

チヨクラルスキー法シリコン単結晶成長プロセスにおける結晶欠陥の発生挙動とマランゴニ効果に関する研究

末若, 良太

<https://hdl.handle.net/2324/7182509>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博士論文

チョクラルスキー法シリコン単結晶成長プロセスにおける

結晶欠陥の発生挙動とマランゴニ効果に関する研究

末若 良太

2024 年 3 月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	シリコン単結晶とウェーハの製造方法	4
1.3	シリコン結晶中の欠陥の制御	7
1.3.1	Grown-in 欠陥の種類とその制御	7
1.3.2	点欠陥挙動（臨界 v/G 値）に与える各因子の影響	10
1.3.3	点欠陥濃度シミュレーション	13
1.3.4	課題	22
1.4	シリコン単結晶成長時の融液内流動	23
1.4.1	磁場印加時の融液の熱流動数値シミュレーション	24
1.4.2	マランゴニ対流	26
1.4.3	課題	29
1.5	研究目的と論文構成	30
1.6	参考文献	32
第 2 章	酸素濃度が grown-in 欠陥挙動に与える影響	41
2.1	背景	41
2.2	方法	43
2.2.1	実験方法	43
2.2.2	点欠陥濃度シミュレーションによる α_{oi} と $C_{V,eq}^{free}$ の算出方法	44
2.3	結果	45
2.3.1	酸素濃度が臨界 v/G 値に与える影響	45
2.3.2	点欠陥濃度シミュレーションによる $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ と α_{oi} の決定	47
2.4	考察	50
2.4.1	点欠陥濃度シミュレーションにより決定された α_{oi} の妥当性	50
2.4.2	各算出方法により求められる酸素係数	55
2.5	結論	57
2.6	参考文献	58

第 3 章	固液界面形状が grown-in 欠陥挙動に与える 影響	59
3.1	背景	59
3.2	検証方法	60
3.3	結果	63
3.4	考察	65
3.4.1	固液界面形状が臨界 v/G 値に与える 影響	65
3.4.2	固液界面形状変化による点欠陥の拡散と熱応力の変化が臨界 v/G に与える 影響の分離とその温度勾配依存性	71
3.4.3	温度勾配の臨界 v/G 値依存性の検証実験	74
3.5	結論	77
3.6	参考文献	78
第 4 章	酸素濃度差によるマランゴニ効果が固液界面形状と酸素濃度に与える 影響	82
4.1	背景	82
4.2	方法	83
4.2.1	実験方法	83
4.2.2	熱・物質移動の数値計算方法	83
4.2.3	物性値	88
4.3	結果	89
4.4	考察	92
4.5	結論	99
4.6	参考文献	100
第 5 章	総括	102

第 1 章 序論

1.1 はじめに

図 1.1 に示した半導体産業の成長の軌跡 [1]に示されるように、半導体デバイスは現代社会において必要不可欠であるとともに、今後もさらなる成長や、新しい分野での利用が期待されている。MPU（Micro-Processing Unit）などロジック半導体、DRAM（Dynamic Random Access Memory）や SSD（Solid State Drive）などメモリ半導体は、スマートフォン、パソコン、タブレット端末など身近なところから、大型計算機などにも用いられる。また、IGBT（絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ：Insulated Gate Bipolar Transistor）などパワー半導体は、車載、太陽光・発電、省エネ家電・産業機器等に使われ、地球温暖化防止に欠かせない半導体である。今後、IoT（モノのインターネット：Internet of Things）の従来インターネットに接続されていなかったモノとの接続や、クラウドサービスや動画配信サービスのデータ保存とその通信のための 5G（第 5 世代通信システム）

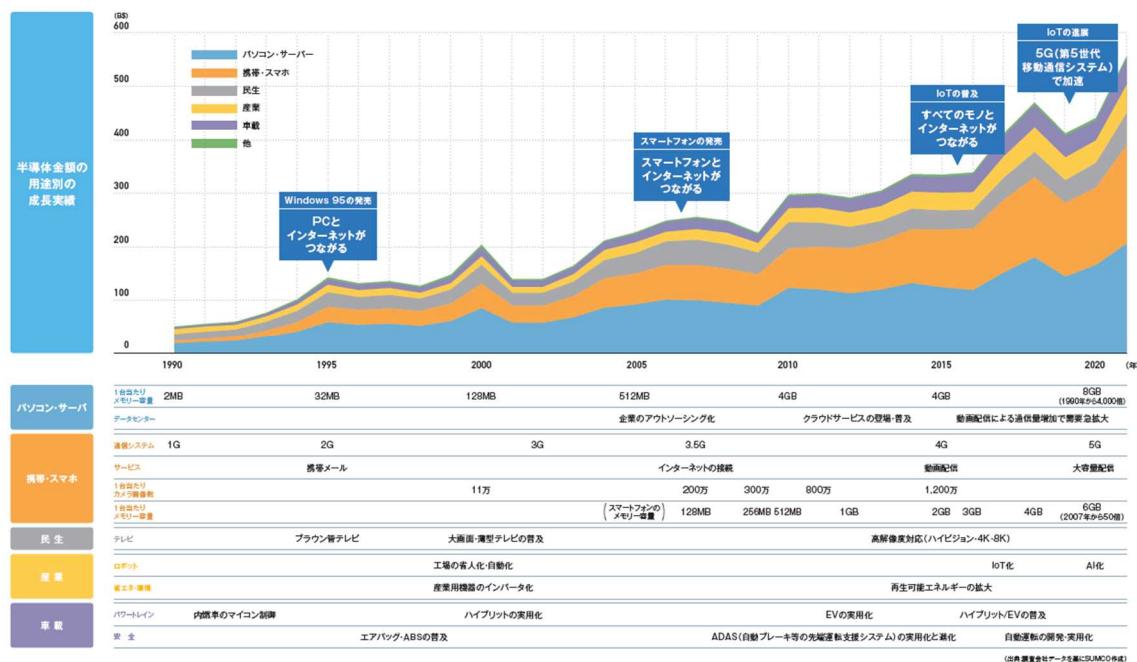


図 1.1 半導体産業の成長の軌跡。

のように、人々の生活の質を今以上に向上させる分野、さらには AI（人工知能：Artificial Intelligence）技術のように、言語処理、画像認識、ChatGPT（会話と予測言語伝達モデル：Chat and Generative Pre-trained Transformer）など大量のデータを保存、処理する分野でも半導体デバイスが用いられる。

したがって、今後も半導体産業の成長に対応するために、半導体デバイスの性能の向上と、安定的な供給が重要である。

半導体デバイス作製する際の基板には主にシリコンウェーハが用いられている。それは、シリコンが、資源が豊富で高純度の原料が安定的に入手可能、結晶の大口径化が比較的容易に可能、物性値が適度で一般的な半導体デバイスの使用温度範囲で特性が安定、安定な絶縁膜の形成が容易、である特徴から来ている。近年では、シリコンより優れた特性を持つ材料開発が行われ、一部使用の検討が行われている。その例として、図 1.2 にパワーデバイスの適用領域を出力容量と動作周波数で分類したもの示す[2]。破線で示した領域が、現在シリコンが

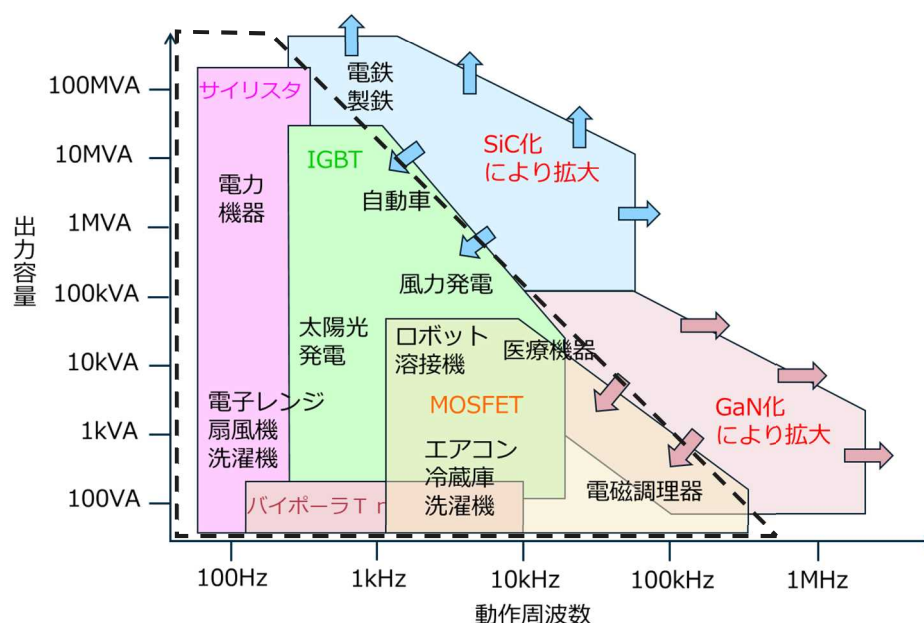


図 1.2 パワーデバイスの出力容量と動作周波数での分類。破線部分はシリコンが用いられている領域（著者が記入）。

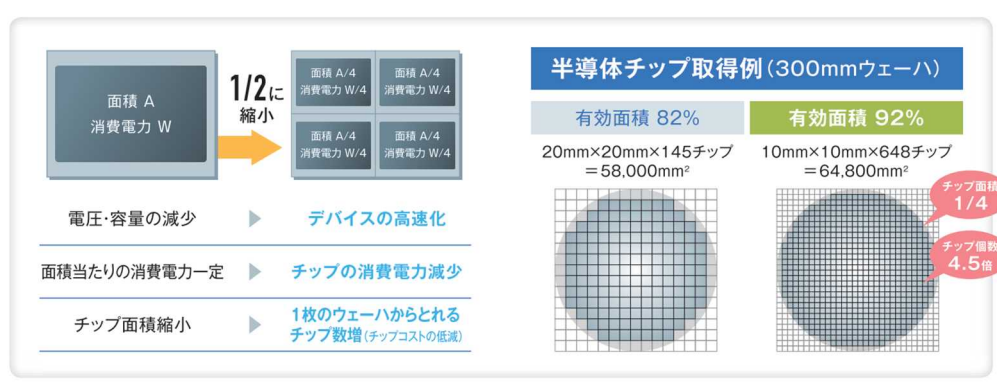


図 1.3 スケーリング則の説明図。

用いられている領域で著者が追記した。図中に示されている通り新しい半導体需要の領域として、シリコンカーバイド（SiC）が高電圧の電源領域で、窒化ガリウム（GaN）が高周波電源や通信用の利用が期待されている。ただ、パワー半導体の大部分（99 % 程度）をシリコンが担っており、さらに構造の工夫でシリコンの使用範囲を広げる研究も行われている。

また、半導体デバイスの発展を語る上で重要なのが微細化の技術である。1965 年にゴードン・ムーアは「1 チップのトランジスター数が 1 年で倍になる：ムーアの法則」を、図 1.3 [3]に示されるように 1974 年に IBM のデナードが「デバイスの線幅を半分になると半導体チップ面積と消費電力が 1/4 になる：スケーリング則」を提案した。さらに、チップサイズの縮小によりウェーハ外周部も有効に使えるため、コスト低減にもつながる。

上記で示したように、半導体デバイスにはほぼシリコン基板が用いられており、デバイスの発展（微細化、高集積化）や特性の向上のため、シリコン単結晶・ウェーハに求められる要求・品質も高くなっている。本研究ではその要求の一つである結晶欠陥の制御に関するものである。

1.2 シリコン単結晶とウェーハの製造方法

図 1.4 にチョクラルスキー（Cz）法によるシリコン単結晶育成の概要を示す。Cz 法では図(a)に示すように石英ルツボにシリコン多結晶原料を装填し、図(b)に示した結晶成長炉を用いて結晶を回転させながら上方に移動させ、(c)に示す単結晶インゴットを得る。インゴットは、1 mm 程度の厚さにスライスされ、表面を化学的・機械的に研磨することで、超平坦度を持つ鏡面のウェーハが得られる。

図 1.5 に Cz シリコン単結晶育成プロセスの概要を示し、それぞれの工程の概略を以下に示す。

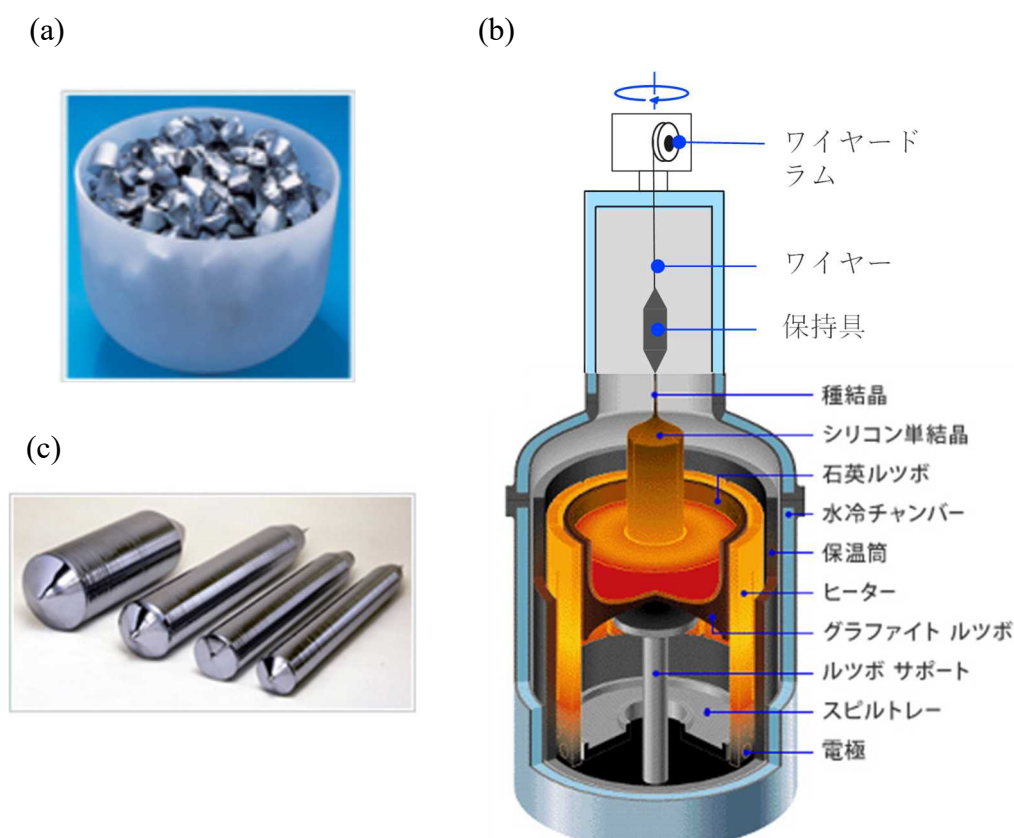


図 1.4 チョクラルスキー法によるシリコン単結晶育成の概要：(a) 石英ルツボに装填されたシリコン多結晶；(b) 結晶成長中の炉内の概略図；(c) 成長後のシリコン単結晶インゴット。

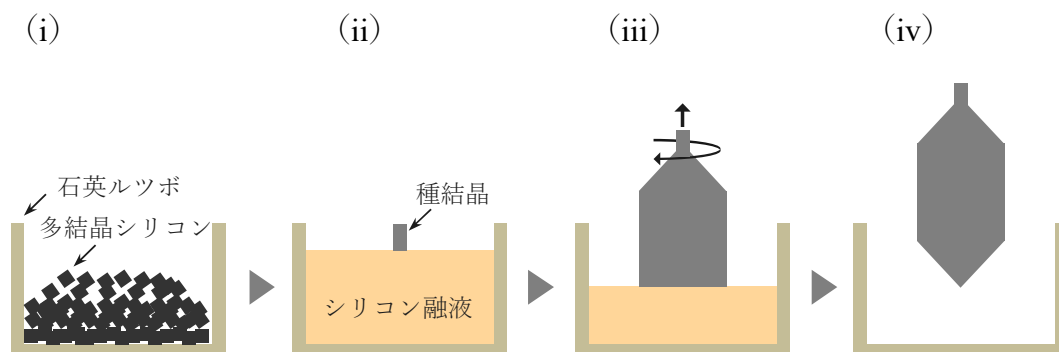


図 1.5 Cz 法による結晶成長工程の概略：(i) 多結晶原料装填、融解工程；
(ii) 種結晶着液とネック作製工程；(iii) 肩・直胴工程；(iv) テール・冷却工程。

(i)：多結晶原料装填、融解工程

高純度シリコン（99.9999999%：イレブンナイン）を石英ルツボに装填する。この時、結晶の抵抗率調整のために、ボロン、リンなどのドーパントを適量添加する。その後、抵抗加熱ヒータで融解する。

(ii) 種結晶着液とネック作製

直径 10mm 程度の単結晶シード（種結晶）を融液に着液する。この時、融液温度が高い場合には種結晶は融け（切り離れ）てしまうため、融液を適切な温度にしたのちに、着液する必要がある。着液時には、融液と種結晶の温度差に起因した熱応力により転位が発生するため、それを除去する目的でダッシュネック法 [4] と呼ばれる種結晶を引上げ（成長）させながら径を徐々に細くし、直径を 2～6 mm 程度にする。また、高ボロン濃度の種結晶を用いることで、着液時の転位の発生を抑制する方法もある [5][6]。

(iii) 肩・直胴工程

- ・ 肩工程：結晶成長速度（引上速度）と、ヒーターパワーの制御により融液温度を調整することにより、目標直径になるように徐々に径を大きくしていく。
- ・ 直胴工程：目標の直径を維持しながら、結晶の成長を行う。直径の制御は、結晶成長速度とヒーターパワーの制御により行われる。例えば、直径が目標

より大きい場合は、速度を速くすることや、パワーを高くし液温を高くすることで直径を小さくする。ただし、結晶の大口径化に伴い融液量も増大し、パワーに対する温度の応答が遅いため、パワーでの結晶径の瞬時の調整は難しい。一方、結晶引上速度の変化は直径を瞬時に変化させる（調整する）ことが可能であるが、後に示す **grown-in** 欠陥の制御のために狙いの速度に保つ必要がある。したがって、直径制御技術も重要である。

また、結晶の酸素濃度はこの工程で調整される。つまり、ルツボ回転を変化（例えば、増加）させることにより、石英ルツボの溶解量が増加し、結晶に取込まれる酸素濃度が変化（増加）する。半導体デバイスの用途や構造やその製造プロセスにより、要求される酸素濃度が異なるため、ルツボ回転の他、結晶回転、炉内構造体（**Hot Zone : HZ**）そして 1.4 節で示す磁場印加条件など、様々なプロセス条件や炉構造を変更することで調整を行う。さらに、固液界面形状も同様、この工程でのプロセス条件や炉構造に変化する。

(iv) テール・冷却工程

テール工程では、結晶成長速度・パワーを制御し、徐々に結晶径を減少させ、融液から結晶を切り離す。その後、切り離した結晶を上方に移動させ、結晶を冷却させる。

その後取り出された結晶インゴットは、図 1.6 に示されるように、ワイヤーソーでのスライス、研磨工程を経て、鏡面ウェーハとなる。必要に応じ、エピタキシャル成長や、熱処理が行われる。

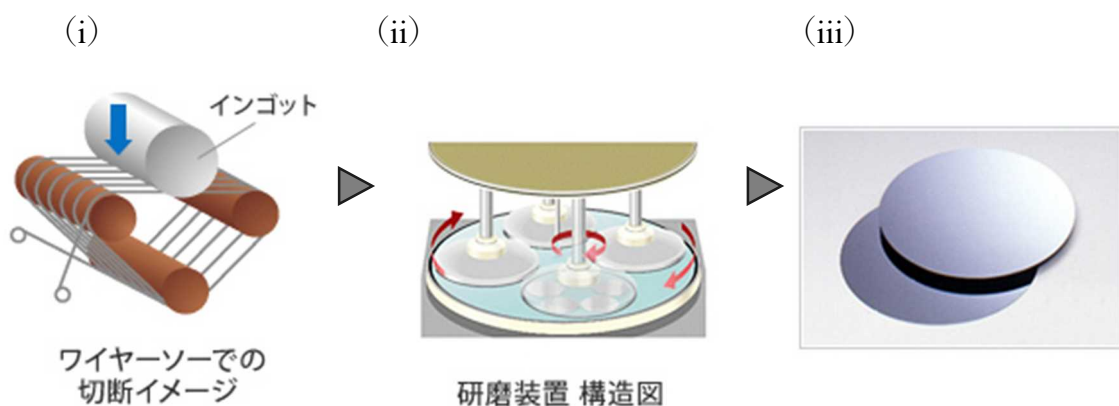


図 1.6 ウェーハ工程の概要：(i) ワイヤーソーでのスライス工程；(ii) 研磨工程；(iii) 鏡面ウェーハ。

1.3 シリコン結晶中の欠陥の制御

1.3.1 Grown-in 欠陥の種類とその制御

図 1.7 に Voronkov[7]により提案され、現在においても大多数の合意が得られている、結晶中に取込まれる 1 次欠陥の濃度と v/G 値の関係を示す。ここで、 v は結晶成長速度、 G は固液界面近傍の成長軸方向の温度勾配で、 v/G はその比である。また 1 次欠陥は、図 (a) に示す格子と格子の間に原子が存在する格子間シリコン原子 (I) と、図 (b) に示す存在すべき格子位置に原子が存在しない空孔 (V) の 2 種類がある。Voronkov は結晶中に取込まれる V と I のどちらが優勢になるかは、結晶成長中の v/G 値 (ξ_{act}) により決定されるとした。

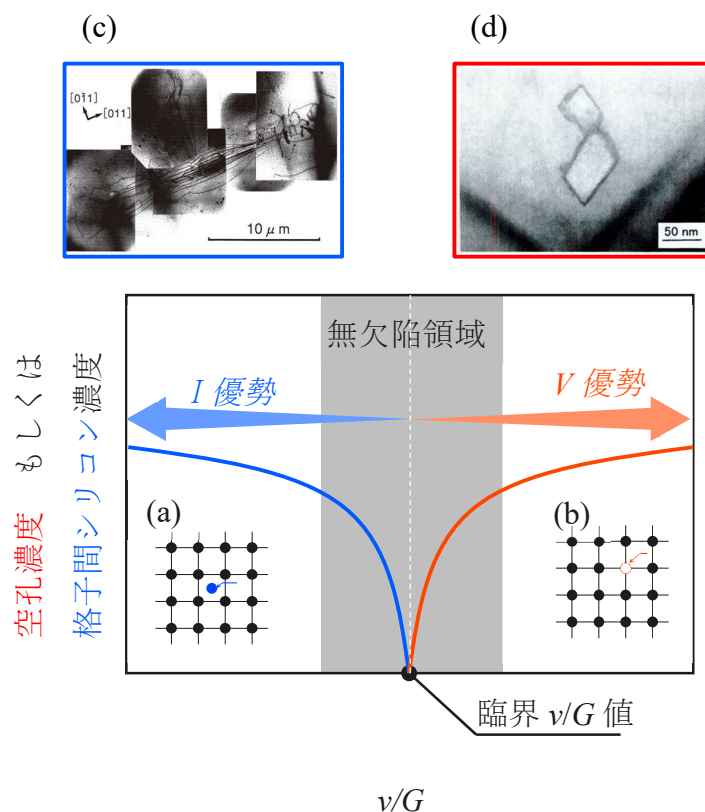


図 1.7 結晶成長中の v/G 値と、取込まれる点欠陥濃度の関係。ならびに、2 次欠陥の TEM 画像：(a) 格子間シリコンのイメージ図；(b) 空孔のイメージ図；(c) 転位クラスター(L/DL)の TEM 画像[8]；(d) ボイドの TEM 画像[9]。

つまり、 ξ_{act} がある臨界値 (ξ_{cri}) よりも小さい場合 ($\xi_{act} < \xi_{cri}$) に I 優勢、 $\xi_{act} > \xi_{cri}$ の場合に V 優勢、そして $\xi_{act} = \xi_{cri}$ の場合に中立 (1 次欠陥フリー) になるとした。また、点欠陥の拡散方向が 1 次元の単純な状態を仮定することで、臨界値 (ξ_{cri}) が V と I の物性値を用いて、式 (1.1) で表せるとした。

$$\xi_{cri} = \frac{E_V + E_I}{2k_B T_{mp}^2} \frac{D_{I,mp} C_{I,mp} - D_{V,mp} C_{V,mp}}{\Delta C_{mp}} \quad (1.1)$$

ここで、 E は形成エネルギー、 D は拡散係数、 C は点欠陥濃度、 k_B はボルツマン定数、 ΔC_{mp} は実効的に作用する V と I の融点での濃度差、そして T_{mp} はシリコンの融点 (1685K) を表す。添え字の mp は融点での値であることを意味する。

そして、固液界面近傍の高温部分 (結晶成長時の v/G) で決定された優勢な 1 次の点欠陥種が、結晶の冷却に伴い過剰となり凝集することで、図 (c) [8] に示す転位クラスター (L/DL)、ならびに図 (d) の八面体形状をした空洞 (ボイド、COP : Crystal Originated Particle) [9]、の 2 次欠陥 (grown-in 欠陥) が生じる。したがって、1 次欠陥の導入濃度が低い ξ_{cri} 近辺では、grown-in 欠陥が生じない、いわゆる無欠陥結晶が得られる。

ウェーハ表面での COP の存在が半導体デバイスに悪影響をおよぼすことが報告[10–15]されており、たとえば村中ら[10]は図 1.8 に示される DRAM での例として、ウェーハ表面近傍に配線されるゲート配線での電流のリークの問題を報告した。また、清水[15]らは 1997 年に、350nm 以下のデザインルールの 64M DRAM (Dynamic Random Access Memory) において、100nm 程度のサイズの COP がゲート酸化膜耐圧を劣化させることを報告した。したがって、ウェーハ表面での COP を低減 (もしくは、消滅) させるため、ウェーハ表面に無欠陥のエピタキシャル層を形成する技術[16]や、熱処理により表層の COP を消滅させる技術[17,18]の開発が行われた。しかしながら、これらのウェーハへの処理は製造コストの増加につながるため、結晶成長段階で COP などの結晶欠陥を発生させない、いわゆる無欠陥結晶の開発の重要性が増している。さらには図 1.3 に示される通り、半導体デバイスの微細化・高集積化に伴い、配線の幅が狭くなることから、従来無欠陥とされていた領域における超微細な結晶欠陥が問題となっており、より ξ_{cri} に近い領域での結晶成長が必要となってきた。

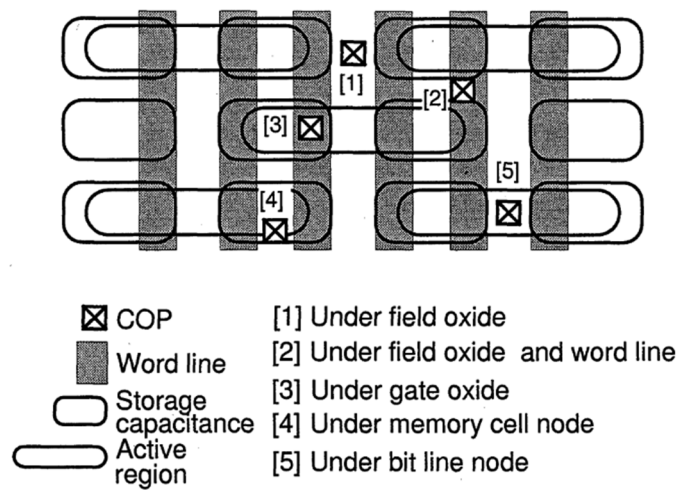


図 1.8 DRAM の例とした、COP がデバイスに与える影響の例。

したがって、 ξ_{cri} を正確に知ること、つまり式 (1.1) に示した 1 次元の単純化モデルではなく実結晶の 2 次元軸対象での点欠陥の拡散挙動を正確に理解することは、COP など 2 次欠陥が存在しない結晶、つまり無欠陥結晶を育成する上で重要となる。 ξ_{cri} は以下の項で示す、不純物濃度、固液界面形状、ならびに結晶成長中の熱応力によって変化することが知らており、それらの挙動を精度よく明らかにすることは、今後のシリコン単結晶の育成の進化のために重要である。

以降、「点欠陥挙動」は、結晶の固液界面からの V と I の取り込み、それらの拡散・対消滅反応、そしてそれによって生じる優勢な欠陥種の決定、ならびに grown-in 欠陥の発生、の総合的な挙動を示す。そして、特に指定が必要な場合は、文章中で補足を行う。

1.3.2 点欠陥挙動（臨界 v/G 値）に与える各因子の影響

ここでは、臨界 v/G 値に与える各因子の影響を、それぞれ示す。

1.3.2.1 不純物による影響

中村らは、不純物（ボロン、炭素、酸素、窒素、アンチモン、リン、ヒ素）が ξ_{cri} に与える影響を系統的に報告した[19]。ここで、ボロン、アンチモン、リン、ヒ素は結晶の抵抗率を調整するために融液に添加され、炭素・窒素の grown-in 欠陥の抑制のためなどに融液に添加され、それが結晶中に取り込まれる。酸素は、チョクラルスキー法による結晶成長の場合、成長中のシリコン融液の保持に石英ルツボ（ SiO_2 ）が用いられるため、それが溶解することで融液中に酸素が供給され、結晶中に取り込まれる。結晶中に取り込まれた酸素は、デバイス作製工程での強度や、酸素析出物に影響を与える[20–22]。臨界 v/G 値に与える不純物濃度の影響の例を図 1.9 に示す。ここで図 (a) には、規格化された臨界 v/G 値と、アンチモン、リン、ヒ素などドナータイプの元素を添加した場合（n 型半導体）、

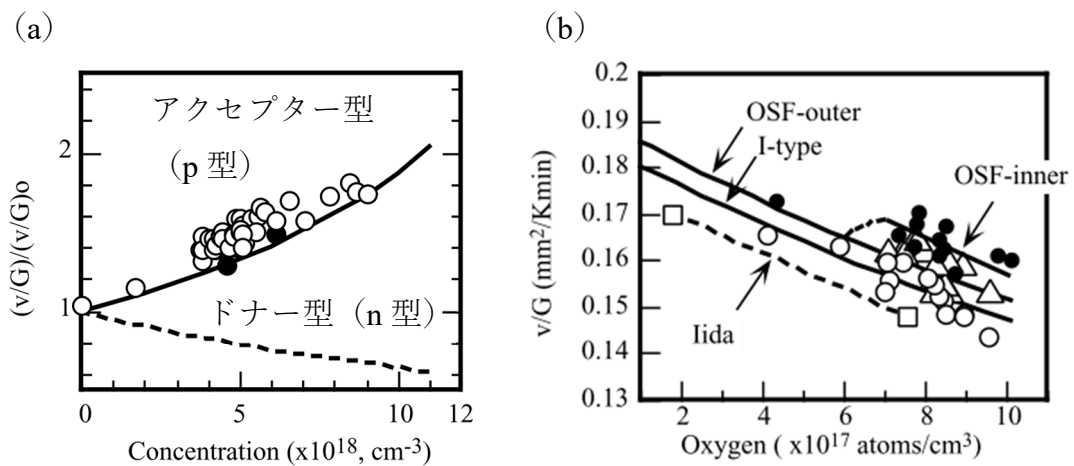


図 1.9 臨界 v/G に与える不純物濃度の影響：(a) p 型もしくは n 型の結果。プロットはボロンの場合の実験結果。実（破）線は計算による推定線；(b) 酸素濃度（JEITA 値）の影響。黒丸は OSF の内側、三角は OSF の外側、白丸は L/DL 境界。

ボロンなどアクセプタータイプの場合（p 型半導体）の濃度との関係が示されている。ここに示されるように、不純物濃度の増加に伴い、p 型の場合は臨界 v/G 値が増加、n 型の場合は減少することが知られている。そしてそのことは、第一原理計算からも導かれている[23]。また、図 (b) は酸素濃度との関係が示され、酸素濃度の増加に伴い臨界 v/G 値が低下することが知られている。

