の算出

Fig.2-4 Schematic diagram for calculating the shape of silicon drop.

本研究では、単位接触面積あたりの酸素溶解量を酸素溶解速度として表わす。本研究は重力場で行なわれており、かつ非常に高温条件下の実験であるため、その形状を直接把握することは難しく、またシリコン量を減少させた場合、接触面の直接測定は大きな誤差要因となり兼ねない。そこで (2-13) 式で表わされるヤング・ラプラス式を軸対称問題に簡略化⁹⁾ させ、界面形状を $R = R(z)$ として表わした (2-14) 式を用いてシリコンドロップ形状を求め、接触面積を算出した。解析の模式図は Fig.2-4 に示した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 ドロップ形状の算出

シリコンドロップの形状は(2-14)式を解くため数値解析を用いて算出した。その結果を用いて石英とシリコン融液との接触面積を見積り、酸素溶解速度を算出した。ここで、ラプラスの式(2-13)式、(2-14)式の右辺第2項は、 $z=h$ の時の境界条件により決定される定数項である。言い換えれば、ヤング・ラプラスの式よりドロップの形状を算出する場合、ドロップ頂点の曲率半径 d 値をあらかじめ算出もしくは実験的に測定し、求めておく必要がある。本研究では計算中にプログラムの中で求められる接触半径と同じ値を代入した。Fig.2-5に50mgのシリコンドロップを模擬した場合のヤング・ラプラス式による解析形状結果と、50mgのシリコン体積から保存される半球形状との違いを示した。その結果、解析結果はほぼ半球形と同じ形をしている事が分かる。しかし、実際は、シリコン量が増加するとその形状は半球状ではなくなると考えられるため、本解析法(d 値に接触半径値を用いる方法)の適用範囲を検討した。Fig.2-6に固化後の実験サンプルより直接直径を測定し、接触面積を算出した結果と、(2-14)式より数値解析を用いて算出した接触面積を比較した図を示した。この結果、シリコンドロップ量が約300mgを越えると両手法の算出値にやや差異が認められ、約300mgがシリコン量としての適用限界と考えられることが分かった。本研究ではこの適用範囲に注意し、シリコンドロップを調節・適用した。

2.3.2 測定誤差の軽減化

さらにここでは精密な溶解速度測定を行なうため、実験中の測定誤差要因について考察する。実験中および溶解速度の換算の過程における主な測定誤差を挙げると

の予。式J出算アバ用き得輸動機は式>輸き左 (41-5) お半径のシリコン

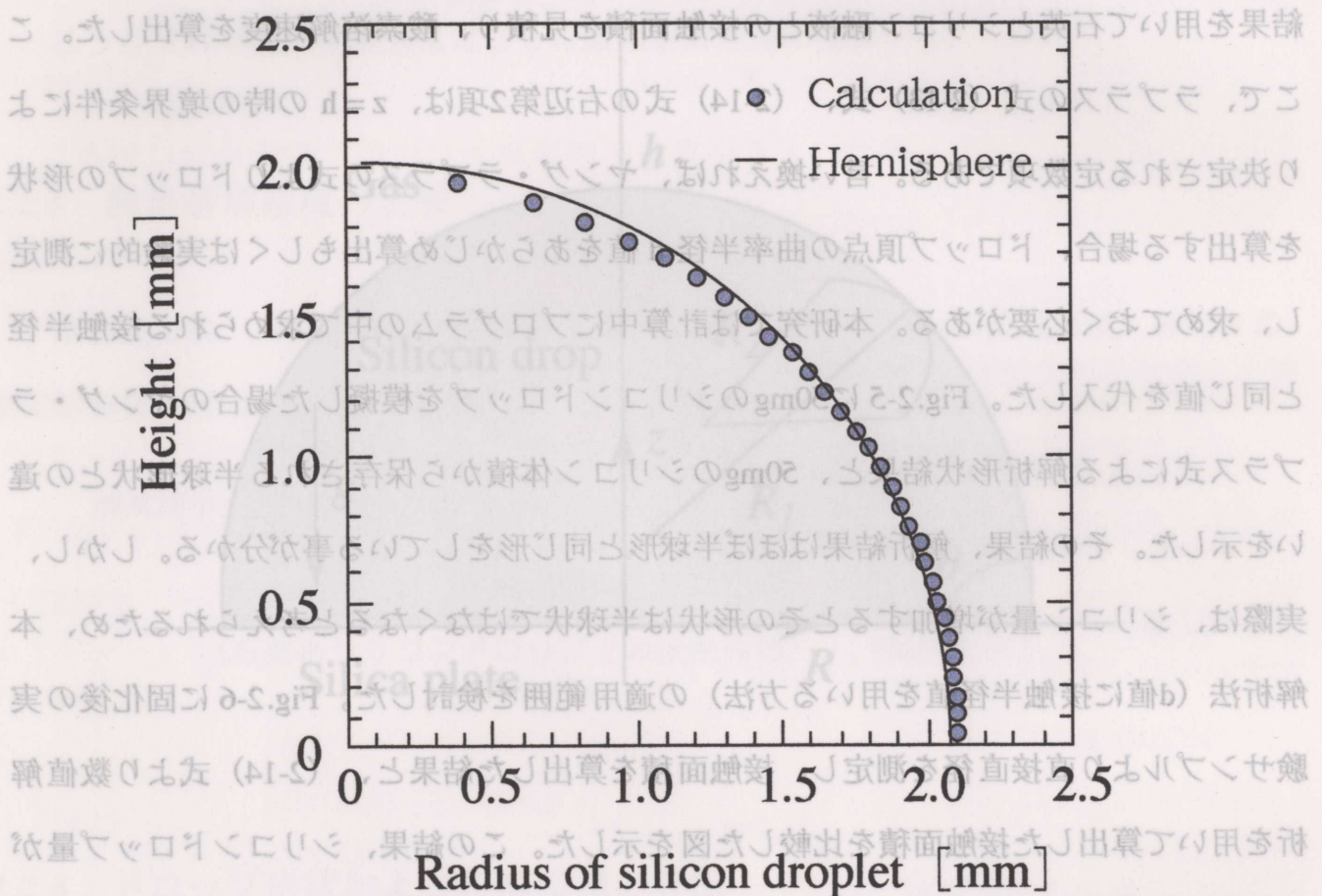


Fig.2-5 Comparison between calculated shape and hemisphere.

アバこの因要差懸宝懸の中懸実、式と式行き宝懸更懸輸容が密懸おアここらち

らるり拳き差懸宝懸が主るりはシリコンの算出の更懸輸容ひもは中懸実。るり察き

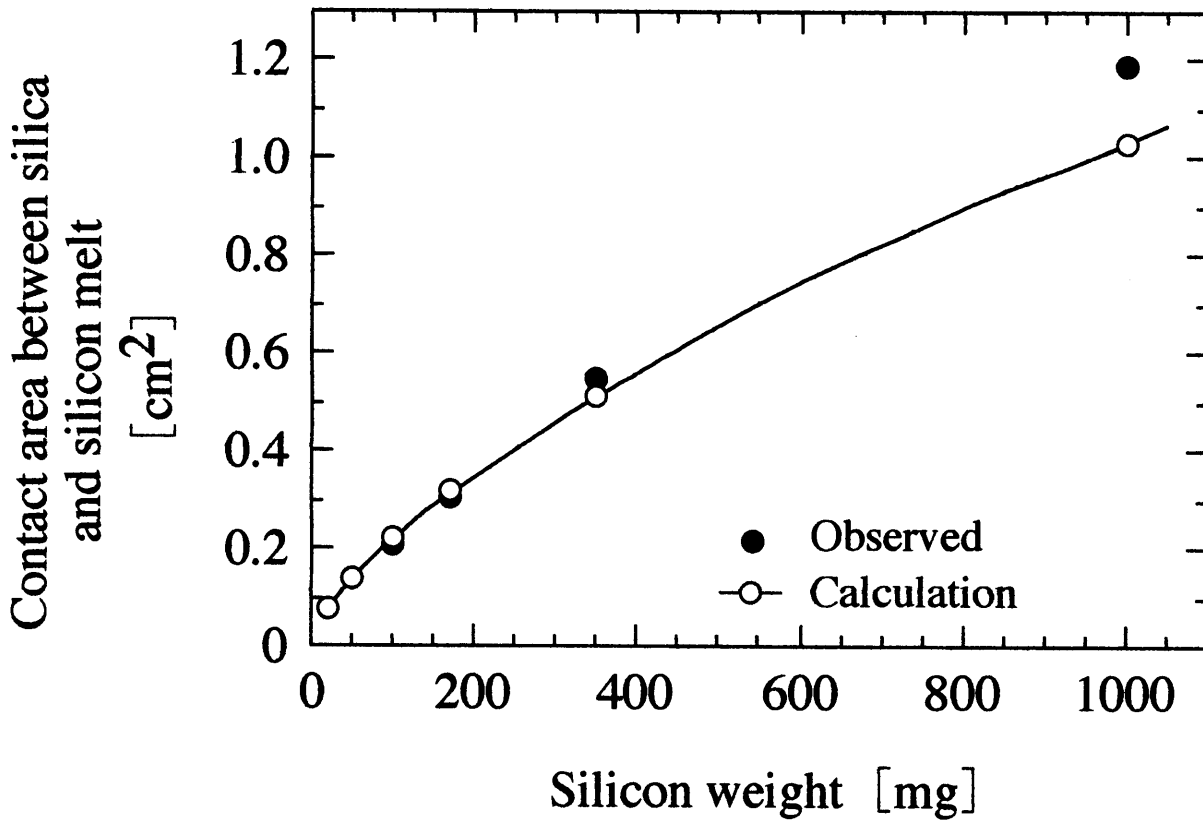


Fig.2-6 Contact area between silica plate and silicon melt.

- (1) 電子天秤による測定誤差
- (2) 目視による融点決定と保持温度の誤差
- (3) 石英板上のシリコンドロップの移動
- (4) 石英自身の重量変化

などが考えられる。そこでこれらの各項目について検討を行なった。

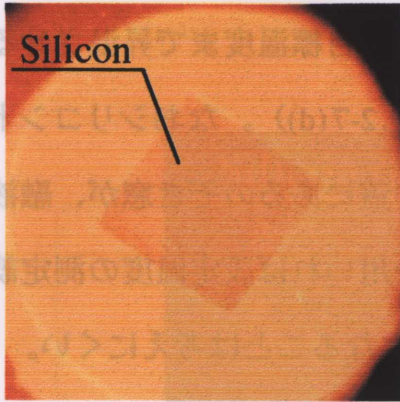
(1) 電子天秤による測定誤差

酸素溶解速度を算出するに当たっての実験からの唯一の情報が重量変化である。したがって重量を測定するために使用した天秤にはそれなりの精度が求められることになる。我々が用いた天秤はA&D社製の電子天秤であり、その測定精度は0.1mgであった。実験によるサンプルの重量変化量は条件により違うが最低でも7~10mg程度は存在するため、使用した電子天秤による測定誤差はせいぜい1%かそれ未満である。従って大きな測定誤差要因にならないと考える。

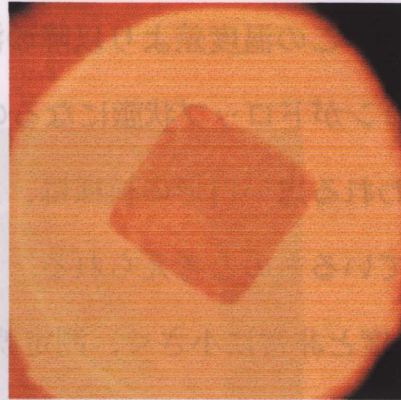
(2) 目視による融点決定と保持温度の誤差

前節でも記したが、温度測定にはカーボンるつぼ底に設置した熱電対を用いて行なった。しかし、サンプルの位置と熱電対の位置の違いから、設定温度に誤差が生じると考えられる。そこで本実験では、実験炉上部に取付けた覗き窓から直接ドロップサンプルを覗き、シリコンが融解する融点を目視・確認した後、その時の熱電対の出力との差をサンプルと測定点との温度差と考え、設定温度を校正する方法を取った。具体的には次の通りである。シリコン原料が融解する様子を示した写真をFig.2-7示す。温度が融点より低い1400℃の場合 (Fig.2-7 (a))、シリコン原料に何の変化も見られないが、融点近くの温度に達するとシリコン原料はその表面が黒みがかると同時に丸みを帯びてくるようになる (Fig.2-7 (b))。この状態で保持すれば徐々にシリコンは融解するが、非常に時間が掛かる。そこで確認のためこの状態より約1℃以内で昇温させると完全にシリコンは融解状態に変化するため (Fig.2-7 (c))、我々はFig.2-7 (b)の状態の時の温度を

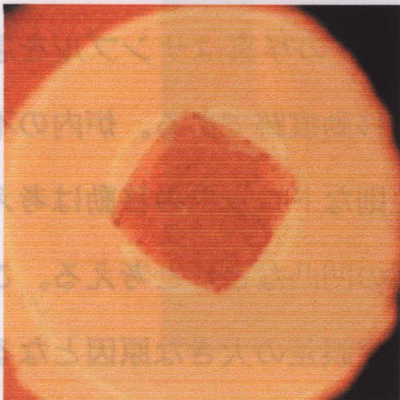
Fig.2-7 Photographs of the *in situ* observation of melting silicon material.



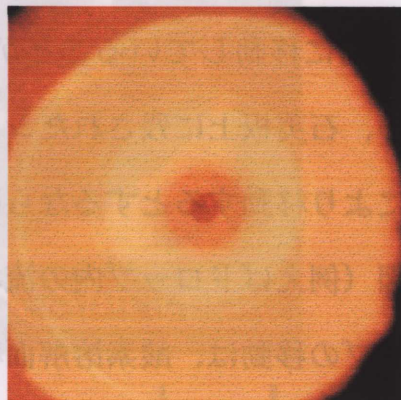
(a) 1400°C



(b) 1415°C



(c) 1416°C



(d) Desired temperature

Fig.2-8 Photograph of the trace of moving

Fig.2-7 Photographs of the *in situ* observation of melting silicon material.

「融点」と定義し、カーボンるつぼ底に設置した温度測定用の熱電対と「融点」との温度差を読み取った。（炉内の圧力条件を20Torrに設定した場合、この温度差は約10～15℃であった。）この温度差より以降の温度を補正しながら目標温度まで昇温させると、完全にシリコンがドロップ状態になるのを確認した（Fig.2-7(d)）。なおシリコンドロップ表面に現われる黒い円形の模様は、カーボンるつぼの蓋にあるのぞき窓が、融液に反射して映っているものと考えられる。この温度校正法を用いれば設定温度の測定誤差はあって1℃程度と非常に小さく、測定誤差の大きな要因になることは考えにくい。

(3) 石英板上のシリコンドロップの移動

ドロップサンプルを一定温度、一定圧力で保持している間、石英板上をシリコンドロップが不規則に移動していることが目認された。Fig.2-8の写真はサンプルを急冷・固化した後の、石英板上に残されたシリコンドロップの移動痕跡である。炉内の不均一な温度分布により移動するとするならばこのような不規則なドロップの移動は考えにくく、別の要因（例えばドロップ内の流れや石英侵食断面の凹凸など）と考える。この不規則なドロップの移動は、酸素溶解面積を変化させ、測定誤差の大きな原因となる。そこで本実験では石英板に乗せるシリコン量に合わせて石英板を小さく切断し、ドロップが移動できないような石英板を準備することで、対処した。

(4) 石英自身の重量変化

実験当初、石英板はシリコン融液と接していなければ、重量変化を起こさないものと考えていたが、実験を重ねるうちに石英単独でも重量変化が認められることが分かった。実験前後の重量変化から酸素溶解速度は直接算出されるため、ドロップサンプル以外の重量変化は測定値の正確さを問う上では致命的となる。そこで、石英自身の重量変化の原因の追及と補正方法について述べる。

Fig.2-9はブランク石英板とカーボンるつぼの間に何も敷かない場合（○プロット）、SiC板を敷いた場合（△プロット）、PBN板を敷いた場合（●プロット）のブランク石

英の重量変化を示す。実験は温度を1450℃を一定とし、5時間保持した。このグラフからPBN板を用いることにより石英自身の重量変化を極力抑制できることが分かった。言い換えれば、「石英がカーボン、もしくはカーボンを含む物質と直接接している場合は(2-15)式で表わされる還元反応が生じ¹⁰⁾」、石英板自身の重量が変化するが、PBN板

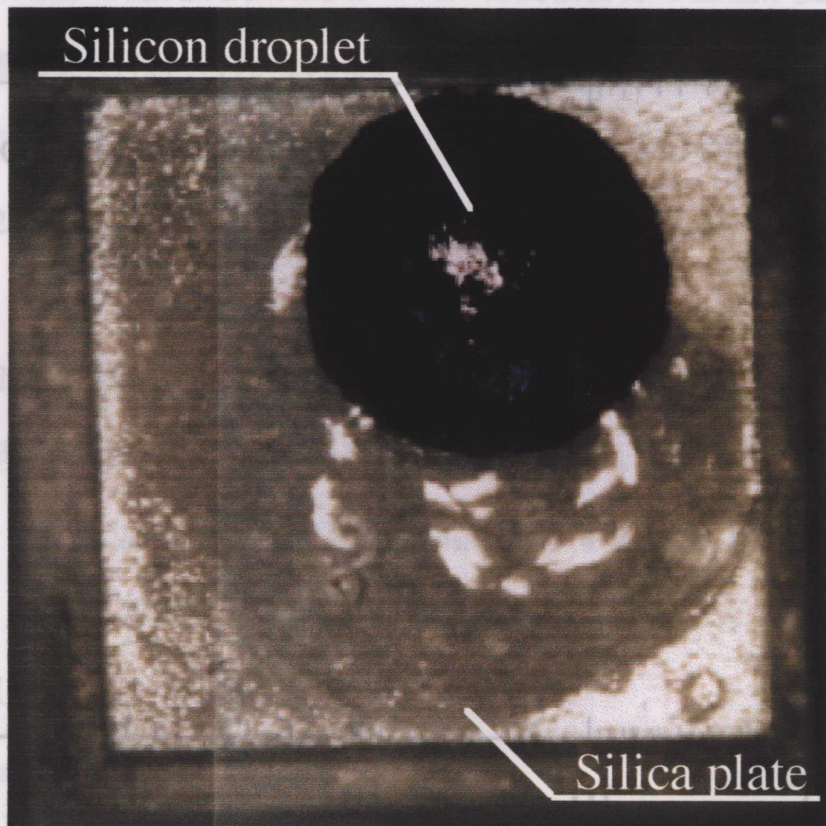


Fig.2-8 Photograph of the trace of moving silicon droplet.

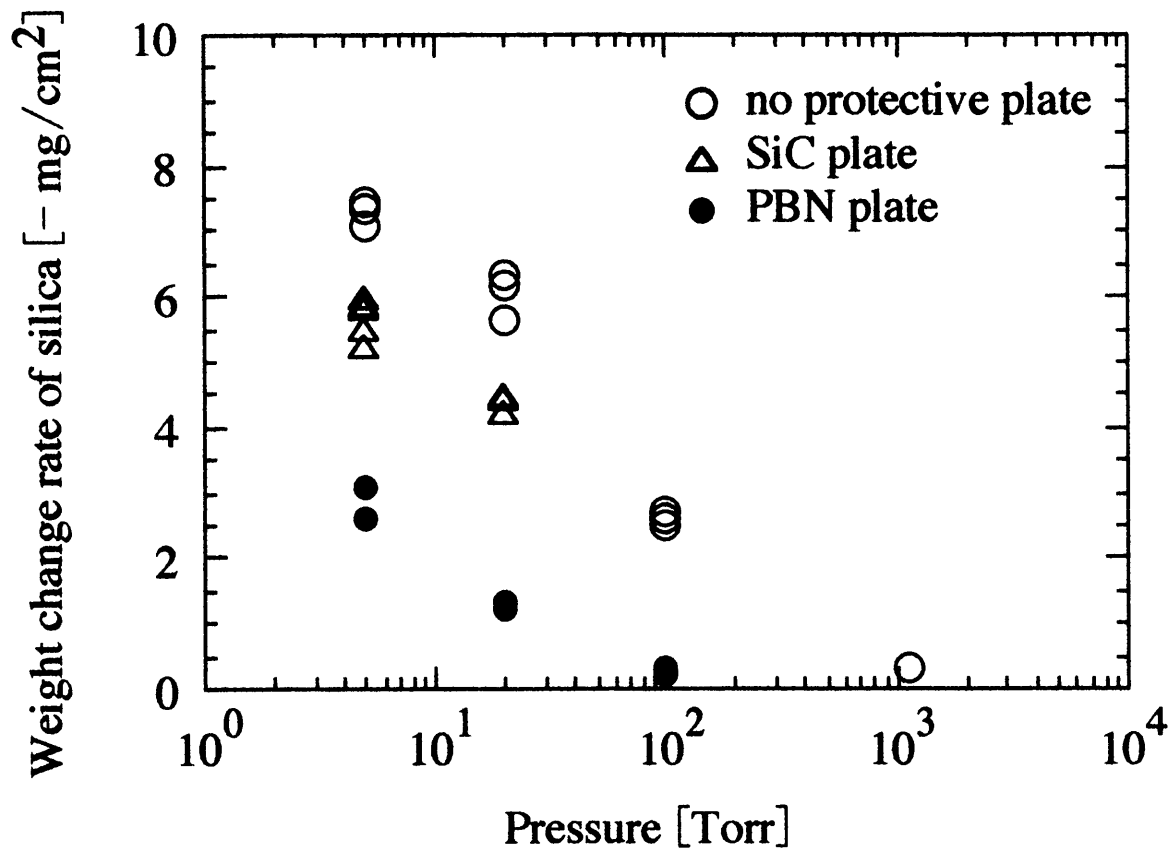


Fig.2-9 Weight change of the blank silica plate treated at 1450°C for 300 min.

英の重量変化を示す。実験は温度を1450℃を一定とし、5時間保持した。このグラフからPBN板を用いることにより石英自身の重量変化を極力抑制できることが分かった。言い換えれば、石英がカーボン、もしくはカーボンを含む物質と直接接している場合、(2-15)式で表わされる還元反応が生じ¹⁰⁾、石英板自身の重量が変化するが、PBN板がこの反応を遮断したものと考えられる。その結果、何も敷かず50mgのシリコンドロップを用いて溶解速度を測定した場合の測定誤差が約±10%であったのに対し、PBN板を敷くことで約±2%にまで軽減することができた。



しかし、PBN板を敷いてもわずかながら石英自身の重量変化が認められていることが分かる。その理由について、以下の事項を挙げてみた。

- (a) 炉のリークにより、炉内に酸素が混入し、炉内ホットゾーンのカーボンと反応し（(2-16)式）、還元性の高いCOガスを発生した。このガスが石英板に直接作用した（(2-17)式）。



- (b) アルゴンガスに含まれている酸素原子が(a)と同様の振るまいをした。
(c) 石英が昇華した。

本実験で用いた実験炉のリーク速度を算出した結果、約 $2.9 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ であった。本実験で用いたアルゴンガスはA級純アルゴンであり、酸素不純物濃度は0.2ppmであった。もし仮に炉のリークにより炉内に混入した酸素原子と、炉内に流入されているアルゴンガス中に含まれている酸素原子の全てが、ホットゾーン内のカーボンと(2-16)式によりCOガス化し、(2-17)式により石英板に作用したとすると、石英板の重量変化は約5.6mgと見積ることができる。この値はFig.2-9で示した重量変化を大きく上回っている。石英の昇華による重量変化は上記推算値よりはるかに小さく、昇華が石英自身の重量変化の直接の原因とは考えにくい。したがってPBN板を用いたにも関わらず石英自身が重量変化を起こした主な理由は、炉のリークによる酸素原子の混入と、アルゴンガス

中に含まれる酸素原子の影響であることが分かる。

正確な溶解速度の測定を目的にしている以上、この石英自身の重量変化をあらかじめ算出もしくは実験中に同時に測定し、ドロップサンプルの重量変化に対し何らかの補正を施す必要がある。そこで我々は以下のような方法を取った。実験中、ドロップサンプル以外にシリコンを乗せない石英板（ブランク石英）を用意し、実験後のドロップサンプルの重量変化量からブランク石英の重量変化量を差し引き、正味の反応量を算出する方法である。炉のリークや流入アルゴンガス中からの酸素混入による上記の測定誤差の原因は、直接COガスが石英表面に接することにより生じることから、補正の際、石英とガスが接する表面積を算出し、単位面積辺りの石英自身の重量変化値を用いた。

2.3.3 従来の報告値との比較

前節まで述べてきた測定方法により、実際にドロップ法を用いて酸素溶解速度値を測定した。得られた溶解速度値については従来報告されている測定値と比較検討した。

Fig.2-10 はドロップ法によって得られた溶解速度値と、従来報告されている溶解速度値^{4,7,11)} とを温度に対してプロットしたグラフである。Chaney and Varker^{4,5)}、Hirata and Hoshikawa⁶⁾ およびAbeら⁷⁾ による測定方法は、2.1節で記したように、CZ-シリコン単結晶育成用に使われる大型の石英るつぼ内に満たされたシリコン融液内に石英棒を一定時間浸して、実験前後の重量変化から酸素溶解速度を算出する方法である。この方法を以降、「従来法」と呼ぶことにする。Huangら¹¹⁾ は、直径1cm、高さ1cmの小さなるつぼの中に1gのシリコン融液を満たし、5時間保持後、同様に重量変化を測定し溶解速度を算出するという方法である。この方法を「小型るつぼ法」と呼ぶことにする。まず小型るつぼ法によれば従来法の測定結果の約2倍の測定値が得られることが分かる。これはシリコン融液の量が小型るつぼを使用することによって減少したため、融液内を移動する酸素の輸送プロセスが促進されたためであると考えられる。続いてドロッ

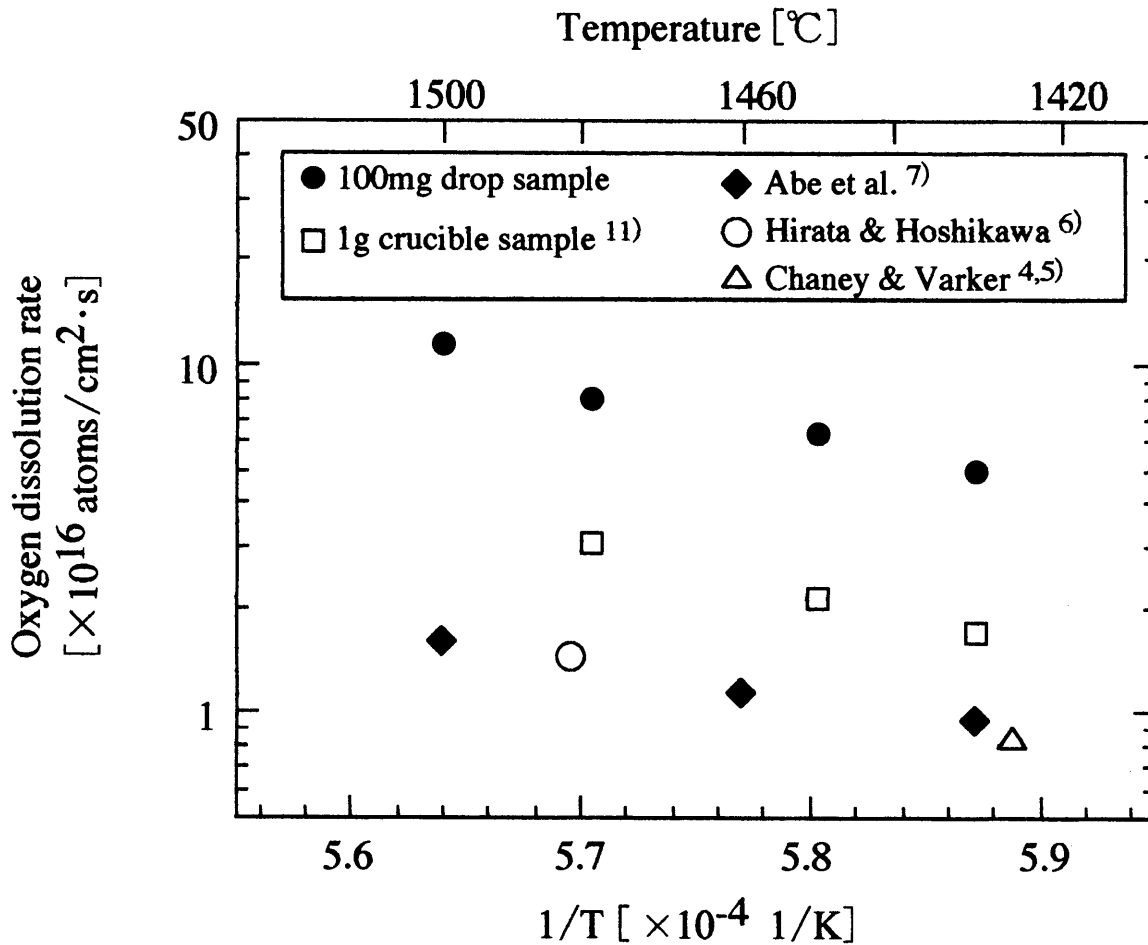


Fig. 2-10 The oxygen dissolution rate obtained from 100 mg sessile drop samples at 20 Torr. Data from ref. 4,5, and ref. 6 at 10 Torr, ref. 7 at 760 Torr and ref. 11 at 20 Torr are also presented for comparison.