不純物濃度が臨界 v/G 値に与える影響の定量化は以下のフローにより行われる。固液界面（融点位置）で導入され実質的に V と I として作用するそれらの濃度差（ ΔC_{mp} ）は、不純物にトラップされ V もしくは I として作用する点欠陥濃度が不純物濃度（ N ）に比例すると仮定し、融点での自由 V と I の濃度差（ $C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free}$ ）と不純物定数 α を用いて、式 (1.2) で表すことができる。

$$\Delta C_{mp} = C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free} + \alpha N \quad (1.2)$$

したがって、不純物が存在しない場合は $\Delta C_{mp} = C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free}$ となりその時の臨界 v/G 値を $\xi_{cri}^{t_0}$ 、不純物が存在する場合を ξ_{cri}^t とし、式 (1.1) の関係から式 (1.3) に示す、不純物有無における臨界 v/G 値の関係が得られる。

$$\frac{\xi_{cri}^t}{\xi_{cri}^{t_0}} = \frac{C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free}}{C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free} + \alpha N} = \frac{1}{1 + KN} \quad (1.3)$$

$$\text{with } K = \frac{\alpha}{C_{V,mp}^{free} - C_{I,mp}^{free}} = \frac{\alpha}{\Delta C_{mp}^{free}}$$

例えば、図 1.9 中に示した実験結果のプロットに対し、式 (1.3) に当てはめた回帰分析を行うことにより、 $\xi_{cri}^{t_0}$ と K が得られ、 ΔC_{mp}^{free} を何らかの仮定をすることで α を得ることができる。この K （もしくは α ）を用いることで、臨界 v/G 値に対する不純物効果の定量化がなされている。

1.3.2.2 固液界面形状の効果

図 1.10 に中村ら[24]が報告した、臨界 v/G 値と固液界面形状の関係を示す。ここで、固液界面形状の代表値として、結晶の半径を R としたときに中心から径方向位置 $R/3$ での界面の傾き（角度）が用いられている。ここで、傾きが正の場合に固液界面形状は凸形状、負の場合は凹形状である。ここに示されている通り、固液界面形状により臨界 v/G 値が変化し、傾き（角度）と臨界 v/G 値が良い相関を示すことがわかる。中村らは固液界面形状により臨界 v/G 値が変化するのは、固液界面の形状変化が点欠陥の拡散方向に影響を与えるためとした。

1.3.2.3 結晶内応力の効果

図 1.11 に中村ら[25]が報告した、臨界 v/G 値と固液界面での平均応力（ $\sigma_{mean} = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3$ ）の関係を示す。ここに示される通り、応力が負に大きく（圧縮応力が大きく）なるにしたがい、臨界 v/G 値が小さくなる結果を示した。そし

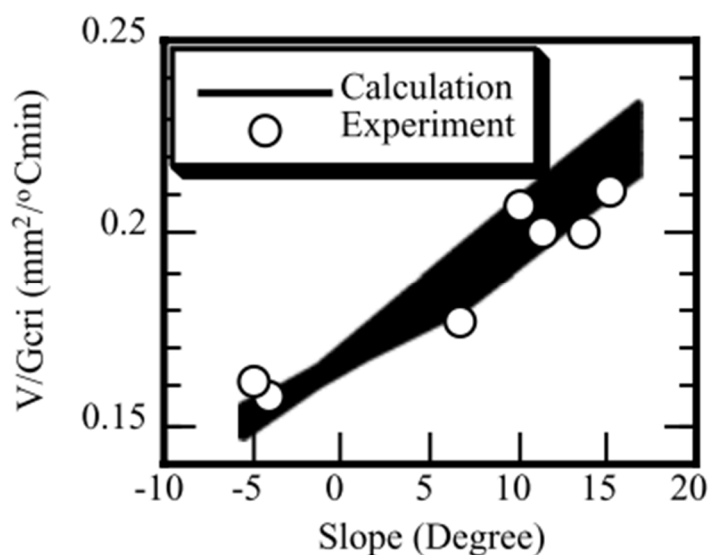


図 1.10 臨界 v/G 値と固液界面形状（ $R/3$ 位置での固液界面の傾き）の関係。プロットが実験結果、実線群が点欠陥濃度シミュレーション結果。

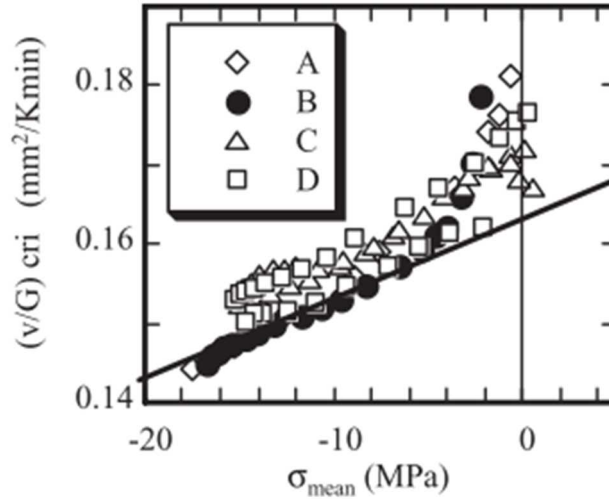


図 1.11 臨界 v/G 値と平均応力の関係。 σ_{mean} の負が圧縮応力、正が引張応力。4 種類の HZ の結果。同 HZ 内で σ_{mean} が変化しているのは、結晶面内で臨界 v/G 値と平均応力の関係を得ているため。

て、その原因は圧縮応力により固液界面での V の熱平衡濃度が増加するためであるとした。

1.3.3 点欠陥濃度シミュレーション

式 (1.1) に示した Voronkov の臨界式では 1 次元状態を仮定した場合、空孔は主に結晶の移動速度（成長速度： v ）に依存し移流により導入され、格子間シリコン原子は主に温度勾配（ G ）に依存し拡散に導入され、そのバランス（ v/G ）により整理できることが示されている。ただし、それだけで整理できるのであれば、臨界 v/G 値は一定値となるが、1.3.2 項に示したように各種因子の影響を受ける。例えば、1.3.2.2 目に示した固液界面形状の例では、臨界 v/G 値の変化は固液界面形状の変化が点欠陥の拡散方向に影響を与えるためと理解されており、1 次元仮定では考慮されない効果が表れている。したがって、点欠陥挙動を正確に理解するためには、2 次元軸対象、場合によっては 3 次元的な検討が必要となり、それを考慮できるのが点欠陥濃度シミュレーション（PDSim）である。

PDSim では、温度勾配を持つ結晶内の V と I の移流・拡散ならびに対消滅反応を、1.3.2 項で説明した不純物、固液界面形状、そして結晶内の熱応力を物理モデルに従って考慮し、計算することができる。PDSim は中村らによって開発され[26]、これをベースに末若ら[27]により結晶内の熱応力を考慮した PDSim の開発が行われた。PDSim を行うためには、結晶内の温度分布の計算ならびに熱応力の計算が事前に行われ、それを元に PDSim が行われる。以下に、それぞれの計算手法を述べる。

1.3.3.1 結晶内温度分布の計算

結晶内の温度分布—特に、点欠陥の移流・拡散、対消滅反応の解析に重要な固液界面近傍の温度分布（温度勾配）—は、固液界面形状の影響を受けて大きく変化する。また 1.3.2.2 目に示した通り固液界面形状は、点欠陥挙動に影響を与える。そのため、実際の固液界面形状を考慮した温度分布を求める必要がある。一般的に結晶内の温度分布は、市販の結晶成長炉内の総合伝熱解析ソフト（FEMAG[28]、CGSim[29] など）を用いて計算される。その計算から得られる固液界面形状の予測精度は、近年向上しているものの、点欠陥挙動を正確に表現するには十分なものとは言えない。

そこで、結晶内温度分布を正確に求めるため宝来ら[30]は、融液流動がない総合伝熱解析によって結晶表面の温度分布を求め、それと実固液界面形状（すなわち、融点 1685K 位置）とを境界条件として、結晶のみの伝熱解析を行うことで、結晶内の温度分布を得た（以降、結晶内の温度分布を再計算することを、温度再構成と呼ぶ）。これにより、総合伝熱解析での固液界面の不一致の問題を一部解決した。しかしながら、固液界面形状は結晶表面の温度分布に影響を与えるため、総合伝熱解析と実際との界面形状が異なる状態での温度分布を境界条件として良いのか疑問がもたれていた。

そこで末若ら[31]は、結晶表面の境界条件に温度ではなく参照温度を与える手法を採用し、結晶内の温度分布を求めた。さらに総合伝熱解析時には 2 次元軸対象モデルでの融液流動を考慮した。

したがって本研究で用いる結晶内の温度分布は、特殊な例を除き、総合伝熱解析より得られる参照温度と、固液界面形状の 2 つを境界条件とし、温度再構

成を行った。温度再構成時には、結晶成長速度に依存する熱移流効果も考慮した。総合伝熱解析には市販ソフト CGSim [29]を用い、実 HZ を模擬した 2 次元軸対象モデルで、磁場印加は考慮せず、融液流動を考慮した計算で結晶表面の参照温度を求めた。

1.3.3.2 結晶内熱応力分布の計算[32]

1.3.3.1 目の方法で得られた結晶内温度分布を元に、結晶の熱応力を求める。応力解析に用いる弾性係数 (C_{11}, C_{12}, C_{44}) [33]を式 (1.4) – (1.6) に、線膨張率 (α) [34]を式 (1.7) に示す。さらに、剛性率 (μ_R)、ポアソン比 (ν_R)、ならびにヤング率 (E_R) を Reuss 平均化法[35]により式 (1.8) – (1.10) を用いて変換する。ここで、 S_{ij} はコンプライアンスであり、式 (1.12) – (1.14) で求められる。

$$C_{11}(\text{Pa}) = 1.6564 \times 10^{11} \exp\{-9.4 \times 10^{-5}(T - 298.15)\} \quad (1.4)$$

$$C_{12}(\text{Pa}) = 0.6394 \times 10^{11} \exp\{-9.8 \times 10^{-5}(T - 298.15)\} \quad (1.5)$$

$$C_{44}(\text{Pa}) = 0.7951 \times 10^{11} \exp\{-8.3 \times 10^{-5}(T - 298.15)\} \quad (1.6)$$

$$\alpha(\text{K}^{-1}) = 3.725 \times 10^{-6}[1.0 - \{\exp -5.88 \times 10^{-3}(T - 124)\}] + 5.548 \times 10^{-10}T \quad (1.7)$$

$$\text{shear modulus} \quad \mu_R = \left(S'_{44} + \frac{4}{5}J\right)^{-1} \quad (1.8)$$

$$\text{Poisson's ratio} \quad \nu_R = \left(-S'_{12} - \frac{1}{5}J\right)\left(S'_{11} - \frac{2}{5}J\right)^{-1} \quad (1.9)$$

$$\text{Young's modulus} \quad E_R = \left(S'_{11} - \frac{2}{5}J\right)^{-1} \quad (1.10)$$

$$\text{with} \quad J = S'_{11} - S'_{12} - \frac{S'_{44}}{2} \quad (1.11)$$

$$S'_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (1.12)$$

$$S'_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (1.13)$$

$$S'_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (1.14)$$

上記により、 (r, θ, z) の二次元軸対象座標系での静水圧成分の応力 σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, σ_{zz} が得られる。本研究では、平均応力 $P = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3$ を、結晶内の熱応力の代表値として用いた。

1.3.3.3 結晶内の点欠陥濃度の計算

- 点欠陥濃度シミュレーションの概要[36]

結晶育成中の結晶内の V と I の濃度は、式 (1.15) と (1.16) に示す、移流、拡散、ならびに対消滅反応を計算することにより得られる。その時の、境界条件として、固液界面と結晶表面に V と I の熱平衡濃度を与えた。また、これらの式の右辺の第 1 項から 3 項目までは、それぞれ拡散、移流、対消滅項である。

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = -\nabla J_V - v \left(\frac{\partial C_V}{\partial z} \right) - K_{VI} (C_V C_I - C_{V,eq} C_{I,eq}) \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -\nabla J_I - v \left(\frac{\partial C_I}{\partial z} \right) - K_{VI} (C_V C_I - C_{V,eq} C_{I,eq}) \quad (1.16)$$

ここで、 C_V と C_I は V と I の濃度、 J_V と J_I は V と I の拡散フラックス、 K_{VI} は V と I の対消滅反応の反応定数、 $C_{V,eq}$ と $C_{I,eq}$ は V と I の熱平衡濃度、 v は結晶成長速度で成長方向は z 方向である。

さらに、温度分布（勾配）が存在する結晶内の V と I の J はそれぞれ式 (1.17) と (1.18) で、また K_{VI} は式 (1.19) で表せる：

$$J_V = -D_V \nabla C_V - \frac{D_V C_V Q_V}{k_B T^2} \nabla T \quad (1.17)$$

$$J_I = -D_I \nabla C_I - \frac{D_I C_I Q_I}{k_B T^2} \nabla T \quad (1.18)$$

$$K_{VI} = 4\pi a_c (D_V + D_I) \exp\left(-\frac{\Delta G_{VI}}{k_B T}\right) \quad (1.19)$$

ここで、 D_i ($i = V$ or I) は拡散係数、 k_B はボルツマン定数、 a_c は対消滅が生じる臨界距離 ($=0.543\text{nm}$)、 ΔG_{VI} は対消滅の障壁エネルギー[37]である。また、 Q_i ($i = V$ or I) は輸送熱で、温度勾配下での V もしくは I の拡散に伴って発生する熱流束と定義される。

- 物性値と（拡散係数と熱平衡濃度）の応力効果

応力の効果は、式 (1.20) – (1.23) の V と I の熱平衡濃度ならびに拡散係数として考慮される：

$$C_{V,eq}^{free}(T, P) = C_{0,V} \exp\left(-\frac{H_V^f}{k_B T}\right) = C_{0,V} \exp\left(-\frac{E_V^f + a_V^f P}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

$$C_{I,eq}^{free}(T, P) = C_{0,I} \exp\left(-\frac{H_I^f}{k_B T}\right) = C_{0,I} \exp\left(-\frac{E_I^f + a_I^f P}{k_B T}\right) \quad (1.21)$$

$$D_V(T, P) = D_{0,V} \exp\left(-\frac{H_V^m}{k_B T}\right) = D_{0,V} \exp\left(-\frac{E_V^m + a_V^m P}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

$$D_I(T, P) = D_{0,I} \exp\left(-\frac{H_I^m}{k_B T}\right) = D_{0,I} \exp\left(-\frac{E_I^m + a_I^m P}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

表 1.1 点欠陥濃度濃度シミュレーションに用いた点欠陥物性値

	単位	$i = V$	I
$C_i^{free}(T_{mp}, 0)$	cm^{-3}	$6.000 \times 10^{14} *$	4.840×10^{14}
$D_i(T_{mp}, 0)$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4.452×10^{-5}	5.000×10^{-4}
E_i^f	eV	3.94	4.05
E_i^m	eV	0.30	0.90
Q_i	eV	0	1.01
a_i^f	$\text{meV} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$0.12 *$	$-0.07 *$
a_i^m	$\text{meV} \cdot \text{MPa}^{-1}$	0	0

ここで、 H_i^f ($i = V \text{ or } I$) は形成エンタルピー、 H_i^m ($i = V \text{ or } I$) 拡散エンタルピー、 a_i ($i = V \text{ or } I$) は応力係数である。

表 1.1 に PDSim に用いる点欠陥の物性値を示す。ここで表中の*が末若ら[27]が応力効果を考慮して求めたもの、それ以外は中村[36]が求めたものである。

• Grown-in 欠陥の境界の定義方法

PDSim を行うことにより、結晶内の空孔と格子間シリコン濃度が得られる。Tan[38]ら、Brown[39]らは、grown-in 欠陥の境界を決定する方法として、相対空孔化飽和度 ΔC_V を用いた。すなわち ΔC_V は式 (1.24) に示される通り、1273K における、空孔と格子間シリコン原子の、熱平衡濃度に対する差である：

$$\Delta C_V = (C_V - C_V^{eq}) - (C_I - C_I^{eq}) \text{ at } 1273K \quad (1.24)$$

ここで、 ΔC_V が正の場合は空孔優勢、負の場合は格子間シリコン原子優勢、そして 0 の場合はいわゆる中立（臨界）の状態である。

したがって、結晶成長に伴い固液界面であった位置が上方に移動することで温度が低下していくが、1273 K になった時の ΔC_V が得られることになる。次目で、計算事例を示していく。

1.3.3.4 点欠陥濃度シミュレーションと実験結果の比較事例

図 1.12 と図 1.13 に、結晶成長速度を徐々に低下させた場合の実験と PDSim 結果の比較の 2 つの例を示し、PDSim の進化の歴史を辿っていく。図中のそれぞれは、結晶中心軸を通る断面の、中心から右半分の図である。ここで、(a) が実験結果、(b) と (c) は PDSim の結果で、(b) が応力を考慮しない場合、(c) は応力を考慮した場合である。応力の効果の有無は、式 (1.20) – (1.23) 中の応力項 (aP) を 0 として扱うか、否かの違いである。図 (a) は、1053 K / 3 時間 + 1273 K / 16 時間 の熱処理後の X 線トポグラフ像を示しており、成長速度が速い (v/G が大きい) 結晶の上側から、遅い下側に向かうにつれて、grown-in 欠陥が V 型欠陥 (COP: Crystal Originated Particle や Void と呼ばれる)、OSF (Oxidation induced Stacking Fault)、 P_V (空孔型無欠陥領域)、 P_I (格子間シリコン型無欠陥領域)、そして I 型欠陥 (L/DL) に変化していく様子が、それぞれの境界の破線、実線、一点鎖線からわかる。実線は P_V と P_I の境界で、その線上は点欠陥が中

立となる位置である（この境界線を中立線と呼ぶ）。つまり、中立線上の v/G 値が臨界 v/G 値となる。その値は、その位置の v を結晶成長中のプロセスデータから求め、 G を 1.3.3.1 目で示した方法でその位置が固液界面であった時の状況を温度再構成することで得られる。それぞれの欠陥領域のコントラストは、熱処理を加えることで酸素析出が生じ、欠陥領域での酸素析出に差により生じる。例えば、白いコントラスト領域は、酸素析出が多く生じた領域で歪が発生することに

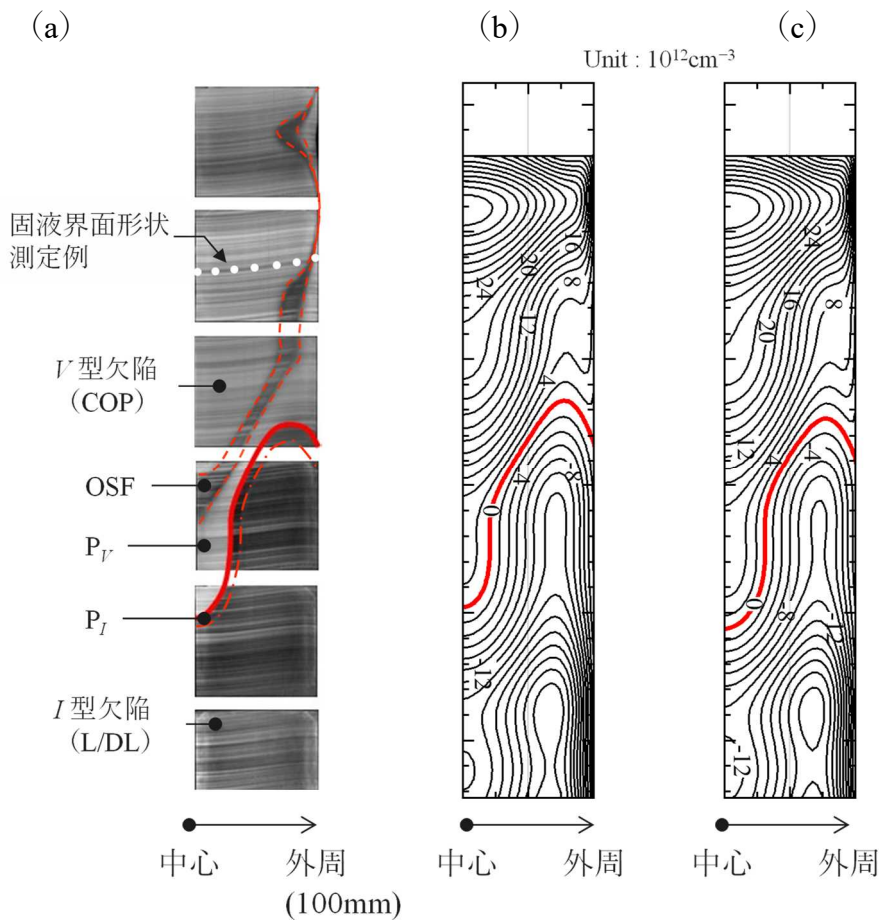


図 1.12 結晶成長速度を徐々に低下させた場合の実験結果と点欠陥濃度シミュレーションの比較：(a) 1053 K / 3 時間 + 1273 K / 16 時間 の熱処理後の X 線トポグラフ像；(b) 熱応力効果を考慮しない点欠陥濃度シミュレーションにより得られる相対空孔化飽和度分布の結果；(c) 応力効果を考慮した場合。赤実線が P_V と P_I の境界（中立線）。

より X 線を強く散乱により生じる。この手法で欠陥領域を同定することができる。さらに図中には、そこから読み取られる固液界面形状を丸プロットで示した。

図 1.12 は 1990～2000 年の実験結果で、図 (a) と (b) 中の実線で示される中立線が、実験と応力効果を考慮しない PDSim で良い一致を示していた。つまり当時は、熱応力を考慮する必要性はなく、その効果に気付くことは困難であった。ただ、応力効果を考慮すると問題になるのではなく、図 (c) も実験結果と良い一致を示している。

図 1.13 は 2000 年以降—1.3.1 項に示した COP の存在が問題となり無欠陥結晶の開発が本格化した時期—の実験結果で、融液の流動を安定化と結晶欠陥の面内分布を均一化（融点近傍の結晶成長方向の温度勾配の面内分布を均一化さ

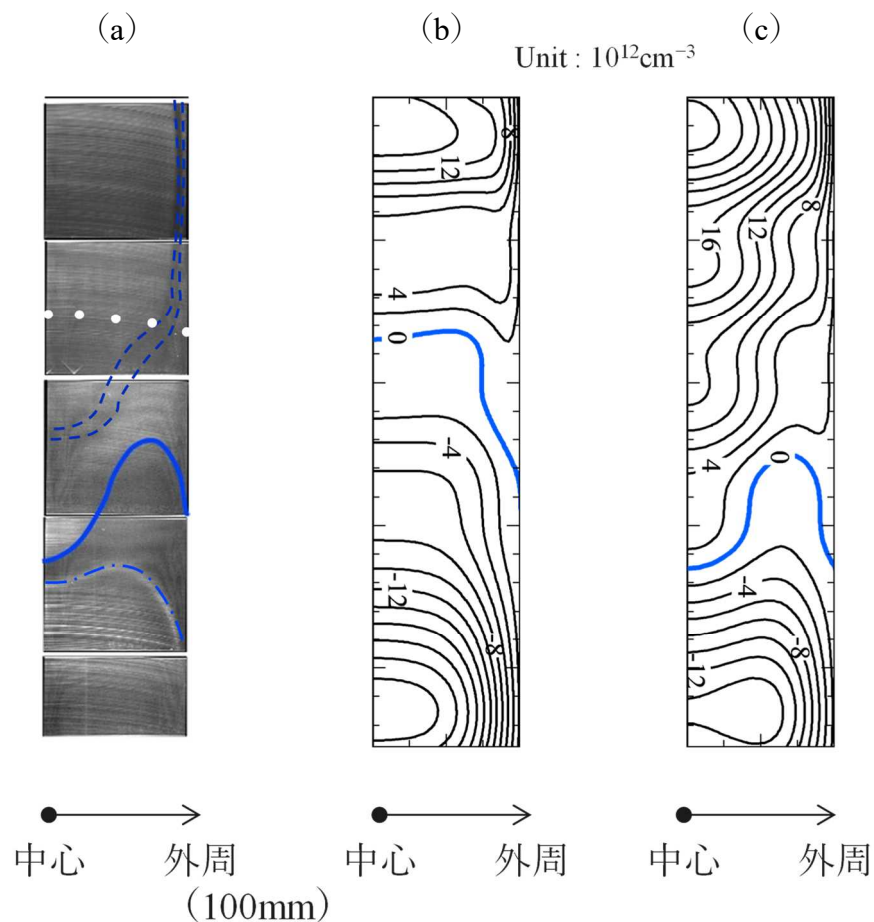


図 1.13 結晶成長速度を徐々に低下させた場合の実験結果と点欠陥濃度シミュレーションの比較。それぞれの図の説明は図 1.12 と同。

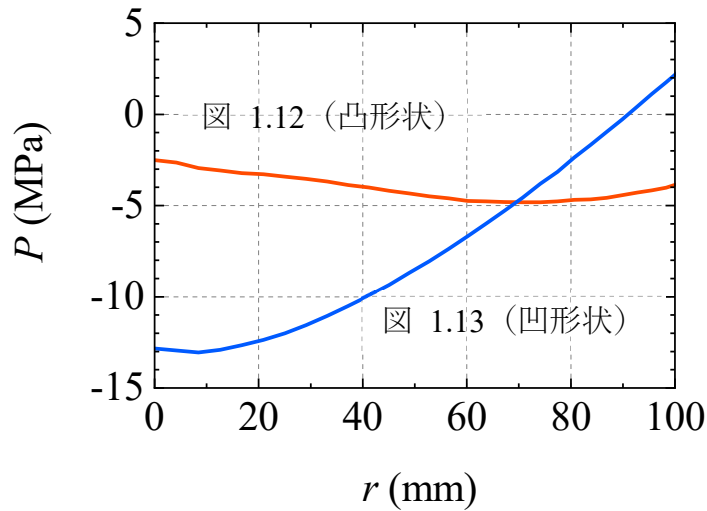


図 1.14 図 1.12 と図 1.13 の平均応力 P の面内分布。正が引張応力、負が圧縮応力。

せるために固液界面形状を凹形状化)のために横磁場が印加されている。図 (a) と (b) 中の実線の中立線を比較すると、応力効果を考慮しない **PDSim** では実験結果を再現しなくなった。一方で、図 (c) に示す応力を考慮した **PDSim** では実験と良い一致を示した。つまり、応力効果を考慮する必要が生じた。

図 1.12 と図 1.13 の実験条件の違いは、結晶成長時の融液への横磁場の印加の有無で、図 1.12 は印加しない場合、図 1.13 は印加した場合である。磁場印加の有無により、図 (a) に示した固液界面形状を見ると、図 1.12 では結晶外周を基準にすると中心が下側（凸形状）に、図 1.13 では上側（凹形状）になっていることがわかる。横磁場の印加の有無により固液界面形状が変化—磁場印加により界面が凹形状化—した。そのことは、白石ら[40]によっても報告されている。図 1.14 に、固液界面形状の変化による、結晶内の熱応力への影響を示す。ここで、 P の正は引張応力、負が圧縮応力を表す。ここに示される通り、図 1.12（固液界面形状が凸）の場合は、応力が 0 に近くかつ、面内で均一であった。図 1.13（凹形状）の場合は、結晶中心で圧縮応力が大きく、かつ面内で分布を持っていた。つまり、図 1.12 では、上記の応力分布の特徴により、**PDSim** の応力効果の考慮の有無による差が現れなかった。一方、図 1.13 では応力分布の面内の不均

一性により、図 (b) と (c) の中立線の形が大きく変化（中立線のシフトではないとの意）が生じ、かつ結晶中心では圧縮応力の影響により V 優勢側 (ΔC_V が正の方向) に変化した。

このように、結晶の圧縮応力により V が優勢になることがここに示された。その効果を、理論的に議論したのが 1999 年の井上らの論文[41]に始まり、2011 年から活発な議論[42–47]がなされた。実験的に初めて示したのが 2014 年の中村らの論文[25]で、実験と PDSim の比較は 2020 年の末若らの論文[27]になされた経緯がある。理論的な議論の中で、シリコン単結晶の直径 300 mm 以上の大口径化に伴う応力の増大によるためとの解釈があるが、実際には結晶成長中の融液への磁場印加に伴う固液界面の凹形状化が主要因であることも理解できる。

1.3.4 課題

1.3.2 項に示したように、臨界 v/G 値は各因子により変化する。例えば酸素濃度の影響の調査を行う場合—実験的に酸素濃度を変更しようとした場合—結晶成長のプロセス条件や、HZ を変更する必要がある。これは、結果として固液界面形状の変化をおよぼす。さらに、固液界面形状の変化は必然的に結晶内の熱応力を変化させてしまう。加えて、HZ の変更は結晶内の温度勾配が変化するためこれもまた、固液界面形状ならびに熱応力が変化してしまう。したがって、酸素濃度、固液界面形状ならびに熱応力は独立に変化させることが難しく、従属して変化するため、それらの効果を実験的に分離することが難しい。

本研究では、上記で示した実現象を精度よく再現する PDSim を用いて、臨界 v/G 値に与える、酸素濃度と固液界面形状の影響を明確にする。

1.4 シリコン単結晶成長時の融液内流動

Cz シリコン単結晶（シリコンウエーハ）の直径は、1990 年代に 200mm、2000 年代からは 300mm が製造されるようになっていった。結晶径の増大に伴い、シリコン融液を保持する石英ルツボも大型化し融液量も増大し、そして Cz 炉も大型化した。つまり、融液量の増加に伴い対流が不安定となり、例えば温度の不安定化による、結晶径の不安定性が生じた[48]。その結果、結晶引上速度（成長速度）は結晶径を一定になるように調整されるので、速度の不安定化が生じた。また、速度は 1.3 節で示した通り、**grown-in** 欠陥を制御に重要な因子であることから、融液流動の安定化が求められる。そのため、Cz 結晶成長炉外に設置した磁場印加装置により、シリコン融液に磁場を印加することで融液内の温度差を起因とする密度差対流を抑制[49]し、融液流動の安定化を図る結晶成長方法、すなわち磁場印加 Cz 法（**Magnetic field applied Czochralski Method**、以下 MCz 法）[50]の適用が、直径 200 mm のシリコン単結晶の製造が本格化した 1990 年代に始まった。

印加する磁場は、図 1.15 [51]に示す横磁場、カスプ磁場、縦磁場の 3 種類が考えられ、横磁場とカスプ磁場が実用化され、主には横磁場が用いられている。また、横磁場の場合、印加される磁束密度は一般に 0.2 から 0.4 T 程度である。

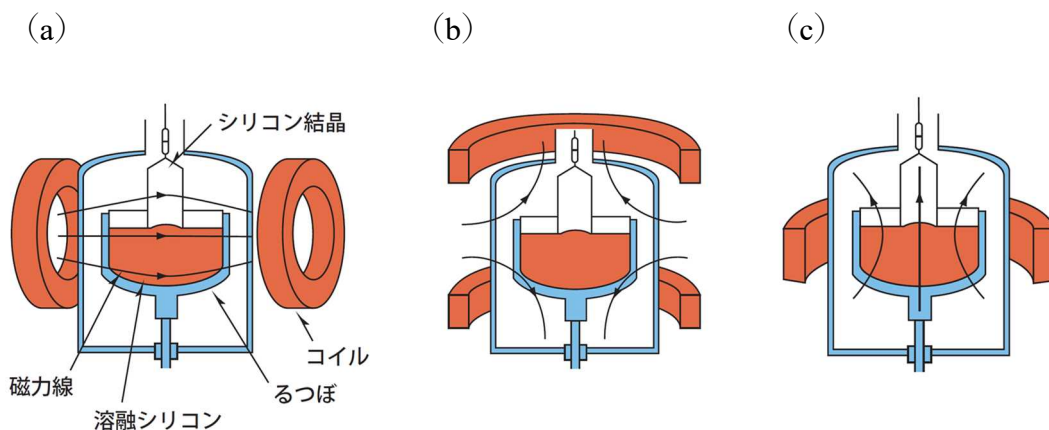


図 1.15 MCz 法に利用に想定される磁場装置（磁場分布）の種類：(a) 横磁場；(b) カスプ磁場；(c) 縦磁場。

したがって、磁場印加時の融液流動の理解することは、結晶品質を制御する上でも重要である。流動の可視化は流動の理解の一助となるため、直接観察もしくは数値流体力学にもとづく物質熱輸送数値シミュレーションの研究開発が行われている。磁場を印加しない場合では、柿本ら[52,53]がトレーサーと X 線を用いて融液流動を直接観察し、数値シミュレーションとの比較が行われた[54]。1.4.1 項で本研究の対象である磁場印加時の物質熱輸送数値シミュレーションの現状を述べる。