ブ法による測定値を見てみると、小型るつぼ法の約3倍、従来法と比べれば実に一桁近く速い、約 10^{17} [atoms/(cm²·s)] の溶解速度が得られることが分かった。小型るつぼ法より速い溶解速度が得られた原因は二つ考えられる。一つはシリコン融液の減量により融液内酸素輸送プロセスが促進されたこと。もう一つは、ドロップ法を用いることで、溶解面積（石英とシリコン融液との接触面積）に対する蒸発面積（シリコン融液の表面積）の比が大きく取れ、シリコン融液表面からの蒸発プロセスが促進されたことである。すなわちドロップ法を採用することで従来法や小型るつぼ法に比べ、融液内の輸送プロセスと、融液表面からの蒸発プロセスがともに促進されるため、溶解プロセスが律速過程に近づいたと考えることができる。

今後、溶解プロセス、溶解反応機構を定量的に議論する場合、他のプロセス（融液内の輸送プロセス、融液表面からの蒸発プロセス）の影響を極力排除し、溶解プロセスを律速にさせた状態で、議論しなければならない。そこでドロップ法によりどの程度溶解プロセスが律速過程に近づいたのかを検討する必要がある。そこで次節以降では、融液内の酸素輸送プロセスに着目した、シリコンドロップ量を変化させた実験（2.3.4節）および磁場印加により融液内の対流を抑制させた実験（2.3.5節）、反応や拡散移動に着目した、圧力・温度をパラメータにした実験（2.3.6節）および雰囲気中のガス流速を変化させた実験（2.3.7節）について、検討を行なった。

2.3.4 シリコンドロップ量の影響

2.3.3節の実験結果から、従来法および小型るつぼ法よりシリコン融液量が少量であるドロップ法では、シリコン融液内の酸素輸送が非常に促進され、結果的に大きな溶解速度値が得られることが分かった。ここではシリコン融液内の酸素輸送プロセスに着目し、石英板に乗せるシリコンの量を変化させ、酸素溶解速度の及ぼす融液内酸素輸送プロセスの影響を調べた。

Fig.2-11 にシリコン量を様々に変化させた時の溶解速度値の変化の様子を示す。炉内アルゴン圧は20Torrで一定とした。このグラフよりシリコン量が減少すると、溶解速度値が増加していることが分かる。完全に溶解律速に達したとするならば、融液内の輸送プロセスは十分速く、溶解速度は融液量の増減に関わらず一定値を取るものと考えられる。しかし本実験で適用した20~170mgのドロップ量では融液内の移動プロセスの影響を完全に消すことが出来ず、結果的に完全な溶解プロセスの律速過程は得ることが出来なかったと考えられる。

2.3.5 磁場印加による対流抑制効果

融液内の輸送プロセスを制御するもう一つの方法として、融液に磁場を印加し、融液内の対流を制御することを考えた。

もともとシリコンの様な導電性の融液に直流磁界を印加するとローレンツ力により融液の（対流による）運動にブレーキがかかる^{12,13}。この現象をWittら¹⁴はInSb結晶成長に適用して熱対流の抑制を確認するとともに不規則な結晶縞がなくなるとの報告をした。Hoshiら¹⁵は、この技術をCZシリコン結晶育成に応用し、対流抑制とともに酸素制御に有効であると報告した。その後磁場を印加させ、対流をコントロールした実験や酸素濃度を制御した実験は数多く報告されている¹⁶⁻¹⁹。本研究ではこの磁場印加の手法を用いて、ドロップ内に対流が生じているかどうかの確認と、もし対流が存在していればその対流を制御することで、酸素溶解速度に及ぼす対流の影響を調べることにした。

Fig.2-12 に磁場印加装置を備えた実験炉外観写真を示す。この磁場装置はドロップサンプルの位置に最大3,000ガウスの縦磁場を印加することが可能である。実験方法は3.3節に記した通りであるが、シリコンドロップが融液状態である時に常に磁場を印加した。磁場の強度は2,500ガウスに調整し、縦磁場を印加した。

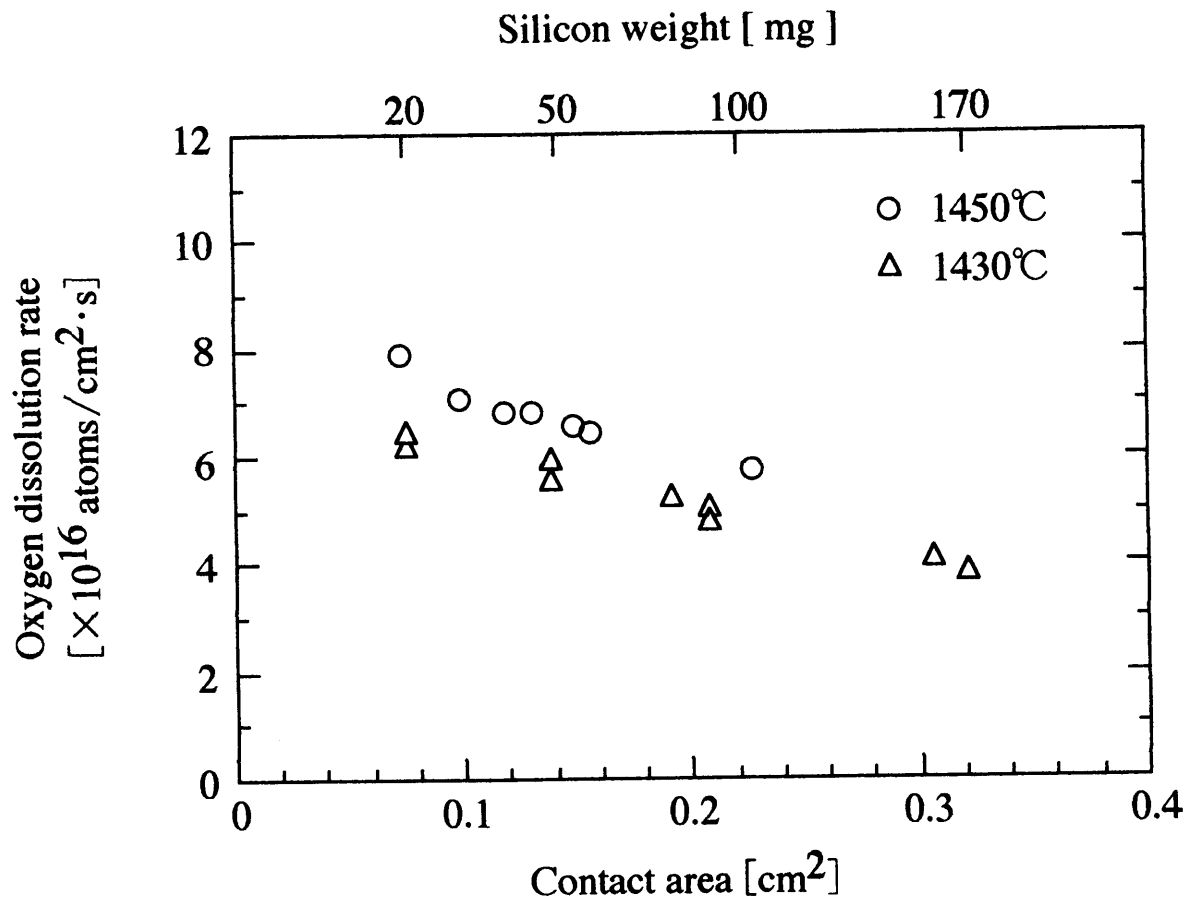


Fig. 2-11 Effect of the contact area between the silica plate and the silicon melt on the oxygen dissolution rate at 20 Torr at different temperatures.

Fig.2-13 に酸素溶解速度に及ぼす磁場加の効果を示す。20 Torr, 1450°C の条件下で、酸素溶解速度を測定した。結果として、磁場加の有無にかかわらず、酸素溶解速度はほぼ等しいことがわかった。これは、酸素溶解速度が主に界面反応によるものであるため、磁場の影響が小さいと考えられる。

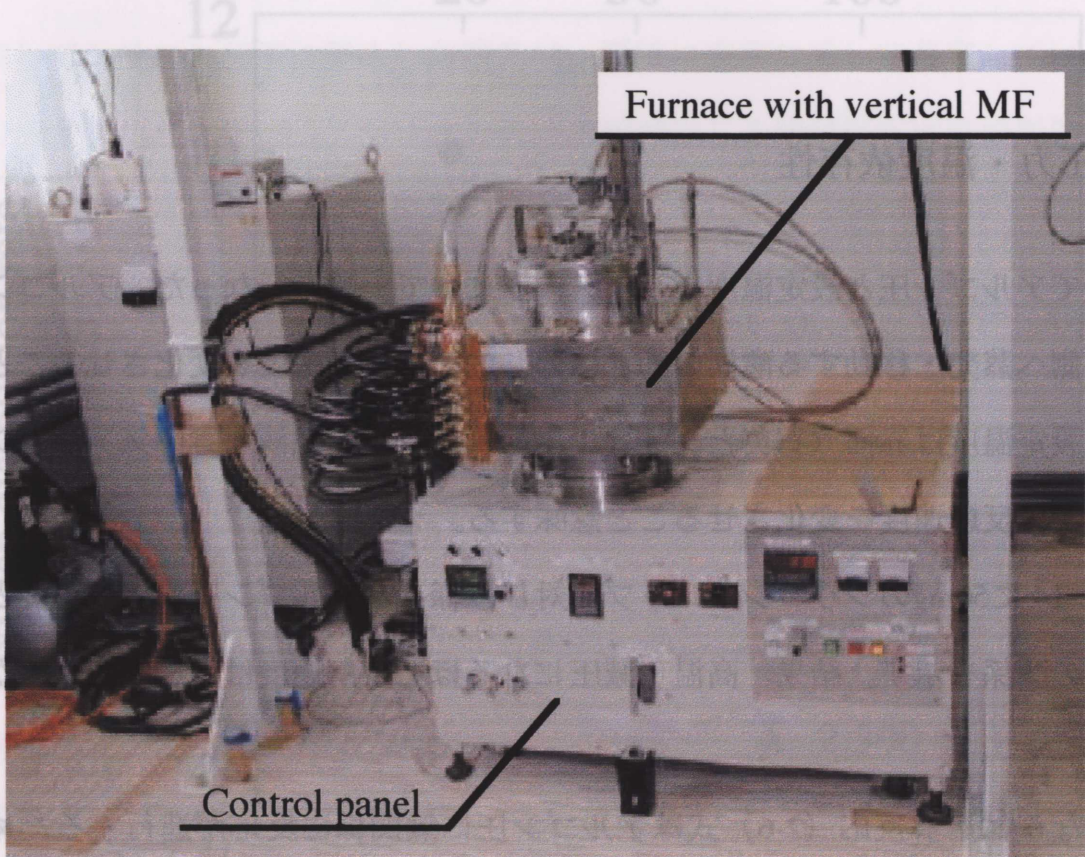


Fig.2-12 Photograph of the experimental apparatus with vertical magnetic field.

Fig.2-13 Effect of magnetic field on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20 Torr. The figure shows a graph of oxygen dissolution rate versus magnetic field strength. The data points are plotted for different magnetic field strengths, and the resulting lines are nearly horizontal, indicating that the oxygen dissolution rate is almost independent of the magnetic field strength.

Chapman-Enskog⁽²⁰⁾ によれば、シリコン結晶表面で発生する SiO₂ の蒸気圧は、シリコン結晶の表面積に比例して増加する。したがって、シリコン結晶の表面積が増加すると、SiO₂ の蒸気圧も増加する。これは、シリコン結晶の表面積が増加すると、シリコン結晶の表面積が増加する。

Fig.2-13 に酸素溶解速度に及ぼす磁場印加の影響を示した。実験は1450℃、20Torrの条件下で行なった。磁場を印加した結果、どのドロップ重量に対しても酸素溶解速度が約15~20%減少した。すなわちドロップ内には少なからず対流が存在しており、磁場の印加によりその動きが抑制され、同時に酸素の移動も抑制されたと考えられる。

2.3.6 圧力・温度依存性

続いてアルゴン圧と設定温度をパラメータにして実験を行なった。アルゴン圧の変化はガス側へ蒸発・移動する酸素の動きに対し、その移動速度を変化させることを意味し、また設定温度は界面（石英とシリコン融液、シリコン融液と雰囲気アルゴンガスの両界面）での反応速度を変化させること意味する。

Fig.2-14 に50mgのシリコンドロップに対し、様々なアルゴン圧および温度と酸素溶解速度との関係を示す。結果、高温・減圧になるほど溶解速度は増加することが分かった。

本来ならば溶解反応(2-6)式はアルゴン圧に無関係に反応が進行するため、完全な溶解律速な状態が成り立っていれば、溶解速度はアルゴン圧の影響を受けず、一定値を取るものと考えられる。しかしFig.2-14の結果は明らかにアルゴン圧の影響を受けており、しかも温度が上昇するに従いグラフの勾配は大きくなっていることから、高温ほどアルゴン圧の影響を強く受けていることが分かった。

本節の最初にも述べたように、アルゴン圧の変化はガス側へ蒸発・移動する酸素の動きに対し、その移動速度を変化させることを意味している。そこで融液表面からの蒸発プロセスに着目し、上記の現象を掘り下げて考察した。

Chapman-Enskog式²⁰⁾によれば、シリコン融液表面で発生するSiOガスがアルゴン側へ拡散する際の拡散係数 D を(2-18)式にて見積ることができる。

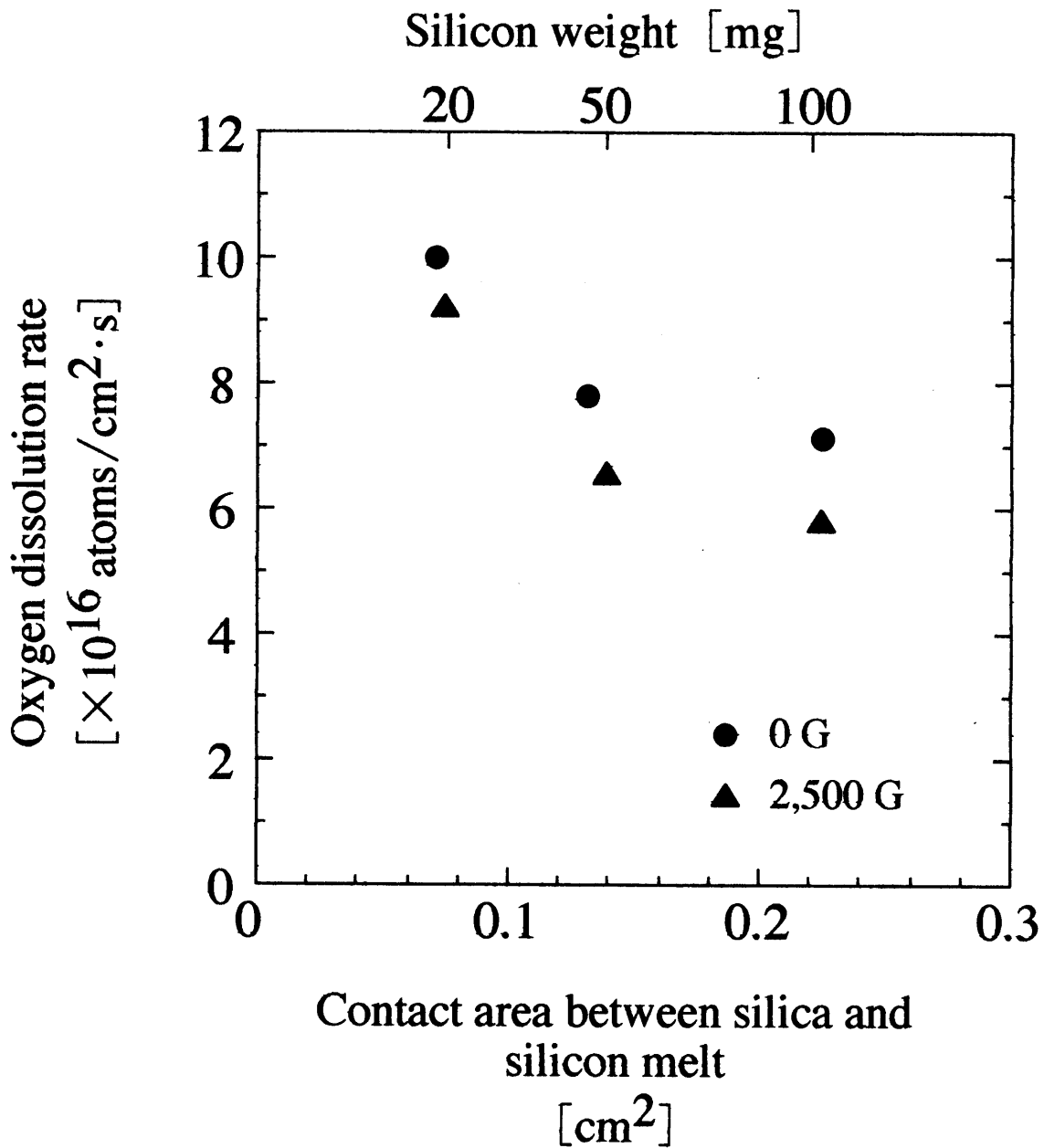


Fig.2-13 Effect of magnetic field on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr.

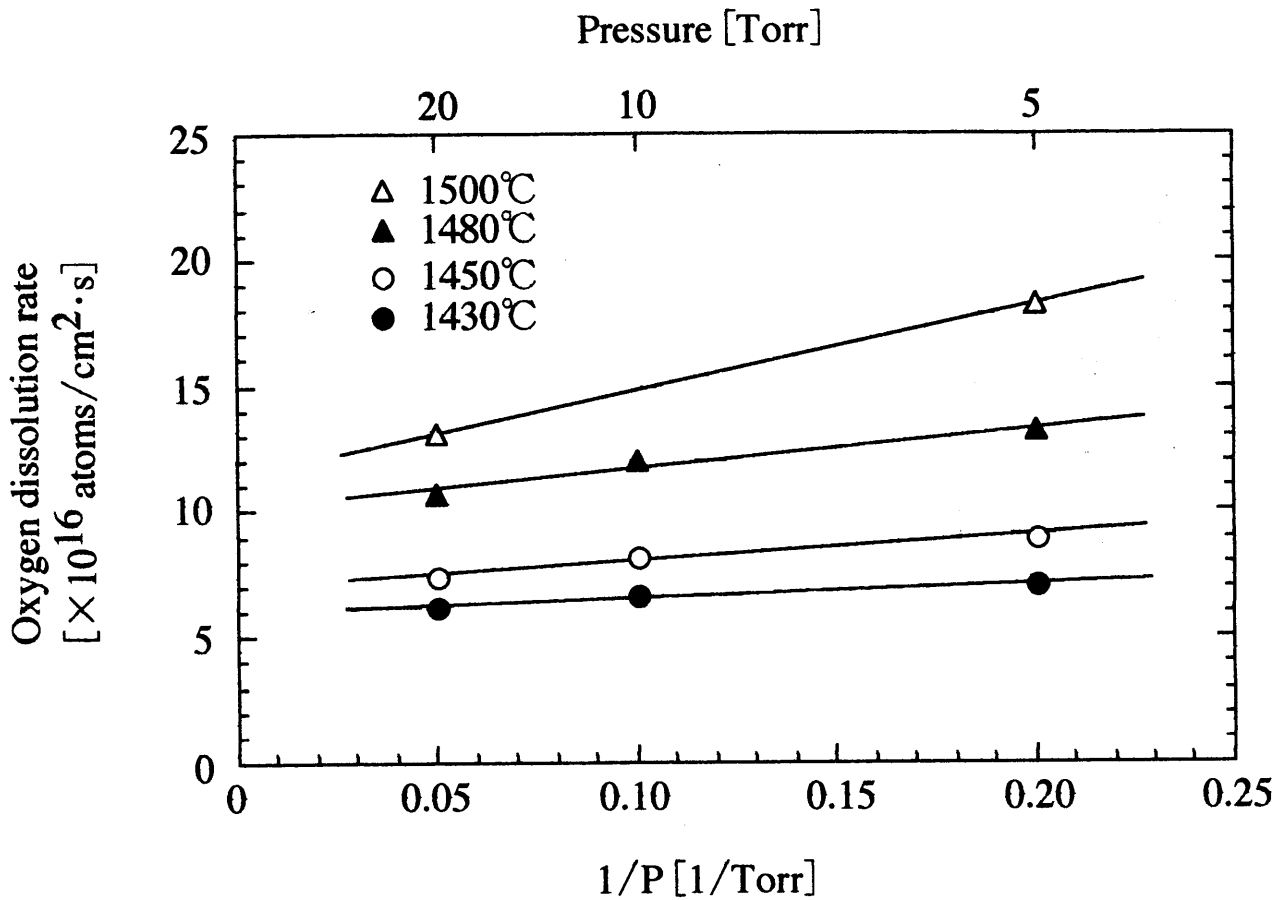


Fig. 2-14 Dependence of the oxygen dissolution rate on Ar pressure for 50 mg drop samples at different temperatures.

$$D = \frac{0.0026 T^{1.5}}{P M_{AB}^{0.5} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (2-18)$$

Fig.2-1, 2-2 で示したように、ドロップ法を用いる利点は、融液内の移動距離を短くし、結果として融液内の酸素移動速度を速めることができる点にある。言い換えれば、石英から溶解してシリコン融液に混入した酸素は、瞬時に表面に達して蒸発していくため、表面での蒸発プロセスが石英/シリコン融液界面で生じる溶解反応に直接影響を及ぼすと考えられる。一定温度で保持した場合（蒸発の反応速度が一定の場合）、低圧になれば(2-18)式から拡散係数が大きくなり、蒸発の反応後の表面からの拡散移動が促進され、結果的に溶解速度の促進につながるものと考えられる。このことはFig.2-14の実験結果を定性的に説明できる。しかし、低温で一定とした場合（1430℃の場合）、反応速度が遅くなるため、拡散移動の促進にも関わらず溶解速度への影響は小さくなっている。このようにガス側の拡散係数の推算式から、実験結果が定性的に説明されることから、溶解速度は蒸発プロセスにも影響を受けていることが予想される。さらにガス側への拡散と溶解プロセスの関わりを調べるため、アルゴンガスの流速に着目し、ガス流量を変化させた実験については2.3.7節で述べる。

続いてFig.2-14 から酸素溶解速度の活性化エネルギー ΔE を算出した。一般に活性化エネルギー ΔE は以下のように表わすことができる。

$$(\text{Dissolution rate}) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2-19)$$

Fig.2-14 を(2-19)式に則するように、温度を横軸に取りプロットし直すとFig.2-15のようになる。この図の傾きの平均値から活性化エネルギー ΔE を算出すると、約 3.1×10^5 [J/mol] が得られた。Abeら⁷⁾ はCZ結晶育成用に使用される大型の石英ろつばにシリコン融液を充たし、その中に石英棒を浸して測定する、いわゆる「従来法」(2.3.3節参照)により酸素溶解速度を測定し、同時に活性化エネルギーを算出している。

Abeらの報告値によると活性化エネルギーは $\Delta E = 5.1 \times 10^5$ [J/mol] とあり、ドロップ

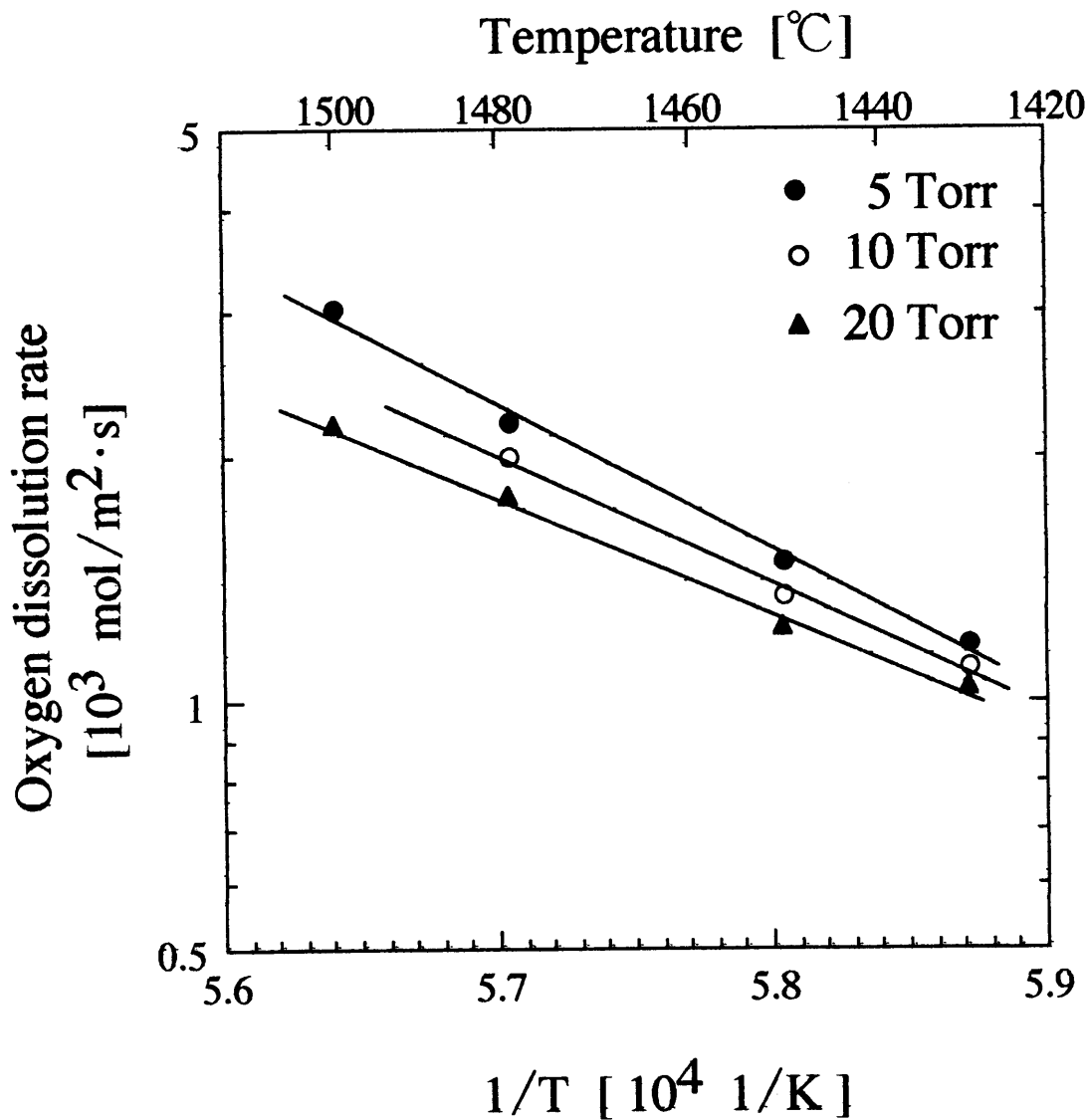


Fig. 2-15 Dependence of the oxygen dissolution rate on Ar pressure for 50 mg drop samples at different temperatures. This graph rewrites fig.2-14 according with eq.(2-15).

法での活性化エネルギーの方が小さいことが分かる。その他にも、シリコン融液に溶け込む酸素飽和濃度に関する研究が、Table 1-1 に示したように幾つか報告されており、この表からも活性化エネルギーを算出することが出来る。Table 2-1 に本研究およびAbeらの実験結果を合わせて、Table 1-1 より算出された活性化エネルギー ΔE をまとめた。Huangら、Togawaらの実験データを除けば、本研究で得られた活性化エネルギーは小さい値を示していることが分かる。すなわちドロップ法を用いて溶解速度を測定すると、溶解反応 (2-6) が比較的速く進行することが、活性化エネルギーの観点からも確認できる。

2.3.7 雰囲気ガス流れの影響

アルゴン圧・温度を一定に設定し、実験炉内に流入するアルゴン流量のみを変化させた。Fig.2-16 はガス流量と溶解速度との関係を示した実験結果である。実験は1450℃、20Torr の条件で行なった。この図より流量を減少させると、明らかに溶解速度が減少していることがわかる。すなわちガス流量の減少によりシリコンドロップ表面のSiO₂ガスの蒸発に関する濃度境界層厚みが増加し、蒸発速度が減少する。その結果、溶解速度はこの蒸発プロセスの鈍化に影響され減少したと考えられる。

Machidaら²¹⁾ はCZシリコン結晶育成中に雰囲気アルゴンの流速やアルゴン圧を変化させ、シリコン結晶内に混入する酸素濃度の変化を調べた。彼らは、一般にガス圧の増加もしくはガス流速の減少により結晶内酸素濃度が増加するのは、融液表面から蒸発する酸素量が減少することに関係があると述べている。本研究において、2.3.6節で得たガス圧の増加による溶解速度の減少、および本節でのガス流速の減少による溶解速度の減少は、融液表面での蒸発速度の減少が原因である、と考えたが、Machidaらの考え方に基づけば妥当であると言える。

Table 2-1 Activation energy for the chemical reaction, " $\text{SiO} \rightleftharpoons \text{Si} + 2\text{O}$ ".