1.4.1 磁場印加時の融液の熱流動数値シミュレーション

横磁場印加時の融液流動の熱流動数値シミュレーションの報告は、Liu・柿本ら[55–64]、そして Collet ら[65]によって先駆的行われた。計算例として、図 1.16 に Liu ら[55]の結果を示す。右半分に示される磁場方向に垂直な断面の結果に注目すると、赤で示した大きな 1 つ渦が生じているのがわかる。また、それは中心

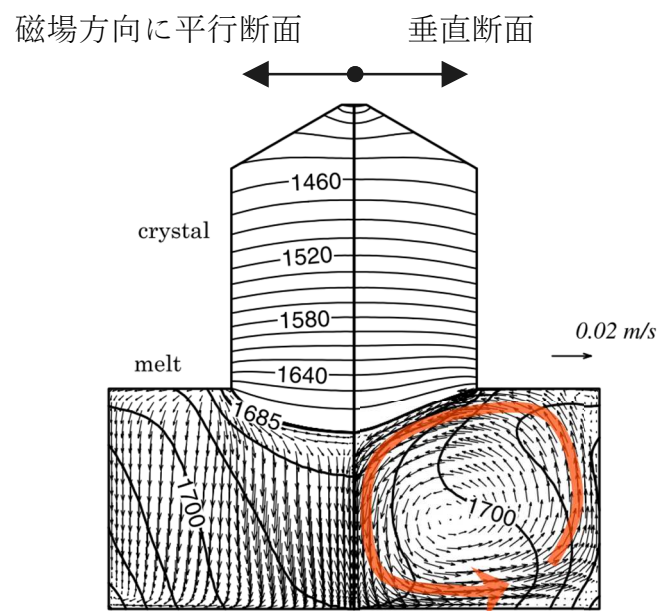


図 1.16 横磁場印加 Cz 法の熱流動数値シミュレーション結果。左半分が磁場方向に平行面の断面、右半分が垂直面の断面。一部加工あり。

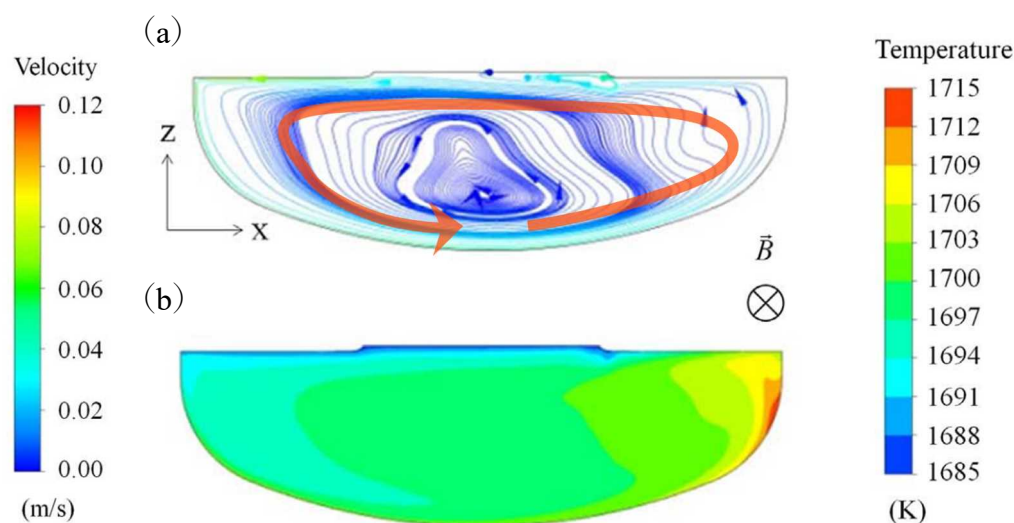


図 1.17 磁場方向に垂直な断面の、横磁場印加 Cz 法の熱流動数値シミュレーション結果：(a) 流動分布；(b) 温度分布。

軸を通過（横断）する流れも見られないため、磁場方向に垂直断面では中心軸を基準に左右に 1 つずつの渦——いわゆる、2 つ渦——を持った結果となることが想定される。

その後 2017 年に横山ら[66]は図 1.17 に示す層流を仮定した 3 次元流動解析により、(a) に示す流動分布から磁場方向に垂直断面の流れが 1 つ渦になること、(b) の温度分布から温度は軸対象にならない（左右非対称になる）ことを示した。またそのことを、図 1.18 に示す実測の温度との比較により、温度の左右非対称性を示し、1 つ渦の妥当性を証明した。そして、Kalaev ら[67]は乱流モデル LES（large eddy simulation）を用いた 3 次元流動解析により、磁場方向に垂直面での流動が 1 つ渦になることと、その断面での温度分布が左右非対称になることを示し、横山らの結果を支持した。

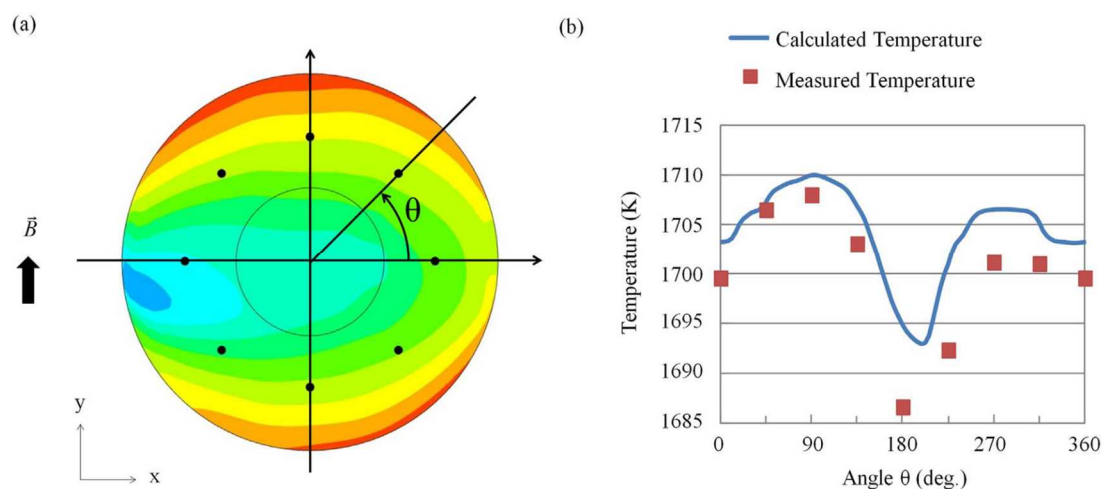


図 1.18 横磁場印加時の温度分布の計算結果と実測の比較：(a) 自由表面から 25mm 下の数値解析による温度分布の結果と、実測の測定位置の関係。；(b) 測定点の実測温度と数値解析の比較。

1.4.2 マランゴニ対流

マランゴニ対流は、表面に生じる表面張力差（勾配）により生じる対流で、表面に強く作用する。

工業的にマランゴニ効果が顕著に表れる例として、金属・鉄鋼精錬過程で 사용되는耐火物が、スラグ表面、スラグーメタル界面で局部的に溶損する現象（局部溶損）がある[68]。また、図 1.19 に示すアーク溶接時の溶接池にもマランゴニ対流が影響している[69]。純粋な金属性融体の表面張力は図 (a) に示されるように負の温度依存性を持つ。そのため、アークの当たる中心部の温度が高く（表面張力が低く）、縁部の温度が低い（表面張力が高い）ことから、温度差マランゴニ対流が縁部に向かうため、溶接池が広く浅くなる。一方で、酸素雰囲気下の図 (b) の場合は、中心部は高温のため酸素離脱が多く（表面張力が高い）、縁部は低温で酸素吸着が多い（表面張力が低い）ことから、濃度差マランゴニ対流が中央部に向かうため、溶接池が狭く深くなる。つまり、温度差・濃度差マランゴニ対流により溶接品質に影響を与えること示している。

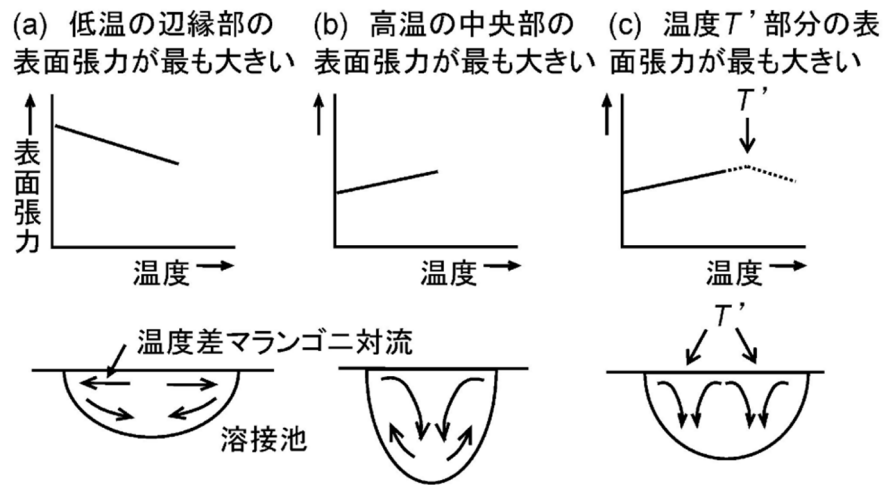


図 1.19 アーク溶接時の溶接池の形状に与えるマランゴニ効果。

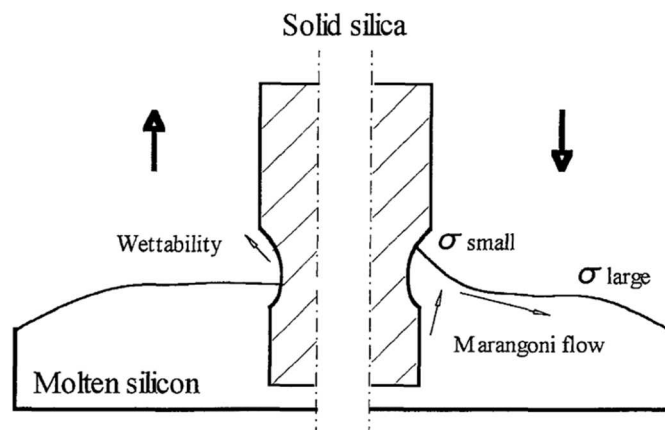


図 1.20 Cz シリコン単結晶育成過程での、石英ルツボの局部溶損の発生要因の説明図。

次に、Cz 法でのシリコン単結晶成長過程で現れる、マランゴニ効果の例を示す。図 1.20 は、結晶成長中に生じる石英ルツボの局部溶損の例である。石英とシリコン融液の接触角は約 87° [70] であるので、図中の右の状態が形状の観点からは安定である。しかし、石英ルツボと融液の接点では常に石英から酸素が供給されるため高酸素濃度（表面張力が低い）く、またメニスカスに沿って接点から離れるに従い酸素が SiO(g) として蒸発するため低酸素濃度（表面張力が高い）の状態となり、融液の表面が石英から離れる側にマランゴニ対流が生じ、メニスカス形状が下がる、つまり左側の図の状況に移行する。ただ、左の図の状況は濡れ性（接触角）の観点から不安定であるので限界を超えると、メニスカスが這い上がる、つまり右の図の状態に戻る。この上下動きを繰り返すため、石英ルツボの局部溶損が生じる。さらに、溶損量が多くなると、上限振動が激しくなることより、液面の振動を引き起こして、結晶成長に悪影響を与える。

次に、図 1.21 に Cz シリコン単結晶育成時の結晶近傍のイメージ図を示す。ここに示されるように、結晶の温度分布をコントロールするために熱遮蔽板が設置されており、そのため上方から供給される Ar ガスは結晶近傍の融液に吹き付けられる。一方、自由表面では、 $\text{Si(l)} + \text{O} = \text{SiO(g)}$ の反応により溶解酸素 O は一酸化シリコンガス SiO(g) として蒸発するが、結晶近傍では Ar ガスの吹き

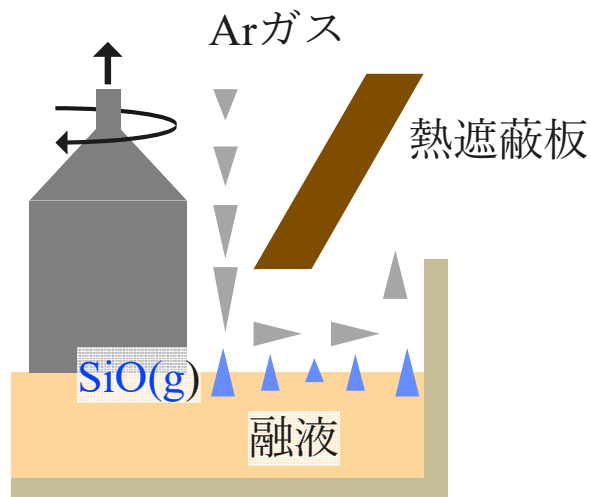


図 1.21 Cz シリコン単結晶育成時の結晶近傍のイメージ図

付けにより、蒸発が促進され自由表面での融液に酸素濃度差が生じる。それにより、酸素濃度差のマランゴニ対流が発生する。この自由表面でのマランゴニ対流の議論は今までもあり、西澤ら[71]により、微小重力（宇宙環境）下での影響が議論された。重力下におけるマランゴニ対流が結晶成長に与える影響も研究[72–74]されていたが、重力下ではマランゴニ対流の効果は顕著に表れなかった。

1.4.3 課題

シリコン単結晶育成中のシリコン融液の流動の理解が、様々な研究者により進んできている。一方で、流動の影響を受け変化する固液界面形状に関する研究はまだ少ない。特に、横山らが示した磁場方向に垂直面の融液流れが 1 つ渦になるような左右非対称の流動が固液界面形状の予測精度に与える影響の議論を進めていく事が、今後のさらなる流動解析の発展に重要である。また、酸素濃度差マランゴニ効果の議論は十分なされておらず、特に磁場を印加した Cz 法では温度差による密度差対流が抑制され、マランゴニ対流の効果が顕著に表れる可能性がある。

1.5 研究目的と論文構成

以上のように、シリコン半導体デバイスの微細化・高集積化・高性能化により、**grown-in** 欠陥など結晶品質に求められる要求は高くなっている。したがって、欠陥の挙動を正確に理解することが重要である。また、**grown-in** 欠陥の挙動に影響を与える固液界面形状ならびに酸素濃度が実験を行わずに事前に予測できれば、炉内構造物（HZ）の設計などに活用できることから、さらなるシリコン単結晶の高性能化に寄与できる。

そこで、本研究では高精度に結晶内の **grown-in** 欠陥の分布、つまり点欠陥の移流・拡散・対消滅反応を予測できる点欠陥濃度シミュレーション（PDSim）を用い、**grown-in** 欠陥挙動の理解のため、第2章と、第3章の研究を行った。そして、物質熱輸送数値シミュレーションを用いて、その制御に重要な酸素濃度と固液界面形状の予測に関する研究を、第4章にて行った。

以下に、第2章以降の構成を概説し、図 1.22 に論文構成を示す。

第2章では、様々な結晶径、HZ、そして幅広い酸素濃度の実験結果をもとに、実験と PDSim の結果の比較により、酸素係数—酸素原子1個当たり複合体として導入される空孔個数—と、自由空孔濃度の点欠陥の物性値を確定させた。それにより、結晶径、酸素濃度、HZ を問わず、すべての結晶の欠陥分布が予測可能になったことを示す。

第3章では、点欠陥挙動（臨界 v/G 値）に与える固液界面形状の影響を、形状による点欠陥の拡散挙動（拡散方向）に効果と、形状変化に伴う熱応力変化による点欠陥濃度の変化による効果とに分離し、それぞれの効果を明確にした。

第4章では、300 mm の横磁場印加チョクラルスキー法を対象に、酸素濃度差マランゴニ効果を数値シミュレーションに導入し、固液界面形状と酸素濃度の予測精度に与える影響を明確にし、酸素濃度差マランゴニ効果の重要性を示した。

第 5 章で、各章の研究成果を簡潔に述べ、本研究の総括を行う。

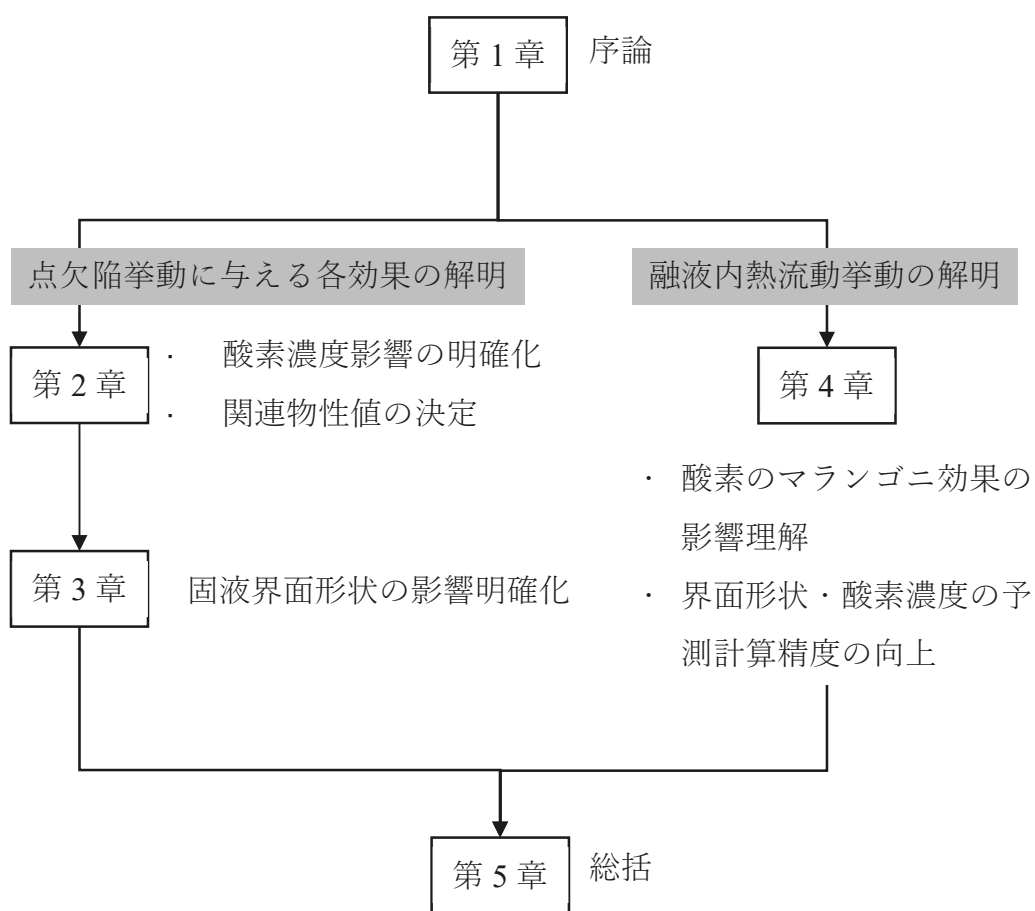


図 1.22 論文構成

1.6 参考文献

- [1] SUMCO CORPORATION, Annual Report, 2021. https://ssl4.eir-parts.net/doc/3436/ir_material4/183644/00.pdf.
- [2] 新電元工業株式会社, パワーデバイス適用領域, 新電元工業株式会社. (2023).
https://www.shindengen.co.jp/products/semi/column/basic/widebandgap/post_2.html (accessed February 12, 2023).
- [3] SUMCO CORPORATION, Annual Report, 2022. https://ssl4.eir-parts.net/doc/3436/ir_material4/210330/00.pdf.
- [4] W.C. Dash, Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations, J. Appl. Phys. 30 (1959) 459–474. <https://doi.org/10.1063/1.1702390>.
- [5] T. Taishi, X. Huang, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Dislocation-free Czochralski Si crystal growth without a thin neck: Dislocation behavior due to incomplete seeding, J. Cryst. Growth. 258 (2003) 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01501-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01501-X).
- [6] T. Taishi, X. Huang, I. Yonenaga, K. Hoshikawa, Behavior of the edge dislocation propagating along the growth direction in Czochralski Si crystal growth, J. Cryst. Growth. 275 (2005) 2147–2153.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.287>.
- [7] V. V. Voronkov, The mechanism of swirl defects formation in silicon, J. Cryst. Growth. 59 (1982) 625–643. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90386-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90386-4).
- [8] S. Sadamitsu, S. Umeno, Y. Koike, M. Hourai, S. Sumita, T. Shigematsu, Dependence of the grown-in defect distribution on growth rates in czochralski silicon, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3675–3681.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3675>.
- [9] M. Nishimura, Y. Yamaguchi, K. Nakamura, J. Jablonski, M. Wantanabe, The role of oxygen impurities in the formation of grown-in laser scattering tomography defects in silicon single crystals, in: Proc. Fifth Int. Symp. High Purity Silicon, The Electrochemical Society, 1998: p. 188.

- [10] M. Muranaka, K. Makabe, M. Miura, H. Kato, S. Ide, H. Iwai, M. Kawamura, Y. Tadaki, M. Ishihara, T. Kaeriyama, The analysis of the defective cells induced by COP in a 0.3-micron-technology node DRAM, Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 37 (1998) 1240–1243.
<https://doi.org/10.1143/jjap.37.1240>.
- [11] M. Itsumi, T. Ueki, M. Watanabe, N. Yabumoto, Gate oxide defects in MOSLSIs and octahedral void defects in Czochralski silicon, Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 37 (1998) 1228–1235.
<https://doi.org/10.1143/jjap.37.1228>.
- [12] M. Itsumi, M. Maeda, S.I. Ohfuji, T. Ueki, Two kinds of impurity-related mark on thermal oxides originating in octahedral void defects, Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 38 (1999) 5720–5724.
<https://doi.org/10.1143/jjap.38.5720>.
- [13] E. Dornberger, D. Temmler, W. von Ammon, Defects in Silicon Crystals and Their Impact on DRAM Device Characteristics, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) G226. <https://doi.org/10.1149/1.1454141>.
- [14] C. Kupfer, H. Roth, H. Dietrich, Defect requirements for advanced 300 mm DRAM substrates, Mater. Sci. Semicond. Process. 5 (2002) 381–386.
[https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(02\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(02)00137-3).
- [15] 清水博文, シリコンウエハー表面のデバイス特性に及ぼす影響, 応用物理. 66 (1997) 1320–1325.
- [16] H.C. Theuerer, Epitaxial Silicon Films by the Hydrogen Reduction of SiCl₄, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 649. <https://doi.org/10.1149/1.2428182>.
- [17] S. Umeno, Y. Yanase, M. Hourai, M. Sano, Y. Shida, H. Tsuya, Dependence of Grown-in Defect Behavior on Oxygen Concentration in Czochralski Silicon Crystals, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5725.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.38.5725>.
- [18] 大橋渡, 碓敦, 中居克彦, 立川昭義, 石坂和紀, 出合博之, 横田秀樹, 高橋淳, 井上宜治, 太田泰光, 窒素添加によるCZ-Si結晶欠陥制御: シリコン(<特集>21世紀を担うバルク単結晶), 日本結晶成長学会誌. 27 (2000) 26–32.

- https://doi.org/10.19009/jjacg.27.2_26.
- [19] K. Nakamura, R. Suewaka, T. Saishoji, J. Tomioka, The Effect of Impurities on the Grown-in Defects in CZ-Si Crystals, (B, C, N, O, Sb, As, P), in: H. Yamada-Kaneta, K. Sumino (Eds.), *Forum Sci. Technol. Silicon Mater.*, 2003: p. 161.
 - [20] K. Kajiwara, K. Harada, K. Torigoe, M. Hourai, Oxygen Precipitation Properties of Nitrogen-Doped Czochralski Silicon Single Crystals with Low Oxygen Concentration, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 216 (2019) 1900272. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900272>.
 - [21] K. Kajiwara, K. Torigoe, K. Harada, M. Hourai, S. Nishizawa, Oxygen Concentration Dependence of As-Grown Defect Formation in Nitrogen-Doped Czochralski Silicon Single Crystals, *J. Cryst. Growth.* 570 (2021) 126236. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126236>.
 - [22] M. Hourai, T. Nagashima, H. Nishikawa, W. Sugimura, T. Ono, S. Umeno, Review and Comments for the Development of Point Defect-Controlled CZ-Si Crystals and Their Application to Future Power Devices, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 216 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800664>.
 - [23] K. Kobayashi, S. Yamaoka, K. Sueoka, J. Vanhellemont, Thermal equilibrium concentration of intrinsic point defects in heavily doped silicon crystals - Theoretical study of formation energy and formation entropy in area of influence of dopant atoms-, *J. Cryst. Growth.* 474 (2017) 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.098>.
 - [24] K. Nakamura, S. Maeda, S. Togawa, T. Saishoji, J. Tomioka, Effect of the shape of crystal-melt interface on point defect reaction in silicon crystals, in: H.J. Dawson, C.L. Claeys, P.R. Choudhury, M. Watanabe, P. Stallhofer (Eds.), *High Purity Silicon VI*, The Electrochemical Society, inc., 2000: pp. 31–43.
 - [25] K. Nakamura, R. Suewaka, B. Ko, Experimental study of the impact of stress on the point defect incorporation during silicon growth, *ECS Solid State Lett.* 3 (2014) N5–N7. <https://doi.org/10.1149/2.005403ssl>.
 - [26] K. Nakamura, T. Saishoji, J. Tomioka, Simulation of point defect distributions in silicon crystals during melt-growth, *J. Cryst. Growth.* 210 (2000) 49–53.

- [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00645-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00645-4).
- [27] R. Suewaka, K. Nakamura, Effect of thermal stress on point defect behavior during single crystal Si growth, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) 015502.
<https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5b75>.
 - [28] F. Dupret, P. Nicodème, Y. Ryckmans, P. Wouters, M.J. Crochet, Global modelling of heat transfer in crystal growth furnaces, *Int. J. Heat Mass Transf.* 33 (1990) 1849–1871. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(90\)90218-J](https://doi.org/10.1016/0017-9310(90)90218-J).
 - [29] CGSim, (2021). <https://www.str-soft.com/software/cgsim/>.
 - [30] M. Hourai, T. Nagashima, E. Kajita, S. Miki, T. Shigematsu, M. Okui, Formation Behavior of Infrared Light Scattering Defects in Silicon during Czochralski Crystal Growth, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3193–3201.
<https://doi.org/10.1149/1.2048712>.
 - [31] 末若良太, 横山隆, 白石裕, 中村浩三, 実際の固液界面形状を考慮したCZ-Si単結晶の温度勾配の推定方法, in: 第65回応用物理学会学術講演会 秋季 3a-T-2, 2004.
 - [32] S. George, Properties of crystalline silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999.
 - [33] J.J. Hall, Electronic effects in the elastic constants of n-type silicon, *Phys. Rev.* 161 (1967) 756–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.161.756>.
 - [34] Y. Okada, Y. Tokumaru, Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 314–320. <https://doi.org/10.1063/1.333965>.
 - [35] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *J. Appl. Mathematics Mech.* 9 (1929) 49.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
 - [36] 中村浩三, シリコン単結晶成長過程における点欠陥拡散および二次欠陥形成に関する研究, 東北大学, 2001.
 - [37] T. Sinno, R.A. Brown, W. von Ammon, E. Dornberger, Point Defect Dynamics and the Oxidation-Induced Stacking-Fault Ring in Czochralski-Grown Silicon Crystals, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 302–318.

- <https://doi.org/10.1149/1.1838251>.
- [38] T.Y. Tan, U. Gösele, Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 37 (1985) 1–17.
<https://doi.org/10.1007/BF00617863>.
 - [39] R.A. Brown, D. Maroudas, T. Sinno, Modelling point defect dynamics in the crystal growth of silicon, *J. Cryst. Growth*. 137 (1994) 12–25.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)91240-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)91240-8).
 - [40] Y. Shiraishi, S. Maeda, K. Nakamura, Prediction of solid-liquid interface shape during CZ Si crystal growth using experimental and global simulation, *J. Cryst. Growth*. 266 (2004) 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.02.026>.
 - [41] 井上直久, 棚橋克人, 森篤史, CZ-Si結晶成長における点欠陥の挙動-応力・不純物の効果表面と界面 温度勾配-, *日本結晶成長学会誌*. 26 (1999) 242.
 - [42] K. Sueoka, E. Kamiyama, H. Kariyazaki, J. Vanhellemont, DFT study of the effect of hydrostatic pressure on formation and migration enthalpies of intrinsic point defects in single crystal Si, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* 9 (2012) 1947–1951. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200071>.
 - [43] J. Vanhellemont, On the role of thermal gradient related stress in intrinsic defect formation during single crystal silicon growth from the melt, *J. Cryst. Growth*. 352 (2012) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.001>.
 - [44] J. Vanhellemont, E. Kamiyama, K. Sueoka, Silicon Single Crystal Growth from a Melt: On the Impact of Dopants on the v/G Criterion, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) P166–P179. <https://doi.org/10.1149/2.024304jss>.
 - [45] K. Sueoka, E. Kamiyama, J. Vanhellemont, Theoretical study of the impact of stress on the behavior of intrinsic point defects in large-diameter defect-free Si crystals, *J. Cryst. Growth*. 363 (2013) 97–104.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.10.014>.
 - [46] K. Sueoka, E. Kamiyama, J. Vanhellemont, K. Nakamura, Stress and doping impact on intrinsic point defect behavior in growing single crystal silicon, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 251 (2014) 2159–2168.
<https://doi.org/10.1002/pssb.201400022>.

- [47] J. Vanhellemont, E. Kamiyama, K. Nakamura, P. Śpiwak, K. Sueoka, Impacts of thermal stress and doping on intrinsic point defect properties and clustering during single crystal silicon and germanium growth from a melt, *J. Cryst. Growth*. 474 (2017) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.077>.
- [48] I. FUSEGAWA, T. OHTA, S. NAGASAWA, Growth of Single-crystal Silicon Semiconductor under High Magnetic-field Conditions., *TEION KOGAKU (Journal Cryog. Supercond. Soc. Japan)*. 33 (1998) 54–59. <https://doi.org/10.2221/jcsj.33.54>.
- [49] K.W. Yi, M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto, T. Hibiya, Change in velocity in silicon melt of the czochralski (CZ) process in a vertical magnetic field, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L487–L490. <https://doi.org/10.1143/JJAP.33.L487>.
- [50] 星金治, 伊澤信幸, 鈴木利彦, 磁場中単結晶成長—シリコン—, *応用物理*. 53 (1984) 38–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.11470/oubutsu1932.53.38>.
- [51] 豊田勝義, 湊恒明, 今井良夫, シリコン単結晶引上げ装置用超電導電磁石, *三菱電機技報*. 74 (2000) 777–780. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1521417753471322880.bib?lang=ja> (accessed October 27, 2023).
- [52] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe, T. Hibiya, In-situ observation of solid-liquid interface shape by X-ray radiography during silicon single crystal growth, *J. Cryst. Growth*. 91 (1988) 509–514. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90118-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90118-2).
- [53] K. Kakimoto, M. Eguchi, H. Watanabe, T. Hibiya, Direct observation by X-ray radiography of convection of molten silicon in the Czochralski growth method, *J. Cryst. Growth*. 88 (1988) 365–370. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90009-7).
- [54] K. Kakimoto, Heat and mass transfer in semiconductor melts during single-crystal growth processes, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1827–1842. <https://doi.org/10.1063/1.358882>.
- [55] L. Liu, K. Kakimoto, Partly three-dimensional global modeling of a silicon Czochralski furnace. II. Model application: Analysis of a silicon Czochralski

- furnace in a transverse magnetic field, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 4492–4497. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.04.030>.
- [56] L. Liu, K. Kakimoto, Partly three-dimensional global modeling of a silicon Czochralski furnace. I. Principles, formulation and implementation of the model, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 4481–4491. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.04.031>.
- [57] L. Liu, K. Kakimoto, 3D global analysis of CZ-Si growth in a transverse magnetic field with various crystal growth rates, *J. Cryst. Growth.* 275 (2005) e1521–e1526. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.185>.
- [58] L. Liu, S. Nakano, K. Kakimoto, K.K. Å, An analysis of temperature distribution near the melt-crystal interface in silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth.* 282 (2005) 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.002>.
- [59] L. Liu, T. Kitashima, K. Kakimoto, Global analysis of effects of magnetic field configuration on melt-crystal interface shape and melt flow in CZ-Si crystal growth, *J. Cryst. Growth.* 275 (2005) e2135–e2139. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.292>.
- [60] L. Liu, K. Kakimoto, 3D global analysis of CZ-Si growth in a transverse magnetic field with rotating crucible and crystal, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 347–351. <https://doi.org/10.1002/crat.200410349>.
- [61] K. Kakimoto, L. Liu, Partly three-dimensional calculation of silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth.* 303 (2007) 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.152>.
- [62] L. Liu, S. Nakano, K. Kakimoto, Investigation of oxygen distribution in electromagnetic CZ-Si melts with a transverse magnetic field using 3D global modeling, *J. Cryst. Growth.* 299 (2007) 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.247>.
- [63] L. Liu, K. Kakimoto, Effects of crystal rotation rate on the melt-crystal interface of a CZ-Si crystal growth in a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth.* 310 (2008) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.10.043>.

- [64] K. Kakimoto, L. Liu, Analysis of local segregation of impurities at a silicon melt-crystal interface during crystal growth in transverse magnetic field-applied Czochralski method, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 2313–2316.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.041>.
- [65] Y. Collet, O. Magotte, N. Van Den Bogaert, R. Rolinsky, F. Loix, M. Jacot, V. Regnier, J.M. Marchal, F. Dupret, Effective simulation of the effect of a transverse magnetic field (TMF) in Czochralski Silicon growth, *J. Cryst. Growth.* 360 (2012) 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.075>.
- [66] R. Yokoyama, T. Nakamura, T. Fujiwara, K. Hamaogi, K. Takatani, Fully three dimensional numerical analysis of industrial scale silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth.* 468 (2017) 905–908.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.073>.
- [67] V. Kalaev, Computer modeling of HMCz Si growth, *J. Cryst. Growth.* 532 (2020) 125413. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125413>.
- [68] K. MUKAI, Marangoni Effect in Materials Processing., Shigen-to-Sozai. 109 (1993) 489–497. <https://doi.org/10.2473/shigentosozai.109.489>.
- [69] S. Ozawa, K. Morohoshi, T. Hibiya, H. Fukuyama, Effect of Oxygen Partial Pressure of Ambient Atmosphere on Surface Tension of High Temperature Molten Metals Measured by Electromagnetic Levitation Furnace, *Mater. Japan.* 50 (2011) 63–69. <https://doi.org/10.2320/materia.50.63>.
- [70] K. Mukai, T. Sako, Z. Yuan, Z. Su, Local corrosion of solid silica at the surface of molten silicon, *Mater. Trans. JIM.* 41 (2000) 639–645.
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.639>.
- [71] S. Nishizawa, A. Hirata, Marangoni Convective Phenomena under Microgravity Condition., *Mater. Japan.* 33 (1994) 1015–1019.
<https://doi.org/10.2320/materia.33.1015>.
- [72] K. Kakimoto, Marangoni Effect in Material Engineering. Marangoni Effect in Silicon Single Crystal Growth Process., *Mater. Japan.* 34 (1995) 420–425.
<https://doi.org/10.2320/materia.34.420>.
- [73] 今石宣之, 小型のシリコンCZ炉内の酸素輸送とマランゴニ効果, 日本結

晶成長学会誌. 27 (2000) 281.

- [74] 日比谷孟俊, 向井楠宏, シリコン結晶成長時の気液界面の新たな理解と制御に向けて, 日本結晶成長学会誌. 27 (2000) 36.

第 2 章 酸素濃度が grown-in 欠陥挙動に与える影響

2.1 背景

シリコン単結晶成長時に結晶中に取込まれる酸素濃度により grown-in 欠陥挙動に影響を与えること、すなわち臨界 v/G 値が変化することを第 1 章で述べた。これは、空孔 (V) と酸素原子 (O) の複合体 (VO 、 VO_2 など) が固液界面から結晶に取込まれ、酸素濃度の増加に伴い実質的に V として作用する総空孔濃度が増加するためとされている。つまり式 (2.1) に示すように、実質的に V として作用する総空孔濃度 $C_{V,eq}^{total}$ は、自由空孔濃度 $C_{V,eq}^{free}$ と酸素一空孔複合体濃度 C_V^{trap} の和で表すことができる。

$$C_{V,eq}^{total}(T_{mp}, P) = C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P) + C_V^{trap}(T_{mp}) \quad (2.1)$$

そして、 $C_V^{trap}(T_{mp})$ が酸素濃度 (C_{O_i}) に正比例すると仮定すると、酸素係数 α_{O_i} を用いて式 (2.2) と表すことができる。

$$C_V^{trap}(T_{mp}) = \alpha_{O_i} C_{O_i} \quad (2.2)$$

したがって、 α_{O_i} を明確にすることにより臨界 v/G 値に与える酸素濃度の効果、つまり grown-in 欠陥の導入挙動に与える酸素濃度の影響を定量化することができる。 α_{O_i} を求めるには以下に示す 2 つの手法、つまり回帰式を用いる手法と、点欠陥濃度シミュレーション (PDSim) を用いる手法があり、以下にその特徴を示す。

- 回帰式を用いた α_{O_i} の算出

1.3.2.1 目に示した通り、酸素原子が存在する場合の L/DL 境界となる v/G 値 ($\xi_{L/DL}^t$) は、酸素原子が存在しない場合の v/G 値 ($\xi_{L/DL}^{t_0}$) と C_{O_i} を用いることで、式 (2.3) に示す関係式にて表すことができる。

$$\xi_{L/DL}^t = \frac{\xi_{L/DL}^{t_0}}{1 + K C_{O_i}} , \quad \text{with} \quad K = \frac{\alpha_{O_i}}{\Delta C_{mp}^{free}} , \quad (2.3)$$

$$\text{and} \quad \Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P) = C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P) - C_{L,eq}^{free}(T_{mp}, P)$$

つまり、実験結果から ξ_{cri}^t と C_{O_i} の関係を得て、式 (2.3) の回帰式を用いた回帰分析を行うことで、 $\xi_{cri}^{t_0}$ と K を求めることができる。そして ΔC_{mp}^{free} に、ある値を定義することで、 α_{O_i} を得ることができる。しかしながら、この手法では、臨界 v/G 値に与える酸素濃度の関係のみを明らかにするため、実験水準間で臨界 v/G 値を変化させる他の要素、つまり 1.3.2.2 と 1.3.2.3 目で示した固液界面形状と熱応力を揃える必要がある。だが、Cz シリコン単結晶育成工程において酸素濃度を変化させるためには、結晶・ルツボ回転などプロセス条件の変更、加えて炉内の構造物 (HZ) の変更を行う必要があり、これらすべては固液界面形状と熱応力を変化させてしまう。その問題を回避するため中村らは、可能な限り固液界面形状を変化させることなく同一 HZ を用いて酸素濃度を変化させることで K を[1]、そして最終的に α_{O_i} を求めた[2]。ただ、固液界面形状と熱応力を水準間で揃える制約のため、検証された酸素濃度の範囲が狭い課題があった。

また、その手法で求められた α_{O_i} には以下の課題もある。つまり、式 (2.3) に示したように、回帰式から α_{O_i} に変換するための ΔC_{mp}^{free} の定義である。中村は ΔC_{mp}^{free} の定義にあたり、酸素を含む結晶での実験結果と点欠陥濃度シミュレーションでの grown-in 欠陥分布の比較によるパラメータフィティングにより空孔濃度を求めたが、それは $C_{V,eq}^{free}$ ではなく、酸素濃度寄与分も含まれる $C_{V,eq}^{total}$ が求められ、それが空孔濃度と代表値として用いられている。つまり、式 (2.3) 中の ΔC_{mp}^{free} も正確に定まっていない、つまりその式を用いた α_{O_i} の算出も正確ではない状況である。

- 点欠陥濃度シミュレーション (PDSim) を用いた α_{O_i} の算出

PDSim では 1.3.3 項で示したように、固液界面形状、結晶内熱応力、HZ などの変更・変化の効果を考慮して、点欠陥の移流・拡散・対消滅反応を直接的に計算

することにより、結晶内の点欠陥濃度分布（grown-in 欠陥分布）を得ることができる。つまり、実験水準間での制約がないため、幅広い酸素濃度に対して検討することができる。しかしながら、PDSim を用いて α_{oi} を求めた例がない。それは、PDSim の精度を明確に示した事例がなかったからである。そのような状況下で末若らは、結晶の熱応力を考慮した PDSim により、実験結果と良い一致を示すことを報告[3]し、PDSim を用いて検証可能な状態となった。

上記の特徴を踏まえ本研究では、様々な HZ、結晶径の実験を行い、幅広い酸素濃度の結晶を得て、酸素濃度と臨界 v/G 値の関係を得た。そこで得られた様々な実験結果に対して、回帰式による α_{oi} の算出、ならびに PDSim による算出を行った。それらから、求められた α_{oi} の算出方法の比較、そして PDSim で求められた α_{oi} と $C_{V,eq}^{free}$ を従来の報告結果とを比較し、PDSim による算出の有効性を議論する。

2.2 方法

2.2.1 実験方法

表 2.1 に示す、シリコン単結晶の直径が 200, 300 ならびに 450mm で、HZ がそれぞれ異なる、 $\langle 100 \rangle$ 方向で成長させた酸素濃度が $1.6 \sim 9.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ （換算係数 $3.03 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, JEITA 値）、p もしくは n 型の抵抗率が $10 \sim 70 \Omega \cdot \text{cm}$ の合計 6 本の Cz シリコン単結晶を準備した。それぞれの結晶は、grown-in 欠陥の境界を得るために、結晶の成長速度 v を結晶成長の進行に伴い徐々に変化させ育成した。成長後の結晶を、結晶中心軸を通る断面で切断し、さらにその断面を 1mm 程度の厚みに切り出した。その切り出した結晶に、Cu デコレーション法による熱処理（1023K×5min）を施し、その後 Wright 法による選択エッチングにより L/DL 欠陥の領域を判別し、 P_I - L/DL 境界（以降、L/DL 境界）の位置を得た[3]。ここで、 P_I は格子間シリコン型の無欠陥領域、L/DL は転位クラスター（I 型の欠陥）領域である。

実験による結晶中心での L/DL 境界の v/G 値（ $\xi_{L/DL}^{exp}$ ）は、結晶成長時のプロ

表 2.1 準備した試料の結晶直径、L/DL 境界での酸素濃度、界面高さ (h_0)、平均応力 (P)

結晶 No.	結晶直径 (mm)	C_{O_i} (10^{17}cm^{-3} , JEITA)	h_0 (mm)	P (MPa)
A	300	1.6	-2.7	-3.7
B	300	3.2	3.7	-10.4
C	200	4.9	4.0	-9.2
D	300	6.2	11.5	-17.5
E	300	7.5	10.4	-15.9
F	450	9.1	22.4	-19.0

セスデータから得られる L/DL 境界 (結晶) 位置での v と、その位置での G_1 (融点から 1623K の結晶成長方向の温度勾配) により求めた。ここで、 G_1 すなわち結晶内の温度分布は、1.3.3.1 目に示した手法により固液界面形状と HZ の特徴を表す結晶表面の参照温度をもとに温度再構成を行い求めた。

上記の手順により、表 2.1 に示した A~F の結晶の $\xi_{L/DL}^{exp}$ をそれぞれ調査し、 $\xi_{L/DL}^{exp}$ と C_{O_i} の関係を実験的に得た。

2.2.2 点欠陥濃度シミュレーションによる α_{O_i} と $C_{V,eq}^{free}$ の算出方法

結晶成長時の結晶内の V と I の濃度分布を計算する PDSim を用い、酸素濃度が grown-in 欠陥の発生位置に与える影響を調査した。PDSim では、1.3.3 項に示した通り、実固液界面形状を考慮し結晶内の温度分布を求め、その温度分布から結晶内の熱応力を計算する。そして、計算された温度分布と熱応力を考慮して、 V と I の、移流・拡散ならびに対消滅反応を解く。

そして grown-in 欠陥の境界判定に、Tan[4]や Brown[5]らによって提案されている、結晶内の各位置が 1273K となった時点での式 (2.4) で定義する相対空孔化飽和度 (ΔC_V) を用いた。

$$\Delta C_V = (C_V - C_I) - (C_V^{eq} - C_I^{eq}) \quad (2.4)$$

表 2.2 点欠陥濃度シミュレーションに用いる点欠陥の物性値

	単位	$i = V$	$i = I$
$C_i^{free}(T_{mp}, 0)$	cm^{-3}	調整	4.840×10^{14}
$D_i(T_{mp}, 0)$	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4.452×10^{-5}	5.000×10^{-4}
E_i^f	eV	3.94	4.05
E_i^m	eV	0.30	0.90
Q_i	eV	0	1.01
a_i^f	$\text{meV} \cdot \text{MPa}^{-1}$	0.12	-0.07
a_i^m	$\text{meV} \cdot \text{MPa}^{-1}$	0	0

つまり、 ΔC_V は V もしくは I の熱平衡濃度に対する過剰濃度を示し、正が V 過剰、負が I 過剰、そして 0 が中立であることを表す。また、L/DL 境界となる ΔC_V は $-2.129 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である事が報告[3]されているため、その位置を PDSim が予測する L/DL 境界と定義した。また、PDSim には表 2.2 に示す点欠陥の物性値を用いた。ただし、 $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ は調整パラメーターとし、最適値を求めた。

2.3 結果

2.3.1 酸素濃度が臨界 v/G 値に与える影響

図 2.1 に、表 2.1 の結晶 No. D の実験結果を一例として示す。ここで、図 (a) は結晶中心での結晶成長中の v/G 値と結晶位置の関係、(b) は結晶内の grown-in 欠陥分布をそれぞれ示す。図 (a) から結晶の成長方向に v を徐々に変化させたことにより v/G 値が変化していることがわかる。また、図 (b) 内には L/DL の欠陥領域に加え、末若らが示した手法[3]で評価した各欠陥領域 (Void、OSF、 P_V ならびに P_I) も参考を示した。この例では、図 (a) と (b) を比較することにより、実験における L/DL 境界の v/G 値 $\xi_{L/DL}^{exp} = 0.150 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ が得られる。また、空孔型の無欠陥領域 P_V と格子間シリコン原子型の無欠陥領域 P_I の境界の

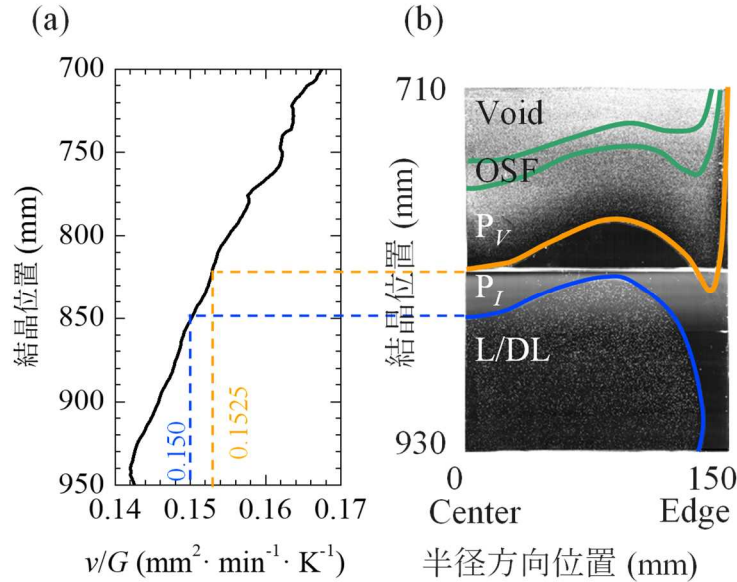


図 2.1 結晶 D の実験結果：(a) 結晶中心での v/G 値と結晶位置の関係、結晶成長後のプロセスパラメータより各結晶位置の v が得られ、 G は結晶成長後の縦割り資料から固液界面形状を得て結晶表面に総合伝熱解析より得られる参照温度を境界条件にして温度分布を求め、それらから求められる。；(b) grown-in 欠陥の評価結果、Void は空孔型欠陥、OSF (oxidation - induced stacking fault) は酸化誘起欠陥、 P_V は空孔型無欠陥領域、 P_I は格子間シリコン型無欠陥領域、L/DL は格子間シリコン型欠陥（転位クラスター）。

v/G 値（ ξ_{cri}^{exp} ；いわゆる臨界 v/G 値）は 0.1525 であった。したがって、おおよそ $\xi_{L/DL}^{exp} = 0.98\xi_{cri}^{exp}$ と、臨界 v/G 値と L/DL 境界の v/G 値はほぼ同等の値になった。さらに、この結晶は結晶位置 700 から 950mm にかけて v/G が低下する条件であるが、 v/G の低下に伴い欠陥種が Voronkov 理論に従い空孔優勢型の欠陥から、格子間シリコン原子型欠陥に変化することがわかる。この一連の工程を表 2.1 の各実験に対して行い、各実験の $\xi_{L/DL}^{exp}$ を得た。

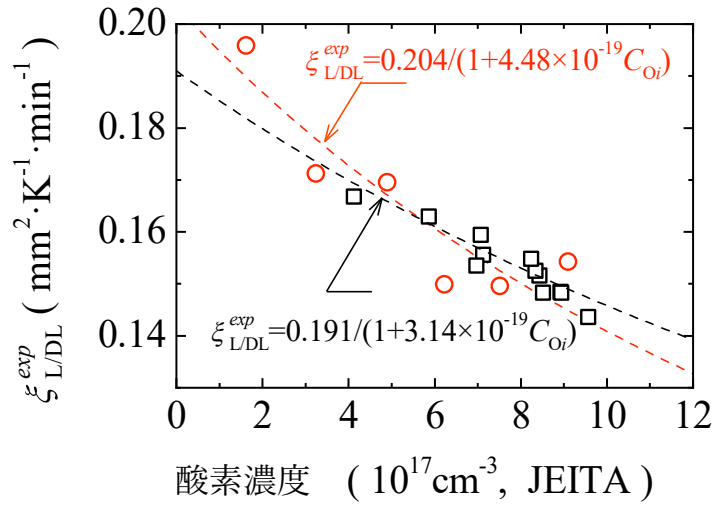


図 2.2 $\xi_{L/DL}^{exp}$ におよぼす酸素濃度の効果：赤プロットは本研究の実験結果；。黒プロットは中村らが報告した実験結果；破線がそれぞれの回帰線で図中には回帰式も示されている。

図 2.2 に、結晶 A～F の実験結果から得られた $\xi_{L/DL}^{exp}$ と C_{O_i} の関係を示す。ここで、図中の赤プロットは本研究の実験結果、黒プロットは中村らが報告した実験結果[1]を示す。また、式 (2.3) で求められる回帰式を図中に示した。ここに示されている通り、どちらの実験結果も C_{O_i} の増加に伴い $\xi_{L/DL}^{exp}$ が減少した。また、回帰係数は本研究と中村らの実験結果は異なった。

2.3.2 点欠陥濃度シミュレーションによる $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ と α_{O_i} の決定

図 2.3 に、結晶 A～F のそれぞれに対する、実験での結晶中心の L/DL 境界位置と、PDSim が予測する L/DL 境界位置とが一致するための、 α_{O_i} と $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の組合せを示す。それぞれの結晶において、 $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ と α_{O_i} が一次関数に近い形になり、結晶（換言すると酸素濃度）毎に傾きが異なった。

傾きが異なる理由を以下に示す。ある結晶 No. の応力値を p^{exp} 、実際の酸素濃度 $C_{O_i}^{exp}$ とすると、実験結果と PDSim での境界位置が一致する

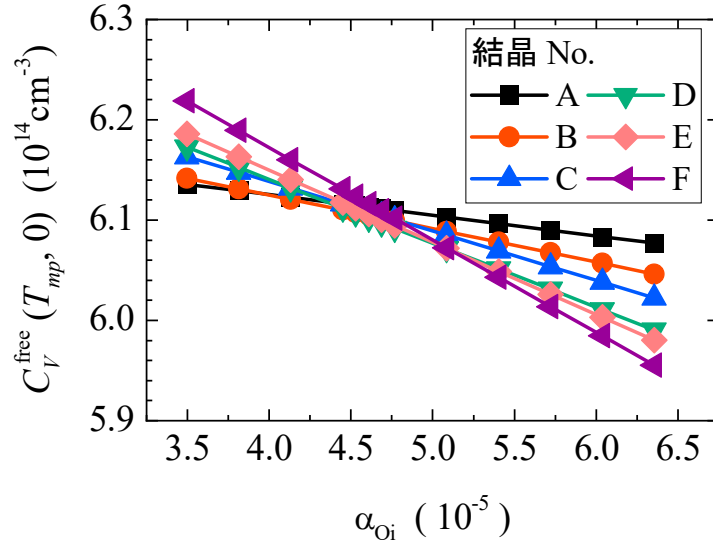


図 2.3 各結晶で結晶中心の L/DL 境界位置が実験と点欠陥シミュレーションで一致する α_{O_i} と $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の関係。

$C_{V,eq}^{total}(T_{mp}, P^{exp})$ が PDSim によりそれぞれの結晶で求められる。それは、式(2.1)と(2.2)から、 $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P^{exp}) = C_{V,eq}^{total}(T_{mp}, P^{exp}) - \alpha_{O_i} C_{O_i}^{exp}$ と書き換えられる。 $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P^{exp}) \approx C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, 0)$ であるので読み替えると、 $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, 0)$ は α_{O_i} の一次関数となり、 $C_{O_i}^{exp}$ は傾きに対応することが、結晶毎（酸素濃度毎）に傾きが異なる理由である。

正確には $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ は以下の手順にもとづき求められている。自由空孔の熱平衡濃度のプレファクター $C_{0,V}$ は式(1.20)から、 $C_{0,V} = C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P^{exp}) \exp[(E^f + \alpha_V P^{exp})/k_B T_{mp}]$ となる。したがって、自由空孔の熱平衡濃度は上記プレファクターを用いて、 $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P) = C_{0,V} \exp[-(E^f + \alpha_V P)/k_B T_{mp}]$ で一般化される。そして、各結晶で求められた $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, P)$ から、最終的に $P = 0$ MPa の場合 $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, 0)$ を示したものが図 2.3 になる。

したがって、すべての実験結果を表現できる $C_{V,eq}^{free}(T_{mp}, 0)$ 、つまり今回の場合は $\alpha_{O_i} = 4.5 \times 10^{-5}$ 付近に、PDSim で求められる最適値が存在する。また、今回の実験の結晶の C_{O_i} は異なりかつ広範囲である、つまり図 2.3 のそれぞれの相関線の傾きが大きく異なることから最適値の信頼性が高いことになる。それは、 C_{O_i} の変化が小さい場合に、図 2.3 のそれぞれの線がほぼ一致、もしくは

は実験誤差により平行移動してしまうことから、狭い C_{0i} ではその決定の信頼性が低くなる、もしくは決定ができなくなることから想像できる。

図 2.4 に、各 α_{0i} において結晶 A~F の $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の値から求められる標準偏差を示す。これは、 $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ と α_{0i} の最適値を求めるためで、ここから、標準偏差が最も小さいのは $\alpha_{0i} = 4.61 \times 10^{-5}$ の時であった。その時の α_{0i} と図 2.3 の平均値から、 $C_V^{free}(T_{mp}, 0) = 6.1089635 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ となった。したがって、それらが PDSim により求められた最適値となる。

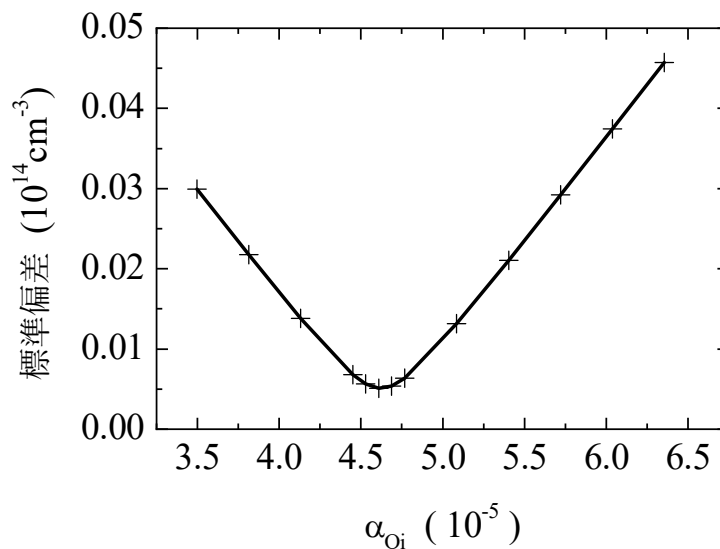


図 2.4 図 2.3 の各 α_{0i} における $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の標準偏差。

2.4 考察

2.4.1 点欠陥濃度シミュレーションにより決定された α_{0i} の妥当性

表 2.3 に本研究で求められた $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ ならびに α_{0i} （以降、新物性値と呼ぶ）と、従来の報告値[3]（以降、旧物性値と呼ぶ）の比較を示す。その新旧物性値（ただし、他の物性値は表 2.2 を使用）を本研究での実験結果に適用した場合の検証を 2.4.1.1 目に、中村ら[1]の実験結果に適用した場合を 2.4.1.2 目にて行う。

表 2.3 α_{0i} ならびに $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の新旧比較

	$C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ (cm ⁻³)	α_{0i}
本研究	6.1090×10^{-14}	4.61×10^{-5}
従来の報告	6.0000×10^{-14}	6.35×10^{-5}

2.4.1.1 本研究の実験結果への適用と検証

図 2.5 に結晶 A の実験結果と新旧物性値を用いた PDSim 結果を示す。ここで、図 (a) は実験により得られた L/DL 境界（青線）、(b) は新物性値を用いた場合の PDSim の結果、(c) は旧物性値の PDSim の結果を、(d) は実験中の結晶中心位置の v/G 値の変化を示す。ここで、図 (b) と (c) の PDSim の結果では ΔC_V の等濃度線が書かれており、青線の等濃度線が PDSim が予測する L/DL 境界 ($\Delta C_V = -2.129 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$) である。同様に、図 2.6 に結晶 D の結果を示す。図 2.5 と図 2.6 の両方の結果において、 v/G 値の高い側から低い側への変化に伴い、図 (a) に示す grown-in 欠陥が空孔型欠陥の Void から格子間シリコン原子型の L/DL 変化する様子と、図 (b) と (c) に示す PDSim の結果から ΔC_V が (d) に示した v/G 値の増加（もしくは、減少）に伴い、増加（もしくは、減少）する様子がみられた。

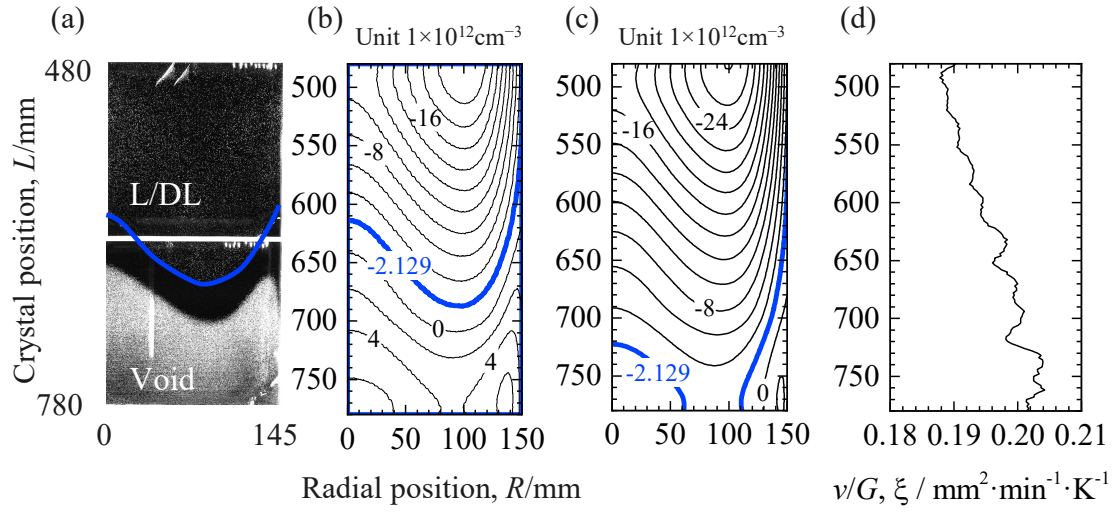


図 2.5 結晶 A の実験と PDSim での L/DL 境界の比較：(a) L/DL 境界の実験結果；(b) 新物性値を用いた PDSim により得られる結晶内の ΔC_v 分布の結果；(c) 旧物性値を用いた PDSim の結果；(d) 結晶位置と結晶中心での v/G との関係。(a) ～ (c) 中の青線は L/DL 境界、(b), (c) は $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 間隔の等濃度線。

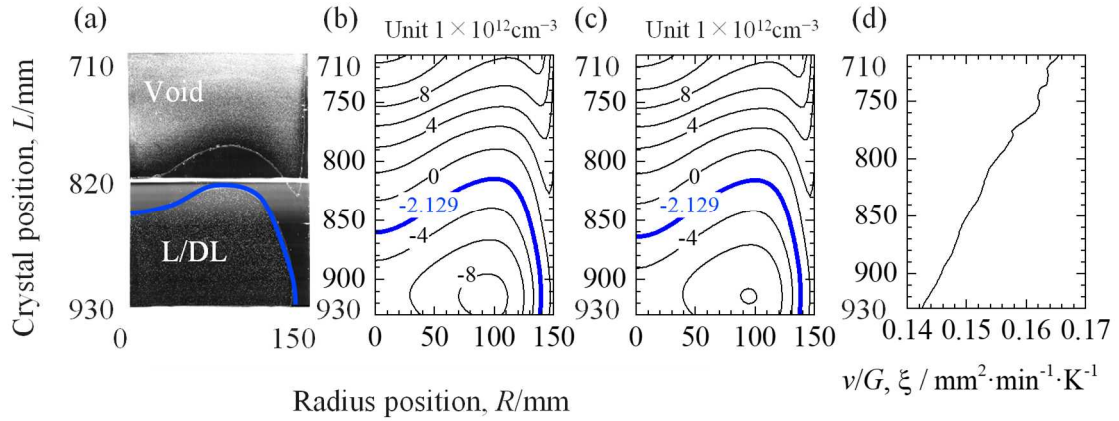


図 2.6 結晶 D の実験と PDSim での L/DL 境界の比較。(a) ～ (d) の説明は図 2.5 と同。

図 2.5 の結晶 A の結果では、図 (b) の新物性値を用いた場合の PDSim より予測される L/DL 境界が (a) に示す実際の境界と良い一致を示し、(c) の旧物性値を用いた場合の境界は実験結果と一致せず、新物性値の優位性が示された。一方、図 2.6 に示す結晶 D では、図 (b) ならびに (c) に示す新旧物性値を用いた PDSim の両方の L/DL 境界が、(a) に示す実験の境界と良い一致を示した。このように、新物性値を用いた PDSim では、どの結晶においても実験結果と良い一致を示すものの、旧物性値では結晶によって一致するものとししないものが存在した。