Activation energy ΔE [J/mol]	
Our work	3.10×10^5
Abe et al. 7)	5.10×10^5
Carlberg 14)	3.72×10^5
Ekhult and Carlberg 15)	3.48×10^5
Organ and Riley 18)	9.51×10^5
Hirata and Hoshikawa 16)	3.33×10^5
Huang et al. 17) Togawa et al. 19)	0.53×10^4

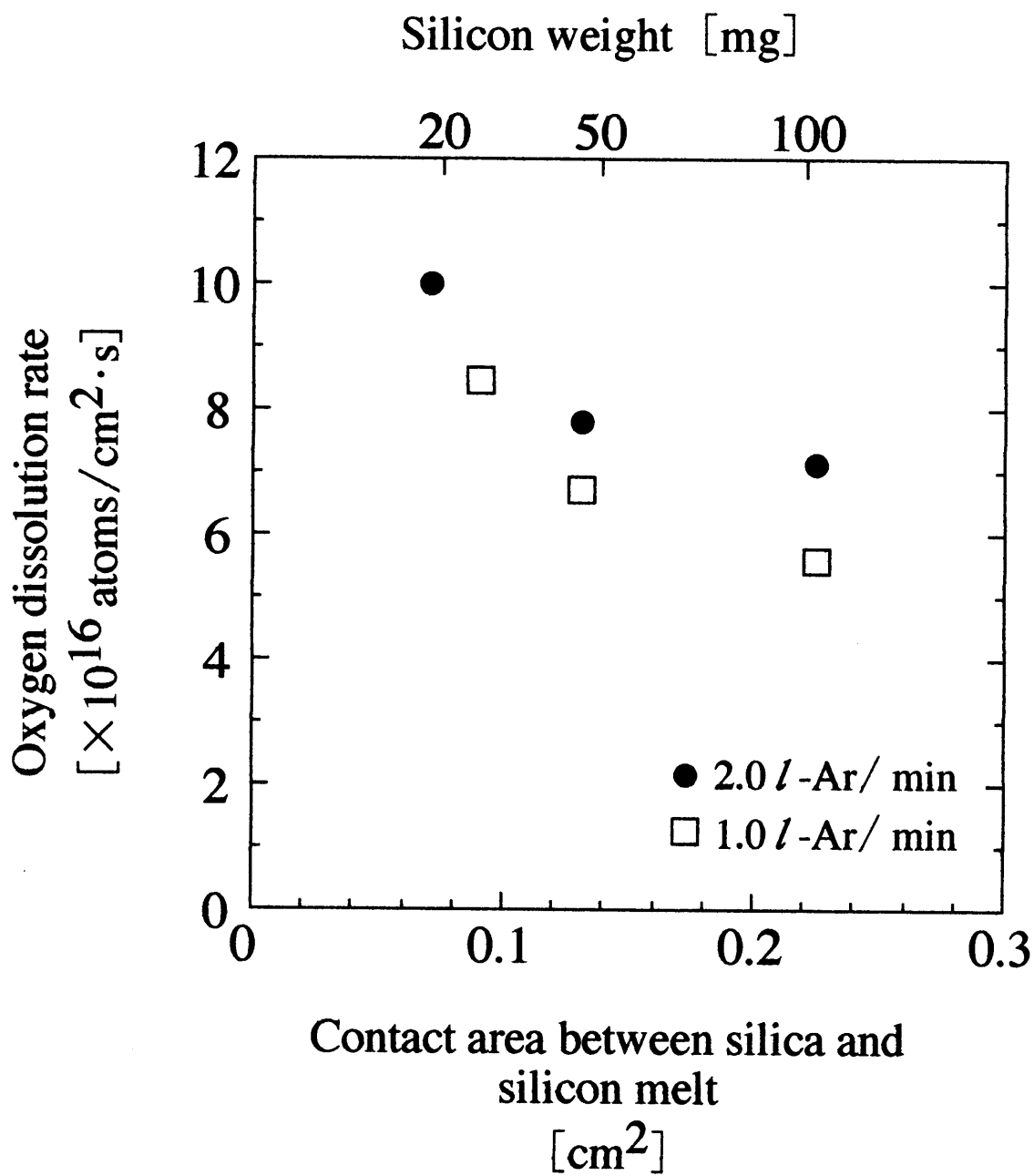


Fig.2-16 Effect of flow rate of argon gas on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr.

2.3.6節での溶解速度の圧力依存性、そして本節のアルゴンガス流量の依存性に関する実験結果を合わせて考えると、現在の実験条件では、溶解速度は蒸発プロセスの影響をも受けていることになる。2.3.4節および2.3.5節から融液内の輸送プロセスの影響も受けていることを考えると、現在の実験条件では完全な溶解律速段階は達成できていないことが分かる。しかし、非常に単純な実験装置と方法により、従来報告されている実験条件よりもより溶解律速に近い条件で溶解速度が算出できたことは、界面での反応機構の解明を行なう上で、貴重な情報が得られたものと考えられる。またモデルが単純であるため数値解析のモデルを立てやすく、第4章では本章の実験結果を用いた解析的な現象解明を試みる。ここでは酸素の界面（石英／シリコン融液、シリコン融液／アルゴンガスの両界面）での反応機構や融液内の対流現象など、定量的に考察する。

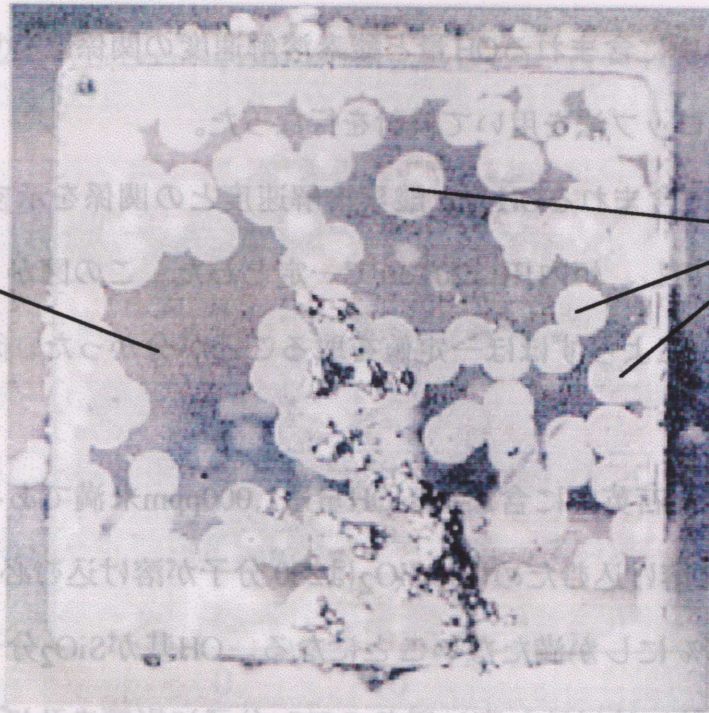
最後にドロップ法を用いて石英の材質の違い（OH含有量の違い）と酸素溶解速度との関係について検討した。

2.3.8 石英の材質の影響

実際のCZ-シリコン結晶育成ではシリコン融液を保持するために石英るつぼを使用するが、この石英るつぼには、その製造法により様々な種類が存在する。使用する石英るつぼの種類によっては不純物濃度など顕著に違う。結晶育成中、石英るつぼはつねにシリコン融液に溶け込む事を考慮すると、石英の材質と溶解速度の関係を調べることは非常に重要である。

Ikariら²²⁾は石英のOH含有量(ppm)とシリコン融液と石英界面で生成する中間層の生成速度の関係について実験的に検討している。Ikariらの実験は、石英板をシリコン融液に一定時間浸け、石英表面に生じる中間層の生成の様子を直接観察あると言うものである。Fig.2-17にIkariらが観察した中間層の様子を示す。中間層は図中の茶褐色で円形状をした領域のことを指し、その組成はシリコンリッチな結晶相のクリストバライトであるとの報告²³⁾がある。この中間層が結晶育成中に剥離し、融液浮遊異物となって結

Silica glass



Interfacial phase

Fig.2-17 Photograph of the interface between silica glass and silicon melt after silica glass was dipped into silicon melt²²⁾.

晶の有転移化につながる恐れがある。さて、Ikariらの実験結果であるが、OH含有量の高い石英ガラスとシリコン融液が接すると中間層の生成が促進されると報告している。一方、Huangら¹¹⁾は中間層の生成は酸素の溶解速度と密接に関係しているとの報告をしている。具体的には、溶解速度の速い条件（高温・低圧）になると中間層の生成密度は小さくなり、溶解速度が十分速くなるとやがて中間層が消滅するとの実験結果を示した。そこで我々は石英中に含まれるOH量と酸素溶解速度の関係について明らかにする必要がありと考へ、ドロップ法を用いて検討を行なった。

Fig.2-18 に石英中に含まれるOH量と酸素溶解速度との関係を示す。実験は50mgのシリコンドロップを使用し、炉内圧は20Torrで一定とした。この図から酸素溶解速度は石英中に含まれるOH量によらずほぼ一定値を取ることが分かった。理由は次のように考へた。

まず本実験で用いた石英中に含まれるOH量は1,000ppm未満であるため、一分子のOH基がシリコン融液に溶け込むためには SiO_2 は280分子が溶け込む必要がある。言い換えればその影響は0.36%にしか満たないことになる。OH基が SiO_2 分子内に複雑に混入していて、シリコン融液に溶け込む際に周りの SiO_2 分子に影響を及ぼしながら溶解すると考へて5倍の溶解量を考へたとしても、その影響は2%にも満たないことが分かる。

実際の結晶育成ではシリコン融液は多量に存在し、融液内の酸素輸送プロセスが酸素移動系全体の律速過程であることを考へすれば、異なるOH基を持つ石英を使用しても、石英から溶け込む酸素量は変化しないことが分かる。

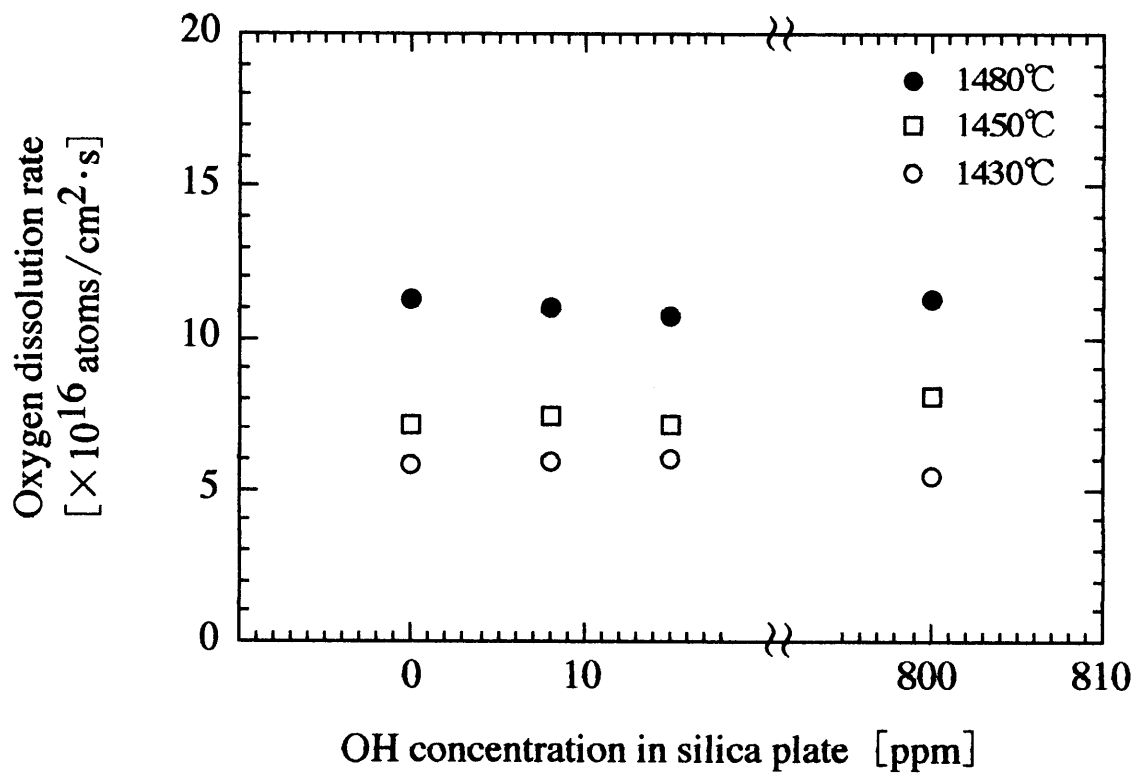


Fig. 2-18 Effect of OH content in different silica materials on the oxygen dissolution rate obtained using 50 mg drop samples at 20 Torr of Ar gas.

2.4 第2章のまとめ

本章では、石英からシリコン融液に溶け込む酸素の溶解速度の測定法としてドロップ法を提案し、その測定方法、得られた実験結果とドロップ法の特徴などを述べた。以下に実験で得られた知見をまとめる。

- (1) ドロップ法を用いる場合、熱処理後の石英自身の重量変化が最大の測定誤差要因となることが分かった。そこで石英板とシリコンドロップとの間にPBN板を敷くこと、ブランク石英を用意し、単位表面積あたりの石英自身の重量変化から重量変化量を補正すること、の2点で対処した。
- (2) ドロップ法を用いると、従来より報告されている酸素溶解速度値に比べてほぼ一桁近く大きい、約 10^{17} [atoms/(cm²·s)] という溶解速度値が得られた。
- (3) 酸素溶解速度に及ぼす、融液内の酸素輸送プロセスの影響について、シリコンドロップ量を変化させた実験と磁場印加実験により検討した。磁場印加実験によりドロップ内に対流が存在していることが確認され、融液内の酸素輸送プロセスは幾分促進されているものと考えられるが、シリコン量を極力減らしても溶解速度は上昇することから、溶解プロセスは融液内の輸送プロセスの影響を未だ受けていることが分かった。
- (4) 酸素溶解速度はアルゴン圧、アルゴン流量に大きく依存しており、溶解プロセスが蒸発プロセスの影響を受けていることが確認された。
- (5) 石英中に含まれているOH濃度と酸素溶解速度との関係をドロップ法を用いて実験を行なったところ、酸素溶解速度は石英中のOH濃度に無関係であることが分かった。

2.5 使用記号

a	: シリコン融液と反応した石英量	[mol]
A	: 頻度因子	[J/mol]
b	: 石英からシリコン融液に溶け込む酸素原子量	[mol]
c	: シリコン融液表面から蒸発する酸素原子量	[mol]
C_S	: 石英/シリコン融液界面での酸素濃度	[mol]
C_{m1}, C_{m2}	: シリコン融液中の酸素濃度	[mol]
C_{sur}	: シリコン融液/雰囲気ガス界面での酸素濃度	[mol]
C_{∞}	: 無限遠での酸素濃度	[mol]
d	: ドロップ頂点での曲率半径	[m]
D_g	: ガス中へ拡散する酸素の拡散係数	[m ² /s]
D_m	: シリコン融液中へ拡散する酸素の拡散係数	[m ² /s]
E	: 活性化エネルギー	[J/mol]
g	: 重力加速度	[m/s ²]
h	: ドロップ高さ	[m]
H	: Henry 定数	[Pa·m ³ /mol]
$k_{1\sim3}$: 液境膜物質移動係数	[m/s]
k_4	: ガス境膜物質移動係数	[mol/(m ² ·s·Pa)]
K	: 総括物質移動係数	[m/s]
M	: モル重量	[g/mol]
N_O	: 酸素流束	[mol/(m ² ·s)]
P	: 圧力	[bar]
R	: ドロップ表面の形状関数 ($R = R(z)$)	[m]
R_d	: シリコン融液中を酸素が移動する距離	[m]

R_1, R_2	: ドロップ表面形状の曲率半径	[m]
R'	: ガス定数 (=8.314 [J/(mol·K)])	[J/(mol·K)]
T	: 温度	[K]
x	: 実験前に準備した石英量	[mol]
y	: 実験前に準備したシリコン原料の量	[mol]
z	: 鉛直方向 (ドロップの高さ方向) 座標	[m]
ΔW	: 実験前後の重量減少量	[g]

ギリシャ文字

γ	: 表面張力	[N/m]
δ	: 境膜厚さ	[m]
Γ	: 抵抗率	[Ω m]
ρ	: 密度	[Kg/m ³]
σ	: 衝突半径	[Å]
Ω_D	: 衝突積分	[-]

下付き文字

A, B : 化学種

2.6 引用文献

- 1) S.M.Hu and W.J.Patrick, J.Appl.Phys. 46, 1869 (1975).
- 2) T.Y.Tan, E.E.Gardner and W.K.Tice, Appl.Phys.Lett. 30, 175 (1977).
- 3) K.Hoshikawa, H.Hirata, H.Nakanishi and K.Ikuta, *Semiconductor Silicon*, eds. H.R.Huff, R.J.Kriegler and Y.Takeshi (The Electrochem. Soc., Pennington, 1981) p.101.
- 4) R.E.Chaney and C.J.Varker, J.Cryst. Growth 33, 188 (1976).
- 5) R.E.Chaney and C.J.Varker, J.Electrochem. Soc. 123, 846 (1976).
- 6) H.Hirata and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys. 19, 1573 (1980).
- 7) K.Abe, K.Terashima, T.Matsumoto, S.Maeda and H.Nakanishi, J.Cryst. Growth 186, 557 (1998).
- 8) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys. 37, L193 (1998).
- 9) 庄司正弘, 機械の研究, 第 26 卷, 第 7号, 81 (1974).
- 10) F.Schmid, C.P.Khattak, T.G.Digges, Jr. and L.Kaufman, J.Electrochem.Soc. 126, 935 (1979).
- 11) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys. 37, 3188 (1998).
- 12) S.Chandrasekhar, Phil.Mag., Ser.7, 43, 501 (1952).
- 13) S.Chandrasekhar, Phil.Mag., Ser.7, 45, 1177 (1954).
- 14) A.F.Witt, C.Harman and H.C.Gatos, J.Master.Sci., 5, 822 (1970).
- 15) K.Hoshi, T.Suzuki, Y.Okubo and N.Isawa, Extended Abstract of Electrochem.Soc., 1980, Spring Meeting, p811 (1980).
- 16) 平田洋, 日本結晶成長学会誌, 17, 297 (1990).
- 17) H.Hirata and K.Hoshikawa, J.Crystal Growth, 96, 747 (1989).
- 18) H.Hirata and K.Hoshikawa, J.Crystal Growth, 98, 777 (1989).

- 19) T.Suzuki, N.Isawa, Y.Okubo and K.Hoshi, *Semiconductor Silicon 1981*, eds. H.R.Huff, R.J.Kriegler and Y.Takeishi (The Electrochem. Soc. Pennington), p.90 (1981).
- 20) R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Polling, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 1987) 4th ed, p.582.
- 21) N.Machida, Y.Suzuki, K.Abe, N.Ono, M.Kida and Y.Shimizu, *J.Crystal Growth*, 186, 362 (1998).
- 22) A.Ikari, S.Matsuo, K.Terashima and S.Kimura, *Jpn.J.Appl.Phys.* 35, L3547 (1996).
- 23) 田中幸基, 長谷部政美, 今福宗行, 山田憲治, 渡邊広二, 第57回応用物理学会学術講演会, 10aZH (1996) .

第3章

ドロップ内対流現象に関する数値解析

3.1 まえがき

本研究で溶解速度測定のため利用したドロップ（液滴）は、熱物性値測定や反応速度測定を行なうため多く利用されている¹⁻¹⁰⁾。その理由は、不純物の種類や混入機構の予想が立てやすく、温度や圧力と言った実験パラメータを制御しやすいからである。しかし、測定誤差の大きな要因になると考えられるドロップ内の対流現象は、外部からの制御が非常に難しいため、予め対流の大きさや発生原因を知っておくことは非常に重要である。ドロップ内に生じる対流には2種類ある。一つは浮力が駆動力となって生じる自然対流、もう一つは表面張力の差が駆動力となって生じるマランゴニ対流である。

ドロップ形状を持つもの、例えば気泡などに与えるマランゴニ対流の影響については、古くはYoungら¹¹⁾がマイグレーション現象¹²⁾の解明の発端から議論した。Youngらの研究以来、ドロップ（ここでは気泡）の移動速度に及ぼすマランゴニ対流の影響に関する数値解析的な研究が幾つも報告され¹³⁻¹⁶⁾、気泡表面で生じるマランゴニ対流の影響は非常に強いものであるとの見解が得られた。しかしこの段階ではドロップ内の温度分布やその中で生じる対流に関しては議論されていない。

Maら¹⁷⁾はシリコンオイルドロップ内の温度分布や対流の様子をマランゴニ数をパラメータにして数値解析的に議論した。Maらは強いマランゴニ対流がドロップ内の温度分布に大きな影響を及ぼすことを報告した。Shen and Khodadadiら¹⁸⁾はマランゴニ数以外にプラントル数、ピオ数および表面張力勾配 $\partial \sigma / \partial T$ の符号をパラメータにして、ドロップ内の温度分布や流れの様子との関係を詳細に述べた。

ここまでの研究報告内容から、不明な点が未だ2点残されている。一つは高温物質（例えば本研究で扱ったシリコンなど）からなるドロップ内の対流に関する知見である。

高温な場合、ドロップの形状を観察することや、ドロップ表面からの輻射による熱交換量を見積ることは困難となり、低温物質を用いたドロップの研究結果を利用することが難しくなる。形状に関しては宇宙空間を利用した微小重力環境での実験や、レビテーション技術（電磁場を利用して浮遊させる方法）^{2,4,7}）を用いれば球形サンプルの形成も可能ではあるが、コスト面の問題から実験の機会が限られてしまう。通常は平面上にドロップを作製し、物性値測定や反応速度測定などが試みられている^{1,3,6,8-10}）。しかし測定中のドロップ内に生じる対流の影響に関する報告はなされていない。もう一つの不明な点は、自然対流に関する知見である。低温物質で、しかもかなり小さな径のドロップの場合、自然対流はほとんど無視されると考えられ、その影響力については報告されていない。Huang and Yang¹⁹⁾ はp-xyleneドロップ内の中央からドロップが固化していく際の、ドロップ内に生じる自然対流について、マランゴニ対流と合わせて解析しているが、自然対流の影響は小さいと報告している。

本章では第2章で取り扱ったシリコンドロップ内に生じている対流の大きさを見積ると同時に、ドロップ内の自然対流に関する新たな知見を得るため無次元数による対流解析を行なった。さらに自然対流およびマランゴニ対流に及ぼすドロップの大きさ、表面張力の温度係数の大きさ、さらにはドロップの熱物性の影響について数値解析を行なった。

3.2 解析方法

Fig.3-1 に解析モデル図を示す。シリコンドロップを石英板の上に作製し、周囲に設置したヒーターにより加熱する、第2章でのドロップ実験の、1430℃で保持した実験に則した解析モデルを考えた。解析対象であるドロップの形状は半球とし、ドロップ表面では周囲の温度分布 $T_a(\theta)$ に対し、輻射およびガス熱伝達効果による熱交換を考慮した。またシリコン融液と石英板の界面形状は平坦と仮定した。その他、以下の仮定を用いた。

- (1) 融液は非圧縮性 Newton 流体
- (2) 対流は二次元軸対称流で定常・層流
- (3) 浮力の項に Boussinesq 近似の適用

続いて球座標系で表記した支配方程式を以下に示す。

連続式

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r^2 u) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v \sin \theta) = 0 \quad (3-1)$$

Navier-Stokes 式

$$\begin{aligned} & \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} - \frac{v^2}{r} \right) \\ &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial u}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta}) - \frac{2}{r^2} u - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \theta} - \frac{2}{r^2} v \cot \theta \right] + \rho g_r \end{aligned} \quad (3-2)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{uv}{r} \right) \\ &= -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial v}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial v}{\partial \theta}) + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial \theta} - \frac{v}{r^2 \sin \theta} \right] + \rho g_\theta \end{aligned} \quad (3-3)$$

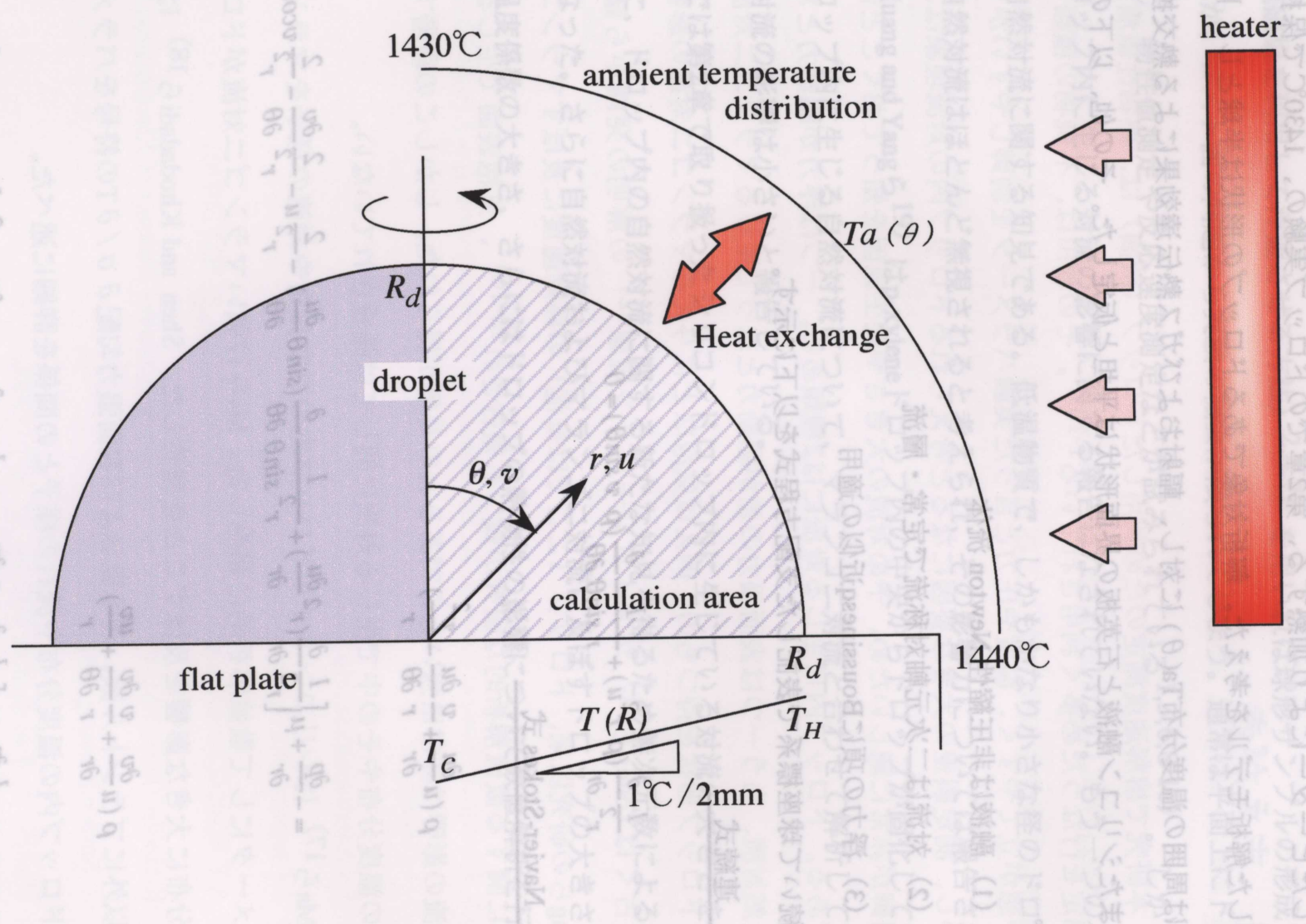


Fig. 3-1 Schematic diagram for analysis.