状況をまとめるため、図 2.7 に新・旧物性値それぞれに対し、酸素濃度（結晶 No.）と、実験結果に対する PDSim 結果の L/DL 境界の v/G 値の差の割合 $[\Delta\xi_{L/DL}(\%) = (\xi_{L/DL}^{PDSim} - \xi_{L/DL}^{exp})/\xi_{L/DL}^{exp} \times 100]$ を求めた結果を示す。新物性値を用いた場合は、酸素濃度によらず $\pm 1\%$ 以内と実験結果と良い一致を示している。それに対し旧物性値では、酸素濃度が $5 \sim 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の場合に良い一致を、酸素濃度がそれ以下では $+5\%$ 程度、それ以上では -7% 程度の誤差が生じることがわかる。これは、以前の報告[3]では $C_V^{free}(T_{mp}, 0)$ の最適化が、 $\alpha_{Oi} = 6.35 \times 10^{-5}$ に固定し、かつ C_{Oi} の調査範囲が $6 \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と狭い範囲で

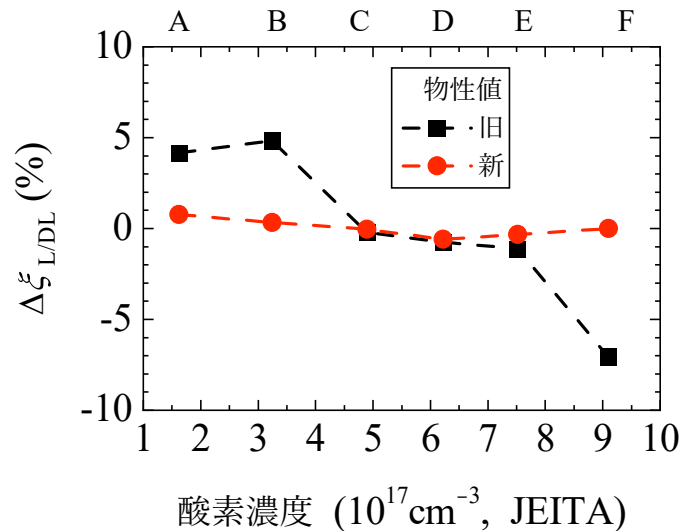


図 2.7 新旧物性値を用いた場合の $\xi_{L/DL}$ の、実験に対する PDSim 結果との差の割合。黒が旧物性値、赤が新物性値の場合。

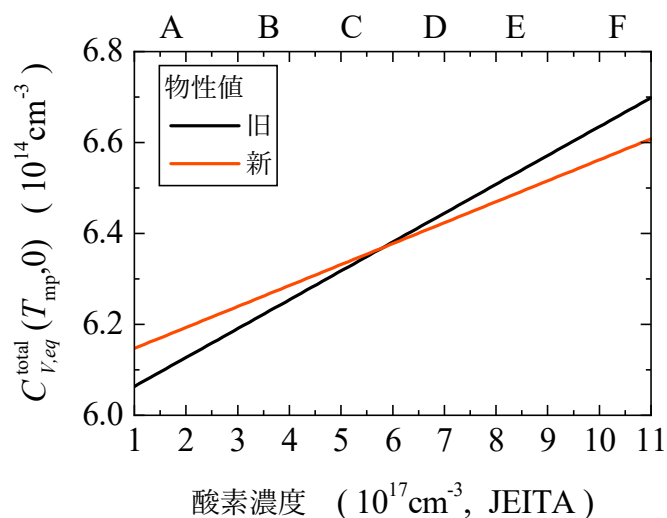


図 2.8 新旧物性値を用いたそれぞれの場合の、酸素濃度が融点での総空孔濃度に与える影響。黒実線が旧物性値、赤実線が新物性値の場合。

行われたため、その C_{O_i} 領域内でのみ、実験と PDSim との差が小さくなったと考える。

新・旧物性値による違いを、図 2.8 に示した新旧それぞれの場合の、酸素濃度が融点での総空孔濃度に与える影響を用いて理解する。結晶 No. A ($C_{O_i} = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の場合に注目すると、新物性値では旧物性値に比べ総空孔濃度が増加する。その結果、図 2.5 (b) に示した新物性値での PDSim の結果の直胴 650mm の結晶中心の相対空孔濃度に代表されるように、図 (c) に示したその位置での相対空孔過飽和濃度より高くなる現象として現れる。同様に結晶 No. D ($C_{O_i} = 6.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) に注目した場合、図 2.8 から総空孔濃度は新旧物性値でほぼ同等、結果として図 2.6 (b) と (c) に示した新旧物性値での PDSim の相対空孔化飽和度が同じになって表れた。

すなわち、式 (2.1) に示される通り、総空孔濃度は自由空孔と酸素原子にトラップされた空孔の和となるが、その分配が広範囲の酸素濃度の結果をもとになされたので、正確に物性値が求められたことを示している。

2.4.1.2 中村らの実験結果への適用と検証

新物性値を中村らの実験結果[1]に対し適用し、その普遍性に関して検証する。しかしながら、中村らの実験結果を求めるための温度分布（温度勾配）の算出方法が本研究と異なるため、本研究手法を中村らの実験結果に適用し L/DL 境界の臨界 ν/G 値の見直しを行った。その結果を図 2.9 に示し、 $\xi_{L/DL}^{exp}$ （もしくは、 $\xi_{L/DL}^{PDSim}$ ）と C_{O_i} 関係が示されている。ここで、灰色のプロットは中村らの生の実験値（報告値）、黒のプロットは見直しを行った実験値、そして赤のプロットは新物性値を用いて PDSim で中村らの実験を再現し得られた結果である。また、図に示される実線と破線は式 (2.3) での回帰線を示し、これらは次項で用いる。

本研究手法の普遍性は、図 2.9 中の黒と赤プロットの比較から確認できるが、良い一致を示していた。具体化するため実験値に対する差の割合を図 2.10 に示し、その結果は差が $\pm 3\%$ 以内と良い一致を示した。したがって、他の実験結果に対しても良い一致を示すことから、本研究手法の普遍性が確認された。

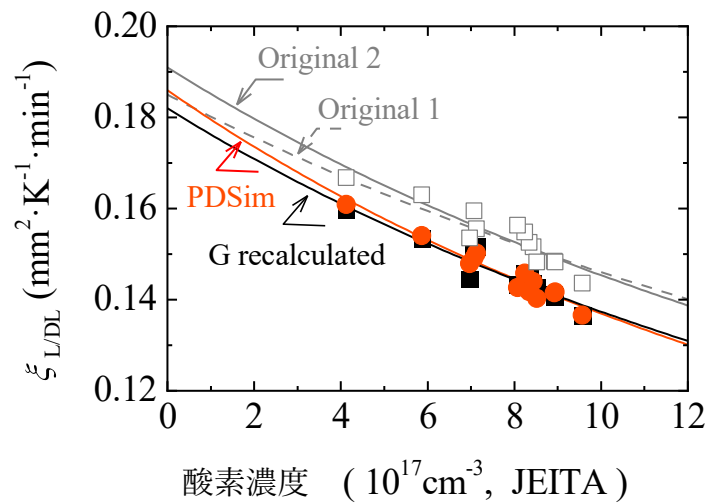


図 2.9 臨界 ν/G 値と酸素濃度の関係（中村らの実験結果の見直し）。灰が報告生値、黒が温度勾配の算出方法の見直した場合、赤が実験を PDSim で再現した結果。実線が式 (2.3) を用いた回帰線、破線が $\xi^{t_0} = 0.185$ と固定した場合の回帰線（中村らの手法）。

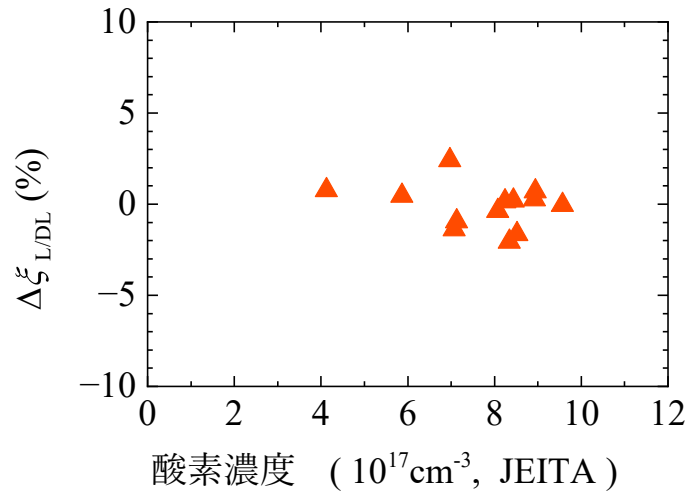


図 2.10 中村らの $\xi_{L/DL}$ の実験結果に対する、点欠陥濃度シミュレーション結果との差の比較。

2.4.2 各算出方法により求められる酸素係数

本研究の実験結果（図 2.2 の赤プロット）を用いて α_{Oi} を求める時、回帰式を用いる場合と、PDSim を用いる場合との比較を行う。図 2.2 に示した本研究での実験結果の回帰式（式 (2.3)）から α_{Oi} を求めると、表 2.2 と表 2.3 の新物性値より $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, 0) = C_V^{free}(T_{mp}, 0) - C_I^{free}(T_{mp}, 0) = 1.27 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ である事を考慮すると、 $\alpha_{Oi} = 5.69 \times 10^{-5}$ （ $K = 4.48 \times 10^{-19}$ から）であった。一方、PDSim から得られた α_{Oi} は 4.61×10^{-5} （その値の妥当性は 2.4.1 項にて検証されている）であることから、本研究の実験結果を用いた α_{Oi} は、その算出方法により大きく異なった。さらに言えば、 α_{Oi} の算出に回帰式を用いる場合には $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ を用いるべきあるが、表 2.1 に示す通り P はすべての実験で異なる。そのため、そもそも算出に用いる $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ を決定できない問題も生じた。

次に、図 2.9 に示した中村の実験結果に関して議論する。また、図中の実線・破線は式 (2.3) で示した回帰線であった。ここで、破線（Original 1）は中村らの論文に示されるままの $\xi^{t_0} = 0.185 \text{ mm}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ と固定値として仮定され

表 2.4 中村らの実験結果から得られる α_{0i}

	$\xi_{L/DL}^{t_0}$ ($\text{mm}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	K (10^{-19} cm^3)	$\Delta C(T_{mp}, P)$ (10^{14} cm^{-3})	α_{0i} (10^{-5})
Original 1	0.185 (固定)	2.67	1.65	4.29
Original 2	0.191	3.14	1.65	5.12
G recalculated	0.182	3.25	1.33 (with $P = -8 \text{ MPa}$)	4.31
PDSim	0.186	3.58	1.33 (with $P = -8 \text{ MPa}$)	-

K が求められた場合である。また、実線 [Original 2、G recalculated (温度勾配を見直した場合)、そして PDSim] はプロットされている点をそのまま用い回帰係数 ($\xi_{L/DL}^{t_0}$ と K) を求めた場合である。これらから得られる回帰係数をまとめたものを表 2.4 に示す。さらに、 α_{0i} とその算出に用いた $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ を同時に示す。ここで $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ は、Original 1 と 2 は論文中[2] で用いられていたもの、G recalculated は本研究で求められた新物性値と実験結果を再現して得られた $P = -8 \text{ MPa}$ を仮定し算出したものである。 α_{0i} は G recalculated では、 $\alpha_{0i} = 4.31 \times 10^{-5}$ が得られ、PDSim から得られた最適値 ($\alpha_{0i} = 4.61 \times 10^{-5}$) とほぼ同等の値が得られた。Original 1 と 2 の場合は、 $\xi_{L/DL}^{t_0}$ を固定値として置くか否かにより α_{0i} の値が大きく変わりそれを決定できる状況にはなかった。仮に、その研究当時に応力効果が認知されていれば、 $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ に $1.33 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ と、Original 2 での K の値 $3.14 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ が用いられ、結果として $\alpha_{0i} = 4.18 \times 10^{-5}$ が得られ、その結果は本研究結果から得られたものと同様となる。

上記をまとめると、中村らの実験は、固液界面形状と HZ を揃えることで、結晶内の熱応力を揃った状態での結果で議論がなされており、酸素濃度の臨界 v/G 値に与える影響を調査するのに優れた実験結果である。この方法では、回帰式に当てはめて K 値を求めるまでの精度は担保されているが、 α_{0i} を求めるために必要な $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ が正確に定められず、かつ α_{0i} はそれに大きく依

存するため、正確に α_{0i} を決定できないことがわかった。一方、本研究での実験結果は、幅広い酸素濃度の結果を得るため、中村らの実験手法と真逆の、結晶径、HZ、固液界面形状が異なるであった。それがゆえ、 α_{0i} と $\Delta C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ の両方を同時に最適化できる利点を有し、その結果それらの算出に成功した。

2.5 結論

酸素濃度が **grown-in** 欠陥挙動すなわち臨界 v/G 値に与える影響を実験的ならびに数値解析的に検証を行った。その影響を定量化する手法として、実験結果を回帰式に当てはめる方法と、点欠陥濃度シミュレーション (**PDSim**) を用いる方法があるが、**PDSim** の方法は定量化に用いられた例がなかった。そこで本研究では、それらの手法の特徴とそこから得られる定量化値を比較検討し、以下の知見を得た。

回帰式を用いる方法では、実験結果に制約（酸素濃度のみの影響を見るため、臨界 v/G 値に影響を与える他の因子：固液界面形状、結晶内の熱応力、その他）がある。制約のもと得られた実験結果をもとに、臨界 v/G 値と酸素濃度の関係を得ることが可能であるが、最終的に得たい 1 酸素原子当たりどれだけの割合の空孔がトラップされるか、つまり酸素係数（ α_{0i} ）を求めることが、融点での空孔と格子間シリコン原子の濃度が定められないことから困難である。

PDSim を用いる方法では、実験結果に上記の制約はなく自由に選択できるため、広い酸素濃度の実験結果を用いることができる。さらに、制約がないため他の因子の影響も考慮した上で、物性値の決定が可能となる。その結果、自由空孔濃度 $C_{mp}^{free}(T_{mp}, P)$ と、 α_{0i} が求められた。

本研究では、酸素原子をもとに **grown-in** 欠陥に与える影響の検証を行ったが、本研究手法は他の不純物に対しても有効な手段であるため、今後様々な不純物の影響の解明に用いることができる。

2.6 参考文献

- [1] K. Nakamura, R. Suewaka, T. Saishoji, J. Tomioka, The Effect of Impurities on the Grown-in Defects in CZ-Si Crystals, (B, C, N, O, Sb, As, P), in: H. Yamada-Kaneta, K. Sumino (Eds.), *Forum Sci. Technol. Silicon Mater.*, 2003: p. 161.
- [2] K. Nakamura, The effect of impurities and thermal stress on the point defects and grown-in defects formation during single crystal silicon growth from a melt, in: K. Sueoka, T. Taishi (Eds.), *The 145th Committee on Processing and Characterization of Crystals of JSPS, and The Organizing Committee of The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2018*, Okayama, Japan, 2018. https://www.cc.okayama-u.ac.jp/~eng_ms/siforum/index.html.
- [3] R. Suewaka, K. Nakamura, Effect of thermal stress on point defect behavior during single crystal Si growth, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) 015502. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5b75>.
- [4] T.Y. Tan, U. Gösele, Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 37 (1985) 1–17. <https://doi.org/10.1007/BF00617863>.
- [5] R.A. Brown, D. Maroudas, T. Sinno, Modelling point defect dynamics in the crystal growth of silicon, *J. Cryst. Growth*. 137 (1994) 12–25. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)91240-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)91240-8).

第 3 章 固液界面形状が grown-in 欠陥挙動に与える影響

3.1 背景

第 1 章で示した通り、臨界 v/G 値の挙動を正確に理解することは無欠陥結晶を育成する上で極めて重要である。第 2 章で、酸素濃度が臨界 v/G 値に与える影響を議論した。固液界面形状も臨界 v/G 値に影響を与えることが知られている [1][2]が、その影響度に関する研究例は少なく、実験結果との比較[1]となるとさらに少ない。中村らは、実験と点欠陥濃度シミュレーション (PDSim) での臨界 v/G 値を比較し、それらが良い一致を示すことを報告した[1]。その中で、固液界面形状による臨界 v/G 値の変化の原因は、界面形状が点欠陥の拡散方向に影響を与えるためと結論付けた。しかし、その報告の中で、PDSim に用いる点欠陥の物性値の最適化のために、物性値の水準振りがも行われたため、図 1.10 に示されたように PDSim により求められた臨界 v/G 値は幅を持ち、その幅を持った結果と実験結果とが良い一致を示しているため、パラメータフィティングが行われない状態でより詳細な議論を行う必要がある。さらに、固液界面形状に等温度線が平行となる実際と乖離した温度分布をもとに PDSim が行われており、与える温度分布の影響も明確になっていない。加えて、第 1 章で示したように結晶内部の熱応力によって臨界 v/G 値が変化するが、固液界面形状と熱応力は強い相関が存在する。さらに、熱応力は温度勾配とも強い相関がある。つまり、従来の研究では熱応力や温度勾配が考慮されない状態で固液界面形状と臨界 v/G 値が議論されているため、より正確な解釈が求められる状況である。

本章では、臨界 v/G 値に与える固液界面形状ならびに熱応力の効果を分離して、温度勾配との相関を検証する。その時、中村らの研究の中で仮想的に与えられた結晶内温度分布と、実際に近い場合を比較することにより、従来の研究の限界を明確にする。検証に当たっては、第 2 章で示した結晶内の空孔と格子間シリコンの移流拡散対消滅反応を精度よく計算でき、点欠陥の物性値が決定された PDSim 手法を用い、上記を明確する基礎検証を行う。その後、基礎検証結果

を確認する実験を行い、結論に導く。

3.2 検証方法

図 3.1 に、基礎検証に用いた結晶内温度分布と、それと同時に固液界面形状を示す。以下に述べる結晶温度分布・固液界面形状の設定方法は、先行研究の中村らの手法[1]に則っている。図 3.1 に示した結果は一例で、後に述べる G_{set} に $2\text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ を与えた場合である。基礎検証での径方向の固液界面形状 $z_{IF}(r)$ は式 (3.1) で定義される形状を与えた。 z 軸が結晶成長方向、 r 軸は結晶中心からの半径方向位置である。

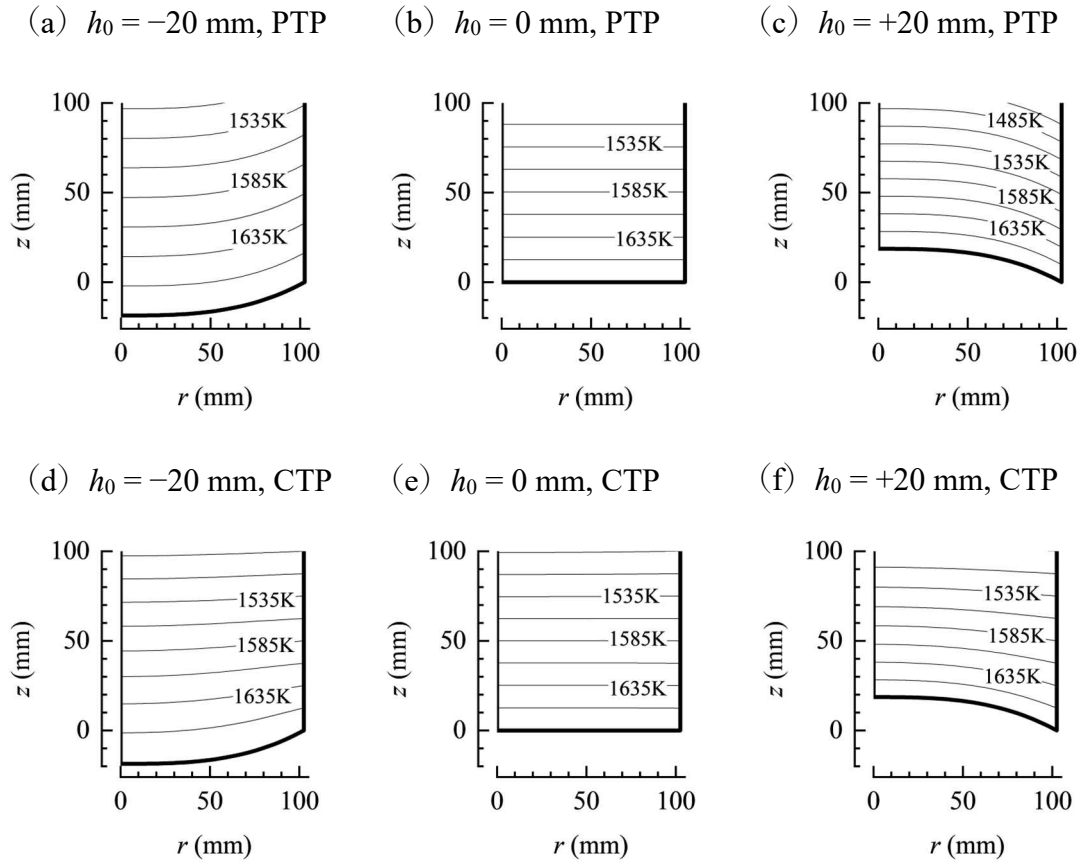


図 3.1 検証に用いた結晶内温度分布：(a) (b) (c) が固液界面形状に平行な温度分布 (PTP)；(d) (e) (f) が結晶表面と固液界面形状を境界条件として温度分布を計算した場合 (CTP) で、この方法は結晶内の熱流束が考慮されるため、実際の温度に近い。

$$z_{IF}(r) = h_0 - \frac{h_0}{R^3} r^3 \quad (3.1)$$

$z = 0$ は結晶最外周の固液界面位置と定義され、 R は結晶直径で 105mm を設定した。 h_0 は固液界面高さを表し、-20, 0 ならびに+20 mm の場合で検証した。

今回は、結晶内温度分布の影響を確認するために、2 種類の温度分布を準備した。1 つ目は、図 3.1 (a), (b) と (c) に示す固液界面形状と等温度線が平行となる温度分布 (PTP: parallel temperature profile)、もう一つは図 (d), (e) と (f) に示す以下に説明する境界条件を与え計算された温度分布 (CTP: calculated temperature profile) である。

CTP は、境界条件に固液界面形状 (すなわち、シリコンの融点 1685 K) と、結晶表面に式 (3.2) に示す温度分布と、の 2 つを与え、結晶内の温度分布を計算する。この手法では、結晶内の熱流束が考慮される。

$$T(R, z) = T_{mp} - G_{set} z \quad (3.2)$$

ここで、 T_{mp} はシリコンの融点 (1685K)、 $G_{set}(= -dT/dz)$ は結晶成長方向の温度勾配である。 G_{set} には実際の範囲に近い $G_{set} = 2, 3, 4, 5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ を与えた。結晶長 z は 600 mm とし、 $T(R, z)$ が 973 K ($= T_{973K}$) になった時点で、設定温度が負になるのを防ぐため $T(R, z) = T_{973K}^2 / (T_{973K} + G_{set} \Delta z_{973K})$ に切り替えた。 Δz_{973K} は、973 K の位置からの距離である。973 K の位置で切り替えたのは、のちに示す相対空孔化飽和度の定義位置が 1273 K でそこから十分に低温を選んだ。切り替え後の温度は、結晶の温度の例として Voronkov[3]が利用している。結果、 G_{set} が 4 水準、 h_0 が 3 水準の計 12 水準の CTP が得られる。CTP では、結晶内の熱流束が考慮され結晶内の温度分布が求められるため、実際の温度分布に近くなることが予想される。さらに、 G_{set} を変更することにより様々な温度分布を表現できるため、基礎検証には有効な手法である。

PTP は、等温度線が固液界面と平行、つまり式 (3.3) に示した温度分布を与えることにより得られる。

$$T(r, z) = T_{mp} - G_{1,set}(z - z_{IF}(r)) \quad (3.3)$$

ここで、 G_1 は z 方向の融点 (1685K) から 1623K の温度勾配を示し、 $G_1(r)$ は径

方向位置 r での G_1 とする。また、 $G_{1,set}$ は設定する温度勾配である。 $G_{1,set}$ には CTP から得られた結晶中心での G_1 ($= G_1(0)$) の値を設定する。例えば、図 3.1 (d) から得られる $G_1(0)$ を式 (3.3) の $G_{1,set}$ に設定し、図 3.1 (a) の PTP を得た。これを 12 水準すべてに対し行った。これにより、PTP と CTP の $G_1(0)$ を揃えた上で、臨界 v/G 値に与える影響を調査することができる。また、PTP は中村らの報告[1]で固液界面形状が臨界 v/G 値に与える影響の調査に用いられており、現在もその結果をもとにした固液界面形状と臨界 v/G 値との関係の解釈が一般的に認められている。ただ、そこでは近年の新しい知見の結晶内の熱応力の効果が考慮されていないため、PTP を用いた場合の解釈に違いが生じないかを確認するため採用した。

図 3.2 に 図 3.1 (a) – (f) の $G_1(r)$ 分布を示す。実線が PTP、破線が CTP の結果である。前述の通り、(a) と (d) の $G_1(0)$ が同じに、PTP では $G_1(r)$ が一定の値、CTP で $G_1(R)$ が設定の $2 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ となり、さらに CTP では固液界面形状の影響を受けた熱流束の変化により $G_1(r)$ 分布が変化していることがわかる。

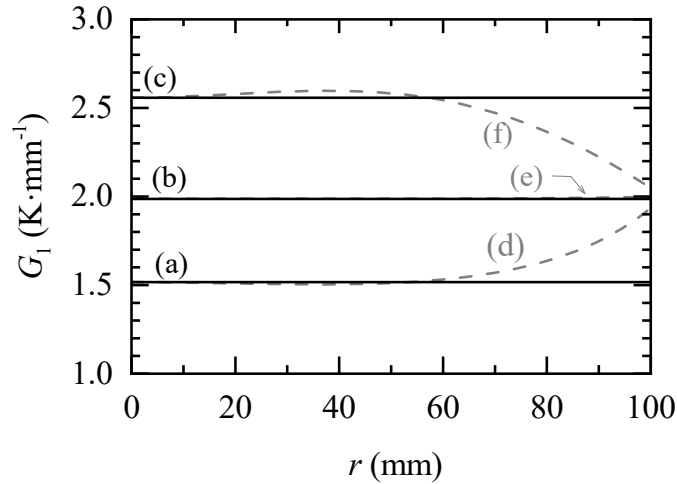


図 3.2 $G_{set} = 2 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合の、結晶半径方向の結晶成長方向の温度勾配 (G_1) 分布：実線が PTP；破線が CTP の結果；(a) – (f) はそれぞれ図 3.2 のそれに一致。

これらの温度分布を PDSim に用い、固液界面形状が grown-in 欠陥の挙動に与える影響、具体的には結晶中心の臨界 v/G 値 ($\xi_{cri,C}$) に与える影響を調査する。本研究では、酸素濃度 $6.33 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (換算係数: $3.03 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, JEITA 値) を定義することで、総空孔濃度を定義した[4]。臨界 v/G 値は、PDSim で得られる式 (3.4) に示す 1273K での相対空孔化飽和度 ΔC_V が 0 になる位置から求めた。

$$\Delta C_V = C_V - C_I - (C_V^{eq} - C_I^{eq}) \quad (3.4)$$

ここで、 C は濃度、添え字の V 、 I ならびに eq は、それぞれ空孔、格子間シリコン原子、熱平衡であることを示す。 ΔC_V を、 V もしくは I 優勢、そして grown-in 欠陥の境界の判定に用いることは、Tan [5]ら、Brown [6]らによって提案されている。さらに、PDSim での結晶内の熱応力の考慮の有無により、固液界面形状 (つまり、形状変化に伴う点欠陥の拡散) のみの効果と、熱応力の効果のみを分離した。ここで、PDSim での熱応力の考慮の有無は、空孔と格子間シリコン原子の熱平衡濃度の算出に用いる式 (3.5) の応力係数 (a_i^f) を考慮するか否 (= 0) かで表現される。

$$C_{i,eq}^{free}(T, P) = C_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i^f + a_i^f P}{k_B T}\right), \text{ with } i = V \text{ or } I \quad (3.5)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度。 $C_{i,eq}^{free}$ は自由点欠陥熱平衡濃度、 $C_{0,i}$ はプレファクタ、 E_i^f は形成エネルギー、 a_i^f は応力係数で、 i は V もしくは I であることを示す。 P は結晶内の静水圧成分の応力の平均値で、 $P = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz})/3$ で定義される[7]。

3.3 結果

図 3.3 に、PDSim により得られた $\xi_{cri,C}$ と $G_1(0)$ との関係を示す。それぞれの図中には $h_0 = -20, 0, +20 \text{ mm}$ の場合が示されている。(a) と (b) は PTP、(c) と (d) は CTP の場合である。さらに、PDSim 時に結晶内の熱応力を考慮しない場合が (a) と (c)、考慮した場合が (b) と (d) である。

図 3.3 (a) では、 $\xi_{cri,C}$ は $G_1(0)$ の増加に伴い、 $h_0 = -20 \text{ mm}$ の場合は減少、

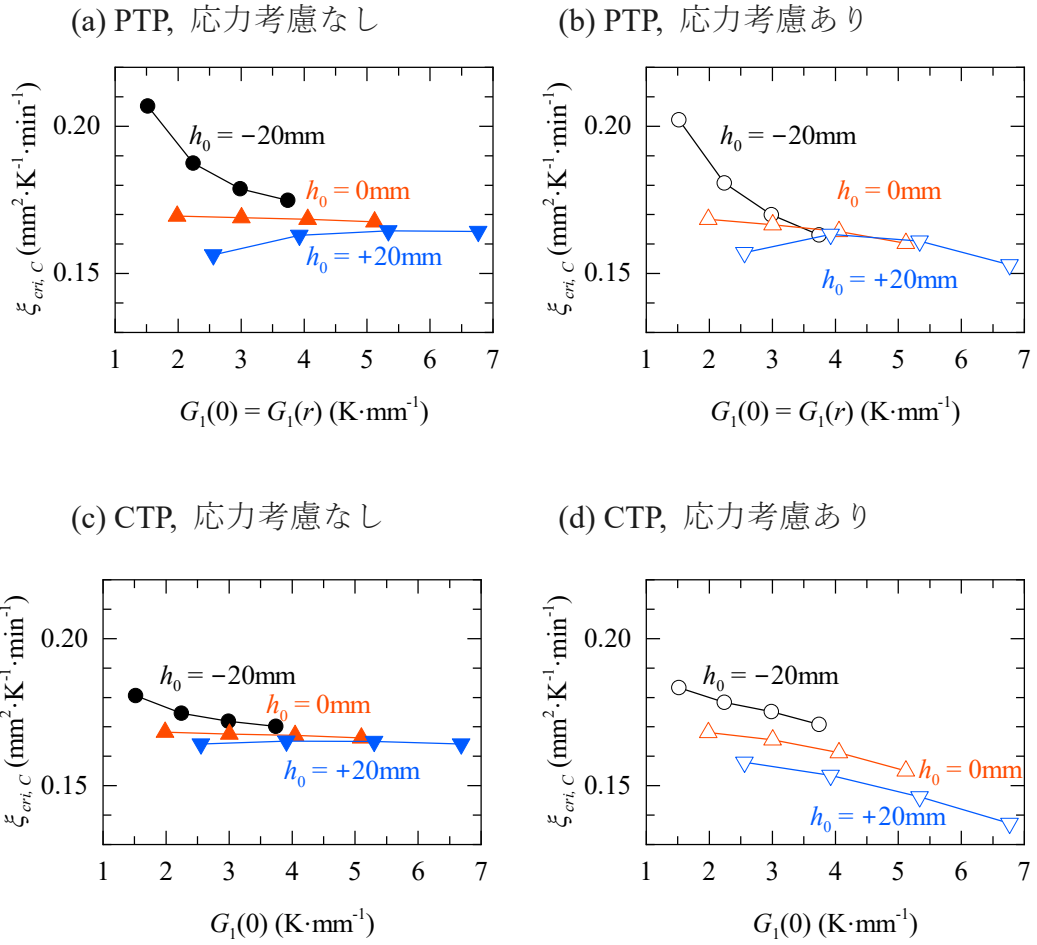


図 3.3 結晶中心の臨界 ν/G 値に与える結晶中心の温度勾配との関係。それぞれの図中に、界面高さ水準の結果が書かれている：黒が界面高さ -20 mm ；赤が 0 mm ；青が $+20\text{ mm}$ の場合。(a) が PTP を用い、結晶内の熱応力を考慮しない場合；(b) PTP、応力考慮あり；(c) CTP、応力効果なし；(d) CTP、応力効果あり、の場合。