Energy 方程式

$$u \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} = \alpha \nabla^2 T \quad (3-4)$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (3-5)$$

連続式 (3-1) および Navier-Stokes 式 (3-2), (3-3) を (3-6) 式に示す流関数 ψ 、渦度関数 ω を用いて変換すると、渦度方程式 (3-7) および変換した Navier-Stokes 式 (3-8) を得る。

$$\omega = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} - \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r}, \quad u = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad v = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (3-6)$$

渦度方程式

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = r \omega \sin \theta \quad (3-7)$$

Navier-Stokes 式

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial \omega}{\partial \theta} - \left[\frac{u}{r} + \frac{\cot \theta}{r} v \right] \omega \\ & = \nu \left[\nabla^2 \omega - \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \omega \right] + \frac{1}{r} g \beta \left[\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} - r \cos \theta \frac{\partial T}{\partial r} \right] \end{aligned} \quad (3-8)$$

さらに (3-9) 式に示す変数を用いて無次元化を施すと、渦度関数、流関数は (3-10) 式のように定義され、支配方程式も (3-11) ~ (3-13) 式のように変形できる。

$$R = \frac{r}{R_d}, \quad T^* = \frac{T - T_m}{T_H - T_m}, \quad U = \frac{R_d}{\nu} u, \quad V = \frac{R_d}{\nu} v,$$

$$\Psi = \frac{1}{\nu R_d} \psi, \quad \Omega = \frac{R_d^2}{\nu} \omega \quad (3-9)$$

$$\Omega = \frac{1}{R} \frac{\partial U}{\partial \theta} - \frac{\partial V}{\partial R} - \frac{V}{R}, \quad U = \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad V = -\frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \quad (3-10)$$

渦度方程式

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} - \frac{\cot \theta}{R^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = R \Omega \sin \theta \quad (3-11)$$

Navier-Stokes 式

$$\begin{aligned} U \frac{\partial \Omega}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial \Omega}{\partial \theta} - \left[\frac{U}{R} + \frac{\cot \theta}{R} V \right] \Omega \\ = \nabla^2 \Omega - \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \Omega + Gr \left[\frac{1}{R} \cos \theta \frac{\partial T^*}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial T^*}{\partial R} \right] \end{aligned} \quad (3-12)$$

Energy 方程式

$$U \frac{\partial T^*}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial T^*}{\partial \theta} = \frac{1}{Pr} \nabla^2 T^* \quad (3-13)$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\cot \theta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (3-14)$$

続いて境界条件を示す。

(a) 中心軸 ($0 \leq R \leq 1, \theta = 0$)

$$\Omega = \frac{1}{R} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial T^*}{\partial \theta} = 0 \quad (3-15)$$

(b) 下面 (ドロップと石英板の界面、 $0 \leq R \leq 1, \theta = \pi/2$)

$$\Omega = \frac{1}{R} \frac{\partial U}{\partial \theta}, \quad \Psi = 0, \quad T^* = T^*(R) \quad (3-16)$$

ここで、ドロップ径が大きくなると下面での温度差は大きくなると考えられる。そこでFig.3-1に示したように下面での温度勾配 $\partial T^*/\partial R$ を一定値(1℃/2mm)と仮定し、境界条件では半径位置Rに対応する温度 $T^*(R)$ を与えた。

(c) ドロップ表面 ($R=1, 0 \leq \theta \leq \pi/2$)

$$\Omega = \frac{2}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{Ma}{R} \frac{\partial T^*}{\partial \theta}, \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial T^*}{\partial R} = -(Ra' \Gamma + Bi)(T^* - T_a^*(\theta)) \quad (3-17)$$

ただし、

$$\Gamma = (T^2 + T_a(\theta)^2)(T + T_a(\theta)), \quad Ra' = \frac{\varepsilon \kappa R_d}{\lambda} \quad (3-18)$$

周囲の温度分布 $T_a(\theta)$ についてはFig. 3-1に示したように θ に対して1430℃から1440℃まで単調増加する関数を与えた。この温度分布は第2章の実験に基づいて設定した。具体的には、シリコンサンプルの溶解時に Fig.2-2に図示した温度制御用の熱電対により表示される温度とシリコンの融点(約1415℃)との温度差を読み取って、サンプルとヒーター位置との温度差を見積ることができるが、本解析の対象である1430℃で保持した実験では、その温度差が約10℃であったため、 $T_a(\pi/2)$ を1440℃と設定した。 $T_a(0)$ に関しては、Fig.2-2に図示した様にカーボンるつぼ上部にはサンプルの様子を観察するための覗き窓があるため、 $T_a(\pi/2)$ よりも低い1430℃を設定した。

ここで、使用した無次元数は、次のように定義される。

$$\text{プラントル数} : Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (3-19)$$

$$\text{グラスホッフ数} : Gr = \frac{g\beta(T_H - T_m)R_d^3}{\nu^2} \quad (3-20)$$

$$\text{マランゴニ数} : Ma = \frac{|\partial\sigma/\partial T| \cdot (T_H - T_m) R_d}{\mu\nu} \quad (3-21)$$

$$\text{ピオ数} : Bi = \frac{hR_d}{\lambda} \quad (3-22)$$

以上、支配方程式 (3-11) ~ (3-13) 式および境界条件 (3-15) ~ (3-17) 式を有限差分法により離散化し、収束を加速させるためSOR法を用いて解析を行なった。用いたシリコンの物性値^{20,21)} はTable 3-1 に纏めた。

Table 3-1 Physical properties and parameters used
in the calculation (20,21).

Silicon

Density	$\rho_L = 2.55 \times 10^3 \text{ [kg/m}^3\text{]}$
Emissivity	$\varepsilon = 0.3$
Heat-transfer coefficient	$h = 11.0 \text{ [W/(m}^2 \cdot \text{K)]}$
Kinematic viscosity	$\nu = 3.53 \times 10^{-7} \text{ [m}^2\text{/s]}$
Melting temperature	$T_m = 1415 \text{ [}^\circ\text{C]}$
Specific heat	$C_p = 1.06 \times 10^3 \text{ [J/(kg} \cdot \text{K)]}$
Temperature coefficient of surface tension	$\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ $= -0.13 \times 10^{-3} \text{ [N/(m} \cdot \text{K)]}$
Thermal diffusivity	$\alpha = 2.07 \times 10^{-5} \text{ [m}^2\text{/s]}$
Thermal expansion coefficient	$\beta = 1.32 \times 10^{-4} \text{ [1/K]}$
Thermal conductivity	$\lambda_L = 56.0 \text{ [W/(m} \cdot \text{K)]}$
Prandtl number	$Pr = 0.017$

3.3 結果および考察

3.3.1 高精度解を得るための条件

解析結果の精度を検討するため、解析領域を様々なメッシュ間隔に分割した。解析結果をTable 3-2 に纏めた。解析条件は、極力対流の強い条件を設定し、 $Pr=0.017$, $Gr=1.1 \times 10^3$ および $Ma=1.3 \times 10^4$ とした。その結果、 $r \times \theta$ を 91×91 以上に分割すればモニターした数値は全く同値を示すことが分かった。コンピューターのCPU時間とこの解析精度を重ねて検討し、以降の解析では 91×91 のメッシュ間隔を採用した。

3.3.2 自然対流の影響

自然対流の駆動力である浮力の大きさには、ドロップ内に生じる水平方向の温度差 (Fig.3-1の $T_H - T_m$ に相当) が大きく影響する。3.2節の解析条件でも記したが、ドロップ径の変化 (ドロップ量の変化) は下面の温度差を変化させるため、結果的にドロップ内に生じる自然対流の大きさを変化させると考えられる。そこで、まずドロップ径の変化と対流強さの変化との関係を数値解析を用いて検討した。

Fig.3-2 は Gr と Re_s の関係についての計算結果を示した。 Re_s はドロップの自由表面の中央 ($\theta = 45^\circ$) における流速を基準に算出したレイノルズ数 ($= v_s R_d / \nu$) である。 Gr の変化はドロップの半径 R_d によってのみ変化させた。Fig.3-2 の横軸 $1.0 < Gr < 5.0 \times 10^5$ はドロップ半径にして、 $0.2 \text{mm} < R_d < 16.2 \text{mm}$ に相当する。ドロップ表面でのマランゴニ対流は無視した。図より次のような関係が導き出された。

$$Re_s \doteq 1.97 \times 10^{-5} Gr^{1.3} \quad \text{for } Re_s < o[1] \quad (3-21)$$

$$Re_s \doteq 1.07 \times 10^{-3} Gr^{0.9} \quad \text{for } Re_s > o[1] \quad (3-22)$$

ここで "o" は、"オーダー" を表わす。一方、球座標系支配方程式からオーダー・オ

Table 3-2 Effects of grid numbers on the calculated results when $Pr=0.017$,
 $Gr = 1.1 \times 10^3$ ($W=2.1\text{mm}$) and $Ma = 1.3 \times 10^4$.

$r \times \theta$	T_{\min} at surface [°C]	Ψ_{\max} [mm ³ /s]	$ v _{\max}$ [mm/s]
31×31	1429.69	1.480	4.536
61×61	1429.69	1.476	4.593
91×91	1429.69	1.475	4.595
101×101	1429.69	1.475	4.595

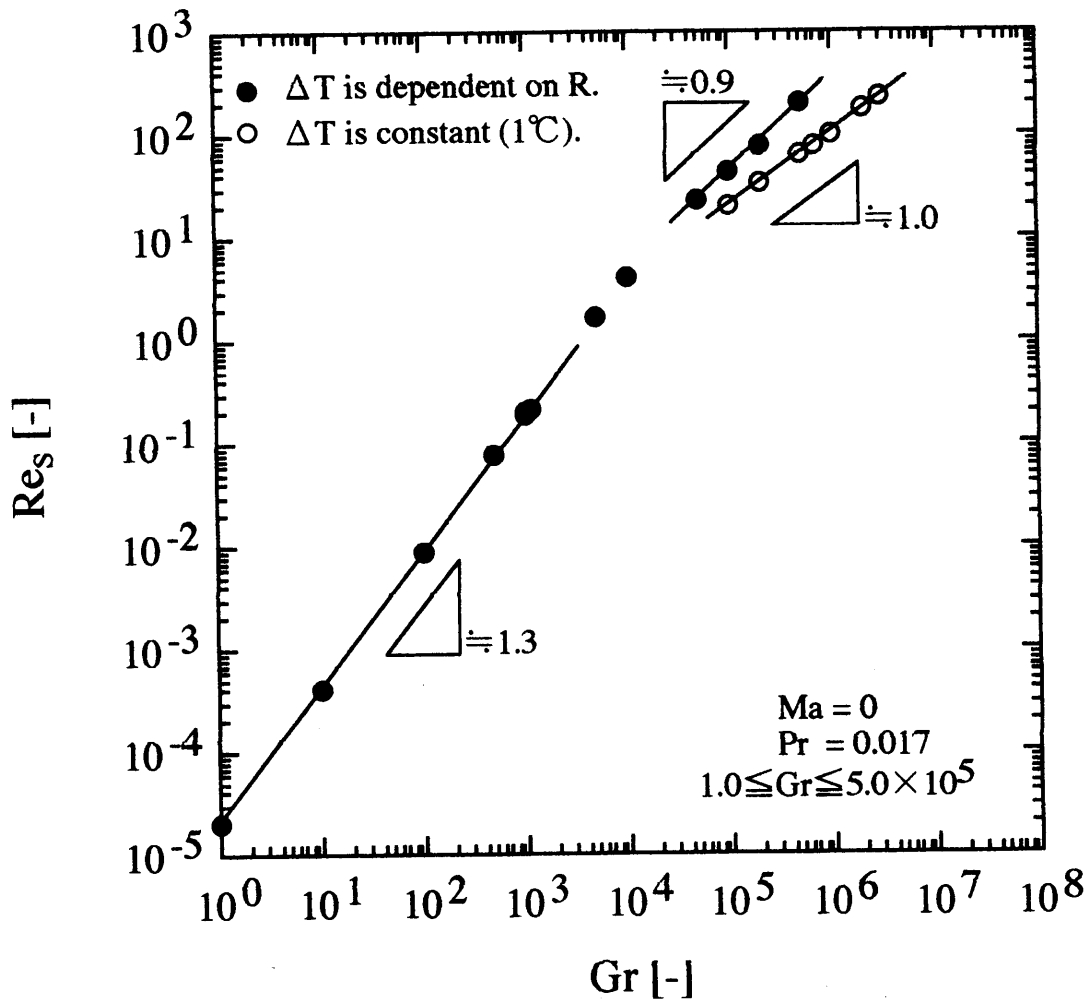


Fig. 3-2 Effect of Gr, which is depend on the radius of hemisphere, on Re_s when $Pr=0.017$ and $Ma=0$.

ブ・マグニチュード法²²⁾を適用した結果、以下のようなになる (APPENDIX A 参照)。

$$Re = o[Gr] \quad \text{for } Re < o[1] \quad (3-23)$$

$$Re = o[Gr^{1/2}] \quad \text{for } Re > o[1] \quad (3-24)$$

Fig.3-2 より、どの Re_s の範囲であっても、ドロップ表面の Re_s 変化は上記の関係式の場合に比べ急勾配を示すことが分かった。すなわち本研究におけるドロップ表面に生じる対流強さに関する解析ではオーダー・オブ・マグニチュード法による相関式では予測できないことが分かる。この原因には、半球と完全球形という対流場の形状の違いもあるが、ドロップ径の増加による境界条件 (3-14) 式で示した下面の温度差 ($=T_H-T_C$) の変化による対流強さの変化や、融液表面積を広く取ったことによる輻射の効果などが考えられる。そこで、下面の温度差 ($=T_H-T_C$) を一定 (1°C) にした解析も行ない、同図○プロットで示した。傾きはやや緩和したもののオーダー・オブ・マグニチュード法による相関式とは完全に一致しなかった。以上、第2章で議論したドロップ実験をモデルにした解析においては、ドロップ表面の対流強さを予測する場合、(3-21)、(3-22)式を利用することが有効であると考えられる。対流強さが変化する境界は $Gr > 5 \times 10^4$ ($W > 7.5\text{mm}$) であった。

3.3.3 マランゴニ対流の影響

ドロップサンプルは比較的広い融液表面を有しているため、表面での流動を詳しく調査する事は非常に重要なことと考える。表面流の代表的な対流にマランゴニ対流が挙げられる。マランゴニ対流は表面上に生じた表面張力差が駆動力となり生じる対流のことである。本節では温度差により生じる表面張力差を駆動力とする温度差マランゴニ対流の強さをパラメータにして解析を行なった。

Fig.3-3 は Ma と Re_s との関係を示した。マランゴニ対流の強さを示す Ma の変化には、多くの報告がされている表面張力の温度係数 $\partial\sigma/\partial T$ ^{3,4,21)}のみを変化させた。その

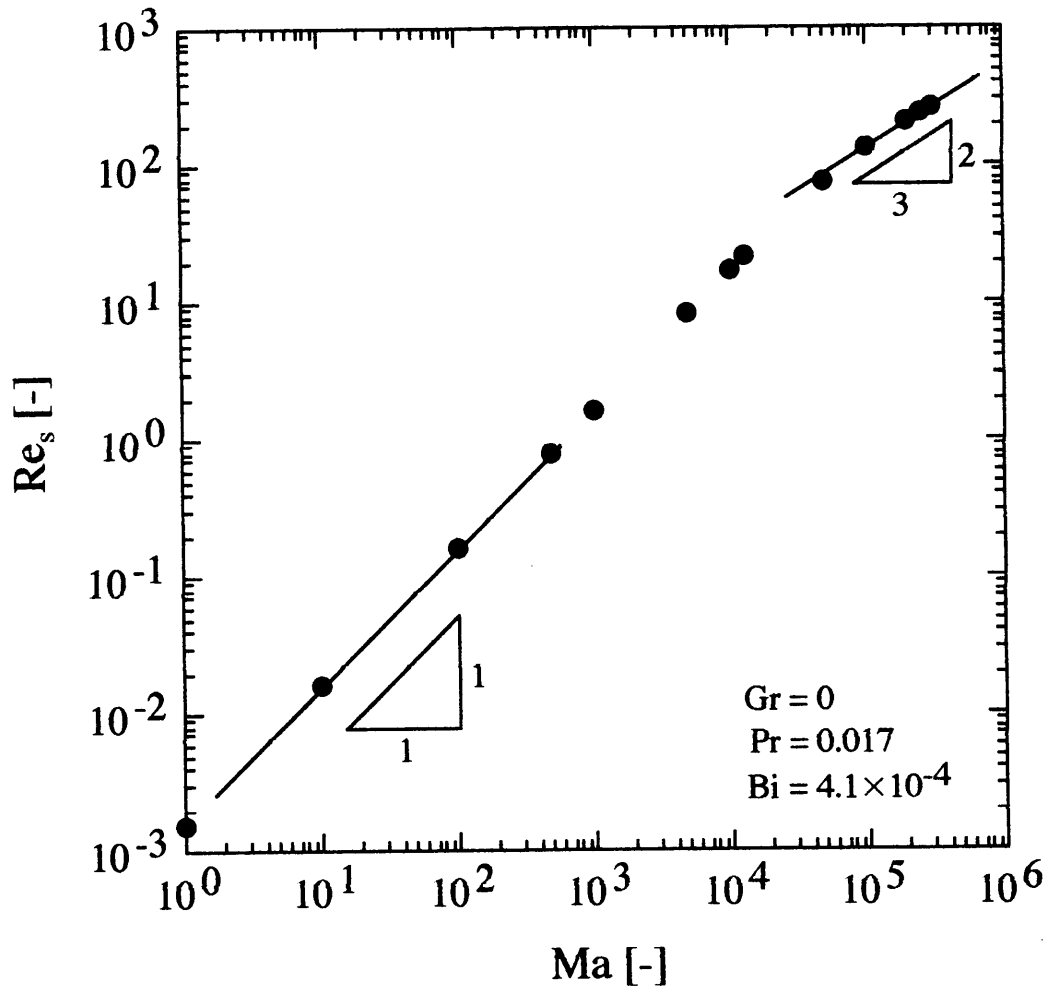


Fig. 3-3 Effect of Ma, which was changed by various temperature coefficient of the surface tension of the droplet, on Re_s when $Pr=0.017$ and $Gr=0$.

他の条件は、 $R_d=2.1\text{mm}$ 、 $Gr=0$ 、 $Pr=0.017$ および $Bi=4.1\times 10^{-4}$ とした。図より、以下の関係が導かれた。

$$Re_s \doteq 0.0022(Ma)^1 \quad \text{for } Re_s < o[1] \quad (3-25)$$

$$Re_s \doteq 0.0575(Ma)^{2/3} \quad \text{for } Re_s > o[1] \quad (3-26)$$

マランゴニ対流支配の場合も、オーダー・オブ・マグニチュード法により導き出すと以下のようなになる。

$$Re = o[Ma^1] \quad \text{for } Re < o[1] \quad (3-27)$$

$$Re = o[Ma^{2/3}] \quad \text{for } Re > o[1] \quad (3-28)$$

本解析結果 (3-25) 式、(3-26) 式は Ma の変化に対し (3-27) 式、(3-28) 式と同様な傾向を示したことが分かる。ドロップ表面に生じるマランゴニ対流の強さから、ドロップ表面に生じる対流速度を推測する場合は、本解析モデルの場合、オーダー・オブ・マグニチュード法による相関式と同様に扱うことができる事が分かった。

3.3.4 プラントル数の影響

本節ではシリコン以外の物質を扱った場合の対流について、前節の様な推算式が使用できるかどうかを確認するため、今回は特にドロップのプラントル数を変化させ、自然対流、マランゴニ対流への影響についてそれぞれ解析を行なった。

Fig.3-4 は $PrBiGr$ と Re_sPr の関係を示す。図中の○プロットはFig.3-2の解析結果に相当し、 $Pr=0.017$ (一定) で、ドロップ径 W のみ変化させた結果である。一方、●はドロップ半径 R_d を 2.1mm で固定し ($Gr=1.1\times 10^3$ で一定)、プラントル数を変化させた結果である。プラントル数を変化させる際、融液の熱伝導率 λ を変化させた。またいずれの解析もマランゴニ対流は無視した。

●プロットのグラフの傾きについて考える。今グラフの傾きを S とすると、図中の関係は (3-29) 式で表わすことができる。

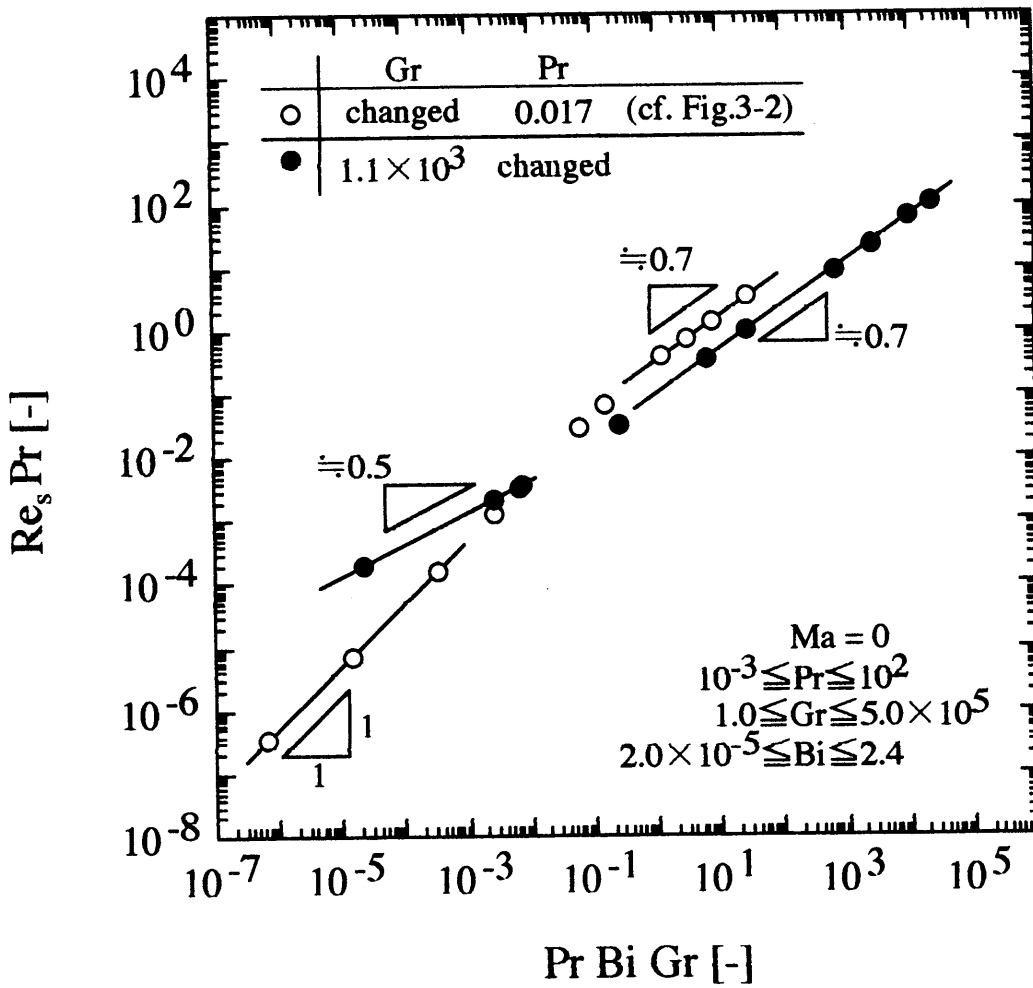


Fig. 3-4 Effect of PrBiGr, which was considered change of Pr on $Re_s Pr$ when $Ma=0$, and Pr (thermal conductivity λ) was changed.

$$Re_s Pr = o[(PrBiGr)^S] \quad (3-29)$$

この式を変化させた熱伝導率 λ のみに着目すると、(3-29)式は次のように変形することができる。

$$Re_s \propto [\lambda^{1-2S}] \quad (3-30)$$

この式より、 $S > 1/2$ の時、 Pr が増加する（熱伝導率 λ が減少する）と Re_s は増加し、逆に $S < 1/2$ の時は Re_s は減少することを意味している。さらに $S = 1/2$ の時は Pr の増減に関わらず Re_s は一定値を取ることを意味している。

さて、Fig.3-4 の関係を纏めると以下のように表わすことができる。

$Pr = 0.017$ (一定) で R_d を変化させた場合 (○プロット)

$$Re_s Pr \cong 0.47(PrBiGr)^1 \quad \text{for } PrBiGr < 10^{-1} \quad (3-31)$$

$$Re_s Pr \cong 0.34(PrBiGr)^{0.7} \quad \text{for } PrBiGr > 10^{-1} \quad (3-32)$$

$R_d = 2.1\text{mm}$ (一定) で Pr を変化させた場合 (●プロット)

$$Re_s Pr \cong 0.04(PrBiGr)^{0.5} \quad \text{for } PrBiGr < 10^{-1} \quad (3-33)$$

$$Re_s Pr \cong 0.09(PrBiGr)^{0.7} \quad \text{for } PrBiGr > 10^{-1} \quad (3-34)$$

$PrBiGr < 10^{-1}$ の時、 Pr を変化させた場合 (●プロット) を見てみると傾き S が0.5であることから、流速が Pr に無関係であることがわかる。言い換えれば Pr の変化はドロップ径の変化ほど流速に影響を与えないことが分かった。

$PrBiGr > 10^{-1}$ の時、 Pr を変化させてもドロップ半径 R_d を変化させてもグラフの傾きは約0.7であった。すなわち Pr の増加によりドロップ表面の対流が促進されるわけだが、その理由は、融液内の熱輸送が対流支配に変化し、ドロップ内に大きな温度差が生じるためと考えられる。この事象を確認するため、Fig.3-5に Pr を変化させた場合の流れ図と温度分布図を示した。図面向かって左側は温度分布図、右側が流関数分布図である。この図より確かに Pr の増加により融液内の温度勾配が増加していることが分かる。さらに Pr が増加するとドロップ表面上のA点付近に高温域が生じていることも確認できる。これは融液の熱伝導率 λ の減少により雰囲気ガスからの熱がドロップ表面に溜まり、高温域が発生したと考えられる。以上の結果、ドロップ内の温度勾配が増加し、対流が促進

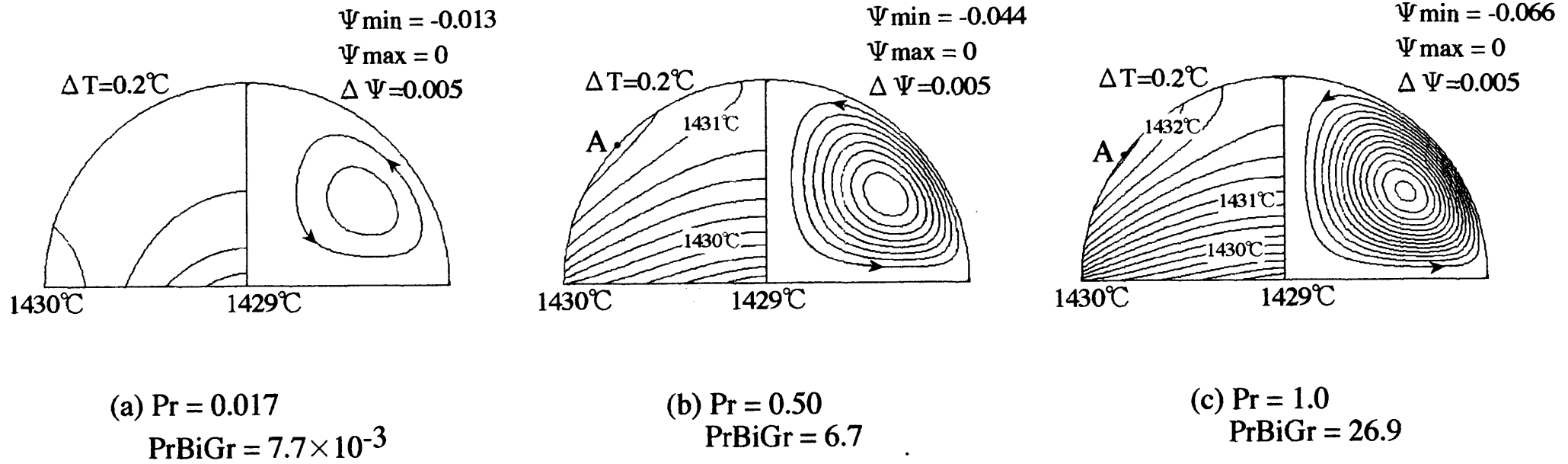


Fig. 3-5 Temperature distribution (left) and streamlines (right) when $Gr = 1.1 \times 10^3$ and $Ma = 0$: (a) $Pr = 0.017$ ($PrBiGr = 7.7 \times 10^{-3}$), (b) $Pr = 0.5$ ($PrBiGr = 6.7$) and (c) $Pr = 1.0$ ($PrBiGr = 26.9$).