$h_0 = +20\text{ mm}$ の場合で増加、そして $h_0 = 0\text{ mm}$ の場合はほぼ変化なく一定、となった。同一の $G_1(0)$ で $\xi_{cri,C}$ を比較すると、 $h_0 = -20\text{ mm}$ の場合が最も大きく、次いで $h_0 = 0, +20\text{ mm}$ の順となった。そして、 $G_1(0)$ の増加に伴い h_0 水準間の $\xi_{cri,C}$ の差が小さくなった。これらの結果は、中村らの報告[1]と同じ手法であるので、同じ結果が得られた。

図 3.3 (b) も (a) と同様の傾向の結果が得られ、 $G_1(0)$ が大きくなると h_0 水準間での $\xi_{cri,C}$ はほぼ同じとなった。

図 3.3 (c) では、 $G_1(0)$ の増加に伴う、 $h_0 = -20$ mm の場合 $\xi_{cri,C}$ の低下する傾向は図 (a) と同様であるが、その変化の割合は図 (a) に比べ小さくなった。また、 $h_0 = 0, +20$ mm では、変化がなかった。

図 3.3 (d) ではすべての h_0 水準で $G_1(0)$ の増加に伴い $\xi_{cri,C}$ が減少し、図 3.3 に示す結果の中で唯一傾向が異なった。

これらの比較から、図 (a) の従来の中村らの検証結果は、図 (c) の実際の結晶の温度に近い温度分布の場合の結果と、図 (d) のそれに熱応力の効果を考慮した場合の結果と異なることから、現在一般的に理解されている界面形状と臨界 v/G 値との関係（固液界面形状が点欠陥の拡散方向を変化させるため、臨界 v/G 値が変化する）は、違う解釈が必要である可能性があることが示された。

3.4 考察

3.4.1 固液界面形状が臨界 v/G 値に与える影響

3.4.1 項では、固液界面形状が凸形状の場合（3.4.1.1 目）と、平坦もしくは凹形状の場合（3.4.1.2 目）に分けて、臨界 v/G 値に与える影響を議論する。その中で、温度分布（PTP と CTP）の影響も明確にする。

3.4.1.1 凸形状の固液界面の場合

- 点欠陥の拡散挙動の影響

図 3.3 (a) $h_0 = -20$ mm の場合に注目し、 $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 1.5$ と $3.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の比較から $G_1(0)$ が $\xi_{cri,C}$ に与える影響を、そして図 3.3 (a) と (c) の $h_0 = -20$ mm かつ $G_1(0) \approx 1.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 同士で、温度分布（PTP と CTP）の違いが $\xi_{cri,C}$ に与える影響を明らかにする。ここでの検討は、固液界面形状による点欠陥の拡散現象に与える影響のみを明確にするため、結晶内の熱応力を考慮しない PDSim の結果により行う。

図 3.4 に、図 3.3 (a) の結果の元となる PDSim から得られた $h_0 = -20$ mm、

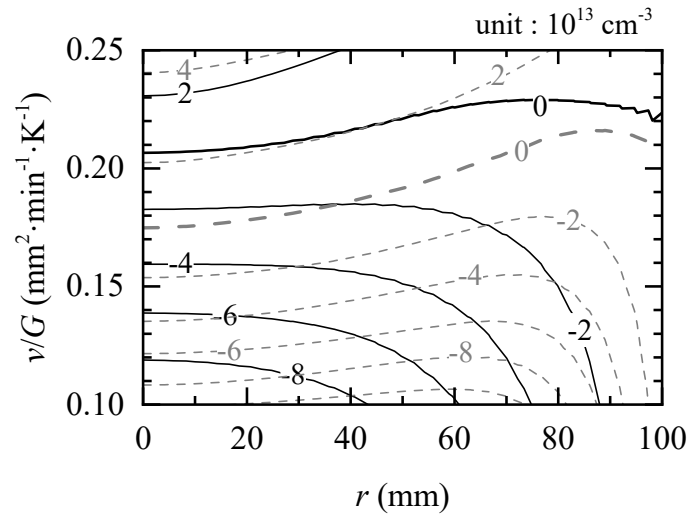


図 3.4 v/G を変化させた場合の結晶面内の ΔC_V 分布。黒実線が $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 1.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 、灰破線が $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 3.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合。 $\Delta C_V = 0$ の位置での v/G 値を読み取ることで、径方向の臨界 v/G 値の変化がわかる。

$G_1(0) (= G_1(r)) \approx 1.5$ ならびに $3.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合の、 v を様々変化（つまり v/G を様々変化）させた場合の、面内の ΔC_V の等濃度線分布を示す。等濃度線分布は以下の手順により得られる。PDSim の手順から、結晶成長速度 v とその時の結晶内温度分布を PDSim に与えることで、面内の ΔC_V 分布（ $\Delta C_V(r)$ ）が得られる。与えた温度分布からは、すでに面内の G_1 分布が求められるので、面内の v/G 分布も得られる。そして、 v を様々変化させると、 v/G 値を変化させた場合の、 $(r, v/G(r), \Delta C_V(r))$ のデータセットが得られるので、そこからの等濃度線を作成した。いわゆる、定常点欠陥濃度シミュレーションである。黒実線が $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 1.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合、灰破線が $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 3.5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合である。ここから、結晶面内の臨界 v/G 値（ $\Delta C_V = 0$ の等濃度線の位置）は、面内で一定の値（均一）でないことがわかる。つまり、Voronkov の単純化した 1 次元のモデルでは表現できない 2 次元（径方向の要素による）挙動が現れていることがわかる。したがって、実現象をより正確に理解するためには 2 次元軸対象モデルで計算される PDSim による検証が重要性となることもわかる。そして、融点近傍の温度勾配（ $G_1(0)$ ）の絶対値の影響を受け、臨界 v/G 値が変化

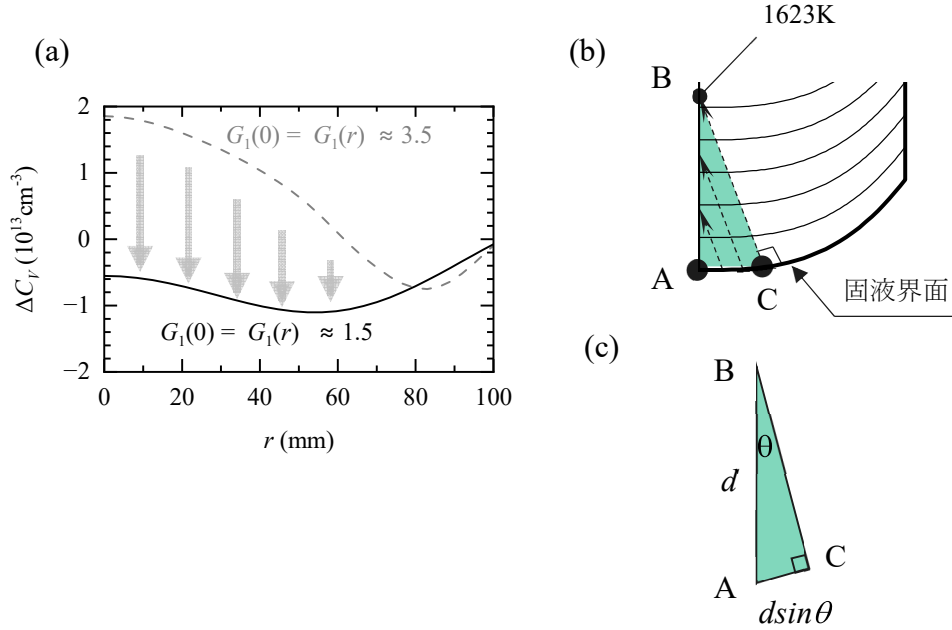


図 3.5 $G_1(0)$ が $\xi_{cri,C}$ に与える影響の説明図；(a) $v/G=0.20 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ での半径方向の ΔC_V 分布；(b) PTP の場合の固液界面近傍の温度分布；(c) 結晶中心に固液界面からの点欠陥の拡散影響を与える領域の概念図。

したこともわかる。

$G_1(0)$ により $\xi_{cri,C}$ が変化する現象の理解のため、図 3.5 を準備した。図(a) は、図 3.4 から $v/G=0.20 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ での半径方向の ΔC_V 分布を、 $G_1(0) (= G_1(r)) \approx 1.5$ と $3.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ の場合で読み取った結果である。単純に ΔC_V が v/G 値に依存するのであれば、 ΔC_V は一致するはずであるが、水準により異なっている。結晶中心に注目すると、 $G_1(0) \approx 1.5$ の場合に $3.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ の時と比べて、 ΔC_V が低下すなわち I 優勢となった。つまり、 I は V に比べ優勢な拡散種であるため、 I の拡散による影響が出ていると考える。換言すると、 I の供給源の固液界面—固液界面が結晶内で温度が最も高く、点欠陥濃度も高いため—から、結晶中心に向かう I の量増加したものと想像される。

以降、結晶中心に与える影響にフォーカスし議論する。図 3.5 (b) に PTP の場合の固液界面近傍の温度分布の例を示す。点 A は結晶中心の固液界面位置、

点 B は結晶中心が 1623K の位置、点 C は点 B から固液界面に垂線を下した点で、1623K は Voronkov 理論のもつぎ固液界面近傍の温度勾配で整理できることから、温度勾配を定義する代表温度とした。また、垂線に着目したのは以下の理由による。 V と I は温度の低下（つまり、結晶成長に伴い固液界面であった位置が上方に移動）により対消滅反応が生じ、濃度低下が発生する。そして、固液界面では V と I は熱平衡濃度に保たれており結晶内で最も高濃度であるため、上方との濃度差により拡散が生じるが、主の拡散方向は温度（濃度）低下が最も大きい最大温度勾配方向となる。固液界面近傍では等温度線は界面形状に近い傾向があるため、等温度線は固液界面形状に平行となる（さらに PTP ではそれを強制的に与えている）。したがって、結晶側の固液界面から垂直な方向が優勢な拡散方向となるため垂線を置いた。したがってこの場合、 $\overline{CB}$ 方向が I の優勢な拡散方向となる。灰色部は点 C が垂線を持ったまま点 A に移動した場合の垂線の軌跡を表す。したがって、線分 AC の長さが結晶中心の融点から 1623K の位置に固液界面からの I による拡散の影響を与える領域（以降、拡散影響幅と呼ぶ）と理解することができる。

次に、拡散影響幅と $G_1(0)$ との関係を図 3.5 (c) を用いて示していく。線分 AB の長さを d 、 $\angle ABC = \theta$ とすると、拡散影響幅は $\overline{AC} = d \sin \theta$ となる。また、 G_1 の定義より $G_1 = \Delta T / d$ ただし、 $\Delta T = 1685 - 1623 = 62 \text{ K}$ である。したがって、拡散影響幅（ $\overline{AC}$ ）は式 (3.6) で表せる。

$$\overline{AC} = \frac{\Delta T}{G_1(0)} \sin \theta, \quad \text{with } \Delta T = 62 \text{ K} \quad (3.6)$$

つまり、 $\overline{AC}$ は $G_1(0)$ に反比例、 $\sin \theta$ に比例することになる。よって $\overline{AC}$ は、 $G_1(0) \approx 1.5$ は $3.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ に比べ 2.3 倍になり、そのことが図 3.3 (a) $h_0 = -20 \text{ mm}$ の場合の $G_1(0)$ の増加に伴い $\xi_{\text{cri},C}$ が低下（ I 優勢となる）理由と考える。また、上記の拡散影響幅の概念は、図 3.3 (c) の CTP の $h_0 = -20 \text{ mm}$ の場合における $G_1(0) \approx 1.5$ と $3.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ の $\xi_{\text{cri},C}$ の変化の解釈に対しても同様に用いることができる。

- 温度分布（PTP と CTP）の影響

次に、 $G_1(0) \approx 1.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ であるが PTP と CTP で結晶内の温度分布が異な

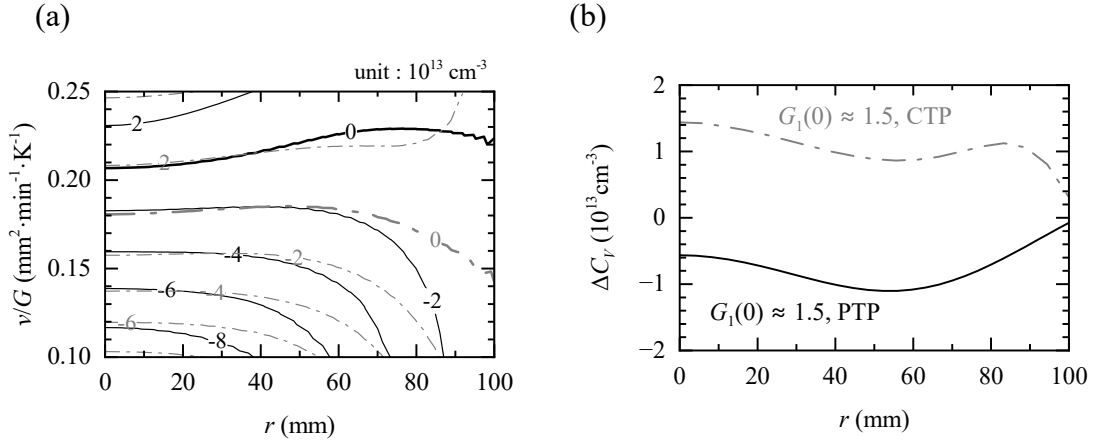


図 3.6 PDSim の結果。計算条件は、 $G_1(0) \approx 1.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$, $h_0 = -20 \text{ mm}$ で PTP と CTP を用いた場合。(a) v/G を変化させた場合の結晶面内の ΔC_v の等濃度せん。(b) 図 (a) から $v/G = 0.20 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の場合の面内の ΔC_v 分布。実線が PTP の場合、灰一点鎖線が CTP の場合。

る場合を比較し、PTP と CTP が $\xi_{cri,C}$ に与える影響を調査する（つまり、図 3.3 (a) と (c) の $G_1(0) \approx 1.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$, $h_0 = -20 \text{ mm}$ の比較を行う）。図 3.6 に PDSim の計算結果を示し、図 (a) が v/G を変化させた場合の ΔC_v の面内等濃度線の分布、図 (b) が図 (a) の $v/G = 0.20 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ の場合の面内の ΔC_v の分布を示す。図中では、PTP の結果が黒実線、CTP の結果が灰一点鎖線で示されている。図 (b) から、PTP の場合の結果が CTP に比べ全体的に ΔC_v が低くなっているのがわかる。 $G_1(0)$ は同じであるので、この違いは式 (3.6) を用いて示した拡散影響幅では説明できない。そこで、 r 方向の拡散現象を検討するため、結晶中心が 1623 K 位置での径方向の温度勾配 ($G_{r,1623K} = -dT/dr$) を比較する。 $G_{r,1623K}$ は PTP の場合に $-0.24 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、CTP の場合に $-0.16 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ となり PTP の場合にその絶対値が大きくなった（負の場合が、結晶中心の温度が低い）。つまり、 r 方向で見た場合、PTP の方が径方向の温度勾配が大きい（中心に向かって温度低下が大きい）ので、結晶外周側から中心に向かった I の拡散が CTP よりも優位に起り、結果として図 3.6 (b) に示した結晶中心の ΔC_v が小さく（ I 優勢）になったと考える。したがって、実温度分布から乖離した PTP は径方向の拡散現象を過大に表現していたことになる。

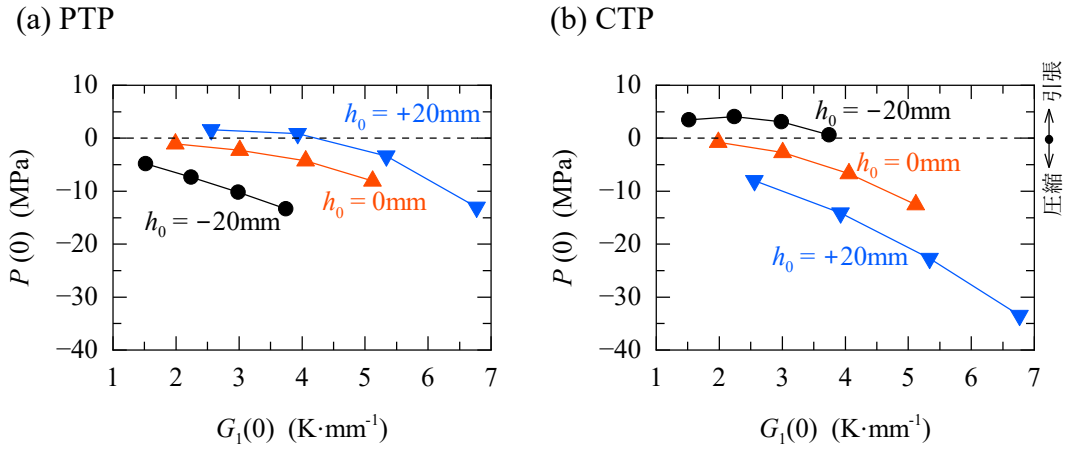


図 3.7 結晶中心の平均応力 $P(0)$ と $G_1(0)$ との関係：(a) PTP の場合；(b) CTP の場合

- 結晶内熱応力の影響

結晶内の熱応力を考慮して検証する。図 3.7 に、結晶中心の平均応力 $P(0)$ と $G_1(0)$ との関係を示す。(a) は PTP、(b) が CTP の場合で、それぞれの図中に $h_0 = -20, 0, +20$ mm の場合が含まれる。ここでは、 $h_0 = -20$ mm かつ $G_1(0) \approx 1.5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ の場合に注目する。 $P(0)$ は PTP の場合 -5 MPa 程度で、図 3.3 (a) と (b) を比較すると応力効果による $\xi_{cri,C}$ の差はほぼない。同様に、CTP の場合 $+4 \text{ MPa}$ 程度で図 3.3 (c) と (d) を比較すると応力効果による $\xi_{cri,C}$ の差はほぼない。したがって、図 3.3 (b) と (d) の応力効果を考慮した PTP と CTP での $\xi_{cri,C}$ の差は、応力による効果ではなく、前述の点欠陥（具体的には I ）の拡散挙動の影響によると結論付けられる。

3.4.1.2 平坦ならびに凹形状の固液界面の場合

ここでは、 $h_0 = 0, +20$ mm の固液界面が平坦と凹形状の場合に注目し、議論する。図 3.3 に $G_1(0)$ と $\xi_{cri,C}$ の関係が示されており、図 (a) と (b) の比較から PTP の場合の、(c) と (d) の比較から CTP の場合の結晶内の熱応力の有無の影響を確認する。

図 3.3 (a) と (b) を比較すると、それらの間に大きな違いは認められなかつ

た。これは、図 3.7 に示した結晶中心の平均応力 $P(0)$ と $G_1(0)$ との関係から理解でき、図 (a) から、 $P(0)$ が $G_1(0)$ が変化してもほぼ 0 に近いことより、 $P(0)$ による $\xi_{cri,C}$ の変化が小さいためと考える（ただし、 $P(0)$ が -10 MPa より小さくなる—絶対値が 10 MPa を超える—と、影響が出始める）。

一方、図 3.3 (c) と (d) を比較すると、それらの間に差が認められ、応力を考慮した (d) の場合に $\xi_{cri,C}$ が小さく、かつ $G_1(0)$ の増加でより小さくなった。これは、図 3.7 (b) に示される通り圧縮応力が大きく、かつ $G_1(0)$ の増加でより圧縮応力が大きくなることから説明可能である。

h_0 が正の場合 $P(0)$ が圧縮応力になることは、Sabanskis ら[8]により報告されている。また、grown-in 欠陥挙動の観点から、中村ら[9]や末若ら[7]は結晶中心の圧縮応力により V 優勢となることを報告している。したがって、図 3.7 (b) に示した CTP の場合に結晶中心が圧縮応力となる実際に近い挙動を表現できることから、結晶内の熱応力の計算の観点からも検証に CTP を用いることが必要であることも示された。一方 PTP を用いた場合は、図 3.7 (a) に示した熱応力の挙動は、図 (b) に示した CTP のものと挙動が異なる。したがって、PDSim に PTP を用いることは grown-in 欠陥挙動を把握する上で不適であることが示された。この、熱応力の違いは Sabanskis [10] らが説明している、半径方向の温度勾配によるものと推定される。

3.4.2 固液界面形状変化による点欠陥の拡散と熱応力の変化が臨界 v/G に与える影響の分離とその温度勾配依存性

3.4.1 項にて、固液界面形状が凸形状の場合には点欠陥の拡散現象が支配的に作用し臨界 v/G が変化し、平坦もしくは凹形状の場合は結晶内の熱応力が支配的に作用し臨界 v/G 値が変化することを示した。さらに、PDSim により grown-in 欠陥挙動を把握するには、結晶内の熱流束を考慮して上で算出される CTP を用いる必要があることを示した。したがって本項では、CTP を用いた PDSim の結果を用いて、臨界 v/G 値に与える固液界面形状の影響を議論する。

点欠陥の拡散と、熱応力の効果の両方を考慮して得られた臨界 v/G 値を ξ_t とすと、その内訳は、式 (3.7) もしくは図 3.8 に示される通り、ベースの臨界

v/G 値 (ξ_0) と、固液界面形状の効果による点欠陥の拡散挙動による変化分 ($\Delta\xi_D$) と、界面形状効果による結晶熱応力による変化分 ($\Delta\xi_S$) との和として表現することができる。

$$\xi_t = \xi_0 + \Delta\xi_D + \Delta\xi_S = \xi_0 + \Delta\xi_t \quad (3.7)$$

ここで、 ξ_0 は固液界面の形状を考慮しない、つまり Voronkov [3] が提案する臨界値の基本の考えとなっている成長方向のみの 1 次元の単純状態を仮定して得られる臨界 v/G 値である。さらに言えば、固液界面形状や径方向の温度分布の変化に伴う r 方向の点欠陥の拡散現象、熱応力による V と I の濃度変化を考慮しない場合の臨界 v/G 値である。この状態は、図 3.3 (a) の $h_0 = 0$ mm の場合、すなわち r 方向の温度分布が均一で応力を考慮していない状態と同義であるため、今回はその値から、 $\xi_0 = 0.169 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ として取り扱う。

実験を行うと ξ_t が得られるが、それを式 (3.7) 右辺の各項に分解することを想定すると、固液界面形状が変化すれば熱応力も実際には変化するために、実験結果のみから $\Delta\xi_D$ と $\Delta\xi_S$ にそれぞれ分解し求めることは不可能に近い。しかし、PDSim を用いることでそれが可能となる。 $\Delta\xi_D$ は、図 3.8 に示される ξ_D つまり拡散効果のみ（熱応力の効果が考慮されていない場合：図 3.3 (c)）の臨界 v/G 値と、 ξ_0 により、 $\Delta\xi_D = \xi_D - \xi_0$ から求められる。また、 $\Delta\xi_S$ は、図 3.8

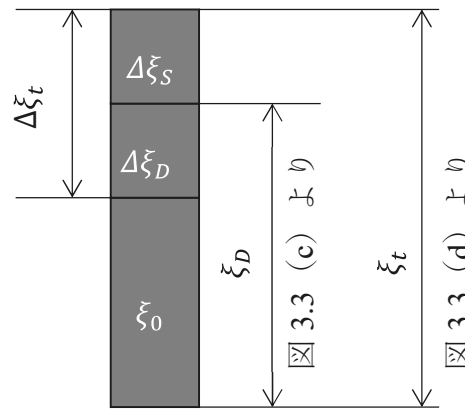


図 3.8 臨界 v/G 値を構成する、一次元仮定臨界 v/G 値 (ξ_0)、拡散方向に影響を与える固液界面形状の効果分 ($\Delta\xi_D$) と熱応力効果分 ($\Delta\xi_S$) の関係。

に示される ξ_t つまり拡散効果と熱応力効果の両方を考慮した臨界 v/G 値（図 3.3 (d)）を用い、 $\Delta\xi_s = \xi_t - \xi_D$ により得られる。

図 3.9 に、上記の手法により得らえる $\Delta\xi_D$ と $\Delta\xi_s$ 、そしてそれらの和（ $\Delta\xi_t = \Delta\xi_D + \Delta\xi_s$ ）、の ξ_0 に対する割合（以降、寄与割合と呼ぶ）と $G_1(0)$ との関係を示す。以降、 $\Delta\xi_D$, $\Delta\xi_s$, と $\Delta\xi_t$ の寄与割合（%）をそれぞれ、 $\Delta\xi_D^{\%} = \Delta\xi_D/\xi_t$, $\Delta\xi_s^{\%} = \Delta\xi_s/\xi_t$, $\Delta\xi_t^{\%} = \Delta\xi_t/\xi_t$ で表す。また、図は (a) – (c) は、それぞれ $h_0 = -20, 0, +20$ mm の場合である。

図 (a) の固液界面形状が凸 ($h_0 = -20$ mm) の場合、 $G_1(0)$ と $\Delta\xi_t^{\%}$ は負の相関があり、PDSim を行った範囲内（現実の範囲内）の $G_1(0)$ において、 $G_1(0)$ 増加に伴い $\Delta\xi_t^{\%}$ は 0 % に近づいていった。また、 $\Delta\xi_t^{\%}$ 内訳は、ほぼ $\Delta\xi_D^{\%}$ により占められていた（換言すると、 $\Delta\xi_s^{\%}$ はほぼ 0 で一定）。これは、3.4.1.1 目に示した、 $G_1(0)$ の増加に伴い拡散寄与幅が小さくなること、図 3.7 (b) に示した $P(0)$ が 0 MPa に近いことから、点欠陥の拡散の影響による説明できる。

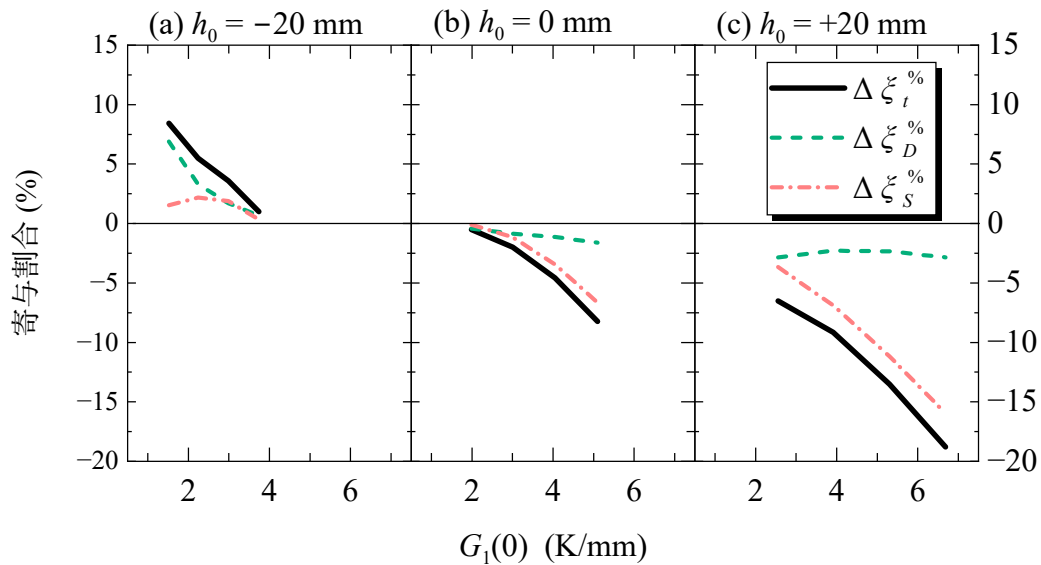


図 3.9 固液界面形状と応力効果が 臨界 v/G 値の変化の寄与率に与える温度勾配の依存性。緑破線が、固液界面形状のみによる寄与割合。赤一点鎖線が応力のみによる寄与割合。黒実線はそれらの和。(a), (b), (c) はそれぞれ $h_0 = -20, 0, +20$ mm の結果。

一方、図 (b) ならびに (c) に示す固液界面形状が平坦 ($h_0 = 0 \text{ mm}$)、もしくは凹形状 ($h_0 = +20 \text{ mm}$) の場合、 $G_1(0)$ と $\Delta\xi_t^{\%}$ は負の相関があり、 $G_1(0)$ 増加に伴い $\Delta\xi_t^{\%}$ は負側に大きくなっていた。また、 $\Delta\xi_t^{\%}$ 内訳は、ほぼ $\Delta\xi_S^{\%}$ により占められていた (換言すると、 $\Delta\xi_D^{\%}$ はほぼ 0 で一定)。これは、図 3.7 (b) に示した $G_1(0)$ の増加に伴い $P(0)$ が負に大きく (圧縮応力が大きく) なることより説明ができる。

つまり、固液界面形状 (高さ) の違いにより、臨界 ν/G 値を変化させる主要因が変化したことが示された。

また従来、温度勾配が 臨界 ν/G 値に影響を与えることは示されておらず、新しい知見得られた。この知見に対して、3.4.3 項にて実験による検証を行った。

3.4.3 温度勾配の臨界 ν/G 値依存性の検証実験

$G_1(0)$ と h_0 が $\xi_{cri,C}$ に与える影響を調査するため、2 種類の炉内構造体 (HZ) を用いて実験を行った。ここで、A-HZ は $G_1(0)$ が小さい (結晶が冷え

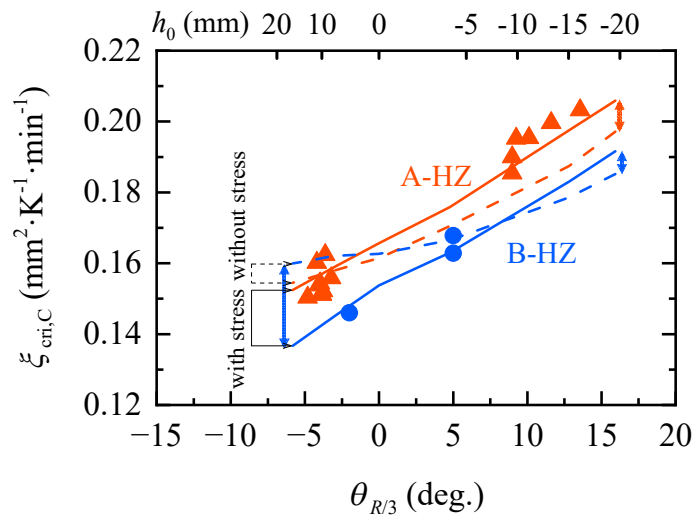


図 3.10 実験と PDSim により得られた $\xi_{cri,C}$ と $\theta_{R/3}$ の関係。プロットが実験結果、実線が PDSim 結果、破線が応力効果を考慮しない PDSim の欠陥。赤が A-HZ、青が B-HZ の結果。上軸に参考に h_0 が示されている。

にくい)、B-HZ は $G_1(0)$ が大きい (結晶が冷えやすい) HZ とし、それぞれ 13 本と 3 本の結晶成長を行い $\xi_{cri,C}$ を得た。結晶は、 $\langle 100 \rangle$ 方位で成長し、抵抗率は n と p 型の 10 から $70 \Omega \cdot \text{cm}$ である。また、この抵抗率の変化は、 $\xi_{cri,C}$ に影響を与えないことが知られている。