されたものと考えられる。同じ径をもつドロップサンプルを用意しても熱物性が異なる場合、上記のとおり、ドロップ内の温度分布や融液表面の温度分布や対流の大きさが異なるため、測定誤差を推算するのは困難である。しかし、Fig.3-4 の関係を用いてあらかじめ対流の強さを知っておくことは大変有効なことと考える。

続いてマランゴニ対流が支配的な場合のPrの影響について考える。Fig.3-6 は $PrBiMa$ と $Re_{max}Pr$ の関係を示す。図中の○プロットはFig.3-3 の解析結果に相当し、 $Pr = 0.017$ (一定) で、 Ma のみ変化 ($\partial \sigma / \partial T$ のみ変化) させた結果である。一方、●は Ma を一定にし ($Ma=1.1 \times 10^3$)、プラントル数を変化させた結果である。先ほどと同じようにプラントル数を変化させる際、融液の熱伝導率 λ を変化させた。また今回は自然対流は無視した。結果、以下の関係が得られた。

$Pr=0.017$ (一定) で Ma を変化させた場合 (○プロット)

$$Re_s Pr \doteq 5.25(PrBiMa)^1 \quad \text{for } PrBiMa < 10^{-1} \quad (3-35)$$

$$Re_s Pr \doteq 3.34(PrBiMa)^{2/3} \quad \text{for } PrBiMa > 10^{-1} \quad (3-36)$$

$Ma=1.3 \times 10^4$ (一定) で Pr を変化させた場合 (●プロット)

$$Re_s Pr \doteq 1.49(PrBiMa)^{0.5} \quad \text{for } PrBiMa < 10^{-1} \quad (3-37)$$

$$Re_s Pr \doteq 2.40(PrBiMa)^{2/3} \quad \text{for } PrBiMa > 10^2 \quad (3-38)$$

$PrBiMa < 10^{-1}$ の時、●プロットの傾き S が 0.5 であることから Pr の変化と流速とは無関係であることがわかる。

$10^{-1} < PrBiMa < 10^2$ の範囲で Pr が変化すると流れに大きな変化が生じた。Fig.3-7 に Pr を変化させた場合の流れ図と温度分布図を示した。図面向かって左側は温度分布図、右側が流関数分布図である。 $Pr=0.017$ (シリコン) の時、半時計周り流れの1セル流れのみ生じているのに対し (Fig.3-7(a))、 Pr が増加するに従って時計周りの2次流れが発生し、その流れは Pr の増加に伴って大きく成長していることが分かる (Fig.3-7(b), (c))。ドロップ表面の温度分布を見てみると、融液の熱伝導率 λ の低下すると、表面上のA点付近の温度が周囲の温度よりも高くなった。本解析では表面張力の温度勾配 $\partial \sigma / \partial T$

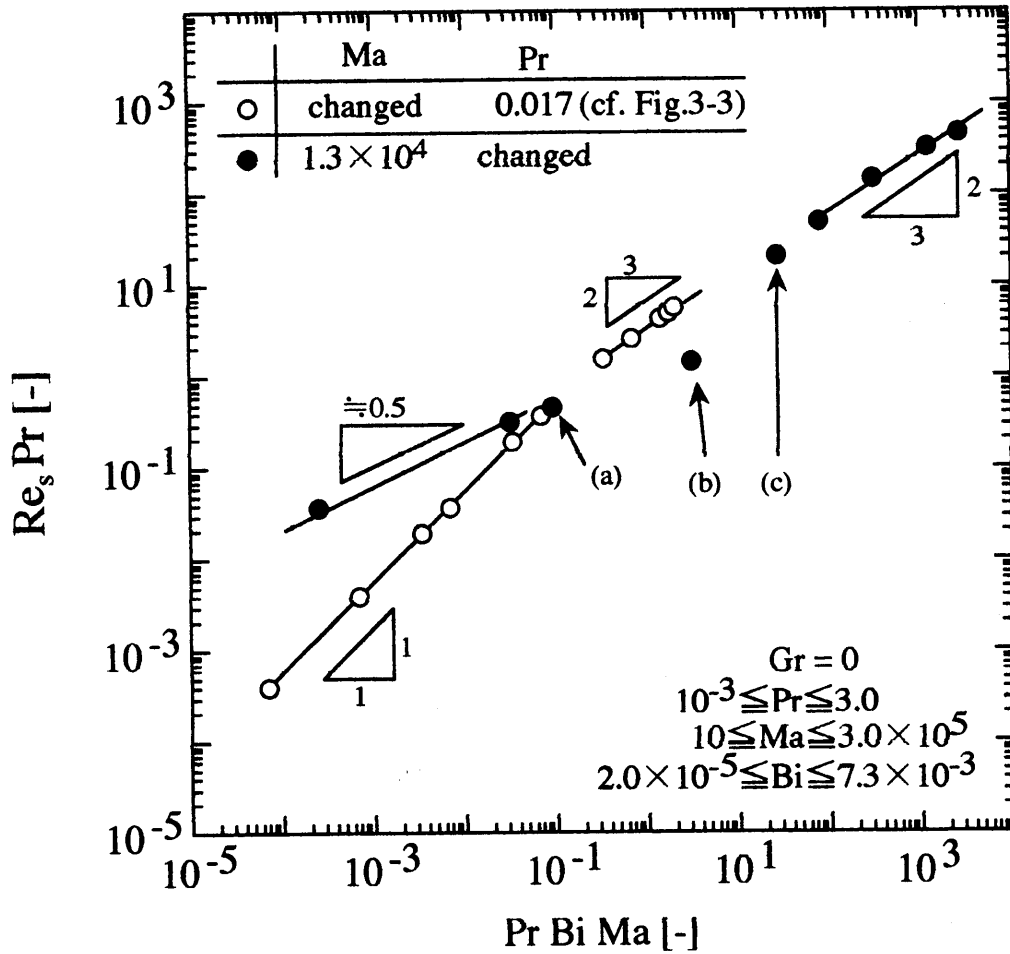


Fig. 3-6 Effect of $PrBiMa$, which was considered change of Pr (thermal conductivity, λ), on $Re_s Pr$ when $Gr=0$, and Pr (thermal conductivity λ) was changed.

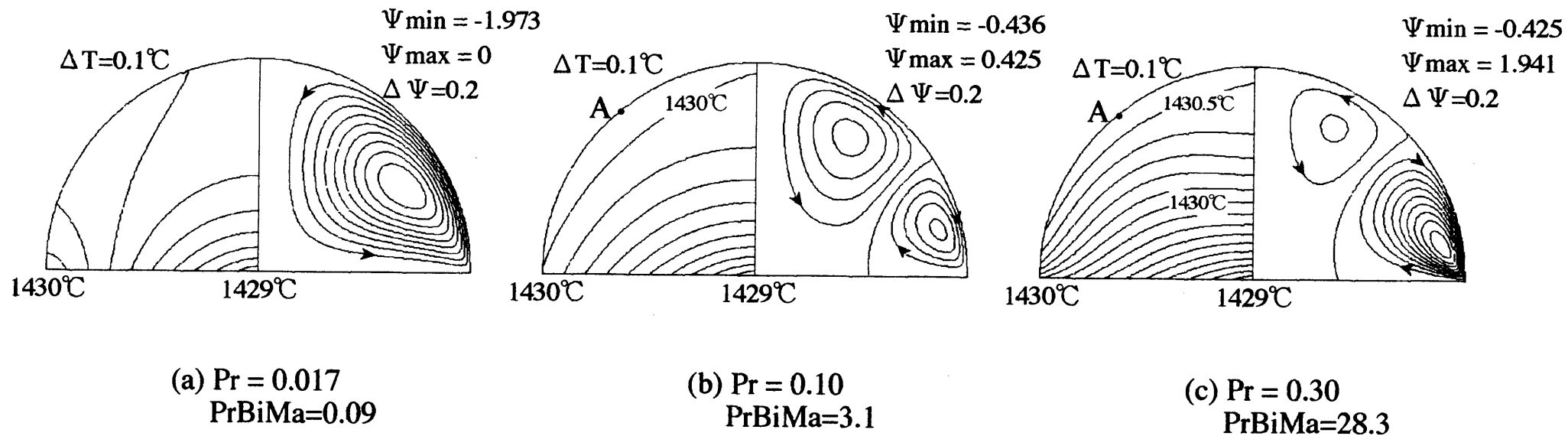


Fig. 3-7 Temperature distribution (left) and streamlines (right) when $Ma = 1.3 \times 10^4$ and $Gr = 0$: (a) $Pr = 0.017$ ($PrBiMa = 0.09$), (b) $Pr = 0.1$ ($PrBiMa = 3.1$) and (c) $Pr = 0.3$ ($PrBiMa = 28.3$).

は負値（高温ほど表面張力が小さくなる）を適用しているため、マランゴニ効果によってドロップ表面の対流は高温部から低温部へと流れる。よって2次流れが発生したものと考えられる。

$PrBiMa > 10^2$ の時、●プロットの傾きはほぼ2/3となった。この傾きはオーダー・オブ・マグニチュード法により導いた結果（APPENDIX A 参照）と一致する。すなわち、この範囲でのドロップ表面に生じる対流の強さはオーダー・オブ・マグニチュード法を用いた相関式により予測することができる。

最後に、第2章でのドロップ実験におけるドロップ内対流の強さを、本解析で得られた相関式を使用して予測してみた。例として20mgのシリコンドロップを使用した場合を考える。この時、 $R_d = 1.5 \text{ mm}$ 、 $Gr = 4.42 \times 10^2$ 、 $Ma(T) = 9.53 \times 10^3$ 、 $Bi = 3.05 \times 10^{-4}$ 、となる。

まず自然対流が支配的な場合、相関式 (3-21) 、 (3-31) が適用できる。

$$\begin{aligned} Re_s &= 1.97 \times 10^{-5} Gr^{1.3} \doteq 0.054 \\ \therefore u_s &= 0.0123 \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (3-39)$$

$$\begin{aligned} Re_s Pr &= 0.47 (PrBiGr)^1 \doteq 1.078 \times 10^{-3} \\ \therefore u_s &= 0.0144 \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (3-40)$$

マランゴニ対流が支配的な場合には、相関式 (3-25) 、 (3-35) が適用でき、以下のようなになる。

$$\begin{aligned} Re_s &= 0.0022 (Ma)^1 \doteq 20.975 \\ \therefore u_s &= 4.767 \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (3-41)$$

$$\begin{aligned} Re_s Pr &\doteq 5.25 (PrBiMa)^1 \doteq 0.2595 \\ \therefore u_s &= 3.469 \text{ mm/s} \end{aligned} \quad (3-42)$$

実際の20mgのドロップの半径が約1.5mmであること、実際の対流現象として自然対流とマランゴニ対流とが共存している可能性があると言うことを重ねて考えると、シリコンドロップには比較的大きな対流が生じていることが、上記の計算で予想することができる。

3.4 第3章のまとめ

本章では、シリコンドロップ内に生じる自然対流およびマランゴニ対流について、ドロップの大きさ、表面張力の温度係数の大きさおよびドロップの熱物性値をパラメータとして数値解析を行なった。以下に本解析で得られた知見をまとめる。

- (1) 自然対流が支配的である場合、ドロップ内の対流は、理論的に導き出される相関式では予測できないことが分かった。ドロップ径が7.5mmを越えると最大流束基準のレイノルズ数 Re_s は、 $Re_s = o[Gr^{1.3}]$ から $Re_s = o[Gr^{0.9}]$ に変化することが分かった。
- (2) マランゴニ対流が支配的な場合、理論的に導き出される相関式がドロップ内対流の場合にも適用できることが分かった。
- (3) プラントル数が増加（融液の熱伝導率 λ が減少）するとドロップの自由表面中央部に温度溜まりが生じ、ドロップ内の温度勾配が増加し、自然対流が促進されることが分かった。
- (4) プラントル数の増加（融液の熱伝導率 λ の減少）によるドロップの自由表面中央部の温度溜まりは、マランゴニ対流に作用し、ドロップ内に2つの渦を生じさせる事が分かった。
- (5) 本章で得られた相関式から、第2章のドロップ実験中の対流強さを計算した結果、シリコンドロップには比較的大きな対流が生じていることが予測できた。

3.5 使用記号

g	: 重力加速度	[m/s ²]
h	: 熱伝達係数	[W/(m ² ·K)]
r	: 半径方向座標	[m]
R	: 無次元半径方向座標 (= r/R_d)	[-]
R_d	: ドロップ半径	[m]
S	: グラフの傾き	[-]
t	: 時間	[s]
T	: 温度	[°C]
T^*	: 無次元温度 (= $(T-T_m)/(T_H-T_m)$)	[-]
T_a	: 雰囲気温度	[°C]
T_a^*	: 無次元雰囲気温度 (= $(T_a-T_m)/(T_H-T_m)$)	[-]
T_C	: ドロップの中心温度	[°C]
T_H	: ドロップ端の温度	[°C]
T_m	: 融点	[°C]
u	: 半径方向速度	[m/s]
U	: 無次元半径方向速度 (= $u R_d/\nu$)	[-]
v	: 周方向速度	[m/s]
v_s	: ドロップの自由表面の中央 ($\theta=45^\circ$) における周方向速度	[m/s]
V	: 無次元周方向速度 (= $v R_d/\nu$)	[-]
x	: 水平方向座標	[m]
y	: 鉛直方向座標	[m]
z	: 鉛直方向座標 ^e	[m]

ギリシャ文字

α	: 熱拡散率	[m ² /s]
β	: 熱膨張係数	[1/K]
ε	: 放射率	[-]
θ	: 周角度	[rad.]
κ	: ステファン-ボルツマン定数	[W/(m ² ·K ⁴)]
λ	: 熱伝導率	[J/(m·s·K)]
μ	: 粘性率	[Pa·s]
ν	: 動粘度	[m ² /s]
σ	: 表面張力	[N/m]
τ	: 無次元時間 (= $\nu t/R_d^2$)	[-]
ψ	: 流関数	[m ³ /s]
Ψ	: 無次元流関数 (= $\psi/(\nu R_d)$)	[-]
ϕ	: 接触角	[rad.]
ω	: 渦度関数 (= $(1/r) \cdot (\partial u / \partial \theta) - \partial v / \partial r - v/r$)	[1/s]
Ω	: 無次元渦度関数 (= $R_d^2 \omega / \nu$)	[-]

無次元数

Bi	: ビオ数	(= hR_d/λ)	
Gr	: グラスホッフ数	(= $g\beta(T_H-T_m)R_d^3/\nu^2$)	[-]
Ma	: マランゴニ数	(= $ \partial\sigma/\partial T \cdot (T_H-T_m)R_d/(\mu \cdot \nu)$)	[-]
Pr	: プラントル数	(= ν/α)	[-]
Re	: レイノルズ数	(= $v_s R_d/\nu$)	[-]

3.6 引用文献

- 1) S.C.Hardy, J.Crystal Growth, 69, 456 (1984).
- 2) T.Hibiya, S.Nakamura, K.Mukai, Z.G.Niu, N.Imaishi, S.Nishizawa, S.Yoda and M.Koyama, Phil.Trans.R.Soc.Lond., 356, 899 (1998).
- 3) X.Huang, S.Togawa, S.Chung, K.Terashima and S.Kimura, J.Crystal Growth, 156, 52 (1995).
- 4) M.Przyborowski, T.Hibiya, M.Eruchi and I.Egry, J.Crystal Growth, 151, 60 (1995).
- 5) 向井楠宏, 牛正剛, 日本結晶成長学会誌, 23, 93 (1996).
- 6) 牛正剛, 向井楠宏, 白石裕, 日比谷孟俊, 柿本浩一, 小山正人, 日本結晶成長学会誌, 23, 374 (1996).
- 7) M.Langen, T.Hibiya, M.Eguchi and I.Egry, J.Crystal Growth, 186, 550 (1998).
- 8) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys., 37, L193 (1998).
- 9) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys., 37, 3188 (1998).
- 10) S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, Jpn.J.Appl.Phys., 38, 1847 (1999).
- 11) N.O.Young, J.S.Goldstein, and M.J.Block, J.Fluid Mech., 6, 350 (1959).
- 12) R.S.Subramanian, in R.P.Chhabra and D.De Kee (eds.), *Transport Process in Bubbles, Drops and Particles*, pp.1-42, Hemisphere, New York, 1992.
- 13) R.Balasubramanian and J.E.Lavery, Numer. Heat Transfer, Part A, 16, 175 (1989).
- 14) D.L.R.Oliver and K.J.DeWitt, J.Colloid Interface Sci., 164, 263 (1994).
- 15) M.Treuer, V.Galindo, G.Gerbeth, D.Langben and H.J.Rath, J.Colloid Interface Sci., 179, 114 (1996).
- 16) N.Shankar and R.S.Subramanian, J.Colloid Interface Sci., 123, 512 (1998).
- 17) X.Ma, R.Balasubramanian and R.S.Subramanian, Numer. Heat Transfer, Part A, 35, 291

(1999).

- 18) F.Shen and J.M.Khodadadi, Numer. Heat Transfer, Part A, 35, 251 (1999).
- 19) K.D.Huang and W.J.Yang, Numer. Heat Transfer, Part A, 35, 373 (1999).
- 20) S.Nakamura and T.Hibiya, Int.J.Thermophysics, 13, 1061 (1992).
- 21) H.Sasaki, Y.Anzai, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura, Jpn.J.Appl.Phys., 34, 414 (1995).
- 22) Y.Okano, M.Itoh and A.Hirata, J.Chem.Eng.Japan, 22, 275 (1989).

第4章

化学反応を考慮に入れた ドロップ内酸素移動に関する数値解析

4.1 まえがき

CZシリコン結晶成長中の酸素混入問題に対し、化学反応を含めた酸素濃度制御技術の理論的確立は未だ成されていない。多くの場合、結晶製造現場では、育成に関わる技術者の経験則に従っているのが現状である。そこであらためて酸素移動に関する理論的な解釈と定量的な酸素濃度の制御技術の確立が必要と考える。結晶育成中の酸素移動は、第1章の緒言でも述べたように、次の4プロセスに分けることができる¹⁾。

- (1) 石英るつぼからシリコン融液への石英溶解による酸素の混入
- (2) シリコン融液内での拡散・対流による移動
- (3) 成長界面から結晶内への混入(偏析現象)
- (4) 融液表面からの蒸発

各々の酸素移動について、その移動速度や反応速度が定量的に把握できれば、融液内および結晶に取り込まれる酸素濃度を理論的に制御でき、新たな制御技術確立も期待できる。これまで、上記の移動プロセスに関して、熱力学的データなどを利用して酸素の溶解反応や蒸発反応を定量的に扱った解析的研究²⁻⁷⁾などは幾つか報告されている。しかし実際は上記4プロセスはそれぞれ複雑に絡み合っており、着目しているプロセスのみが存在し、他のプロセスの影響が無視できる条件で、熱力学的データ（例えば反応自由エネルギー）などは算出されておらず、その値がどの程度信用できるかが疑問視される。我々が発案したドロップ法は、これまで報告されているどの測定方法よりもより溶解プロセスのみに着眼できる手法であるが、しかし完全な溶解律速条件を達成することはできなかつた^{8,9)}。Togawaら¹⁰⁾はシリコン融液表面での酸素蒸発プロセスに関

し、実験データを用いた新しい物質収支式 (4-1) を提案した。

$$-D_m \frac{\partial C}{\partial r} = \varepsilon(T) \cdot C_{sur} \quad (4-1)$$

Togawa らはこの式を境界条件に適用して、CZシリコン結晶内の酸素濃度分布を数値解析により求めたところ、これまでの「(右辺) = 0」としていた解析条件より実験結果を説明できるようになった、と報告した。しかし、(4-1) 式中の $\varepsilon(T)$ には実験値が必要であり、適用範囲が限られるという欠点がある。そこで本章では (4-1) 式を拡張した新しいモデルを構築し、得られた解析結果と第2章で提案したドロップ実験から得られる酸素溶解速度測定の結果とを比較検討し、モデルの検証を行なった。

4.2 解析方法

4.2.1 支配方程式と境界条件

本章では、第3章のドロップ内の対流現象と熱移動に関する解析に加え、酸素の移動現象について解析を行なった。解析に適用した仮定および対流と熱移動に関する支配方程式と境界条件については、第3章と全く同じであるので記述を省略する。

酸素濃度の解析には、下記に示した球座標表示の輸送拡散方程式を用いた。

輸送拡散方程式

$$u \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} = D_m \nabla^2 C \quad (4-2)$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (4-3)$$

(4-2) 式は (4-4) 式および (3-9) 式に示す変数を用いて無次元化を施した。

$$C^* = \frac{C}{C_0} \quad (4-4)$$

無次元化を施した輸送拡散方程式を (4-5) 式に示す。

輸送拡散方程式

$$U \frac{\partial C^*}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial C^*}{\partial \theta} = \frac{1}{S_{Cm}} \nabla^2 C^* \quad (4-5)$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\cot \theta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (4-6)$$

続いて境界条件を示す。

(a) 中心軸 ($0 \leq R \leq 1, \theta = 0$)

$$\frac{\partial C^*}{\partial \theta} = 0 \quad (4-7)$$

(b) 下面 (ドロップと石英板の界面、 $0 \leq R \leq 1, \theta = \pi/2$)

$$C = C_s(T) = 1.32 \times 10^{19} \exp\left(\frac{-3.2 \times 10^3}{T}\right) \quad [\text{atoms/cm}^3] \quad (4-8)$$

上式はHuangら¹¹⁾の報告した推算式である。すなわち石英と接触している下面の酸素濃度はシリコン融液に対する飽和濃度とした。解析では上式を(4-4)式および(3-9)式を用いて無次元を施し、境界条件に適用した。

(c) ドロップの表面 ($R=1, 0 \leq \theta \leq \pi/2$)

$$-D_m \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_g}{R'T\delta_g} \frac{P_o}{C_{Si}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{R'T}\right) \cdot C \quad (4-9)$$

上式については4.2.2節で詳細に説明するが、表面で酸素が蒸発する反応(2-3)と、反応後のアルゴンガスへの拡散移動の両機構を加味した式である。式中の濃度境界層厚み δ_g の見積りについても4.2.3節で詳しく述べる。 ΔG は(2-3)式の反応による自由エネルギー変化である。この値にはBornsidera⁵⁾の報告値を使用した。

$$\Delta G = 1.75 \times 10^5 - 148 T \quad [\text{J/mol}] \quad (4-10)$$

なお、(4-9)式は(4-4)式および(3-9)式を用いて無次元化を施した。

さらにドロップ表面において、濃度差マランゴニ対流の影響も考慮に入れるため、(3-17)式の境界条件を拡張し、次の条件式を導入した。

$$\Omega = \frac{2}{R^2} \frac{\partial \Psi}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{1}{R} \left[Ma(C) \frac{\partial C^*}{\partial \theta} + Ma(T) \frac{\partial T^*}{\partial \theta} \right] \quad (4-11)$$

$Ma(C)$ 、 $Ma(T)$ はそれぞれ濃度差、温度差マランゴニ数であり、次のように定義される。

$$Ma(C) = \frac{|\partial \sigma / \partial C| \cdot C_0 R_d}{\mu_m \nu_m} \quad (4-12)$$

$$Ma(T) = \frac{|\partial \sigma / \partial T| \cdot (T_H - T_m) R_d}{\mu_m \nu_m} \quad (4-13)$$

以上の酸素濃度に関する輸送方程式(4-5)式と境界条件(4-7)～(4-11)式は第3章で記した支配方程式(3-11)～(3-13)式および境界条件(3-15)～(3-17)式とともにプログラム中に組み込み、有限差分法により離散化した。また収束を加速させるためSOR法を用いて解析を行なった。

4.2.2 蒸発面の境界条件について

Fig.4-1は蒸発面での酸素の移動の様子を模式的に示した図である。蒸発面での酸素の移動は大きく分けて次の3プロセスから成る。

- (1) 融液側からドロップ表面への酸素供給プロセス。
- (2) ドロップ表面での化学反応プロセス。

(3) SiOガスとして雰囲気ガスへと拡散する拡散移動プロセス。

個々のプロセスを境界条件に組み込むべく、各プロセスの酸素移動について定式化を試みた。

(1) 融液側からドロップ表面への酸素供給プロセス

シリコン融液から表面への酸素供給は対流・拡散により行なわれるが、表面近傍では酸素濃度勾配によるフラックスの移動として、下式より表現できる。

$$-D_m \frac{\partial C}{\partial r} \quad (4-14)$$

(2) ドロップ表面での化学反応プロセス

シリコンドロップ表面で生じる化学反応は第2章でも記したが、次のような反応式で表わすことができる。



この反応の平衡定数Kは下式により表わされる。

$$K = \frac{a_{\text{SiO}(g)}}{a_{\text{Si}(m)} \cdot a_{\text{O}(m)}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R'T}\right) \quad (4-15)$$

ここで a は種々の化学種の活量を表わす。この式を変形すると表面でのSiOガスの分圧 P_{SiO} は表面の酸素濃度 C_{sur} と以下の式で表わすことができる。

$$P_{\text{SiO}} = \frac{P_o}{C_{\text{Si}}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{R'T}\right) \cdot C_{\text{sur}} \quad (4-16)$$

(3) SiOガスとして雰囲気ガスへと拡散する拡散移動プロセス

最後にSiOガスは雰囲気アルゴンガス中へ境界層厚み δ_g を介して拡散し、蒸発していく。式で表わすと、

$$-D_g \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_g}{R'T} \frac{P_{SiO} - P_\infty}{\delta_g} \quad (4-17)$$

となる。十分離れた場所でのSiOガス分圧 P_∞ はゼロに近くなると考えれば、 $P_\infty=0$ と近似でき、さらに(4-17)式に(4-16)式を導入すれば、

$$-D_g \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_g}{R'T\delta_g} \frac{P_0}{C_{Si}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{R'T}\right) \cdot C_{sur} \quad (4-18)$$

と変形できる。最後に融液側からのフラックス(4-14)式とガス側への移動フラックス(4-18)式が収支されると考えれば最終形の境界条件式が導かれる。

$$-D_g \frac{\partial C}{\partial r} = -D_m \frac{\partial C}{\partial r} \quad (4-19)$$

$$\therefore -D_m \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_g}{R'T\delta_g} \frac{P_0}{C_{Si}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{R'T}\right) \cdot C_{sur} \quad (4-20)$$

本解析ではこうして導くことができた(4-20)式をドロップ表面の境界条件として適用し、解析を行なった。

4.2.3 濃度境界層厚みの算出法

(4-20)式中の濃度境界層厚み δ_g は、直接実験で測定したり、物性値や実験条件で算出することができない。そこで本研究ではドロップの周囲を流れるアルゴンガスの流れの様子を数値解析により求め、ドロップ表面の流速分布から境界層厚み δ_v を見積り、さらにその値から濃度境界層厚み δ_g を算出した。解析式や境界条件を含めた解析

方法に関しては APPENDIX B において詳細に記した。解析対象は第2章で述べたドロップ実験のサンプル周囲の構造を念頭に置いた。解析に当たっては、連続式および Navier-Stokes 式を渦度・流関数表示の Navier-Stokes 式に変換し、有限差分法を用いて解析を行なった。

4.3 結果および考察

まずドロップサンプルの周囲を流れるアルゴンガスの様子を数値解析で検討し、濃度境界層厚み δ_g を算出した結果について示す。解析は第2章のドロップ実験に合わせ、るつぼ上部から 2.0 l/min のアルゴンガスを一定圧に制御された炉内に流入させる。その際のドロップ周りのアルゴンガスの流れと、ドロップ表面での周方3向の速度分布を Fig.4-2, Fig.4-3 に示す。Fig.4-3 にドロップ外側（ガス側）の周方向の速度分布を示した。この図より最大流速の99%の流速値に当たる点を速度境界層厚み δ_v と定義し、その値を算出すると、約1.3mmであった。ガス側の速度境界層厚み δ_v と濃度境界層厚み δ_g との関係式¹²⁾ は、

$$\frac{\delta_v}{\delta_g} = Sc_g^{1/3} \quad (4-20)$$

と表わすことができるため、 δ_g 値は約0.69mmと計算できる。以降の解析では基本的にこの値を採用した。

続いて4.2節の解析方法に従い、ドロップ内の濃度分布を算出した。Fig.4-4 は温度を1450℃、アルゴン圧を20Torrで一定と仮定したときの解析結果を示す。図中の実験データには縦磁場を印加した場合（Fig.2-13、▲プロット）およびアルゴンガス流量を半分の1.0l/minとした場合（Fig.2-15、□プロット）も同時にプロットした。解析条件は、 $Pr=0.017$, $Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$ および $Ma(C)=0$ とした。酸素溶解速度は、下式から算出した。

$$(Dissolution\ rate) = -D_m \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4-21)$$

なお式中の $\partial C / \partial z$ は、石英/シリコン融液界面の直上の酸素濃度勾配である。この図からも分かるように、解析により求めた酸素溶解速度は実験値の約半分の値しか得られなかった。その原因として以下の3点を挙げた。

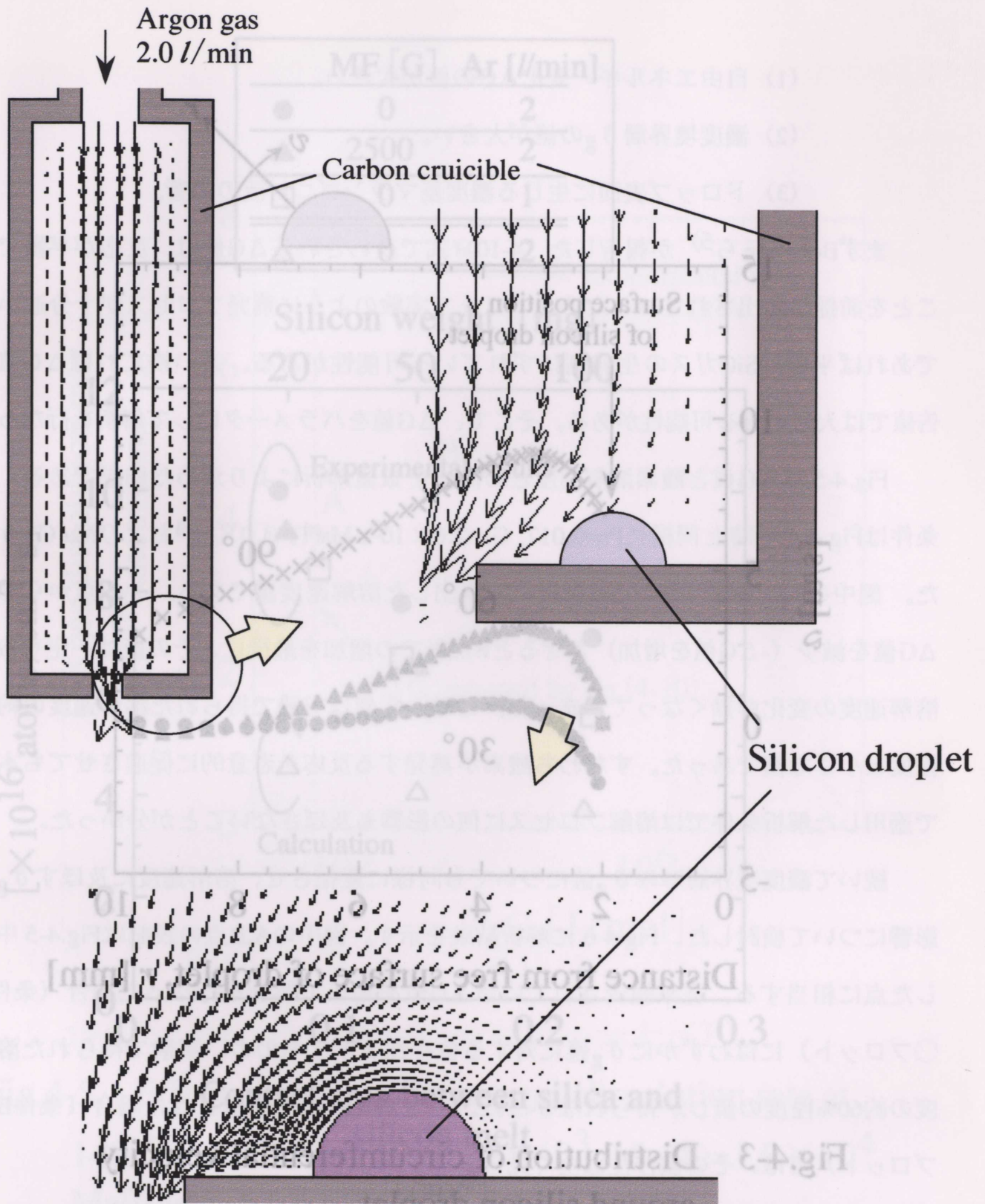


Fig.4-2 Velocity vector around silicon droplet when argon gas flows down from the top of carbon crucible.

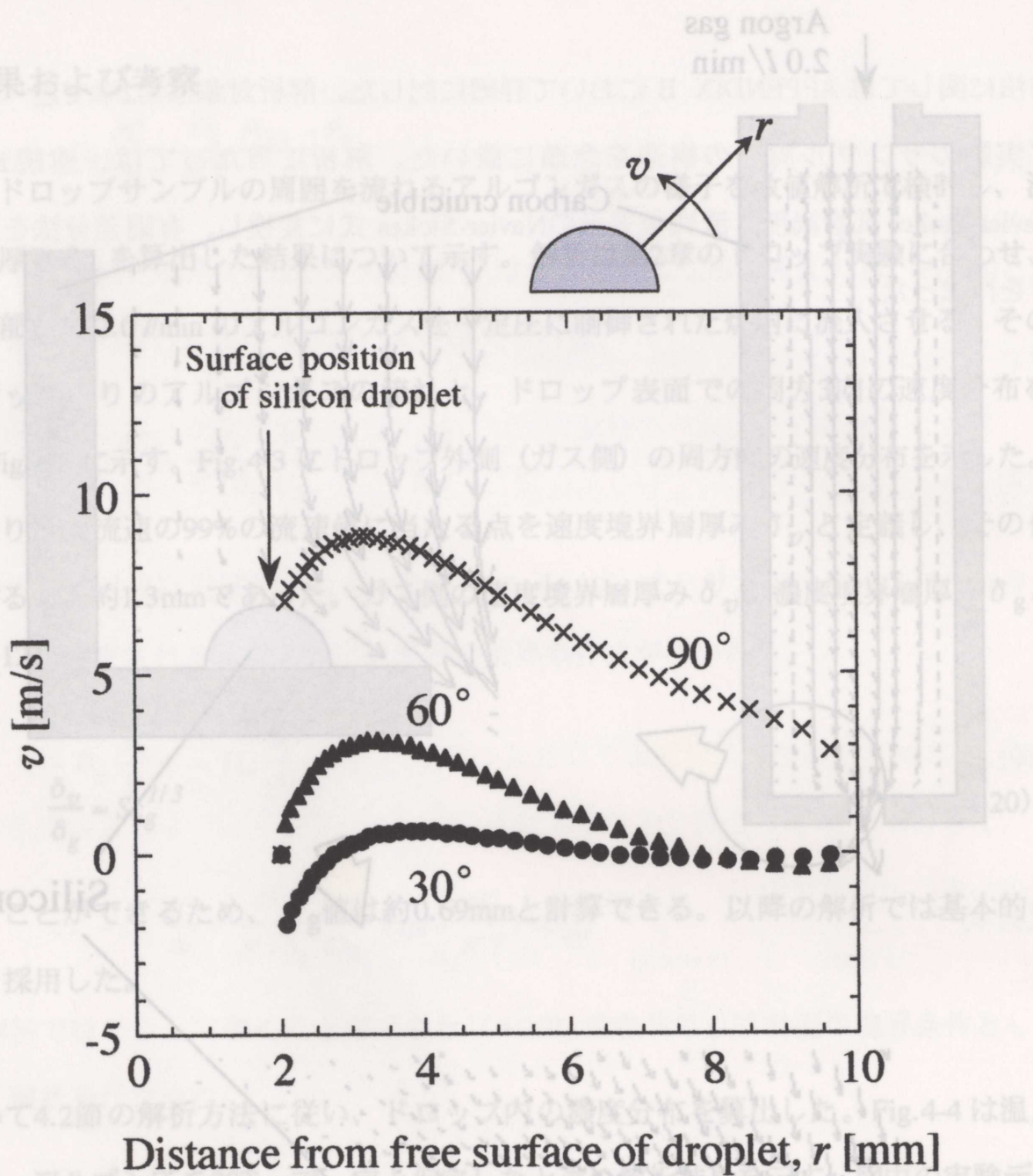


Fig.4-3 Distribution of circumferential velocity around silicon droplet.

$$(Dissolution\ rate) = -D_m \frac{dc}{dt} \tag{4-21}$$

Fig.4-2 Velocity vector around silicon droplet when argon gas flows down from the top of carbon crucible. なお式(4-21)の dc/dt は、石英/シリコン融液界面の直上の酸素濃度勾配である。この図からも分かるように、解析により求めた酸素溶解速度は実験値の約半分の値しか得られなかった。その原因として以下の3点を挙げた。

	MF [G]	Ar [l/min]
●	0	2
▲	2500	2
□	0	1
△	0	2

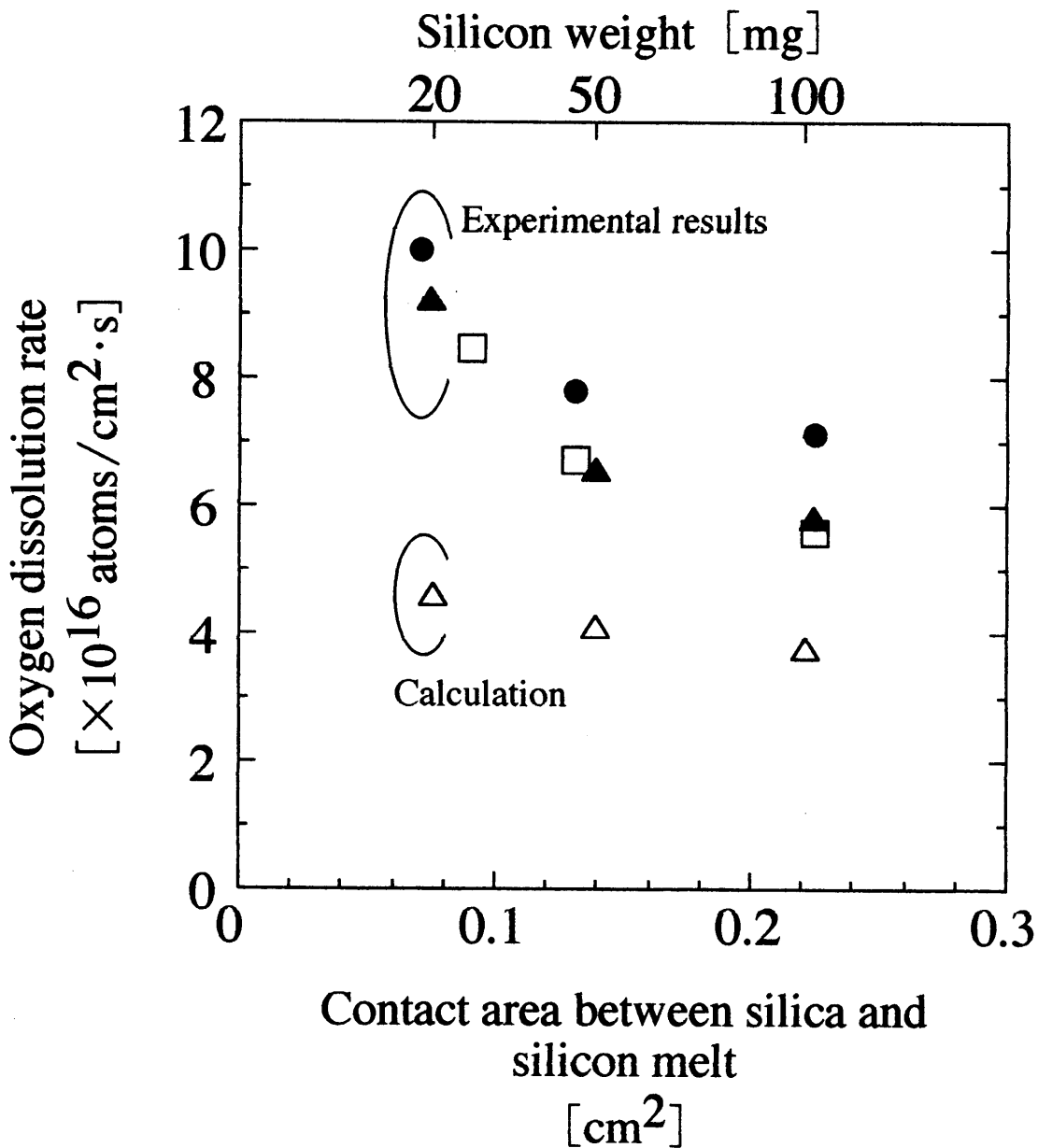


Fig.4-4 Oxygen dissolution rate obtained by calculation ($Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$, $Ma(C)=0$ and $Pr=0.017$) and by experiments with drop method at 1450°C and 20Torr .

- (1) 自由エネルギー変化 ΔG の値が大きい。
- (2) 濃度境界層 δ_g の値が大きい。
- (3) ドロップ表面に生じる濃度差マランゴニ対流の影響。

まずBoensideら⁵⁾が報告した(4-10)式で表わされる ΔG 値は、反応が平衡であることを前提に導出されているため、ドロップ実験のように蒸発プロセスが十分速い状態であれば平衡はSiOガスの生成側にずれている可能性がある。言い換えれば ΔG 値が報告値では大きすぎる可能性がある。そこで、 ΔG 値をパラメータにして解析を行なった。

Fig.4-5は ΔG 値と酸素溶解速度との関係を数値解析により求めた結果である。解析条件はFig.4-4の時と同様に $Pr=0.017$, $Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$ および $Ma(C)=0$ とした。図中のA点は報告値の ΔG を用いて算出した溶解速度値である。その点から徐々に ΔG 値を減少(- ΔG 値を増加)させるとB点までの増加を最後に、その後は一定を取り、溶解速度の変化が無くなってしまった。この一定値は実験で得られた溶解速度の約60%程度と小さな値であった。すなわち酸素が蒸発する反応を恣意的に促進させても本解析で適用した解析条件では溶解プロセスに何の影響も及ぼさないことが分かった。

続いて濃度境界層厚み δ_g 値についても同様に変化させ、溶解速度に及ぼす δ_g 値の影響について検討した。Fig.4-6に解析結果を示す。図中のA,B点の表記はFig.4-5中に記した点に相当する。従来報告されている ΔG 値を用いて解析を行なった場合(条件Aの○プロット)にはわずかに δ_g 値に対する依存性を示すものの、実験で得られた溶解速度の約60%程度の値しか得られなかった。十分蒸発反応を促進させた場合(条件Bの●プロット)では、その依存性は全く見られなくなった。

上記の結果をさらに詳細に調べるため、ドロップ表面上の濃度分布を調べた。Fig.4-7にFig.4-5、Fig.4-6中に示した条件A、条件Bでのドロップ内の流れ(図左の実線)、温度分布(図左のカラー分布)、および酸素濃度分布(図右の実線)の様子をそれぞれ示した。また表面の濃度分布をFig.4-8に示した。この図から条件A(報告値の ΔG を用いた)の場合では表面に幾分か酸素濃度分布が存在しているのに対し、条件B(ΔG を極力大きく取った)場合では表面上には酸素濃度がほぼゼロになっていることが分かつ

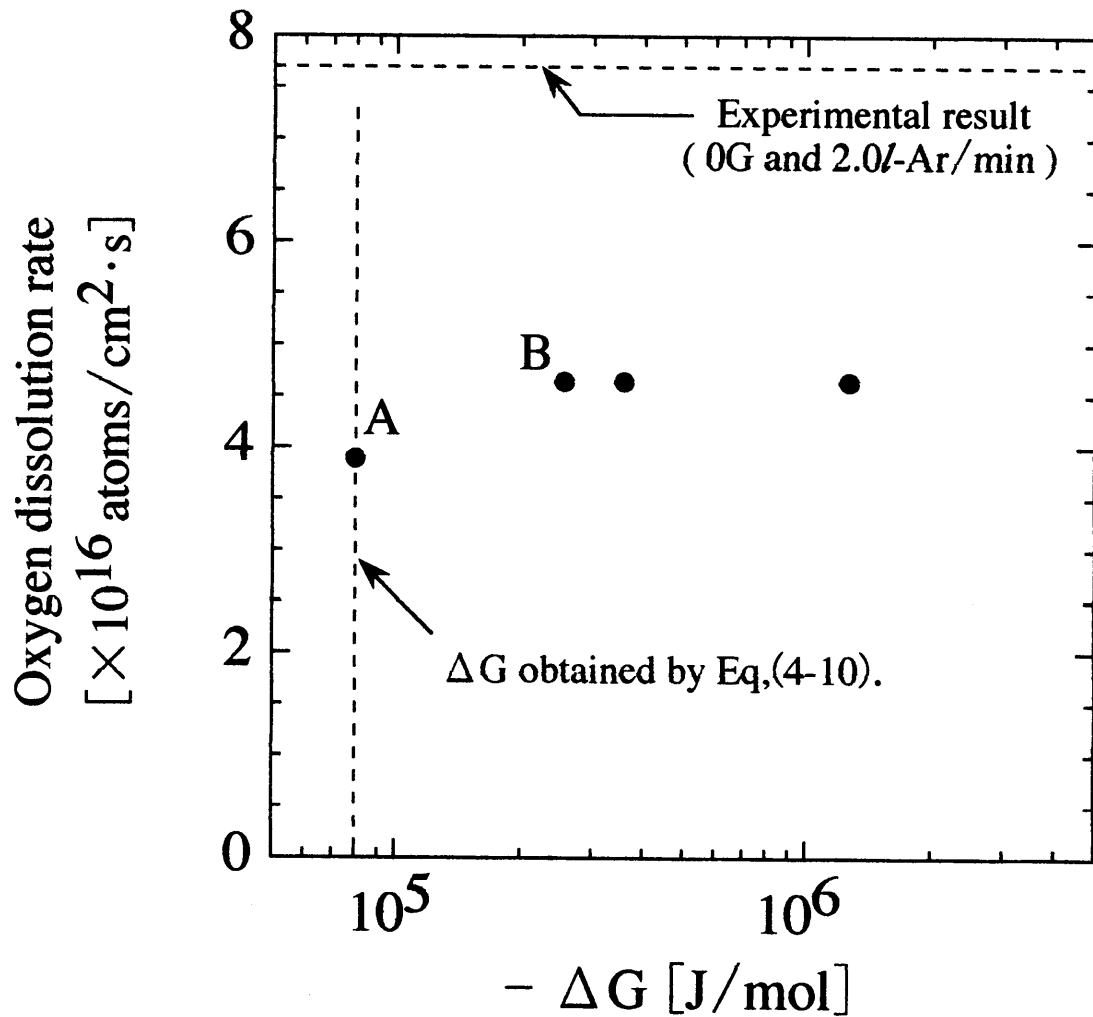


Fig.4-5 Effect of ΔG on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr ($\text{Gr}=2.6 \times 10^3$, $\text{Ma}(\text{T})=3.0 \times 10^4$, $\text{Ma}(\text{C})=0$ and $\text{Pr}=0.017$).

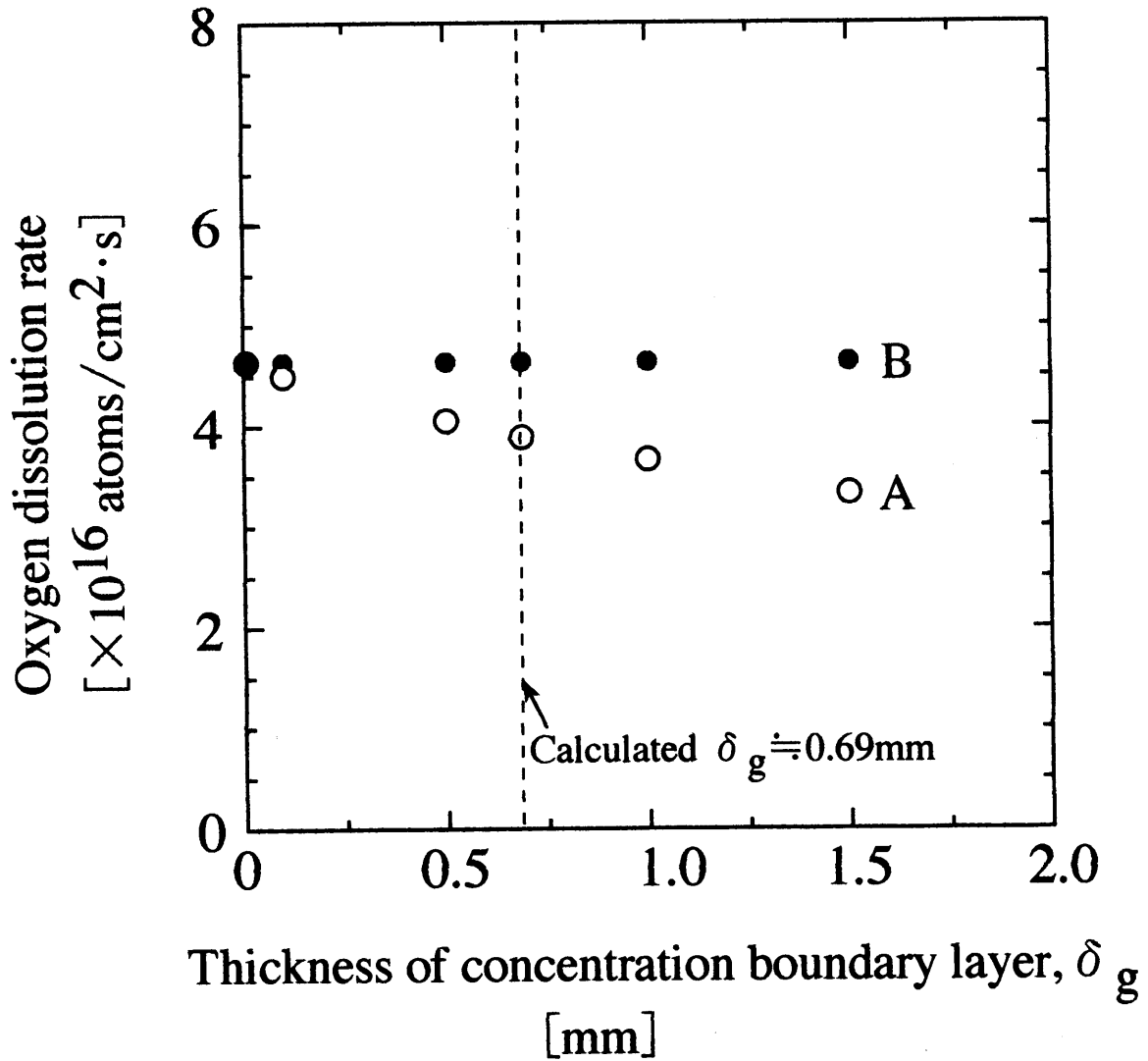
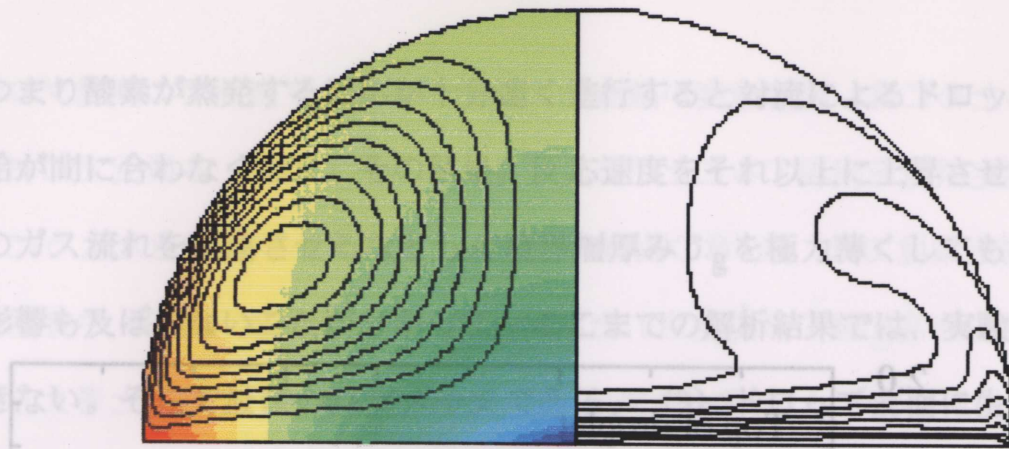
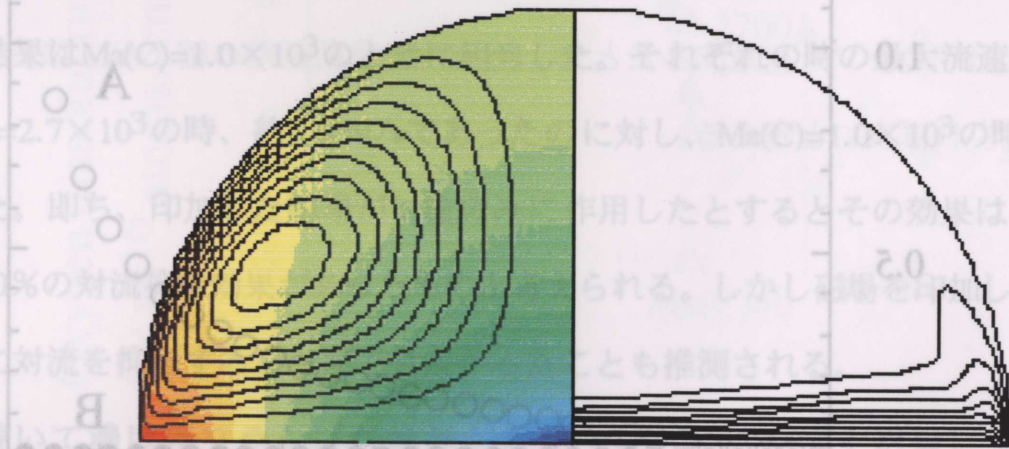


Fig.4-6 Effect of δ_g on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr ($Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$, $Ma(C)=0$ and $Pr=0.017$).



(a) Condition A ($\Delta G = -8.00 \times 10^4$ [J/mol])



(b) Condition B ($\Delta G = -2.55 \times 10^5$ [J/mol])

Fig.4-7 Temperature profile(left-color), streamlines(left-line) and oxygen concentration distribution (right-line) when $Gr = 2.6 \times 10^3$, $Ma(T) = 3.0 \times 10^4$, $Ma(C) = 0$ and $Pr = 0.017$, where $\Delta \Psi = 0.2$ [-], $\Delta C = 0.2$ [10^{18} atoms/cm³] and $|\vec{v}|_{\max} = 4.5$ [mm/s].

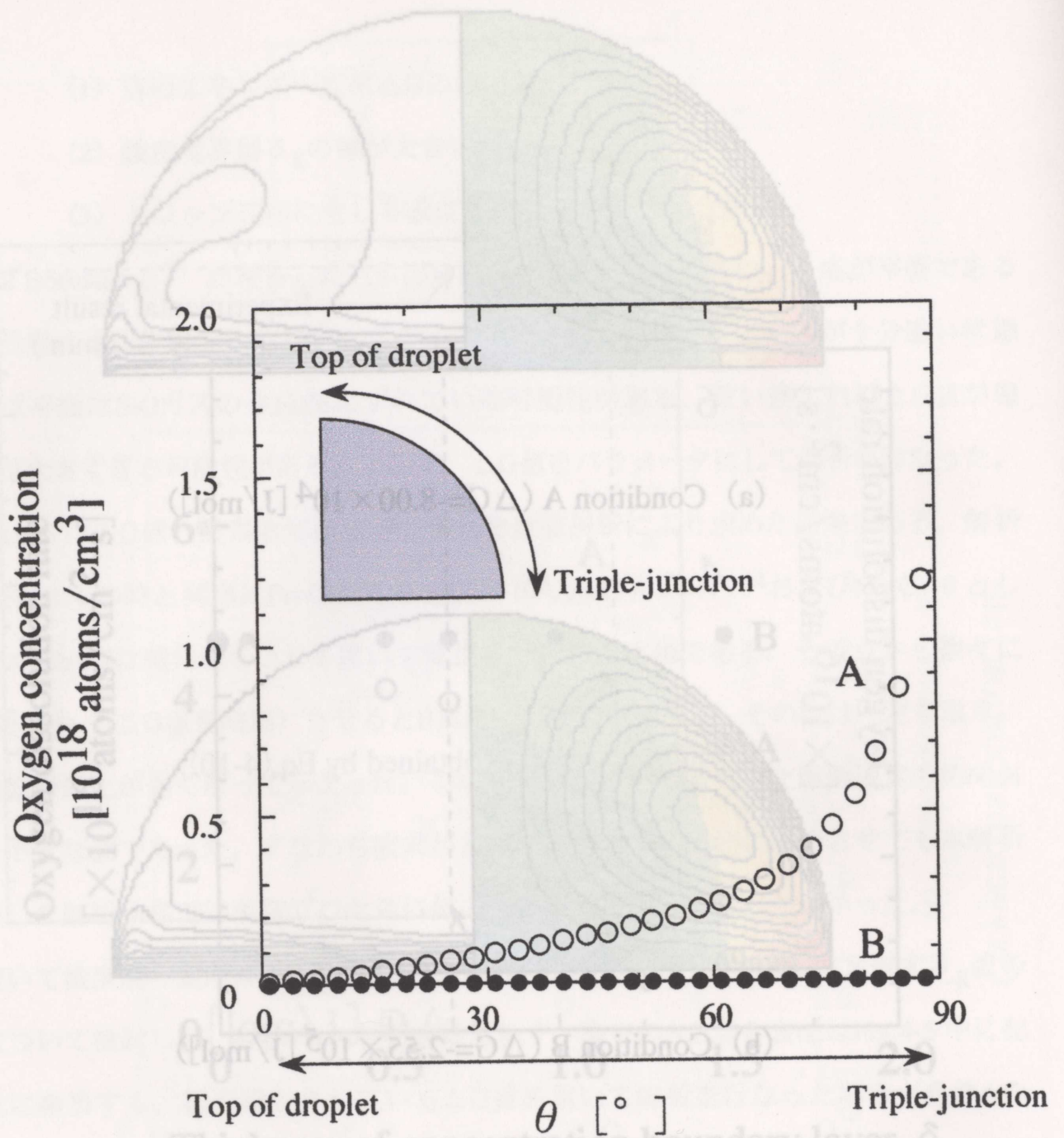


Fig.4-8 Oxygen concentration distribution along the free surface of droplet.