図 3.10 に、実験と PDSim により得られた $\xi_{cri,C}$ と $\theta_{R/3}$ の関係を示す。プロットが実験結果、実線が PDSim 結果、破線が応力効果を考慮しない PDSim の結果。赤が A-HZ、青が B-HZ の結果。また、PDSim では、実験条件をインプットし、 $\xi_{cri,C}$ を得た。実験で得られた結晶の酸素濃度は $4 \sim 9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であるため、酸素濃度 $6.33 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の場合の臨界 v/G 値に修正するため、第 2 章で示した酸素濃度と臨界 v/G 値 (ξ) との関係 ($\xi = 0.182/(1 + 3.25 \times 10^{19} C_{O_i})$) を用い、実際の酸素濃度を入力した臨界 v/G 値と $6.33 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の場合の臨界 v/G 値を求め、その差分を実験の $\xi_{cri,C}$ に与え修正した。また、PDSim に与えた固液界面を図 3.11 に示し、これらは今回の実験結果と、その他の実験結果から得られたもので、様々な固液界面形状を設定することで $\xi_{cri,C}$ に与える影響を幅広く検証した (ただし、 $h_0 = 0 \text{ mm}$ の平坦形状のみ実形状ではない)。図中に

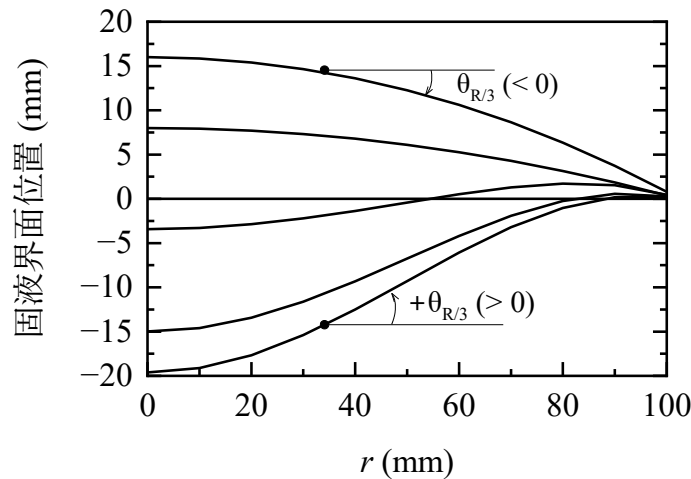


図 3.11 PDSim に与えた固液界面形状。 $h_0 = 0 \text{ mm}$ 以外は実際の形状。

は、 $R/3$ の位置での固液界面の角度 ($\theta_{R/3}$) を示しており、これは固液界面形状の特徴を表す指標として、中村らの研究 [1] でも用いられている。

図 3.10 のプロットで示される実験結果、そして実線に示される PDSim の結果を同じ $\theta_{R/3}$ (h_0) で比較した場合、A-HZ に比べ $G_1(0)$ が大きい B-HZ の方が、臨界 v/G 値が小さくなっていた。これは、図 3.3 (d) に示した CTP での PDSim 結果の h_0 が同一の場合 $G_1(0)$ の増加に伴い臨界 v/G 値が小さくなるのと同様であり、実際の HZ による温度環境を考慮し結晶内温度分布を用いても、 $G_1(0)$ と $\xi_{cri,c}$ の関係が PDSim で表現されることが確認された。つまり、PDSim を用いて臨界 v/G 値を検証する場合 CTP を用いると、実際の挙動を表現できることも表している。さらに、A ならびに B-HZ とともに、実験結果と PDSim の結果が良い一致を示した。また、破線で示される応力効果を考慮しない点欠陥シミュレーションでは、特に $\theta_{R/3}$ が負 (h_0 が正) で温度勾配が高い B-HZ での実験結果との乖離が大きく、これは図 3.9 (b) もしくは (c) でも示したように、応力効果の寄与度が高い領域であるためである。

したがって実験結果からも、臨界 v/G 値に温度勾配依存性が存在することが示された。

3.5 結論

固液界面形状が臨界 v/G 値に与える影響を、点欠陥濃度シミュレーション (PDSim) を用い検証を行った。その時、従来の研究手法での固液界面形状と平行な等濃度線となる温度分布 (PTP)、そして固液界面形状と結晶表面の温度分布を境界条件とし結晶内の温度分布を計算し得られる温度分布 (CTP) を与えた場合の比較を行った。

PTP では実際との温度分布の乖離により、半径方向の点欠陥の拡散現象を過剰に表現してしまうこと、結晶内の熱応力と固液界面形状との関係が実際と乖離してしまうことを明らかにした。その結果、結晶内温度分布に PTP を仮定し PDSim による grown-in 欠陥挙動を解析すると、実際と異なる結果となることを示した。したがって、それらの実際との乖離を解消するため、実際の温度分布に近い CTP を利用すべきであると結論付けた。

CTP を仮定した PDSim により得られる固液界面形状が臨界 v/G 値の変化に与える寄与度は、固液界面が凸形状の場合は形状による点欠陥の拡散現象 (方向) によるものが高く、平坦もしくは凹形状の場合は結晶内の熱応力による点欠陥濃度の変化によるものが高いことを明らかにした。従来は、点欠陥の拡散現象 (方向) ですべての形状での臨界 v/G 値の変化が説明されていたので新しい知見である。さらに、臨界 v/G 値は結晶の温度勾配によっても変化する (つまり、温度勾配が低いと、臨界 v/G 値が高くなる) 可能性も示唆された。

その検証を行うため、温度勾配が異なる 2 種類の HZ の用い、実験を行った。その結果、実験結果とその実験を模擬した PDSim において、それらが良い一致を示すとともに、温度勾配が低い場合に臨界 v/G 値が高くなる傾向を再現した。したがって、第 1 章ならび第 2 章で示した PDSim の手法は実験結果を良い精度で表現できることも示された。

3.6 参考文献

- [1] K. Nakamura, S. Maeda, S. Togawa, T. Saishoji, J. Tomioka, Effect of the shape of crystal-melt interface on point defect reaction in silicon crystals, in: H.J. Dawson, C.L. Claeys, P.R. Choudhury, M. Watanabe, P. Stallhofer (Eds.), *High Purity Silicon VI*, The Electrochemical Society, inc., 2000: pp. 31–43.
- [2] V. V. Kalaev, D.P. Lukanin, V.A. Zabelin, Y.N. Makarov, J. Virbulis, E. Dornberger, W. Von Ammon, Calculation of bulk defects in CZ Si growth: Impact of melt turbulent fluctuations, *J. Cryst. Growth*. 250 (2003) 203–208. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02240-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02240-6).
- [3] V. V. Voronkov, The mechanism of swirl defects formation in silicon, *J. Cryst. Growth*. 59 (1982) 625–643. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90386-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90386-4).
- [4] R. Suewaka, T. Saishoji, S.I. Nishizawa, Numerical and experimental investigation of effect of oxygen concentration on grown-in defects in a Czochralski silicon single crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.* 62 (2023) 071002. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/acde27>.
- [5] T.Y. Tan, U. Gösele, Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 37 (1985) 1–17. <https://doi.org/10.1007/BF00617863>.
- [6] R.A. Brown, D. Maroudas, T. Sinno, Modelling point defect dynamics in the crystal growth of silicon, *J. Cryst. Growth*. 137 (1994) 12–25. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)91240-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)91240-8).
- [7] R. Suewaka, K. Nakamura, Effect of thermal stress on point defect behavior during single crystal Si growth, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 (2020) 015502. <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab5b75>.
- [8] A. Sabanskis, J. Virbulis, Modelling of thermal field and point defect dynamics during silicon single crystal growth using CZ technique, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 355 (2018) 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/355/1/012003>.
- [9] K. Nakamura, R. Suewaka, B. Ko, Experimental study of the impact of stress on the point defect incorporation during silicon growth, *ECS Solid State Lett.* 3

- (2014) N5–N7. <https://doi.org/10.1149/2.005403ssl>.
- [10] A. Sabanskis, K. Dadzis, K.P. Gradwohl, A. Wintzer, W. Miller, U. Juda, R.R. Sumathi, J. Virbulis, Parametric numerical study of dislocation density distribution in Czochralski-grown germanium crystals, *J. Cryst. Growth*. 622 (2023) 127384. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127384>.

Appendix

現実に近い温度分布として、Voronkov[3]は式 (3A.1) の式で表される温度分布（以降、Voronkov 温度分布と呼ぶ）を用いている。本文中に示した CTP の作成方法と同様に、Voronkov 温度分布を結晶表面の境界条件として与え、結晶内温度分布を求めた。また本文中と同様に、 $G_{set} = 2, 3, 4, 5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、 $h_0 = -20, 0, +20 \text{ mm}$ を設定した。その温度分布をもとに PDSim から得られる結晶中心の臨界 v/G 値 ($\xi_{cri,C}$) と温度勾配 ($G_1(0)$) との関係を、図 3A.1 に示す。参考に、図 3A.2 に与えた温度分布の例として $G_{set} = 5 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ を設定した場合の、式 (3.2) と式 (3A.1) で表される温度分布の比較を示す。

$$T(z) = \frac{T_{mp}^2}{T_{mp} + G_{set}z} \quad (3A.1)$$

図 3A.1 (a) と図 3.3 (c) に示された応力効果を考慮しない場合を比較すると、PDSim の結果の線が、 h_0 水準毎にそれぞれ良い一致を示した。また、応力効果を考慮した、図 3A.1 (b) と図 3.3 (d) も同様の良い一致を示した。つまり、CTP を用いることで、結晶表面に与える温度分布によらず、 $\xi_{cri,C}$ と $G_1(0)$ の関係が

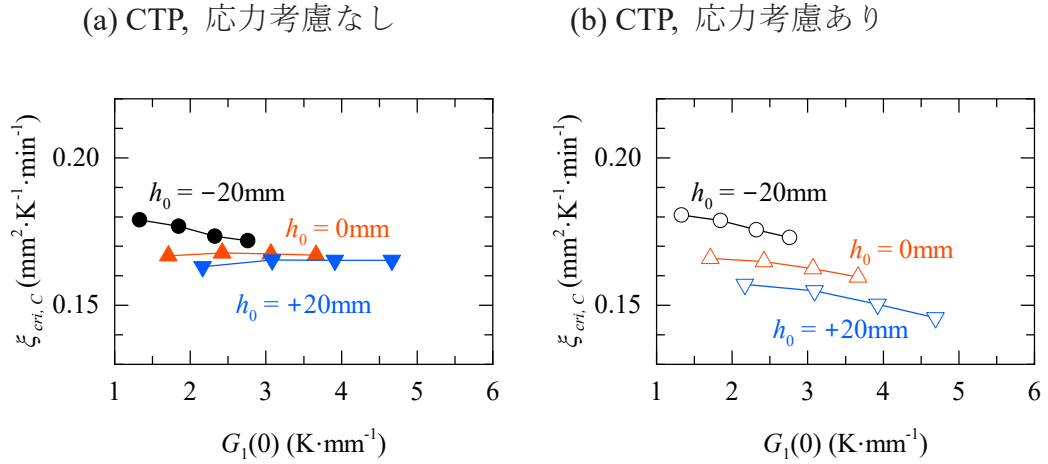


図 3A.1 結晶中心の臨界 v/G 値に与える結晶中心の温度勾配との関係。それぞれの図中に、界面高さ水準の結果が書かれている：黒が界面高さ -20 mm ；赤が 0 mm ；青が $+20 \text{ mm}$ の場合。(a) が CTP を用い；結晶内の熱応力を考慮しない場合；(b) CTP、応力考慮あり、の場合。

同じとなることが示された。したがって、結晶表面の温度分布は HZ の構造などにより変化するが、実際の結晶内の温度分布を表現できる CTP を用いる限りは $\xi_{cri,C}$ と $G_1(0)$ の絶対値を含め傾向が変わらないことが示された。

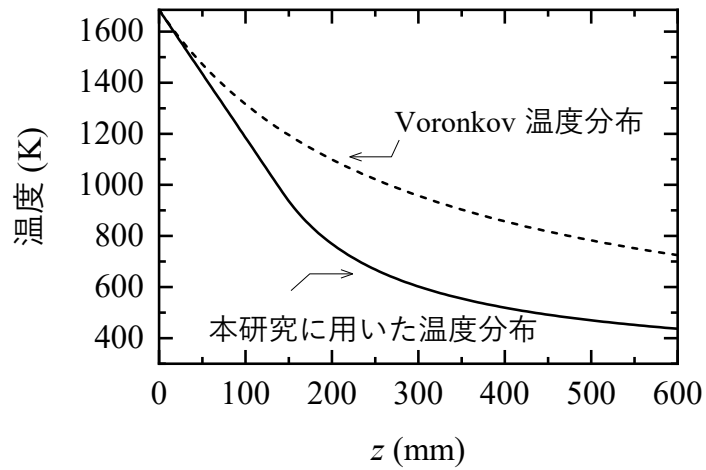


図 3A.2 本研究に用いた温度分布（式（3.2））と、Voronkov 温度分布（式（3A.1））の比較。 $G_{set} = 5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$ の場合。

第4章 酸素濃度差によるマランゴニ効果が固液界面形状と酸素濃度に与える影響

4.1 背景

第2章、第3章で述べた通り、結晶中に取込まれる酸素原子の濃度や、結晶成長中の固液界面形状は、**grown-in** 欠陥の挙動に影響を与えるため、それらの挙動を理解し制御することは重要である。したがって、酸素濃度や固液界面形状を事前に予測することができれば、結晶成長炉内の構造物（HZ）の設計や、プロセス条件（結晶成長速度、結晶・ルツボ回転速度、など）の決定などが、実験による思考錯誤を経ずに行えるため、開発コストの大幅な低減が図られるとともに、高品質な結晶（例えば、結晶欠陥が制御された結晶）の育成方法を創造することができる。それらの予測には、結晶成長炉の内部をモデル化し、物理モデルにもとづいた熱流動数値シミュレーションが一般的に用いられる。

現在の主流の直径 300mm のシリコン単結晶は、チョクラルスキー（Cz）法 [1]により育成される。さらに、結晶成長時の融液流れを低速化させ結晶品質を安定化させるため、融液に横磁場を印加し温度差による対流（密度差対流）を抑制する方法が採用されている（HMCz 法）。横山ら^[2]は HMCz 法での融液内の流動分布が非軸対称になることを実験、そして層流を仮定した熱流動数値シミュレーションにより示した。また、乱流モデル LES を用いた Kalaev^[3]や Kondratyev ら^[4]らの計算結果からも、融液の流動が非軸対称になる事が示された。しかしながら、非軸対な流動となった場合の、酸素濃度ならびに固液界面形状に対する実際との比較は行われていない。また、HMCz 法では密度差対流が抑制されるため、表面張力による対流（マランゴニ対流）の効果が顕著に表れる可能性がある。

そこで本研究では、300mm の HMCz 法における非軸対象の融液流動が酸素濃度と固液界面形状に与える影響を、温度差ならびに酸素濃度差マランゴニ効果を考慮して検証を行った。その結果、酸素濃度差によるマランゴニ効果を導入した熱流動数値シミュレーションにより、酸素濃度と固液界面形状が実際と一致し、それらが予測可能になったことを示す。

4.2 方法

4.2.1 実験方法

実験で酸素濃度と固液界面形状を得るための結晶成長条件を表 4.1 に示す。これは、横山らの報告^[2]と HZ を含め同一条件である。固液界面形状は、結晶育成後の結晶を成長軸を含む面に切り出し、X 線トポグラフィーによりストリーションを読み取ることで得た。結晶成長時は、横磁場を印加した。

表 4.1 実験ならびに数値計算に用いた結晶成長条件

パラメータ	単位	条件
結晶径	mm	305
シリコン融液量	kg	200
結晶引上速度	mm/min	0.5
結晶回転速度	rpm	-10.0
ルツボ回転速度	rpm	0.5
磁束密度	T	0.3
アルゴンガス流量	l/min *	150
炉内圧	Pa	3999

* 標準状態（ 273 K ， 101325 Pa ）での値。

4.2.2 熱・物質移動の数値計算方法

図 4.1 に炉体と炉内構造物の概略図を示す。 x 、 y と z 座標は図中に示す方向で、磁場印加方向は、 y 軸方向である。本研究の数値計算に、STR 社製の結晶成長炉内総合伝熱解析ソフト、CGSim Flow Module[5]を用いた。乱流モデルには、壁近傍を Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS) で、壁から離れた領域で Large Eddy Simulation (LES) を採用する、Detached Eddy Simulation (DES) を用いた^[4]。本研究での数値計算に用いた支配方程式、境界条件、ならびに主要物性値を以下に示していく。

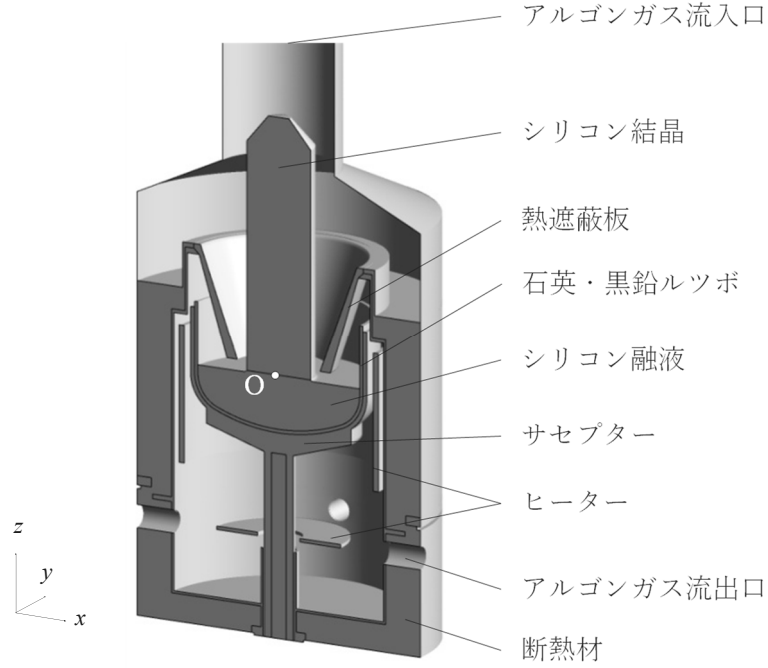


図 4.1 炉体と炉内構造物の概略図。磁場印加方向は y 軸方向。

4.2.2.1 支配方程式

- 流体（シリコン融液ならびにアルゴンガス）領域の熱輸送解析

流体領域（シリコン融液ならびに Ar ガス領域）に、式（4.1）－（4.3）に示される、連続の式、運動（ナビエ・ストークス）方程式、ならびに熱輸送方程式を適用した。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \rho \vec{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \hat{\tau} + (\rho - \rho_0) \vec{g} + \vec{j} \times \vec{B} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) \quad (4.3)$$

ここで、 ρ は密度、 t は時間、 $\vec{u}$ は速度ベクトル、 p は圧力、 $\hat{\tau}$ は応力テンソル、 ρ_0 は参照密度、 $\vec{g}$ は重力加速度ベクトル、 $\vec{j}$ は電流密度、 $\vec{B}$ は磁束密度、

c_p は比熱、 T は絶対温度、 λ は熱伝導率、 $\lambda_{eff} = \lambda + c_p \mu_t / Pr_t$ は有効熱伝導率で、 $Pr_t = 0.9$ を与えた。

また $\hat{i}$ と $\hat{j}$ は、式 (4.4) と (4.5) により求められる。

$$\tau_{ij} = \mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_{eff} \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{u} \quad (4.4)$$

$$\vec{j} = \sigma_c (-\nabla \Phi + \vec{u} \times \vec{B}) \quad (4.5)$$

ここで、 $\mu_{eff} = \mu + \mu_t$ は有効動粘性係数で動粘性係数と乱流動粘性係数の和、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 σ_c は電気伝導度、 Φ は静電ポテンシャルである。さらに、 Φ は式 (4.6) を満たすように保存される。

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \Phi) = \nabla \cdot (\sigma \cdot (\vec{u} \times \vec{B})) \quad (4.6)$$

したがって、式 (4.5) と (4.6) により求められる誘導電流密度 $\vec{j}$ が、式 (4.2) のローレンツ力 ($\vec{j} \times \vec{B}$) の計算に用いられる。

Ar ガス領域では、式 (4.2) の右辺 $\vec{j} \times \vec{B}$ の項が無視され、 ρ は理想気体を仮定し状態方程式から式 (4.7) を与える。

$$\rho = \frac{p_0 m}{R_g T} \quad (4.7)$$

ここで、 m はモル質量、 R_g はガス定数。

- 固体領域の熱輸送解析

固体領域での熱輸送方程式を、式 (4.8) に示す。

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T) \quad (4.8)$$

ここで、 λ_s は固体の熱伝導率。結晶内の熱輸送は、結晶成長速度を式 (4.8) 中の $\vec{u}$ に考慮することにより、結晶内の熱の移流を考慮する。

- 流体内の不純物輸送

流体内の不純物（酸素）の移流・拡散方程式を式 (4.9) に示す。

$$\frac{\partial(\rho \varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \varphi) = \nabla \cdot (D_\varphi \rho \nabla \varphi) \quad (4.9)$$

ここで、 φ は不純物（酸素）濃度、 D_φ は拡散係数を示す。

4.2.2.2 境界条件

- 流動

流体に対する境界に **non-slip** 条件を適用し、結晶－融液間の固液界面や、ルツボ－融液間の境界には、設定した速度を与えた。気液界面（融液自由表面）には、式（4.10）に示す融液とアルゴンガスのせん断応力と、温度差と酸素濃度差のマランゴニ応力を考慮し、それらのせん断応力のつり合いを考慮した。

$$\left(\mu \frac{\partial u_l}{\partial n}\right)_{melt} = \left(\mu \frac{\partial u_l}{\partial n}\right)_{gas} + \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial l} \quad (4.10)$$

ここで、 l は自由表面の接線方向、 n は垂直方向、 σ は表面張力を表す。以降、 $\partial \sigma / \partial T = \eta_T$ で表し温度のマランゴニ係数、 $\partial \sigma / \partial \varphi = \eta_{oxy}$ で表し酸素のマランゴニ係数と呼ぶ。

- 伝熱

不透明物体 1 と 2 の境界には、式（4.11）に示す連続条件を与えた。

$$\begin{aligned} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right)_1 &= \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right)_2 \\ (T)_1 &= (T)_2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

また、不透明物体と透明物体（アルゴンガス）の境界条件を式（4.12）で与えた。

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right)_{opaque} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n}\right)_{transparent} + \sigma_B \varepsilon T_w^4 - \varepsilon q_{rad}^{in} \quad (4.12)$$

ここで、 σ_B はボルツマン定数、 ε は輻射率、 T_w は壁温度、 q_{rad}^{in} は入射する輻射熱流束。

輻射伝熱は、アルゴンガスに接する境界を灰色拡散面と仮定し計算する。表面要素 i で放出される熱流束 q_i^{out} は、式（4.13）の右辺第一項で示される自己輻射熱と、第二項の外部からの輻射熱 q_i^{in} の反射で示される。

$$q_i^{out} = \sigma_B \varepsilon_i T_i^4 + (1 - \varepsilon_i) q_i^{in} \quad (4.13)$$

また、表面要素 i に入射する熱流束は、式 (4.14) に示す形態係数 F_{ij} を用いて式 (4.15) で表せる。

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos\theta_i \cos\theta_j}{\pi r^2} \delta_{ij} dA_i dA_j \quad (4.14)$$

$$q_{rad}^{in} = \sum_{j=1}^N F_{ij} q_j^{out} \quad (4.15)$$

ここで θ_i は、要素 i と j を結んだ線分と要素 i 面の垂線とがなす角で、 r は線分の長さ。 θ_j は、要素 j がなす角である。

また、炉体壁とアルゴンの流入部には、303K を設定した。

- 磁場解析

磁場の効果はシリコン融液 (*melt*)、ならびにシリコン結晶 (*crys*) に適用される。それを含み、シリコン融液—石英ルツボ境界、シリコン融液—アルゴンガス境界、結晶—アルゴンガス境界は、絶縁境界で電流が通過しない ($\vec{j} \cdot \vec{n} = 0$) ので、境界条件は式 (4.16) で表すことができる：

$$\sigma_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial n} = \sigma_1 \cdot (\vec{u} \times \vec{B}) \cdot d\vec{s} \quad (4.16)$$

一方、シリコン融液—結晶の境界では電流が通過を考慮し、電流保存則より境界条件は式 (4.17) で表すことができる：

$$\sigma_{melt} \frac{\partial \Phi_{melt}}{\partial n} = (\sigma_{melt} - \sigma_{crys}) \cdot (\vec{u} \times \vec{B}) \cdot d\vec{s} + \sigma_{crys} \frac{\partial \Phi_{crys}}{\partial n} \quad (4.17)$$

- 固液界面

固液界面での熱バランスは式 (4.18) に示すステファン条件から、結晶と融液の熱流束と、結晶成長速度 v により発生する凝固潜熱量 ($\rho_{crys} v \Delta H$) の関係を表現できる：

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{crys} - \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{melt} = \rho_{crys} v \Delta H \quad (4.18)$$

また、固液界面の温度 T は、 v による過冷却度を考慮し、シリコンの融点

T_{mp} との関係から式 (4.19) を用いた。

$$T - T_{mp} = \alpha v \quad (4.19)$$

ただし、 $v < 0$ の場合は、 $T = T_{mp}$ とした。 α には、 $1.25 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ を与えた[6][7]。計算では、設定した成長速度になるように、式 (4.18) と (4.19) の両方を満たすヒーターパワーと固液界面形状が調整される。

• 自由表面での酸素の蒸発

シリコン融液と石英ルツボ境界には、式 (4.20) に示す Huang らが報告[8]した酸素の溶解度 $C_{\underline{O}}$ を設定した：

$$C_{\underline{O}} = 1.31 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{3.2 \times 10^3}{T}\right) \text{ atoms/cm}^3 \quad (4.20)$$

自由表面では、反応式 $\text{Si(l)} + \underline{O} = \text{SiO(g)}$ で示されるように、シリコン融液 Si(l) と融液に溶解した酸素 $\underline{O}$ との反応により、 SiO ガスが発生することを仮定し、融液自由表面でのアルゴンガス方向への SiO ガスの蒸発モルフラックス $\dot{w}_{\text{SiO}}$ ($\text{kmol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) を式 (4.21) で与えた[9][10]：

$$\dot{w}_{\text{SiO}} = \frac{\alpha_{\text{SiO}} \bar{v}_{\text{SiO}}}{RT} (p_{\text{SiO}} - p_{\text{SiO}}^{\text{eq}}) \quad (4.21)$$

ここで、 α_{SiO} は蒸発係数 ($\alpha_{\text{SiO}} = 1 \times 10^{-5}$) $\bar{v}_{\text{SiO}} = \sqrt{8RT/\pi M_{\text{SiO}}}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) は気体分子の熱平均速度、 M_{SiO} はモル重量、 R は気体定数、 p_{SiO} はアルゴンガス中の SiO 分圧、 $p_{\text{SiO}}^{\text{eq}}$ は融液自由表面の $\underline{O}$ より算出される平衡 SiO 分圧を表す[11]。

4.2.3 物性値

計算に用いたシリコンに関する物性値を表 4.2 に示す。酸素のマランゴニ係数 η_{OXY} に 0、小澤らの測定値[12]の $-1000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ と、向井らの測定値[13]の $-5500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ を水準して与えることで、酸素濃度差マランゴニ効果を検証した。また小澤らの報告では、酸素分圧と表面張力の関係が示されているので。酸素分圧を向井らの報告で示されている手法を用いて、融液中の酸素濃度に変換し、 η_{OXY} を得た。以降、計算水準 (a) が $\eta_{\text{OXY}} = 0$ 、(b) が $\eta_{\text{OXY}} = -1000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、(c) が η_{OXY}

表 4.2 計算に用いたシリコンの物性値

物性値	単位	液体（融液）	固体（結晶）
融点	K	1685.0	-
熱伝導率	W/(m·K)	67.0	$98.89 - 9.73 \times 10^2 T + 2.89 \times 10^5 T^2$
輻射率	-	0.318	0.55
電気伝導度	S/m	1.23×10^6	$1.85 \times 10^6 \exp(-56300/8.31/T)$
粘性係数	Pa·m	0.0008	-
マランゴニ係数（温度）	N/(m·K)	-0.0001	-
密度	kg/m ³	$3194.0 - 0.370T$	$2341.2 - 0.0324T$
凝固潜熱	J/kg	1.63×10^6	-

$= -5500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ の場合である。酸素のマランゴニ係数を水準としたのは、測定手法によりその値が大きく異なるためである。また、濃度の単位は質量分率（無次元）であるので、係数の単位には表れていない。

4.3 結果

図 4.2 に、酸素のマランゴニ係数を変化させた場合の、中心軸を通る磁場方向に垂直な面での、流線ならびに流速の分布を示す。図 (a), (b) ならびに (c) はそれぞれ、 $\eta_{\text{OXY}} = 0, -1000, -5500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ の場合である。図 (a) と (b) は横山らが報告している大きな 1 つ渦が生じており、(c) はそられに比べ流れが大きく変化し 3 つの大きな渦が生じていた。

図 4.3 に、横山ら[2]により熱電対により測定されたシリコン単結晶育成中の融液内の温度分布と、各シミュレーション水準での温度分布の結果を示す。実測の位置は、炉体中心軸から半径 260mm、融液自由表面から 25mm 下、円周方向に、45° 毎の位置である。図に示されるように、水準 (a) と (b) では非対称な温度分布を持ち、水準 (c) では実質的に均一な温度分布となった。水準 (a) と (b) を比較するとほぼ同じ温度分布であり、かつ実験結果と良い一致を示して

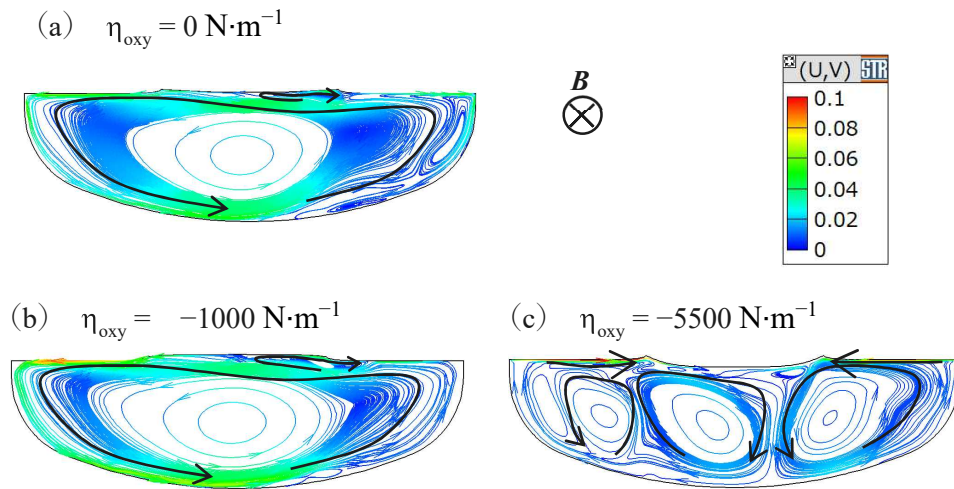


図 4.2 中心軸を通る磁場方向に垂直な面での流線と流速分布：(a) 酸素のマランゴニ係数が 0；(b) $-1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ；(c) $-5500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合。