た。つまり酸素が蒸発する反応が十分速く進行すると対流によるドロップ表面への酸素の供給が間に合わなくなり、その結果、反応速度をそれ以上に上昇させても、あるいは周囲のガス流れを促進させるなどして境界層厚み δ_g を極力薄くしても、溶解速度には何の影響も及ぼさないことが分かった。ここまでの解析結果では、実験結果を上手く説明できない。そこで最後のパラメータである、(3) ドロップ表面に生じる濃度差マランゴニ対流の影響に着目し、解析を行なった。

Fig.4-9 はFig.4-4 の結果に、濃度差マランゴニ対流を考慮し、濃度差マランゴニ数 $Ma(C)$ を増加させた場合の解析結果を付け加えた。この図より $Ma(C)=2.7 \times 10^3$ の時に実験で得られた溶解速度に非常に近い値が得られた。磁場2,500G を印加させた第2章での実験結果は $Ma(C)=1.0 \times 10^3$ のときに相当した。それぞれの時の最大流速を見てみると、 $Ma(C)=2.7 \times 10^3$ の時、約2.6cm/sであったのに対し、 $Ma(C)=1.0 \times 10^3$ の時は約1.4cm/sであった。即ち、印加した磁場が対流のみに作用したとするとその効果は、最大流速に対し約50%の対流抑制効果があったものと考えられる。しかし磁場を印加したことにより、完全に対流を抑制することができなかったことも推測される。

続いて濃度差マランゴニ対流が蒸発プロセスに及ぼす影響について調べた。Fig.4-10、Fig4-11 は濃度差マランゴニ対流を考慮した場合の ΔG および δ_g の変化に対する溶解速度の変化を示す。解析条件は $Pr=0.017$, $Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$ および $Ma(C)=2.7 \times 10^3$ とした。Fig.4-10 より ΔG が報告値より小さく ($-\Delta G$ 値が大きく) になると実験値と全く同じ値にまで溶解速度は上昇した後、急激に減少し、B点を越えた地点で再び一定値を得た。またFig.4-11 から δ_g の影響を見てみると、条件Bでは δ_g に対して溶解速度は全く変化しないのに対し、条件Aではその依存性が非常に大きいことが分かった。すなわち濃度差マランゴニ対流により対流が促進されると、ドロップ表面への酸素供給が促進され、溶解速度は蒸発反応速度やガスの流れに非常に影響されることが分かる。またFig.4-11,4-12から、また蒸発速度を十分促進させると、再びドロップ表面の酸素濃度がゼロに近づき、溶解速度は変化しなくなることが分かる。

ここで、正確な溶解速度を測定するための測定環境について考察する。正確な溶解

速度を測定するためには、溶解速度が融液内の移動やドロップ表面での蒸発プロセスに影響されない測定環境を実現することが必要であると考えていた。本研究でにおけるドロップ実験の測定環境では、第3章の数値解析結果によっても予測できたようにドロップに生じる対流は非常に強く、測定された溶解速度は、反応速度 (ΔG) や雰囲気ガスの流量 (濃度境界層厚み δ_g) と言った測定環境に大きく影響されていると考えられる。このことは第2章でのアルゴンガス流量を変化させたFig.2-13の実験結果でも定性的に説明できる。測定環境に影響されぬよう、対流を強磁場などを利用して抑制すれば、Fig.4-11,4-12の解析結果から、融液内の移動が律速となってしまい、正確な溶解速度値が得られない。そこで、最適な測定環境を得るには、本研究で取り扱ったドロップよりもさらに小さなドロップを用意することで、融液内の移動距離の縮小から移動速度を促進させ、測定すれば良いと考える。

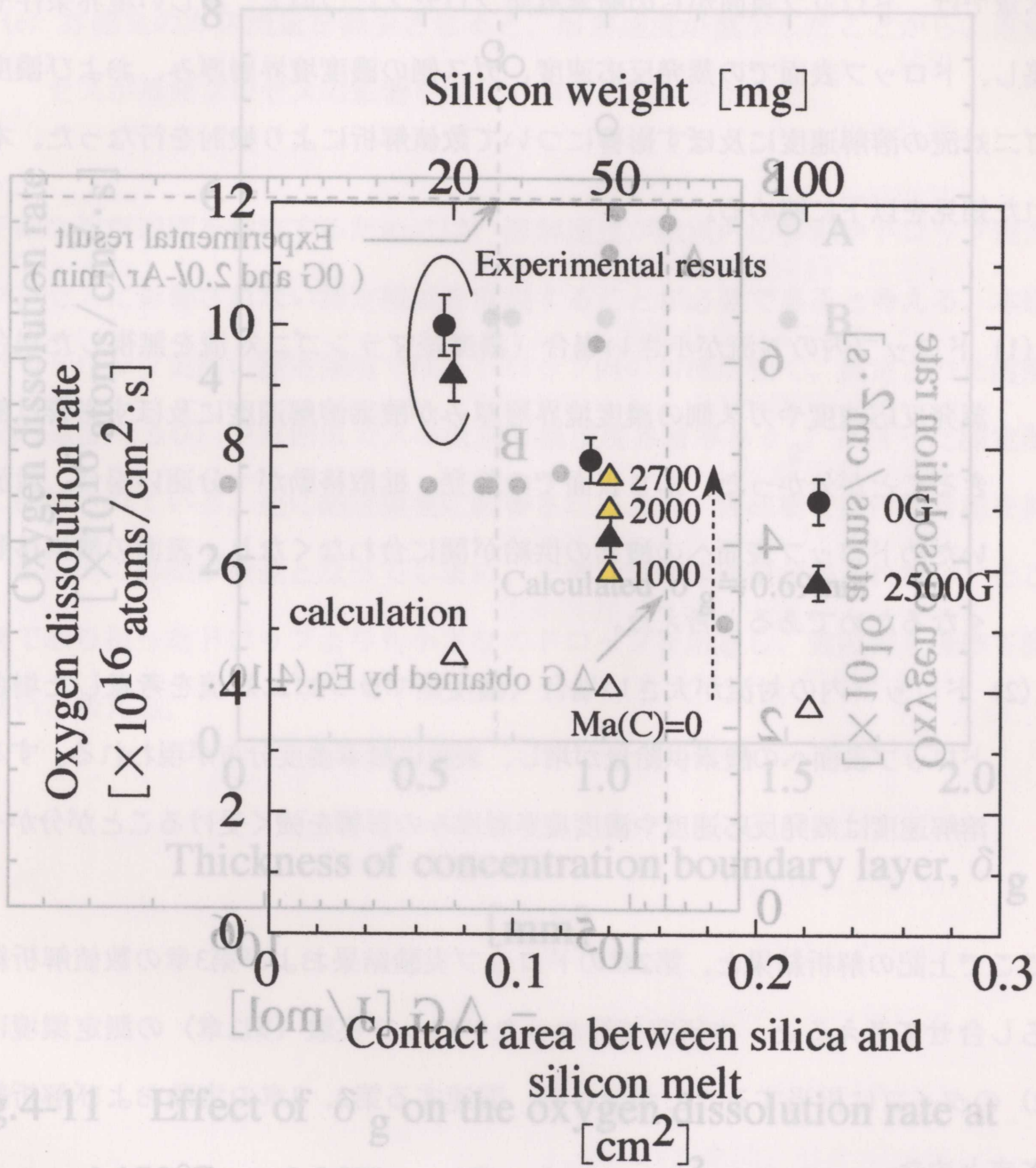


Fig.4-9 Oxygen dissolution rate obtained by calculation ($Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$ and $Pr=0.017$) and various experiments with drop method at 1450°C and 20Torr .

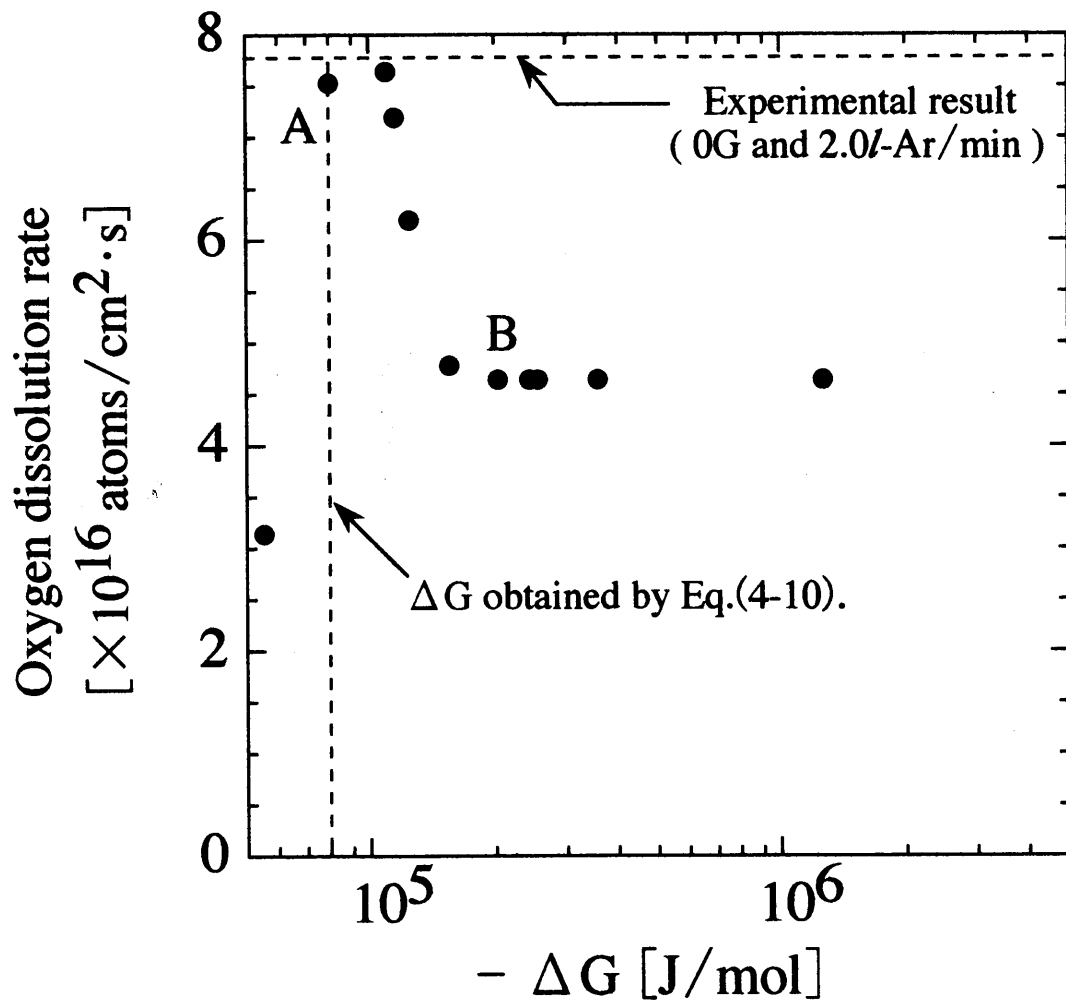


Fig.4-10 Effect of ΔG on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr ($\text{Gr}=2.6 \times 10^3$, $\text{Ma}(\text{T})=3.0 \times 10^4$, $\text{Ma}(\text{C})=2.7 \times 10^3$ and $\text{Pr}=0.017$).

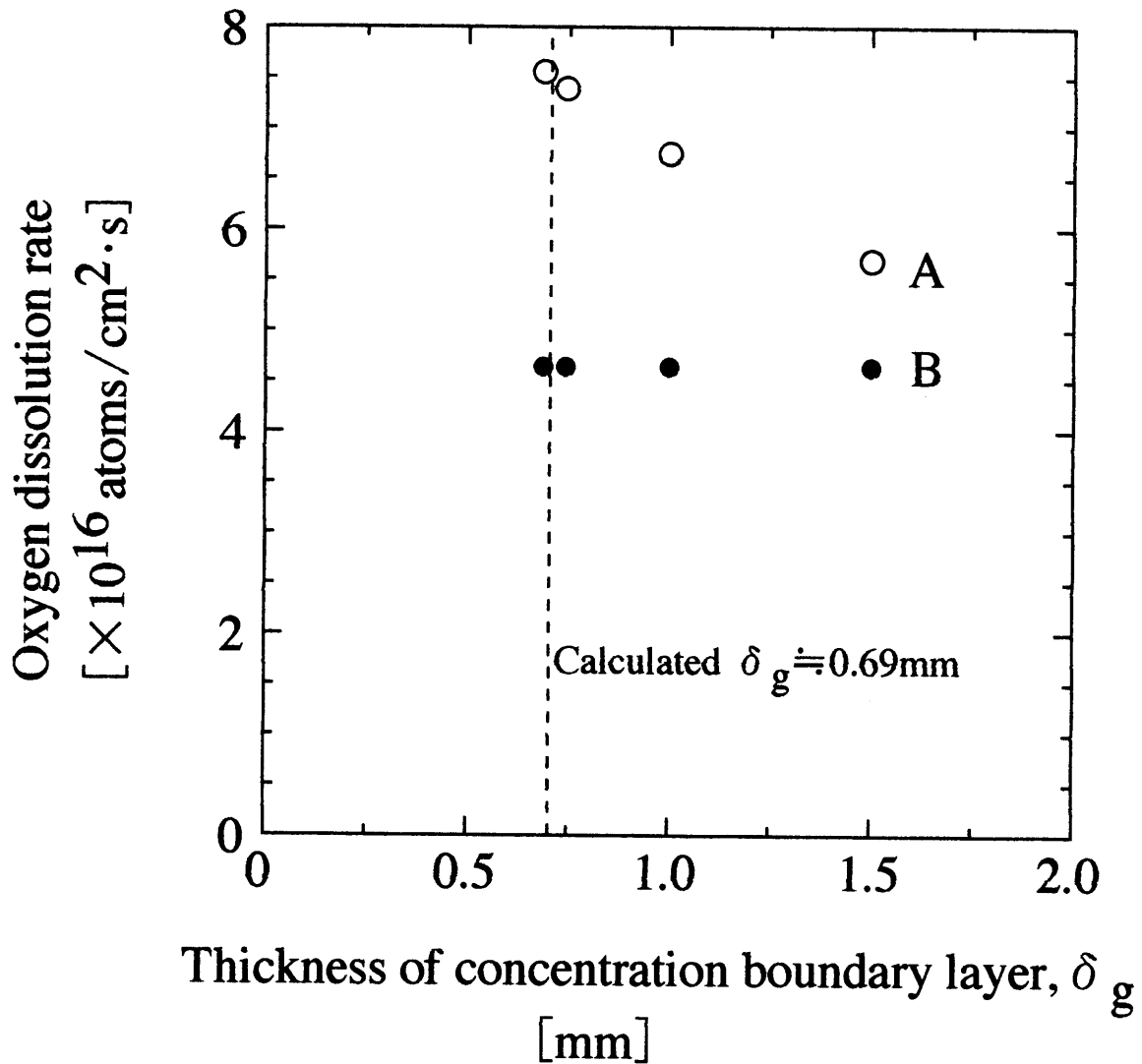


Fig.4-11 Effect of δ_g on the oxygen dissolution rate at 1450°C and 20Torr ($Gr=2.6 \times 10^3$, $Ma(T)=3.0 \times 10^4$, $Ma(C)=2.7 \times 10^3$ and $Pr=0.017$).

4.4 第4章のまとめ

本章では、ドロップ表面からの酸素蒸発プロセスについて、新しい境界条件モデルを構築し、ドロップ表面での蒸発反応速度、ガス側の濃度境界層厚み、および濃度差マランゴニ対流の溶解速度に及ぼす影響について数値解析により検討を行なった。本章で得られた知見を以下に纏める。

- (1) ドロップ内の対流が小さい場合（濃度差マランゴニ対流を無視した場合）、蒸発反応速度やガス側の濃度境界層厚みが酸素溶解速度に及ぼす影響は無視できることが分かった。即ち表面での蒸発・拡散移動が十分速い場合、対流が弱いためドロップ表面への酸素の供給が間に合わなくなり、表面の酸素移動がなくなるためであると考えた。
- (2) ドロップ内の対流が大さい場合（濃度差マランゴニ対流を考慮した場合）、ドロップ表面への酸素供給量が増し、表面に酸素濃度分布が現われる。すると、溶解速度は蒸発反応速度や濃度境界層厚みの影響を強く受けることが分かった。

ここで上記の解析結果と、第2章のドロップ実験結果および第3章の数値解析結果とを照らし合せて考えると、本研究で行なったドロップ実験（第2章）の測定環境は上記の(2)のタイプに相当することが分かる。関連する第2、3章の実験および解析結果を以下にまとめた。

- (a) 磁場を掛けて溶解速度を測定したところ、溶解速度が減少し、ドロップ内に対流の存在が確認された。
- (b) 対流速度を数値解析により見積ると、ドロップ表面中央の流速で約 3.5~5 mm/s (20mgのシリコンドロップ) と見積ることができた。この解析結果が、濃度差マランゴニ対流を考慮しておらず、実際は濃度差マランゴニを考慮しないと説明出来ない（第4章）こと、さらには模擬したドロップ半径が 1.5mm で

あることから、シリコンドロップには非常に大きな対流が生じていることが分かった。

- (c) 雰囲気ガスの流量を減少させると、溶解速度が減少したことから、溶解プロセスが蒸発プロセスの影響を受けていることが分かった。

正確な溶解速度を測定するためには、溶解速度が融液内の移動やドロップ表面での蒸発プロセスに影響されない測定環境を実現することが必要であると考えられる。本研究におけるドロップ実験の測定環境では、ドロップ内の対流が強く、測定された溶解速度は、反応速度 (ΔG) や雰囲気ガスの流量 (濃度境界層厚み δ_g) と言った測定環境に大きく影響されている。逆に測定環境に影響されぬよう、強磁場を掛けて対流を抑制すれば、融液内の移動が律速となってしまう、正確な溶解速度値が得られない。そこで、本研究で取り扱ったドロップよりも小さなドロップを用意し、強磁場を掛けて測定すれば良いと考える。

4.5 使用記号

a	: 活量	[-]
C	: 酸素濃度	[atoms/m ³]
C ₀	: 基準酸素濃度 (= 2.0 × 10 ²⁴ [atoms/m ³])	[atoms/m ³]
C _s	: シリコン融液に対する酸素飽和濃度	[atoms/m ³]
C _{sur}	: ドロップ表面の酸素濃度	[atoms/m ³]
C _{Si}	: シリコン融液中のシリコン原子濃度	[atoms/m ³]
C*	: 無次元酸素濃度 (= C/C ₀)	[-]
D _g	: アルゴンガス中の酸素の拡散係数	[m ² /s]
D _m	: シリコン融液中の酸素の拡散係数	[m ² /s]
g	: 重力加速度	[m/s ²]
ΔG	: (2-2) 式で表わされる反応の自由エネルギー変化	[J/mol]
K	: 平衡定数	[-]
P ₀	: SiOガスの蒸気圧	[Pa]
P _{SiO}	: SiOガスの分圧	[Pa]
P _∞	: 無限遠でのSiOガスの分圧	[Pa]
r	: 半径方向座標	[m]
R	: 無次元 半径方向座標 (= r/R _d)	[-]
R'	: ガス定数	[J/(mol·K)]
R _d	: ドロップの半径	[m]
T	: 温度	[°C]
T _H	: ドロップ端の温度 (Fig.3-1参照)	[°C]
T _m	: シリコンの融点	[°C]
T*	: 無次元温度 (= (T-T _m)/(T _H -T _m))	[-]

u	: ドロップ内の半径方向速度	[m/s]
U	: ドロップ内の無次元半径方向速度 ($=uR_d/\nu_m$)	[-]
v	: ドロップ内の周方向速度	[m/s]
V	: ドロップ内の無次元周方向速度 ($=vR_d/\nu_m$)	[-]
$ \vec{v} $: ドロップ内の流速 ($= (u^2 + v^2)^{1/2}$)	[m/s]

ギリシャ文字

α_m	: シリコン融液の熱拡散率	[m ² /s]
β	: 熱膨張係数	[1/K]
δ_g	: アルゴンガス側の酸素濃度に関する濃度境界層厚み	[m]
δ_v	: アルゴンガス側の速度境界層厚み	[m]
ε	: 蒸発係数	[m/s]
θ	: 周角度	[rad.]
μ_m	: シリコン融液の粘性率	[Pa·s]
ν_g	: アルゴンガスの動粘度	[m ² /s]
ν_m	: シリコン融液の動粘度	[m ² /s]
σ	: 表面張力	[N/m]
ψ	: 流関数	[m ³ /s]
Ψ	: 無次元流関数 ($=\psi/(\nu_m \cdot R_d)$)	[-]
ω	: 渦度関数 ($= (1/r) \cdot (\partial u / \partial \theta) - \partial v / \partial r - v/r$)	[1/s]
Ω	: 無次元渦度関数 ($= \omega \cdot R_d^2 / \nu_m$)	[-]

無次元数

Gr	: グラスホッフ数	$(= g \beta (T_H - T_m) R_d^3 / \nu_m^2)$	[-]
Ma(C)	: 濃度差マランゴニ数	$(= \partial \sigma / \partial C \cdot C_0 \cdot R_d / (\mu_m \cdot \nu_m))$	[-]
Ma(T)	: 温度差マランゴニ数	$(= \partial \sigma / \partial T \cdot (T_H - T_m) R_d / (\mu_m \cdot \nu_m))$	[-]

Pr	: プラントル数	$(= \nu_m / \alpha_m)$	[-]
Sc _m	: シリコン融液中のシュミット数	$(= \nu_m / D_m)$	[-]
Sc _g	: アルゴンガス中のシュミット数	$(= \nu_g / D_g)$	[-]

4.6 引用文献

- 1) Hoshikawa, K. et al., *Semiconductor Silicon 1981*, Eds. H.R.Huff, R.J.Kriegler and Y.Takeishi (The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1981)p.101.
- 2) T.Carlberg, *J.Electrochem. Soc.*, 133, 1940 (1986).
- 3) U.Ekhult and T.Carlberg, *J.Electrochem. Soc.*, 136, 551 (1989).
- 4) U.Ekhult and T.Carlberg, *J.Electrochem. Soc.*, 136, 3809 (1989).
- 5) D.E.Bornside, R.A.Brown, T.Fujiwara, H.Fujiwara and T.Kubo, *J.Electrochem. Soc.*, 142, 2790 (1995).
- 6) 牛正剛, 向井楠宏, 白石裕, 日比谷孟俊, 柿本浩一, 小山正人, *日本結晶成長学会誌*, 23, 374 (1996).
- 7) K.Kakimoto, M.Eguchi and H.Ozoe, *Sci.Rep.RITU*, A43, 47 (1997).
- 8) X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 37, L193 (1998).
- 9) S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 38, 1847 (1999).
- 10) S.Togawa, X.Huang, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura, *J.Crystal Growth*, 148, 70 (1995).
- 11) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki and S.Kimura, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 32, 3671 (1993).
- 12) J.R.Welty, C.E.Wicks and R.E.Wilson, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969) 3rd ed..

第5章

結 論

本研究ではCZシリコン結晶育成中の酸素濃度制御技術の確立を目標に、石英からシリコン融液中への酸素混入、融液中での酸素輸送および融液表面から気相への酸素の蒸発、の3プロセスについて着目し、それぞれのプロセスの素過程を定量的に解明することを目的とし、研究を行なった。本論文では、石英からシリコン融液中への酸素混入について、新しい反応速度測定法であるドロップ法を提案し、その手法の手法の確立や従来報告されている手法との違いなどを議論しながら、溶解プロセスと他のプロセスとの関係を実験的、数値解析的に検討した。ドロップ内の対流現象については数値解析を用いて、対流強さや、対流に影響する因子について検討を行なった。さらに融液表面での蒸発過程については、化学反応と拡散移動を共に考慮に入れた、新しい境界モデル式を構築し、様々な条件に対する酸素溶解速度を算出した。そして数値解析結果と実験結果とを比較しながら、酸素移動現象に影響を及ぼす因子の特定を試みた。本研究による検討事項と研究成果については以下に示す通りである。

(1) 石英からシリコン融液へ溶解する酸素溶解速度を測定する方法として、ドロップ法を提案し、その手法の確立、測定誤差の追及と対処法などを検討した。ドロップ法を用いて溶解速度を測定すると、従来の測定法では得られなかった、約 10^{17} [atoms/(cm²·s)] という非常に速く、かつ正確な溶解速度値が得られた。すなわちドロップ法で測定すれば、より正確な溶解速度の測定が可能であることが分かった。シリコンドロップに磁場を印加した実験や、雰囲気ガス流量を変えた実験を行なった結果、溶解速度はドロップ内の対流やガス側への蒸発速度の影響を受けていることも分かった。石英の材質と溶解速度との関係をドロップ法を用いて調べたところ、両者は無関係であり、実際のCZシリコン結晶育成においても酸素の溶解速度に関しては、石英の材質にはよ

らないと言う知見が得られた。

(2) 実験中に直接観察できないドロップ内の対流に着目し、数値解析を用いてドロップ内の流れの様子や温度分布を調べた。ドロップ径が大きくなると平板と接する下面の温度差 (Fig.3-1の T_H-T_m) が大きくなり自然対流を促進させることが分かった。マランゴニ対流が支配的な場合、オーダー・オブ・マグニチュード法による相関式がドロップに生じる対流の場合にも適用できることが分かった。プラントル数が増加 (熱伝導率が減少) するとドロップの自由表面中央部に温度溜まりが生じ、その結果ドロップ内の温度勾配が増加し、自然対流が促進されることが分かった。またこの現象はマランゴニ対流支配の時、流れに大きく影響し、ドロップ内に2つの渦を生じさせる事が分かった。

(3) ドロップ表面からの酸素蒸発プロセスについて、新しい境界条件モデルを構築し、ドロップ表面での蒸発反応速度、ガス側の濃度境界層厚み、および濃度差マランゴニ対流の溶解速度に及ぼす影響について数値解析により検討を行なった。ドロップ内の対流が小さい場合 (濃度差マランゴニ対流を無視した場合)、蒸発反応速度やガス側の濃度境界層厚みが酸素溶解速度に及ぼす影響は無視できることが分かった。逆にドロップ内の対流が大きい場合 (濃度差マランゴニ対流を考慮した場合)、ドロップ表面への酸素供給量が増し、表面に酸素濃度分布が現われ、溶解速度は蒸発反応速度や濃度境界層厚みの影響を強く受けることが分かった。

(4) 正確な溶解速度を測定するためには、溶解速度が融液内の移動やドロップ表面での蒸発プロセスに影響されない測定環境を実現することが必要であると考えた。本研究におけるドロップ実験では、第3章の数値解析結果によって予測したところ、ドロップに生じる対流は非常に強く、測定された溶解速度は、反応速度 (ΔG) や雰囲気ガスの流量 (濃度境界層厚み δ_g) と言った測定環境に大きく影響されていることが分かった。このことは第2章でのアルゴンガス流量を変化させた実験結果でも確認できた。測定環境に影響されぬよう、対流を強磁場などを利用して抑制すれば、第4章の解析結果

から、融液内の移動が律速となってしまう、正確な溶解速度値が得られない。そこで、正確な溶解速度を得るための最適な測定環境とは、本研究で取り扱ったドロップよりもさらに小さなドロップを用意し、さらに強磁場を掛けた実験を行なうことで実現できるものとする。

第6章

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御助言を賜りました静岡大学工学部物質工学科・岡野泰則助教授に深甚なる感謝の意を表します。また、常に適切なお助言とご鞭撻を賜りました同所・須藤雅夫教授に深く感謝致します。

本研究をまとめるにあたり、数多くの有益なお助言、ならびにご指導を賜りました、静岡大学工学部機械工学科・中山顕教授、静岡大学工学部電気・電子工学科・福家俊郎教授、静岡大学工学部物質工学科・溝口健作教授に深謝致します。

本研究を遂行するにあたり、常に適切なお指導とお助言を賜りました信州大学教育学部、干川圭吾教授に深謝致します。また実験を行なうに当たり、ご親切なお指導、お助言頂きました、信州大学教育学部、学術研究員の黄新明博士に心より深謝致します。さらに石英試料をご提供下さいました、楠和クオルツ（株）の渡邊弘行氏に心より深謝致します。

研究上の諸事のみならず、公私にわたりご便宜ならびに御助言、御協力を頂きました、静岡大学工学部物質工学科・大橋和義技官をはじめ、静岡大学工学部物質工学科・岡野研究室の皆様、ならびに信州大学教育学部・干川研究室の皆様にご心から感謝致します。

第7章

業 績

学会誌等における誌上発表

1. Y.Okano, S.Kunikata, T.Fujioka and S.Sakai, " Axisymmetric Two-Dimensional Steady Marangoni Convection in a Floating Half-Zone Under Microgravity Condition ", Numer. Heat Transfer, Part A, 31, 407 (1997).
2. Y.Okano, S.Sakai, T.Morita and J.Shimizu, " Transient Analysis of LE-VGF growth of compound semiconductors ", Int.J.Numer.Method for Heat and Fluid Flow, 8, 956 (1998).
3. X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, " Analysis of an Oxygen Dissolution Process Concerning Czochralski (CZ) Si Crystal Growth using the Sessile Drop Method", Jpn. J. Appl. Phys., 37, L193 (1998).
4. X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, " Analysis of Oxygen Evaporation Rate and Dissolution Rate Concerning Czochralski Si Crystal Growth : Effect of Ar Pressure", Jpn. J. Appl. Phys., 37, 3188 (1998).
5. S.Sakai, Y.Okano and M.Koyama, " Effect of Marangoni Convection on Melting of a Crystal", Computer Modeling and Simulation in Engineering, 3, No.4, 235 (1999).
6. S.Sakai , X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Development of Sessile Drop Method Concerning Czochralski (CZ) Si Crystal Growth ", Jpn. J. Appl. Phys., 38, 1847 (1999).

第7章

業 績

学会誌等における誌上発表

1. Y.Okano, S.Kunikata, T.Fujioka and S.Sakai, " Axisymmetric Two-Dimensional Steady Marangoni Convection in a Floating Half-Zone Under Microgravity Condition ", Numer. Heat Transfer, Part A, 31, 407 (1997).
2. Y.Okano, S.Sakai, T.Morita and J.Shimizu, " Transient Analysis of LE-VGF growth of compound semiconductors ", Int.J.Numer.Method for Heat and Fluid Flow, 8, 956 (1998).
3. X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, " Analysis of an Oxygen Dissolution Process Concerning Czochralski (CZ) Si Crystal Growth using the Sessile Drop Method", Jpn. J. Appl. Phys., 37, L193 (1998).
4. X.Huang, K.Saitou, S.Sakai, K.Terashima and K.Hoshikawa, " Analysis of Oxygen Evaporation Rate and Dissolution Rate Concerning Czochralski Si Crystal Growth : Effect of Ar Pressure", Jpn. J. Appl. Phys., 37, 3188 (1998).
5. S.Sakai, Y.Okano and M.Koyama, " Effect of Marangoni Convection on Melting of a Crystal", Computer Modeling and Simulation in Engineering, 3, No.4, 235 (1999).
6. S.Sakai , X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Development of Sessile Drop Method Concerning Czochralski (CZ) Si Crystal Growth ", Jpn. J. Appl. Phys., 38, 1847 (1999).

7. X.Huang, H.Kishi, S.Oishi, H.Watanabe, K.Sanpei, S.Sakai and K.Hoshikawa, "Expansion Behavior of Bubble in Silica Glass Concerning Czochralski (CZ) Si Growth", Jpn. J.Appl. Phys., 38, L353 (1999).
8. A.Hirata, K.Okitsu, Y.Hayakawa, Y.Okano, S.Sakai, S.Fujiwara, N.Imaishi, T.Yamaguchi, S.Yoda and M.Kumagawa, " Effect of gravity on the mixing of In-Sb Melt", to be published in Int.J.Appl.Electromagnetics and Mechanics (2000).

プロシーディング

1. Y.Okano, S.Kunikata, S.Sakai, T.Fujioka, A.Hirata, M.Sakurai, M.Koyama and T.Morita, " Numerical and Experimental Study on Marangoni Convection in a Floating Zone under Microgravity Field ", Advances in Comp. Eng. Sci. pp.232-237 (1997).
2. K.Hoshikawa, S.Sakai and X.Huang, " Analysis on oxygen evaporation and dissolution rate concerning with CZ Si crystal growth ", Proceedings of the Second Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics, Tokyo, February, pp.75-80 (1998).
3. K.Hoshikawa, S.Sakai and X.Huang, " Measurement of oxygen dissolution rate silica glass to silicon melt with sessile drop method ", Proceedings of the Second Symposium on Atomic-scale Surface and Interface Dynamics, Tokyo, February, pp.69-73 (1998).
4. S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Analysis of Oxygen Dissolution Process from Silica Glass to Silicon Melt with Sessile Drop Method", Proceedings of Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST'98), Hamamatsu, August, pp.82-85 (1998).

5. S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Application of Sessile Drop Method to Oxygen Dissolution Process from Silica Glass to Silicon Melt", CANCAM'99, Hamilton, Canada, June, (1999).

学会における口頭発表（本人が登壇したもの）

国際会議

1. S.Sakai, X.Huang, K.Saitou, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Measurement of Oxygen Dissolution Rate from Silica Glass to Silicon Melt with Sessile Drop Method", The Electrochemical Society 193rd meeting, San Diego, May, 1998.
2. S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Analysis of Oxygen Dissolution Process from Silica Glass to Silicon Melt with Sessile Drop Method", Proceedings of Joint International Conference on Advanced Science and Technology (JICAST'98), Hamamatsu, August, pp.82-85 (1998).
3. S.Sakai, X.Huang, Y.Okano and K.Hoshikawa, " Application of Sessile Drop Method to Oxygen Dissolution Process from Silica Glass to Silicon Melt", CANCAM'99, Hamilton, Canada, June, (1999).

国内会議

1. 酒井奨, 岡野泰則, 興津和彦, 早川泰弘, 山口十六夫, 平田彰, 西沢伸一, 藤原省吾, 今石宣之, 依田真一, 大井田俊彦, 熊川征司, " 微小重力環境下 (IML-2) における融液混合実験 (I)", 第56回応用物理学会学術講演会, 1995年8月 (金沢) .
2. 酒井奨, 岡野泰則, " 水平ポート内対流に関する数値解析 ", 化学工学会第28回秋季大会, 1995年9月 (札幌) .

3. 酒井奨, 岡野泰則, " 水平ブリッジマン法における融液内対流現象の数値解析 ", 第8回計算力学講演会, 1995年11月(長野) .
4. 岡野泰則, 森田貴弘, 酒井奨, " 液体封止垂直凝固法による化合物半導体結晶の作製に関する非定常解析 ", 化学工学会第62年会, 1997年3月(東京) .
5. 酒井奨, 福島秀幸, 干川圭吾, 岡野泰則, " 垂直ブリッジマン法による酸化物結晶成長に関する研究 ", 化学工学会第30回秋季大会, 1997年9月(福岡) .
6. 酒井奨, 黄新明, 斎藤啓二郎, 渡部弘行, 岡野泰則, 大石修治, 干川圭吾, " ドロップ法によるSi融液と石英の反応速度測定; 石英の種類の影響 ", 第58回応用物理学会学術講演会, 1997年10月(秋田) .
7. 酒井奨, 岡野泰則, 黄新明, 干川圭吾, " 石英からシリコン融液への酸素溶解速度測定 ", 化学工学会第63年会, 1998年3月(大阪) .
8. 酒井奨, 黄新明, 斎藤啓二郎, 寺島一高, 岡野泰則, 干川圭吾, " ドロップ法によるSi融液と石英の反応速度測定; ドロップ内対流の影響 ", 第45回応用物理学関連連合講演会研究発表, 1998年3月(東京) .
9. 酒井奨, 黄新明, 岡野泰則, 干川圭吾, " シリコンドロップ内の熱・移動現象 ", 第29回結晶成長国内会議, 1998年7月(浜松) .
10. 酒井奨, 黄新明, 干川圭吾, 岡野泰則, " シリコンドロップ内の熱・物質移動現象に関する数値解析 ", 化学工学会第31回秋季大会, 1998年9月(山形) .
11. 酒井奨, 黄新明, 岡野泰則, 干川圭吾, " ドロップ法による石英/Si融液界面での反応速度測定 ", 日本金属学会連合講演会, 1998年12月(長野) .

12. 酒井奨, 岡野泰則, 干川圭吾, " 石英とシリコン融液との反応実験に基づいたシリコンドロップ内諸移動現象に関する数値解析 ", 化学工学会第32回秋季大会, 1999年9月発表(金沢).
13. 酒井奨, 岡野泰則, 干川圭吾, " シリコン融液内の酸素挙動に及ぼす雰囲気ガスおよび磁場印加の影響 ", 化学工学会第65年会発表予定, 2000年3月(東京) .
14. 酒井奨, 岡野泰則, 干川圭吾, " ドロップ実験に基づいたシリコン融液内酸素移動現象に関する研究 ", 第47回応用物理学関連連合講演会研究発表発表予定, 2000年3月(東京) .

その他の研究

1. 平田彰, 西澤伸一, 藤原省吾, 興津和彦, 早川泰弘, 山口十六夫, 熊川征司, 岡野泰則, 酒井奨, 今石宣之, 依田真一, 大井田俊彦, " 濃度差マランゴニ対流の基づく多元系化合物半導体融液の均一分散・混合化 ", 日本マイクログラフィティ応用学会誌, 13, No.3, 165 (1996).
2. 酒井奨, 岡野泰則, " 水平ポート内対流に関する数値解析 ", 化学工学シンポジウムシリーズ 51, 化学工学における流れの数値解析と実験的研究の現状と課題, pp.67-72 (1996).
3. 岡野泰則, 酒井奨, 國方誠一, " 化合物半導体単結晶作製時の融液内マランゴニ対流 ", 静岡大学工学部研究報告書, 第47号, pp.45-49 (1997).
4. 岡野泰則, 酒井奨, " 電子材料用バルク単結晶作製時の移動現象 ", 化学工学12月号レビュー移動現象－拡散－, pp.949-952 (1997).
5. 酒井奨, " 電子材料用単結晶育成 ", 化学工学9月号年鑑－化学工学の動き：1997－, 61, pp.537-952 (1998).

APPENDIX A

レイノルズ数に及ぼす グラスホッフ数、マランゴニ数の影響 (第3章)

A.1 解析方法

ドロップ表面での対流が、 $Re_s < o[1]$ な場合と $Re_s > o[1]$ な場合、すなわち粘性力が支配的な場合と慣性力が支配的な場合に分けて、レイノルズ数に及ぼすグラスホッフ数、マランゴニ数の影響を調べた。

A.1.1 $Re_s < o[1]$ の時

まず自然対流が支配的な場合を考える。 $Re_s < o[1]$ であるから慣性力よりも粘性力が支配的であり、かつ自然対流の影響が強い場合には、Navier-Stokes 式 (3-2)、(3-3) のバランスは、(右辺) $< o[(左辺)]$ となり、かつ浮力項の影響が強くなる。よって、

$$o \left[\nu \frac{v}{R_d^2} \right] = o [g\beta\Delta T] \quad (A-1)$$

となる。なお、 $\Delta T = T - T_m$ である。また、浮力項は、

$$g_r = g\beta\Delta T \cos \theta, \quad g_\theta = g\beta\Delta T \sin \theta \quad (A-2)$$

となるが、次元のみを考慮して (A-1) 式のように表記した。(A-1) 式より、レイノルズ数に直すと、以下のように表わすことができる。

$$Re_s = o \left[\frac{\nu R_d}{\nu} \right] = o \left[\frac{g\beta\Delta T R_d^2}{\nu} \frac{R_d}{\nu} \right] = o [Gr] \quad (A-3)$$

マランゴニ対流が支配的な場合では、ドロップ表面での応力バランス式を考える。

$$\mu \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v}{r} \right) \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \quad (\text{A-4})$$

(A-4) 式の次元を考えて展開すると、以下のようになる。

$$o \left[R_d \mu \frac{v}{R_d^2} \right] = o \left[\left| \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right| \frac{\Delta T}{R_d} \right] \quad (\text{A-5})$$

$$\therefore Re_s = o \left[\frac{v R_d}{\nu} \right] = o \left[\frac{\left| \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right| \Delta T R_d}{\mu} \frac{R_d}{\nu} \right] = o [Ma] \quad (\text{A-6})$$

A.1.2 $Re_s > o[1]$ の時

$Re_s > o[1]$ の場合、粘性力よりも慣性力が支配的となり、速度境界層と温度境界層の厚みを比較しながら議論する必要がある。

(a) $Pr < 1$ の時

$Pr < 1$ の時、熱移動は対流拡散が支配的となる。よって速度境界層の方が薄くなると考えられるため、基礎方程式 (3-2)、(3-3) の慣性力が強いバランスとを合わせて考えると、

$$o \left[\frac{v^2}{\delta_v} \right] \gg o \left[\nu \frac{v}{\delta_v^2} \right] \quad (\text{A-6})$$

と表わせる。まず、自然対流が支配的な場合を考えると、(A-6) 式の左辺と浮力項が釣り合い、下式を得る。

$$o \left[\frac{v^2}{\delta_v} \right] = o [g\beta\Delta T]$$

$$\therefore Re_s = o \left[\frac{vR_d}{\nu} \right] = o \left[\frac{R_d}{\nu} \sqrt{g\beta\Delta T\delta_v} \right] = o \left[\sqrt{Gr} \right] \quad (\text{A-7})$$

マランゴニ対流が支配的な場合では、やはり表面での応力バランス式から考える。

$$o \left[\mu \frac{v}{\delta_v} \right] = o \left[\left| \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right| \frac{\Delta T}{R_d} \right] \quad (\text{A-8})$$

マランゴニ対流は自由表面上で生じることから、上式の δ_v を支配方程式(3-3)式から求める。(3-3)式の θ 方向の速度成分を含んだ対流項、左辺第2項と、粘性項の速度境界層厚みの方向を含んだ項、右辺第2項とでバランスを取る。

$$o \left[v \frac{v}{R_d} \right] = o \left[v \frac{v}{\delta_v^2} \right]$$

$$\therefore \delta_v = o \left[\frac{\nu R_d}{v} \right] \quad (\text{A-9})$$

(A-9) 式を(A-8) 式に代入して整理すると、以下の関係式を得る。

$$Re_s = o \left[Ma^{2/3} \right] \quad (\text{A-10})$$

(a) $Pr > 1$ の時

プラントル数が大きい場合、温度境界層厚みが薄くなる。

まず自然対流が支配的な場合、支配方程式から、

$$o \left[v \frac{v}{\delta_T^2} \right] = o \left[g\beta\Delta T \right] \quad (\text{A-11})$$

δ_T についてはエネルギー方程式(3-4) から求める。

$$o \left[v \frac{\Delta T}{R_d} \right] = o \left[\alpha \frac{\Delta T}{\delta_T^2} \right]$$

$$\therefore \delta_T^2 = o \left[\alpha \frac{R_d}{v} \right] \quad (\text{A-12})$$

(A-12) 式を (A-11) に代入し、レイノルズ数を求めると以下の関係式が得られる。

$$Re_s = o \left[\sqrt{\frac{Gr}{Pr}} \right] \quad (\text{A-13})$$

マランゴニ対流が支配的な場合も同様に、

$$o \left[\mu \frac{v}{\delta_T} \right] = o \left[\left[\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right] \left[\frac{\Delta T}{R_d} \right] \right]$$

$$\therefore Re_s = o \left[\left(\frac{Ma^{2/3}}{Pr^{1/3}} \right) \right] \quad (\text{A-14})$$

となる。

A.2 使用記号

g	: 重力加速度	[m/s ²]
r	: 半径方向座標	[m]
R_d	: ドロップの半径	[m]
T	: 温度	[°C]
T_m	: 融点	[°C]
ΔT	: 温度差 (=T-T _m)	
u	: 半径方向速度	[m/s]
v	: 周方向速度	[m/s]
v_s	: 半球表面の中央部における周方向速度	[m/s]

ギリシャ文字

β	: 熱膨張係数	[1/K]
δ	: 境膜厚さ	[m]
θ	: 周角度	[rad.]
λ	: 熱伝導率	[J/(m·s·K)]
μ	: 粘性率	[Pa·s]
ν	: 動粘度	[m ² /s]
σ	: 表面張力	[N/m]

無次元数

Gr	: グラスホッフ数	(= $g \beta \Delta T R_d^3 / \nu^2$)	[-]
Ma	: マランゴニ数	(= $ \partial \sigma / \partial T \cdot \Delta T R_d / (\mu \cdot \nu)$)	[-]
Pr	: プラントル数	(= ν / α)	[-]
Re_s	: レイノルズ数	(= $v_s R_d / \nu$)	[-]

APPENDIX B

周囲の流れの解析の補足（第4章）

B.1 解析方法¹⁾

シリコンドロップ表面の濃度境界層厚さ δ_g を見積るため、カーボンるつぼ内およびドロップ周囲を流れるアルゴンガスの流れの様子を数値解析により検討した。Fig.B-1 に解析モデル図を示す。解析するに当たって、解析領域を図中にあるように2つの領域 I、II に分けて行なった。まず解析領域 I では、直径40mm、高さ140mmのカーボンるつぼ内に、20mm ϕ の覗き窓から2.0 l/min のアルゴンガスが流入する条件を入れ（実験条件については2.2.1 節参照）、実験中のるつぼ内の流れの様子を二次元直交座標系の支配方程式を用いて解析した。解析領域 II では、シリコンドロップ表面の流れの様子をさらに詳細に解析するため、ドロップ半径の10倍の半径を持つ円形領域内の流れを解析する。その際、解析領域 I で得られた解析解を境界条件に加え、二次元円筒座標系の支配方程式を解いた。なお解析領域 I、II ともに、(1) ガスは非圧縮性、(2) 対流は定常・層流、および (3) 浮力の項を無視、の仮定の下で解析を行なった。使用したアルゴンガスの物性^{2,3)} および解析に用いたパラメータはTable B-1 にまとめた。

B.1.1 領域 I の解析

使用した二次元直交座標系の基礎方程式を以下に示す。

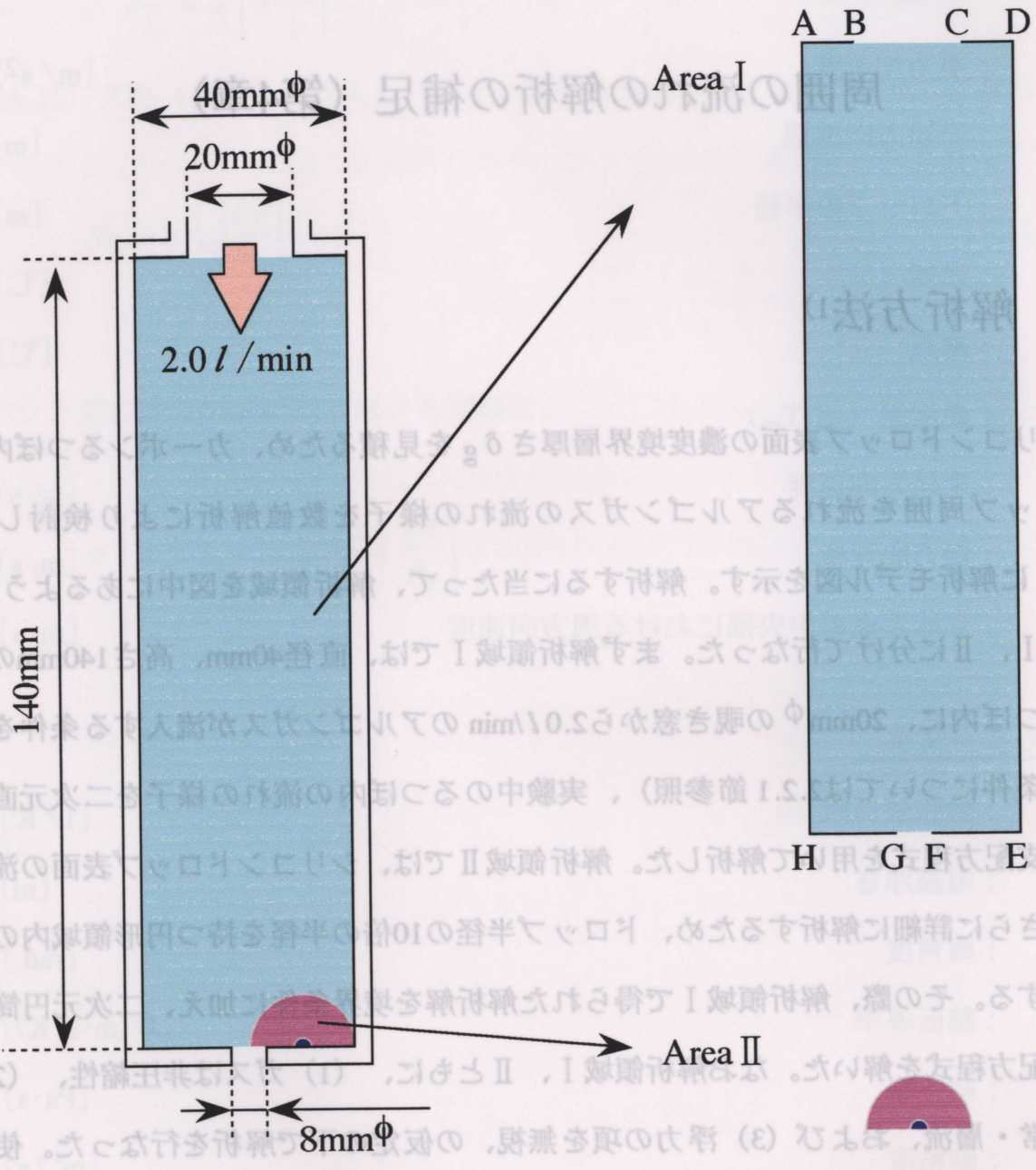


Fig. B-1 Schematic diagram for analysis.

Table B-1 Physical properties and parameters used
in the calculation 2,3).

Argon gas

(1430°C ,20Torr)

Density	$\rho_g = 7.48 \times 10^{-3} \text{ [kg/m}^3\text{]}$
Kinematic viscosity	$\nu_g = 0.988 \text{ [m}^2\text{/s]}$
Flow rate	$u_0 = 23.18 \text{ [m/s]}$
Radius of silicon drop (50mg)	$R_d = 2.1 \times 10^{-3} \text{ [m]}$
Diameter of carbon crucible	$R_r = 4.0 \times 10^{-2} \text{ [m]}$
Reynold number in area I	$Re_I = 93.86 \text{ [-]}$
Reynold number in area II	$Re_{II} = 4.95 \text{ [-]}$

連続式

$$\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} = 0 \quad (\text{B-1})$$

Navier-Stokes 式

$$u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_g} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu_g \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B-2})$$

$$u_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_g} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu_g \left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_1}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B-3})$$

上記の連続式および Navier-Stokes 式を (B-4) 式に示す流関数 ψ 、渦度関数 ω を用いて変換すると、(B-5)、(B-6) 式のように表わすことができる。

$$\omega_1 = \frac{\partial v_1}{\partial x} - \frac{\partial u_1}{\partial y}, \quad u_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial y}, \quad v_1 = -\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \quad (\text{B-4})$$

渦度方程式

$$\omega_1 = -\left(\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B-5})$$

Navier-Stokes 式

$$u_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial y} = \nu_g \left(\frac{\partial^2 \omega_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega_1}{\partial y^2} \right) \quad (\text{B-6})$$

続いて (B-7) 式のパラメータを用いて (B-5)、(B-6) 式を無次元化する。変形した解析基礎式を (B-8)、(B-9) に示す。なお代表長さ R_T はカーボンのつぼの直径 40mm を適用した。

$$X = \frac{x}{R_r}, \quad Y = \frac{y}{R_r}, \quad U_I = \frac{u_I}{u_0}, \quad V_I = \frac{v_I}{u_0},$$

$$\Psi_I = \frac{1}{u_0 R_r} \psi_I, \quad \Omega_I = \frac{R_r}{u_0} \omega_I \quad (\text{B-7})$$

渦度方程式

$$\Omega_I = -\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial Y^2} \quad (\text{B-8})$$

Navier-Stokes 式

$$U_I \frac{\partial \Omega_I}{\partial X} + V_I \frac{\partial \Omega_I}{\partial Y} = \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 \Omega_I}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Omega_I}{\partial Y^2} \right) \quad (\text{B-9})$$

ただし、

$$Re_I = \frac{u_0 R_r}{\nu_g} \quad (\text{B-10})$$

境界条件については、以下に示したとおりである。なお領域毎に記したアルファベット記号はFig.B-1に示したものと一致する。

(a) るつば壁1 (ABおよびGH)

$$\Psi_I = 0, \quad \Omega_I = -\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial Y^2} \quad (\text{B-11})$$

(b) るつば壁2 (AH)

$$\Psi_I = 0, \quad \Omega_I = -\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial X^2} \quad (\text{B-12})$$

(c) りつぼ壁3 (CDおよびEF)

$$\Psi_I = X_C - X_B, \quad \Omega_I = -\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial Y^2} \quad (\text{B-13})$$

(d) りつぼ壁4 (DE)

$$\Psi_I = X_C - X_B, \quad \Omega_I = -\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial X^2} \quad (\text{B-14})$$

(e) ガス流入口 (BC)

$$\Psi_I = X_C - X, \quad \Omega_I = 0 \quad (\text{B-15})$$

(f) ガス流出口 (FG)

$$\frac{\partial \Psi_I}{\partial Y} = 0, \quad \frac{\partial \Omega_I}{\partial Y} = 0 \quad (\text{B-16})$$

以上、基礎方程式 (B-8)、(B-9) と境界条件 (B-11) ~ (B-16) を有限差分法により離散化し、解析を行なった。

B.1.2 領域Ⅱの解析

使用した二次元円筒座標系の支配方程式を以下に示す。

連続式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_{II}) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_{II}}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{B-17})$$

Navier-Stokes 式

$$u_{II} \frac{\partial u_{II}}{\partial r} + \frac{v_{II}}{r} \frac{\partial u_{II}}{\partial \theta} - \frac{v_{II}^2}{r} = -\frac{1}{\rho_g} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu_g \left(\nabla^2 u_{II} - \frac{u_{II}}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_{II}}{\partial \theta} \right) \quad (\text{B-18})$$

$$u_{II} \frac{\partial v_{II}}{\partial r} + \frac{v_{II}}{r} \frac{\partial v_{II}}{\partial \theta} + \frac{u_{II} v_{II}}{r} = -\frac{1}{\rho_g} \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \nu_g \left(\nabla^2 v_{II} - \frac{v_{II}}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_{II}}{\partial \theta} \right) \quad (\text{B-19})$$

基礎式 (B-17) ~ (B-19) については、(B-20) 式に示した流関数 ψ 、渦度関数 ω を用いて変換した。変換後の基礎式を (B-21)、(B-22) 式に示す。

$$\omega_{II} = \frac{\partial v_{II}}{\partial r} + \frac{v_{II}}{r} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_{II}}{\partial \theta}, \quad u_{II} = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_{II}}{\partial \theta}, \quad v_{II} = -\frac{\partial \psi_{II}}{\partial r} \quad (\text{B-20})$$

渦度方程式

$$\omega_{II} = -\nabla^2 \psi_{II} \quad (\text{B-21})$$

Navier-Stokes 式

$$u_{II} \frac{\partial \omega_{II}}{\partial r} + \frac{v_{II}}{r} \frac{\partial \omega_{II}}{\partial \theta} = \nu_g (\nabla^2 \omega_{II}) \quad (\text{B-22})$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{B-23})$$

続いて (B-24) 式のパラメータを用いて (B-21)、(B-22) 式に無次元化を施し、変形した解析基礎式を (B-25)、(B-26) に示す。なお代表長さ R_d はドロップの半径を適用した。

$$R = \frac{r}{R_d}, \quad U_{II} = \frac{u_{II}}{u_0}, \quad V_{II} = \frac{v_{II}}{u_0}, \quad \Psi_{II} = \frac{1}{u_0 R_d} \psi_{II}, \quad \Omega_{II} = \frac{R_d}{u_0} \omega_{II} \quad (\text{B-24})$$

渦度方程式

$$\Omega_{II} = -\nabla^2 \Psi_{II} \quad (\text{B-25})$$

Navier-Stokes 式

$$U_{II} \frac{\partial \Omega_{II}}{\partial R} + \frac{V_{II}}{R} \frac{\partial \Omega_{II}}{\partial \theta} = \frac{1}{Re_{II}} \nabla^2 \Omega_{II} \quad (\text{B-26})$$

ただし、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{B-27})$$

$$Re_{II} = \frac{u_0 R_d}{\nu_g} \quad (\text{B-28})$$

ドロップの表面での解析をさらに精度良く行なうため、ドロップの表面付近の格子が細くなるように半径方向の座標に対して (B-29) 式に示すような座標変換を施した。

$$R = e^{\xi} \quad (\text{B-29})$$

座標変換後の基礎方程式を以下に示す。

渦度方程式

$$-e^{2\xi} \Omega_{II} = -\nabla_{\xi}^2 \Psi_{II} \quad (\text{B-30})$$

Navier-Stokes 式

$$e^{-\xi} (U_{II} \frac{\partial \Omega_{II}}{\partial \xi} + V_{II} \frac{\partial \Omega_{II}}{\partial \theta}) = \frac{e^{-2\xi}}{Re_{II}} \nabla_{\xi}^2 \Omega_{II} \quad (\text{B-31})$$

ただし、

$$U_{II} = e^{-\xi} \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial \theta}, \quad V_{II} = -e^{-\xi} \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial \xi} \quad (\text{B-32})$$

$$\nabla_{\xi}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{B-33})$$

続いて境界条件だが、基本的に解析領域 I で求めた流関数 ψ 、渦度関数 ω をそのまま解析領域 II の境界条件として使用した。ドロップ表面以外の境界条件式を以下に示す。

$$\Psi_{II} = \Psi_I, \quad \Omega_{II} = \Omega_I \quad (\text{B-34})$$

ドロップ表面の境界に限っては、以下のように定義した。なおFGの表記はFig.B-1の記号に相当する。

$$U_{II} = 0, \quad V_{II} = 0 \quad (\text{B-35})$$

$$\Psi_{II} = \Psi_I|_{FG}, \quad \Omega_{II} = \Omega_I|_{FG} \quad (\text{B-36})$$

以上、解析基礎式 (B-30)、(B-31) および境界条件 (B-34) ~ (B-36) を有限差分法により差分化し解析を行なった。

B.2 使用記号

p	: 圧力	[Pa]
r	: 半径方向座標	[m]
R	: 無次元 半径方向座標 ($=r/R_d$)	[-]
R_d	: ドロップの半径	[m]
R_T	: カーボンるつぼの直径 ($=40\text{mm}$)	[m]
u_0	: 基準速度 ($=23.18\text{m/s}$)	[m/s]
u_I	: 解析領域 I の水平方向速度	[m/s]
u_{II}	: 解析領域 II の半径方向速度	[m/s]
U_I	: 解析領域 I の無次元水平方向速度 ($=u_I/u_0$)	[-]
v_I	: 解析領域 I の垂直方向速度	[m/s]
v_{II}	: 解析領域 II の周方向速度	[m/s]
V_I	: 解析領域 I の無次元垂直方向速度 ($=v_I/u_0$)	[-]
x	: 解析領域 I の水平方向座標	[m]
X	: 解析領域 I の無次元水平方向座標 ($=x/R_T$)	[-]
y	: 解析領域 I の垂直方向座標	[m]
Y	: 解析領域 I の無次元垂直方向座標 ($=y/R_T$)	[-]

ギリシャ文字

δ_g	: アルゴンガス側の濃度境界層厚み	[m]
θ	: 周角度	[rad.]
ν_g	: 動粘度	[m ² /s]
ξ	: (B-29) 式で表わされる座標変換変数	[-]
ρ_g	: 密度	[kg/m ³]
ψ_I	: 解析領域 I の流関数	[m ² /s]

ψ_{II}	: 解析領域 II の流関数	[m ² /s]
Ψ_I	: 解析領域 I の無次元流関数 (= $\psi_I / (u_0 R_r)$)	[-]
Ψ_{II}	: 解析領域 I の無次元流関数 (= $\psi_{II} / (u_0 R_d)$)	[-]
ω_I	: 解析領域 I の渦度関数 (= $\partial v_I / \partial x - \partial u_I / \partial y$)	[1/s]
ω_{II}	: 解析領域 II の渦度関数 (= $\partial v_{II} / \partial r + v_{II} / r - (1/r) \cdot (\partial u_{II} / \partial \theta)$)	[1/s]
Ω_I	: 解析領域 I の無次元渦度関数 (= $\omega_I \cdot R_r / u_0$)	[-]
Ω_{II}	: 解析領域 I の無次元渦度関数 (= $\omega_{II} \cdot R_d / u_0$)	[-]

無次元数

Re_I	: 解析領域 I のレイノルズ数 (= $u_0 R_r / \nu_g$)	[-]
Re_{II}	: 解析領域 II のレイノルズ数 (= $u_0 R_d / \nu_g$)	[-]

B.3 引用文献

- 1) 河村哲也, " 流体解析 I ", 朝倉書店 (1996).
- 2) J.R.Welty, C.E.Wicks and R.E.Wilson, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer* (John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969) 3rd ed..
- 3) R.C.Reid, J.M.Prausnitz and B.E.Polling, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 1987) 4th ed..