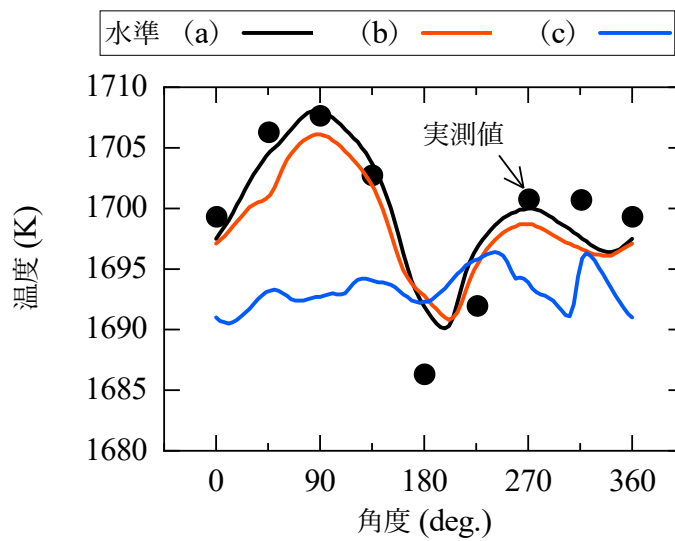


図 4.3 自由表面から 25mm 下のシリコン単結晶育成中の融液内の温度分布と、シミュレーションでの各水準での温度分布：黒実線が水準 (a) 酸素マランゴニ係数 0；赤実線が水準 (b) $-1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ；青実線が水準 (c)； $-5500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合；黒のプロットが実測の結果。測定位置は図 1.18 参照。

いる。一方、水準（c）は強い酸素濃度差マランゴニ対流により融液内が攪拌される方向に作用したため温度分布が均一になり、その結果実際の温度分布と乖離が生じた。

表 4.3 に各計算水準で得られた結晶中心部の酸素濃度と、実際の酸素濃度との比を示す。結晶の酸素濃度は偏析係数に 1.0 を仮定し、融液の酸素濃度から求めた。水準（a）は実際に対し+12 % で良い一致、水準（c）では -25 % と実際

表 4.3 各計算水準での得られる酸素濃度と実際との比の計算結果

水準	酸素濃度比
(a)	1.12
(b)	0.99
(c)	0.75

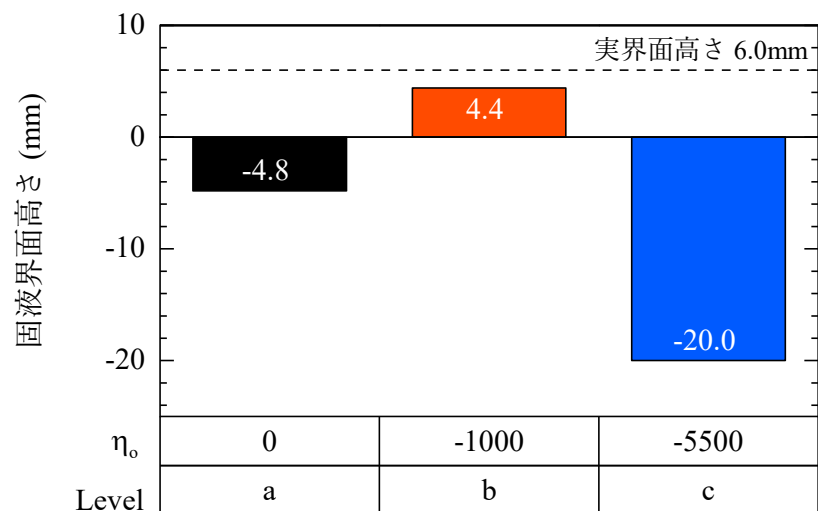


図 4.4 中心軸を通る磁場方向に垂直な面での流線と流速分布。(a) 酸素のマランゴニ係数が 0、(b) $-1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、(c) $-5500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合

から乖離した。水準 (b) は-1% と実際と非常に良い一致を示した。

図 4.4 に各計算水準から得られた、固液界面高さ (h_0) を示す。ここで h_0 は、結晶中心の結晶最外周の固液界面位置との差で、正の場合は結晶が凹形状、負の場合は結晶が凸形状である。以降、 h_0 が正に大きくなることを、「界面高さが高くなる」と表現する。ここに示される通り、 η_{oxy} の変化に伴い h_0 が変化することが確認された。実際の h_0 が +6.0 mm であったことから、 $\eta_{oxy} = -1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合に計算と実際が良い一致を示した。

表 4.3 と図 4.4 に示したように、水準 (b) の場合においてのみ、融液中の温度分布と結晶中の酸素濃度、そして h_0 の両方が実際と良い一致を示した。

4.4 考察

本節では、 h_0 に与える酸素濃度差マランゴニ効果を検証するため、計算水準 (a)、(b)、(c) の結果を比較していく。

結晶成長速度の変更なく h_0 が高くなるためには、融液内で最も低温の固液界面に高温の融液の流れ込むことが必要である。換言すると、固液界面近傍の融液の温度勾配が大きくなる場合に、 h_0 が高くなることを意味する。

これを、式 (4.18) で記述されるステファン条件を用いて説明すると以下のようになる。融液の温度勾配が大きいことは、式 (4.18) の左辺第 2 項が大きくなることを意味する。一方、結晶の成長速度の変更がないことが前提なので、右辺は一定のままである。そのため、ステファン条件を満足するためには、結晶の温度勾配 ($-dT_{cry}/dn = G_{cry}$) も大きくなる必要がある。 h_0 は結晶中心の界面高さであるので結晶中心近傍に対して議論を進めると、 h_0 が高くなると、結晶中心の G_{cry} は大きくなる。それは、固液界面近傍はその形状に沿って等温線が形成されるため、最大温度勾配方向は固液界面に垂直となることを考慮すると、 h_0 が高い場合は最大温度勾配方向が結晶の外周に向くため、結晶中心側が冷えやすく温度勾配が大きくなる（ただし、結晶外周側は温められやすくなるため温度勾配は小さくなる傾向である）。また、結晶中心の温度勾配が大きくなることは、図 3.2 の (f) に示した結晶中心と外周の温度勾配の結果からも理解できる。したがって、式 (4.18) の左辺第 1 項が大きくなり、かつ右辺は成長速度変更 (変

化)がないので、必然的に左辺第 2 項の熱流束の中に含まれる融液の温度勾配 ($-dT_{melt}/dn = G_{melt}$) が大きくなる必要がある。したがって、図 4.4 に示した h_0 の変化の原因を理解するには、固液界面近傍の G_{melt} の挙動を理解すればよいことになり、それは固液界面に向かう融液の流れと掃出される流れにより理解できるため、図 4.5 から図 4.8 の図を準備する。

図 4.5 に、各計算水準における上方向 (z 座標が正の位置) から見た、融液自由表面の流線、温度、ならびに酸素濃度の分布を示す。流線より結晶 (固液界面) からの融液の掃出し流の状況、ならびに掃出しの効果も含んだ融液の温度分布が示される。また、酸素濃度分布から後に説明する酸素濃度差のマランゴニ効果の挙動を理解することができる。説明の都合上の定義点に関して、水準 (a) の流線の図を用いて説明する。磁束密度方向 $\vec{B}$ を基準とし融液と石英ルツボの境界位置に点 N と S を定義し、その方向に垂直な方向に点 E と W を定義する。同様に結晶と融液の接する位置に、点 N', S', E', W' を定義する。また、中心から方位 E の方向を角度 0° とし、反時計回りに角度を N (90°) , W (180°) , S (270°) と定義した。

図 4.6 に、各計算水準での半径 160mm 位置 (結晶外周から 7.5mm 離れた位置) での、自由表面における径方向の速度 v_r の角度位置依存性を示す。ここで、径方向速度が正の場合に結晶から離れる速度を表し、負が結晶方向に取込まれる速度となる。よって、正の場合に結晶から掃出される流れが生じていることになる。以降、 v_r の事を掃出速度と呼び、この値により掃出し現象を定量化することができる。

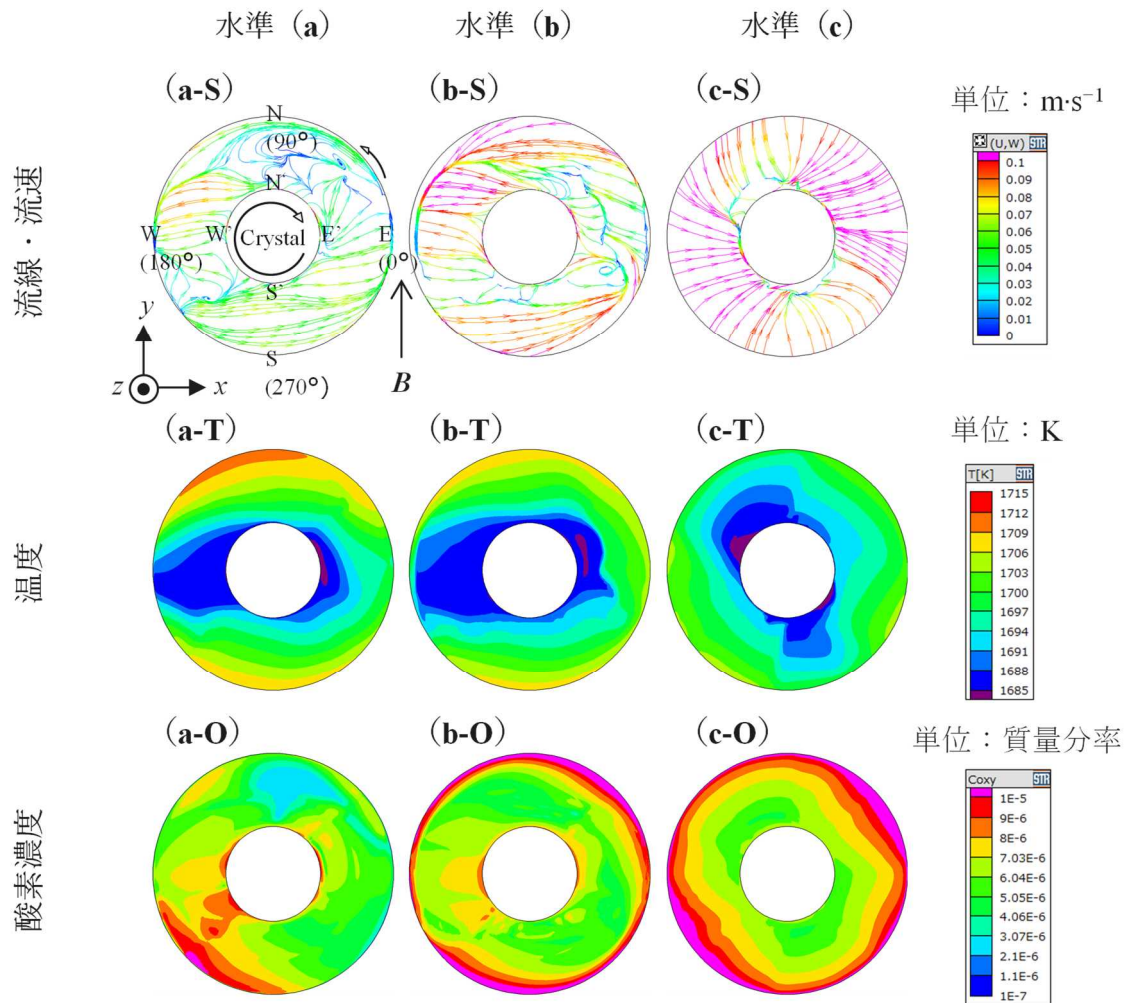


図 4.5 自由表面での流線、温度、ならびに酸素濃度（質量分率）の計算結果。水準 (a) が酸素のマランゴニ係数が 0、(b) が $-1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、(c) が $-5500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合。各結果には (*-#) の番号が付され、* が計算水準を、# が S 場合は流線・流速分布、T は温度分布、そして O が酸素濃度分布 に対応することを表す。磁場方向は y 軸方向である。

図 4.7 に、各計算水準における融液自由表面のせん断応力分布を示す。ここで、せん断応力は線分 WE ならびに SN 上の抽出結果で、横軸が正の部分ではせん断応力が正で結晶から離れる方向、横軸が負の領域ではせん断応力が負が結晶から離れる方向である。また、図中の赤点線がアルゴンによるせん断応力（式

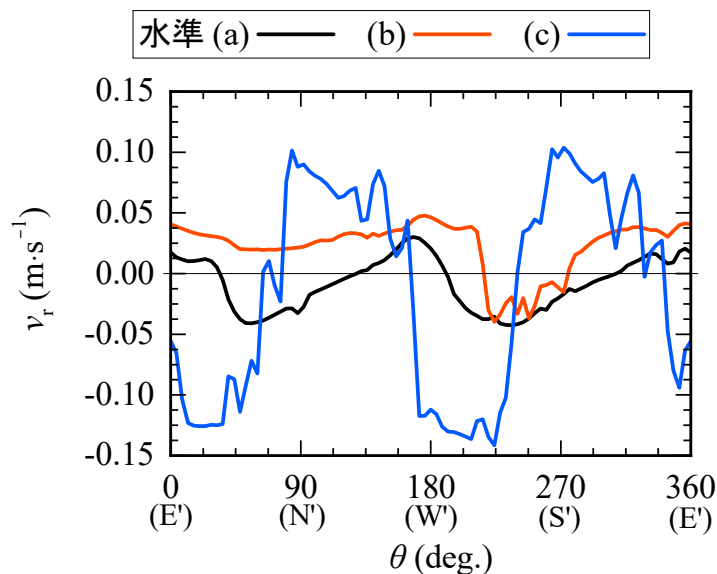


図 4.6 自由表面の結晶外周から 7.5 mm 離れた位置での径方向速度（掃出し速度）の各角度依存性。

(4.10) の右辺第 1 項)、青点線が温度差によるマランゴニ応力（右辺第 2 項）、緑点線が酸素濃度差によるマランゴニ応力（右辺第 3 項）、黒線が上記の和（つまり、融液自由表面に作用するせん断応力の和）である。この図により、それぞれの効果でのせん断応力による結晶からの掃出し流に与える影響を理解できる。

図 4.8 に融液自由表面を基準とし、そこから 1mm 下における結晶直下のみの速度 v (y 方向の速度) 分布を示す。同時に、面積の重み付けをした平均速度 v_{ave} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) も示した。ただし、水準 (c) は 速度分布の抽出位置に固液界面（結晶）が達したので、速度分布得られなかった。これにより、固液界面直下への高温（固液界面近傍以外）の融液が取り込まれる状況が確認できる。

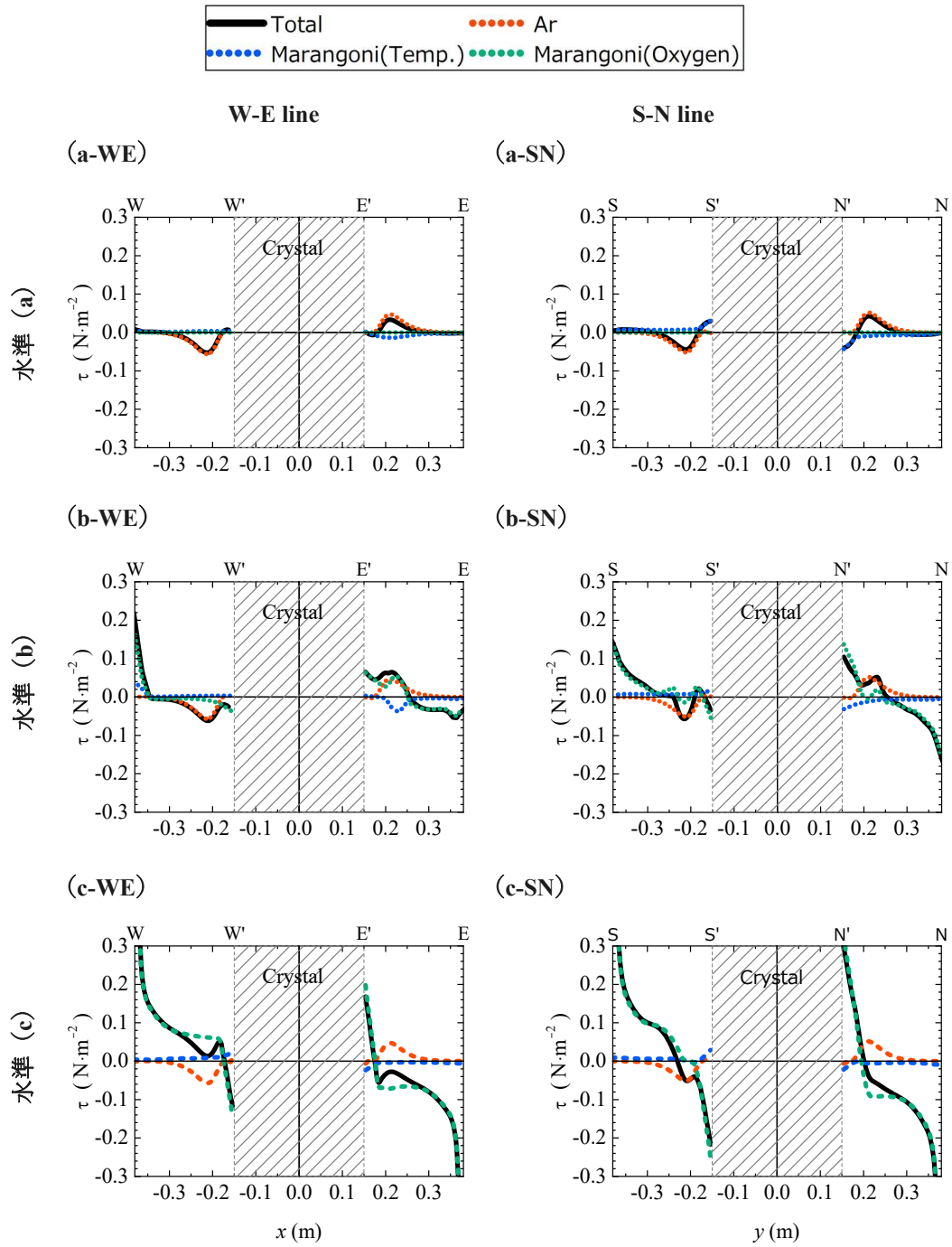


図 4.7 各計算水準における、融液自由表面の線分 WE と SN 上に印加されるせん断応力分布の計算結果：赤点線はアルゴンのせん断応力；青点線は温度差によるマランゴニ応力；緑点線が酸素濃度差によるマランゴニ応力；黒実線がそれらの和。

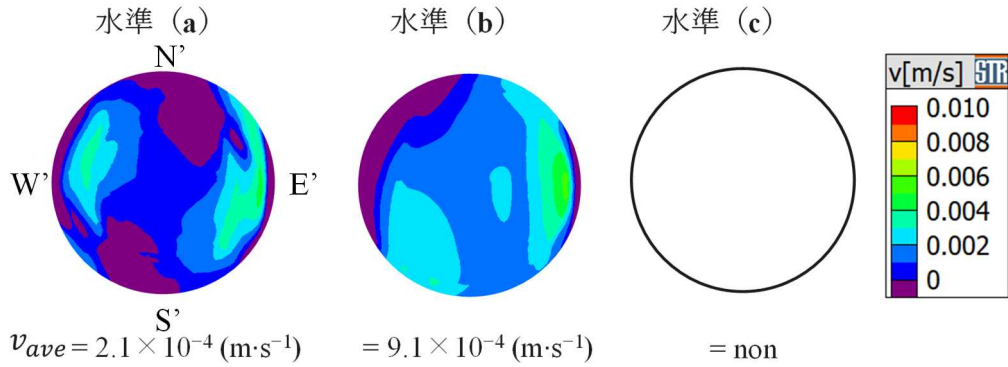


図 4.8 各計算水準での、自由表面から 1mm 下の断面、かつ結晶下のみでの、融液の z 方向の流速分布。 v_{ave} はその平均速度を記載。

まず、計算水準 (a) $\eta_{oxy} = 0$ と (b) $\eta_{oxy} = -1000 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ の比較により、酸素濃度差マランゴニ効果の考慮の有無により h_0 が変化した理由を考察する。図 4.5 (a-S) と (b-S) に示した、自由表面での流線・流速を比較する。図 (b-S) の円弧 E'N'W'付近で結晶から外側に向かう掃出し流が、図 (a-S) の場合に比べて速いように見える。これは、図 4.6 に示した掃出速度 v_r により定量的に確認することができ、円弧 E'N'W'の範囲で、赤で示した水準 (b) が黒の水準 (a) より正の側（つまり掃出し側）に v_r が速くなっている。点 E' で水準 (b) の v_r が掃出し側に速い理由を、図 4.7 (a-WE) と (b-WE) の E' の位置のせん断力に注目して確認する。水準 (a) の場合はトータルのせん断力はほぼ 0 であるのに対し、水準 (b) のでは酸素濃度差のマランゴニ応力が主となり、トータルのせん断力が正、つまり結晶から掃出される側にせん断力が掛かっていることがわかる。E' の位置に注目したが、水準 (b) の結果である図 (b-WE) と (b-SN) を用い結晶近傍のすべての位置 (W', E', S', ならびに N') を確認すると、酸素濃度差のマランゴニ効果が主要因となった、掃出し側へのトータルのせん断応力が発生していた。一方、水準 (a) では、トータルのせん断力はほぼ 0、もしくは温度差のマランゴニ効果が主要因となった、結晶に向かう側のトータルのせん断力が発生した。その結果、図 4.8 に示した自由表面から 1mm 下で見た場合の固液界面直下での、固液界面に向かう融液の流速が、水準 (b) のものが (a) に

比べ 4.5 倍程度速くなる結果となった。それにより、水準 (b) の h_0 が高くなったと理解できる。

次に、 $\eta_{\text{OXY}} = -5500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の計算水準 (c) の場合を確認する。図 4.5 (c-S) に示す自由表面での流線・流速分布からわかるように、ルツボ壁から結晶に向かって（例えば、点 E から E' に向かって）速い流れ、つまり結晶への流入が発生している。点 E' 近傍での流速を図 4.6 に示す径方向の速度分布から確認すると、そこでは負側つまり結晶へ流入する流れが生じている。これは、図 4.7 (c-WE) のせん断力分布図から理解でき、結晶近傍は酸素濃度差のマランゴニ応力を主としたトータルのせん断力が結晶外側に向かっているものの、結晶から離れるにしたがい結晶側に向かうせん断応力が強くなり、その効果によるものである。その結果、図 4.2 (c) に示されたような、結晶直下での下向きの流れが生じ、界面高さが低く（凸形状に）なった。これは、酸素のマランゴニ係数が大きすぎるため、酸素濃度差マランゴニ応力が大きく、表面の流れだけでなく内部の流れにも作用し、結果として図 4.2 (c) に示した融液内の流れの大きな変化、そして図 4.3 に示した融液の温度の均一化に影響をおよぼしたためである。

つまり、 $\eta_{\text{OXY}} = -1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の場合は、図 4.3 に示した融液内の温度分布には影響を与えず、融液の表層に影響を与えそれが固液界面の高さに影響を与えたと結論付けられる。

4.5 結論

本研究では、300mm の HMCz 法における非軸対象の融液流動が酸素濃度と固液界面形状に与える影響を、温度差ならびに酸素濃度差マランゴニ効果を考慮して検証を行った。検証は熱流動数値シミュレーションと実験の比較を行った。

その結果、酸素濃度差のマランゴニ効果の導入が、数値計算から予測される固液界面の高さに影響を与えることがわかった。そして、適切な酸素のマランゴニ係数を適用することで、固液界面の高さ、融液中の温度分布、結晶中の酸素濃度が実験値と良い一致を示した。本研究で用いたシミュレーション手法では、酸素のマランゴニ係数は $-1000 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ が適当であった。その結果、酸素濃度差のマランゴニ効果を導入することで、HMCz プロセスで発生する現象の理解に貢献することができる。

今後、実験とシミュレーションによる SiO ガスの融液自由表面からの蒸発の正確なモデル化と、シリコン融液の表面張力に対する酸素濃度依存性の精密な測定（特に、SiO 分圧から酸素濃度を推定する方法）が、シミュレーション技術とこれらの現象の理解に大きく貢献することが期待される。

4.6 参考文献

- [1] J. Czochralski, Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, *Z. Phys. Chem.* 92 (1918) 219.
- [2] R. Yokoyama, T. Nakamura, T. Fujiwara, K. Hamaogi, K. Takatani, Fully three dimensional numerical analysis of industrial scale silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field, *J. Cryst. Growth.* 468 (2017) 905–908.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.073>.
- [3] V. Kalaev, Computer modeling of HMCz Si growth, *J. Cryst. Growth.* 532 (2020) 125413. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125413>.
- [4] A. Kondratyev, S. Demina, A. Smirnov, V. Kalaev, G. Ratnieks, L. Kadinski, A. Sattler, 3D unsteady and steady modeling of heat and mass transfer during Cz Si crystal growth with a horizontal magnetic field, *Int. J. Heat Mass Transf.* 178 (2021) 121604. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121604>.
- [5] CGSim, (2021). <https://www.str-soft.com/software/cgsim/>.
- [6] T. Ribéri-Béridot, M.G. Tsoutsouva, G. Regula, G. Reinhart, I. Périchaud, J. Baruchel, N. Mangelinck-Noël, Growth undercooling in multi-crystalline pure silicon and in silicon containing light impurities (C and O), *J. Cryst. Growth.* 466 (2017) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.025>.
- [7] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, In situ observation of Si faceted dendrite growth from low-degree-of-undercooling melts, *Acta Mater.* 56 (2008) 2663–2668.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.01.038>.
- [8] X. Huang, K. Terashima, H. Sasaki, E. Tokizaki, S. Kimura, Oxygen solubilities in si melt: influence of sb addition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 3671–3674.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.32.3671>.

- [9] R. Hołyst, M. Litniewski, D. Jakubczyk, A molecular dynamics test of the Hertz-Knudsen equation for evaporating liquids, *Soft Matter*. 11 (2015) 7201–7206.
<https://doi.org/10.1039/c5sm01508a>.
- [10] E. Kato, *Physical Chemistry of Evaporation and Deposition of Metals, Alloys and Their Compounds*, *Tetsu-to-Hagane*. 74 (1988) 764–775.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.74.5_764.
- [11] A.D. Smirnov, V. V. Kalaev, Development of oxygen transport model in Czochralski growth of silicon crystals, *J. Cryst. Growth*. 310 (2008) 2970–2976.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.002>.
- [12] S. Ozawa, Y. Nagasaka, M. Itakura, K. Sugisawa, Y. Seimiya, Influence of oxygen adsorption from atmosphere on surface tension of liquid silicon, *J. Appl. Phys.* 130 (2021) 135301. <https://doi.org/10.1063/5.0062062>.
- [13] K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, T. Hibiya, Effect of the oxygen partial pressure on the surface tension of molten silicon and its temperature coefficient, *ISIJ Int.* 40 (2000) 148–152.
https://doi.org/https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.Suppl_S148.

第 5 章 総括

本研究では、半導体デバイスに用いられるシリコン単結晶育成方法の主流であるチョクラルスキー法を対象とし、結晶内の点欠陥（空孔と格子間シリコン原子）の移流・拡散・対消滅反応を計算する点欠陥濃度シミュレーションの高精度化と、それを元にした酸素濃度と固液界面形状が **grown-in** 欠陥挙動に与える影響を明確にした。また、物質熱流動シミュレーションによる、結晶成長中の融液内の流動解析の高精度に寄与する、酸素濃度差マランゴニ対流の重要性と、それにより固液界面形状と酸素濃度の予測精度が向上することを明確にした。以下にその結果をまとめる。

- 第 1 章 序論

本研究の背景の、半導体産業の成長の軌跡と、今後の成長分野に関して概説し、シリコン単結晶中の **grown-in** 欠陥の制御の重要性を示した。その制御には、結晶成長速度 v と融点近傍の軸方向温度勾配 G との比、 v/G が重要で、結晶成長中のそれを臨界 v/G 値に保つと、無欠陥結晶になることを示した。そして、臨界 v/G 値は、不純物濃度、固液界面形状、そして結晶内の熱応力により変化するため、その挙動を理解することの重要性を示した。そして、その挙動を明確にする、点欠陥濃度シミュレーションの計算手法を述べた。

さらに、固液界面形状と不純物（特に酸素）濃度を予測するための、物質熱流動シミュレーションの現状と課題を提示した。

- 第 2 章 酸素濃度が **grown-in** 欠陥挙動に与える影響

酸素濃度が **grown-in** 欠陥に与える影響を明確にするために、点欠陥濃度シミュレーション（PDSim）に使用する点欠陥の物性値（自由空孔濃度と、酸素係数）を確定させた。本研究手法は、酸素係数を臨界 v/G 値を実験結果の回帰分析により求めるのではなく、PDSim と実験結果との対比により求める点に特徴がある。

その結果、様々な酸素濃度、結晶径、炉内構造物（HZ）を用いることができ、より現実を表現できる、点欠陥の物性値の確定に至った。

- 第3章 固液界面形状が grown-in 欠陥挙動に与える影響

第2章で grown-in 欠陥挙動を高精度に予測できる PDSim が完成した。それを用い、固液界面形状が臨界 v/G 値に与える影響を確認した。従来、固液界面形状により臨界 v/G 値が変化するのは、固液界面形状が凹ならびに凸形状の両方の場合において、点欠陥の拡散方向に影響を与えることが原因と認識されていた。本研究の PDSim での検証から、固液界面形状が凸形状の場合はその形状が点欠陥の拡散方向に与えるため、そして凹形状の場合はその形状が圧縮応力を増加させ界面での点欠陥濃度の変化させるため、とした。つまり、凹形状の場合の解釈が従来と異なった。また、結晶の成長軸方向の温度勾配により臨界 v/G 値が変化すること示した。さらに、その結果を実験との比較を行いその妥当性を証明した。

- 第4章 酸素濃度差によるマランゴニ効果が固液界面形状と酸素濃度に与える影響

従来の研究にて、結晶径 300 mm の横磁場印加チョクラルスキー法による結晶成長の融液流動が、非軸対象の流動・温度分布になることが示されていた。しかしながら、その流動分布における固液界面形状との関係が示されていなかった。本研究では、実験と数値シミュレーションでの固形界面形状と酸素濃度の比較を行い、その妥当性を確認した。さらにその時、酸素濃度差マランゴニ対流を考慮して確認を行った。その結果、酸素濃度差マランゴニ対流が固液界面形状と酸素濃度に影響を与えること、そして適切な酸素濃度マランゴニ係数（単位濃度当たりの表面張力の変化量）を与えることで、それが実際と良い一致を示すことがわかった。

以上まとめると、本研究、**grown-in** 欠陥に与える固液界面形状と酸素濃度に影響を明確にした。その結果、**PDSim** の精度が大幅に向上した。また、固液界面形状が臨界 v/G 値に与える解釈に新しい知見を示した。さらに、**MCz** 法を対象として物質熱流動数値解析において、酸素濃度差マランゴニ対流を考慮することにより、固液界面形状と酸素濃度が実際と良い一致、すなわち実験を行わずとも予測できることを示した。

このように、本研究での **PDSim** と、物質熱流動数値シミュレーション手法の高精度化は、半導体デバイスの今後の発展に必要不可欠な、**grown-in** 欠陥制御技術の発展に大きく貢献すると考えられ、産業的にも重要な研究と考える。

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教官であり本論文の主査である九州大学 応用力学研究所 教授 西澤 伸一 先生には、ご指導とご助言をいただき心より御礼を申し上げます。本論文の審査にあたり、副査をお引き受けいただき、有益な助言をくださいました、信州大学 工学部 教授 太子 敏則 先生、九州大学 応用力学研究所 教授 齋藤 渉 先生に深く感謝いたします。

本研究は、株式会社 SUMCO、ならびに SUMCO TECHXIV 株式会社（旧コマツ電子金属株式会社）にて行われたもので、本論文の作成の機会を頂いた、株式会社 SUMCO 降屋 久 常任顧問、熱海 貴 専務執行役員、細井 健彦 執行役員、浅山 英一 部長、田邊 一美 次長、濱田 建 担当部長、神田 忠 博士に深くお礼を申し上げます。また、長きに渡りご指導とご協力をいただきました、中村 浩三 博士、最勝寺 俊昭 担当部長、杉村 渉 担当課長に深く感謝いたします。

本研究の第 2 章、3 章の実験でご協力頂いた、株式会社 SUMCO 飯田 哲広 担当部長、川崎 栄一 課長、深津 宣人 担当課長、松隈 伸 課長補佐、横山 隆 課長補佐、鈴木 洋二 課長補佐に感謝いたします。

最後に、本研究の遂行と論文作成の支えとなった、妻と子供に感謝します。